



**UNIVERSITA' DELLA CALABRIA**

Dipartimento di Biologia, Ecologia, Scienze della Terra

**Scuola di Dottorato**

“Archimede” in Scienze, Comunicazione e Tecnologie

**Indirizzo**

Scienze della Terra

**CICLO**

XVI

**TITOLO TESI**

**Approccio multidisciplinare applicato allo studio delle interazioni tra nanoparticelle e substrati lapidei di diversa natura finalizzato alla conservazione di monumenti di interesse storico-artistico.**

**Settore Scientifico Disciplinare GEO/09**

**Direttore:**

Ch.mo Prof. Pietro Pantano

Firma 

**Supervisore:**

Ch.mo Prof. Gino Mirocle Crisci

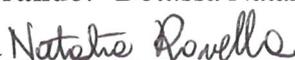
Firma 

**Co-tutor:**

Ch.mo Dr. Mauro Francesco La Russa

Firma 

**Dottorando:** Dott.ssa Natalia Rovella

Firma 

# INDICE

<b>INTRODUZIONE</b> .....	pag. 7
---------------------------	--------

## **CAPITOLO I**

### **Cenni storico-artistici delle aree di studio**

Introduzione .....	pag. 9
1.1 Il marmo di Carrara .....	pag. 9
1.2 Il Barocco siciliano.....	pag. 10
1.3 Le ignimbriti della Cappadocia .....	pag. 12

## **CAPITOLO II**

### **Metodologie analitiche**

Introduzione .....	pag. 16
2.1 Microscopia Ottica .....	pag. 17
2.2 Microscopia elettronica a scansione con spettroscopia a dispersione di energia (SEM-EDS) .....	pag. 17
2.3 Diffrattometria RX (XRD) .....	pag. 17
2.4 La Fluorescenza RX (XRF).....	pag. 18
2.5 Misure Colorimetriche (Normal 43/93) .....	pag. 18
2.6 Determinazione dell'angolo di contatto statico (Normal 33/89).....	pag. 19
2.7 Prova di assorbimento d'acqua per capillarità (UNI 10859:2000).....	pag. 20
2.8 Test di invecchiamento accelerato .....	pag. 21
2.9 Prove di autopulitura .....	pag. 21
2.10 Prove biologiche.....	pag. 22
2.11 Porosimetria ad intrusione di Mercurio .....	pag. 23
2.12 Prove meccaniche.....	pag. 23

## **CAPITOLO III**

### **Prodotti Protettivi e consolidanti**

3.1 Requisiti dei prodotti di restauro .....	pag. 25
3.2 Principali tipologie di prodotti da restauro.....	pag. 25

3.2.1 I consolidanti inorganici .....	pag.	25
3.2.2 I consolidanti organici .....	pag.	26
3.2.3 Le nanoparticelle .....	pag.	27
3.3 Prodotti applicati nella sperimentazione .....	pag.	29
3.3.1 Paraloid B72 .....	pag.	30
3.3.2 Akeogard P .....	pag.	30
3.3.3 Prodotti a base di TiO <sub>2</sub> .....	pag.	30
3.3.4 Nano Estel .....	pag.	30
3.3.5 Estel 1000 ed Estel 1100 .....	pag.	31
3.3.6 Syton W30 e Syton X30.....	pag.	31

## **CAPITOLO IV**

### **Marmi e calcareniti: due casi studio a confronto**

Introduzione .....	pag.	32
4.1 Inquadramento geologico delle aree di studio .....	pag.	32
4.1.1 Carrara e le Alpi Apuane .....	pag.	32
4.1.2 Inquadramento geologico della calcareniti siciliane: l'avampaese ibleo .....	pag.	34
4.1.2.1 Il settore orientale .....	pag.	35
4.1.2.2 Il settore occidentale.....	pag.	36
4.2 Siti di campionamento.....	pag.	37
4.2.1 Cave del Membro Buscemi .....	pag.	38
4.2.2 Cava del Membro Irminio: Cava di Scicli.....	pag.	39
4.3 Problematiche di conservazione su marmi e calcareniti: le principali forme di alterazione e degrado su marmi e calcareniti.....	pag.	39

## **CAPITOLO V**

### **Risultati e Discussioni**

5.1 I Marmi.....	pag.	45
5.1.1 Caratterizzazione Petrografica .....	pag.	45
5.1.2 Profondità di penetrazione stimata al SEM-EDX .....	pag.	46
5.1.3 Analisi colorimetriche .....	pag.	49
5.1.4 Misura dell'angolo di contatto .....	pag.	51
5.1.5 Prova di assorbimento d'acqua per capillarità .....	pag.	55

5.1.6	Test di autopulitura.....	pag.	57
5.1.7	Prove biologiche.....	pag.	61
5.1.7.1	Prove biologiche su organismi eterotrofi.....	pag.	61
5.1.7.2	Prove su organismi autotrofi .....	pag.	64
5.1.8	Conclusioni.....	pag.	70
5.2	<b>CALCARENITI – RISULTATI E DISCUSSIONI</b> .....	pag.	71
5.2.1	Caratterizzazione petrografica.....	pag.	72
5.2.2	Profondità di penetrazione al SEM-EDX .....	pag.	73
5.2.3	Analisi colorimetriche .....	pag.	76
5.2.4	Misura dell'angolo di contatto.....	pag.	78
5.2.5	Prove di assorbimento d'acqua per capillarità.....	pag.	80
5.2.6	Prove di autopulitura .....	pag.	83
5.2.7	Prove biologiche .....	pag.	87
5.2.7.1	Prove biologiche su organismi eterotrofi .....	pag.	87
5.2.7.2	Prove su organismi autotrofi .....	pag.	90
5.2.7.3	Considerazioni prove biologiche.....	pag.	95
5.2.8	Conclusioni.....	pag.	96

## **CAPITOLO VI**

### **Le ignimbriti della Cappadocia**

	Introduzione.....	pag.	100
6.1	Inquadramento geologico della Penisola Anatolica .....	pag.	101
6.1.1	La Provincia Vulcanica Anatolica Centrale .....	pag.	104
6.1.2	Il Plateau di Nevsehir .....	pag.	107
6.1.3	La Formazione di Urgup .....	pag.	108
6.2	Elementi geomorfologici del paesaggio della cappadocia: “i camini di fata” .....	pag.	112
6.2.1	Caratteristiche dei camini di fata nelle diverse ignimbriti. ....	pag.	113
6.2.2	I fattori di controllo dell'evoluzione dei camini delle fate. ....	pag.	116
6.3	Fenomeni di alterazione e degrado (UNI 11182:2006) tipiche delle ignimbriti cappadoci.....	pag.	118
6.4	I casi di studio: Goreme e Sahinefendi.....	pag.	121
6.4.1	Goreme .....	pag.	122
6.4.2	Sahinefendi.....	pag.	125

6.5	Campionamento.....	pag. 134
6.5.1	Campionamento nell'area dell'Open Air Museum di Goreme .....	pag. 136
6.5.2	Campionamento nell'area di Sahinefendi .....	pag. 139
6.6	Metodologie.....	pag. 143
6.6.1	Caratterizzazione delle ignimbriti .....	pag. 143
6.6.2	Consolidamento sperimentale testato in laboratorio .....	pag. 143
6.6.3	Consolidamento sperimentale testato in situ .....	pag. 148

## **Capitolo VII**

### **Ignimbriti della Cappadocia: Risultati e Discussioni**

7.1	Caratterizzazione Petrografica .....	pag. 156
7.1.1	Campioni provenienti da Göreme .....	pag. 156
7.1.2	Campioni provenienti da Şahinefendi .....	pag. 157
7.2	Analisi diffrattometriche (XRD) .....	pag. 160
7.3	Analisi XRF.....	pag. 161
7.4	ANALISI EFFICACIA TRATTAMENTI.....	pag. 166
7.4.1	ANALISI DI LABORATORIO SU PROVINI DI ROCCIA.....	pag. 166
7.4.1.1	Misure colorimetriche (Normal 43/93) .....	pag. 166
7.4.1.1a	Colorimetria campioni serie T3 provenienti da Göreme .....	pag. 166
7.4.1.1b	Colorimetria campioni serie S provenienti da Şahinefendi.....	pag. 170
7.4.1.1c	Confronto dei dati colorimetrici relativi ai consolidanti applicati su provini in roccia .....	pag. 172
7.4.1.2	Profondità di penetrazione dei trattamenti al SEM-EDS.....	pag. 172
7.4.1.3	Prova di assorbimento d'acqua per capillarità (UNI 10859:2001).....	pag. 174
7.4.1.4	Porosimetria.....	pag. 178
7.4.2	SPERIMENTAZIONE CONSOLIDAMENTO IGNIM-BRITE.....	pag. 182
7.4.2.1	Peeling test.....	pag. 183
7.4.2.2	Confronto risultati Peeling test .....	pag. 187
7.4.2.3	Point load test .....	pag. 189
7.4.2.4	Prova di Resistenza al taglio diretto .....	pag. 191
7.4.3	SPERIMENTAZIONE IN SITU .....	pag. 192
7.5	Colorimetria.....	pag. 192

7.5.1	Dati colorimetrici relativi alle applicazioni presso la Tokali Kilise (Göreme). Trattamento 2012 .....	pag. 192
7.5.1.1	Interno Aree CTK1-CTK2-CTK3 .....	pag. 192
7.5.1.2	Esterno AREE CTK6_7 – CTK8 – CTK9.....	pag. 193
7.5.2	Trattamento 2013.....	pag. 195
7.5.2.1	Esterno AREA CTK11 .....	pag. 195
7.5.2.2	Interno AREE CTK12-CTK13.....	pag. 196
7.5.3	Dati colorimetrici relativi alle applicazioni presso la Chiesa dei 40 Martiri trattamento 2012 (Şahinefendi).....	pag. 197
7.5.3.1	Esterno punti CSH1 CHS2 .....	pag. 197
7.5.3.2	Esterno CSH5 lato nord.....	pag. 198
7.5.3.3	Esterno CSH6 lato sud.....	pag. 199
7.5.3.4	Esterno lato nord CSH7 (roccia sotto copertura lichenica venuta a giorno).....	pag. 199
7.5.4.	Confronto analisi colorimetriche .....	pag. 200
7.6	Peeling test .....	pag. 202
7.6.1	Tokali: Check trattamento 2012 .....	pag. 202
7.6.1a	Interno punto nicchia 5 – aree CTK1 CTK2 CTK 3 CTK4 ....	pag. 202
7.6.1b	Esterno area CTK6_7 .....	pag. 203
7.6.1c	Esterno CTK 8 E CTK9.....	pag. 203
7.6.2	Tokali: trattamento 2013 .....	pag. 204
7.6.2a	Esterno CTK11 .....	pag. 204
7.6.2b	Colonna CTK12 .....	pag. 206
7.6.2c	CTK13 1 <sup>a</sup> nicchia.....	pag. 207
7.6.3	Chiesa dei 40 Martiri: trattamento 2012.....	pag. 208
7.6.3a	Esterno punti CSH1 CHS2 .....	pag. 208
7.6.3b	Interno CSH3.....	pag. 208
7.6.4	Chiesa dei 40 Martiri: trattamento 2013.....	pag. 209
7.6.4a	Esterno lato nord CSH5 .....	pag. 209
7.6.4b	Esterno lato sud CSH6.....	pag. 210
7.6.4c	Esterno lato nord CSH7 (roccia sotto copertura lichenica venuta a giorno).....	pag. 211
7.6.5	Confronto Peeling test .....	pag. 211
7.7	CONCLUSIONI.....	pag. 212

<b>CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE</b> .....	pag. 216
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	pag. 220
<b>ALLEGATI</b> .....	pag. 231
<b>Ringraziamenti</b> .....	pag. 244

## INTRODUZIONE

Negli ultimi anni si è assistito ad una maggiore presa di coscienza negli ambienti legati alla tutela del Patrimonio Culturale, della necessità di una conservazione programmata a lungo termine, piuttosto che limitare la salvaguardia dei Beni Culturali a interventi di restauro a volte dispendiosi in termini di manodopera, materiali e tempi di realizzazione.

Alla base di questa inversione di tendenza vi è un approccio innovativo legato alla valorizzazione delle tecniche diagnostiche volte alla conoscenza del materiale su cui intervenire in termini di struttura, composizione e criticità legate ai fenomeni di alterazione e degrado agenti. In aggiunta, vi è la necessità di individuare prodotti innovativi, “*eco-friendly*”, economicamente vantaggiosi, di facile applicazione e di molteplice funzionalità. Essi devono essere in grado di conservare il bene da tutelare, apportando delle migliorie al materiale di cui è costituito, rispettandone le caratteristiche originarie, e di limitare nel tempo gli interventi manutentivi.

I materiali lapidei naturali e artificiali sono da sempre una componente preponderante nei Beni Culturali specie in ambiente outdoor dove, però, sono soggetti a continui fenomeni di alterazione e degrado di tipo fisico, chimico, biologico e antropico amplificati, negli ultimi anni, dal crescente inquinamento atmosferico e dai cambiamenti ambientali ad esso correlati.

In tale contesto si è sviluppato il progetto della presente Tesi di Dottorato in cui sono state selezionate tre tipologie di materiali lapidei largamente utilizzati nella realizzazione di opere monumentali, molte delle quali, riconosciute come Patrimonio UNESCO, che necessitano di un innovativo intervento conservativo finalizzato alla loro salvaguardia nel tempo.

In particolare oggetto di studio sono state le calcareniti siciliane impiegate nella architettura barocca della Val di Noto (Sicilia – Italia) divenuta patrimonio UNESCO nel 2002; il marmo di Carrara una delle materie prime più pregiate e più adoperate nei Beni Culturali sia di tipo scultoreo che architettonico; infine le ignimbriti cappadoci (Turchia), patrimonio UNESCO dal 1985, in cui sono stati scavati nell’arco dei secoli veri e propri insediamenti urbani con opere di notevole rilevanza storico-artistica quali le chiese rupestri.

Le fasi iniziali del Lavoro sono state volte alla conoscenza dello stato di conservazione dei materiali lapidei oggetto di studio, valutando i processi di alterazione e degrado più diffusi e l'influenza dei fattori geologico-ambientali nella loro evoluzione.

Lo step successivo ha riguardato la caratterizzazione minero-petrografica delle tre tipologie di materiale lapideo, attraverso metodologie d'indagine che includono la microscopia ottica (POM), la microscopia a scansione elettronica accoppiata alla microanalisi (SEM-EDX), diffrazione a RX (XRD), fluorescenza a RX (XRF). Lo scopo di tale campagna d'indagini è stato la conoscenza delle caratteristiche intrinseche dei materiali e il loro ruolo nei processi di alterazione e degrado; ciò è fondamentale per il conseguimento degli obiettivi sviluppati nella seconda fase del progetto.

Tali obiettivi prevedono la messa a punto di formulati innovativi a base di composti di ultima generazione quali le nanoparticelle di biossido di titanio e di silice.

La scelta dei prodotti è avvenuta considerando, in primis, la loro compatibilità con la composizione dei materiali lapidei e la loro efficacia contro i fenomeni di alterazione e degrado precedentemente individuati. A tal proposito il biossido di titanio è stato selezionato per le sue proprietà autopulenti, idrofobiche e biocide di cui necessitano marmi e calcareniti; mentre la nanosilice grazie al suo potere consolidante e alla sua affinità composizionale è stata applicata alle ignimbriti cappadoci.

Test di laboratorio conformi alle UNI-NORMAL quali misure colorimetriche, test di invecchiamento UV, angolo di contatto, prove di assorbimento d'acqua per capillarità, test biologici, peeling test, SEM-EDX, point load test e prova di taglio diretto sono stati condotti al fine di valutare le performance dei prodotti su provini dei materiali oggetto di studio. Tale campagna di analisi ha permesso di individuare i formulati più efficaci da applicare direttamente in situ, considerando variabili come le concentrazioni dei prodotti, lo stato di degrado della superficie da trattare, le condizioni ambientali a contorno quali temperatura, umidità ed esposizione solare.

## Capitolo I

### CENNI STORICO-ARTISTICI DELLE AREE DI STUDIO

Sin dall'antichità alcune tipologie di rocce sono state largamente utilizzate dall'uomo per la realizzazione di opere di interesse storico-artistico.

Il loro impiego è sicuramente da correlare ad alcune caratteristiche fisico-meccaniche, quali lavorabilità, scolpibilità, durabilità ecc, che hanno fatto in modo che la quasi totalità del nostro patrimonio culturale sia costituito da materiali lapidei sia naturali che artificiali.

Le rocce spesso rappresentano, infatti, l'identità culturale sia di precise aree geografiche, ove queste vengono cavate, ma anche sono inserite all'interno di contesti storici ben precisi.

In particolare, di seguito verranno descritte e presentate tre tipologie di rocce, quali: marmo, calcareniti e ignimbriti, che sono stati tra i materiali lapidei più utilizzati per la realizzazione di siti, opere e monumenti di interesse storico-artistico.

#### 1.1 Il marmo di Carrara

Il marmo di Carrara rappresenta uno dei materiali lapidei più utilizzati nel campo dei Beni Culturali fin dall'antichità. Le sue varianti più pregiate, quali lo Statuario, sono le materie prime da cui hanno avuto origine i capolavori del Rinascimento e del Neoclassicismo italiano, basti pensare alle opere scultoree di Michelangelo e Canova.

Oltre alla scultura il marmo di Carrara è stato utilizzato nella realizzazione di opere architettoniche di rilievo come Piazza dei Miracoli a Pisa.

Le cave di Carrara rappresentano uno dei siti estrattivi più rinomati in tutto il bacino del Mediterraneo. Furono i Romani a partire dal I sec. A.C. ad intraprendere un'intensa attività estrattiva che raggiunse l'apice ai tempi dell'imperatore Traiano. Essa continuò fino al V sec D.C. per poi subire un lento declino; solo a partire dal XII sec. con la donazione dell'area da parte dell'imperatore d'occidente Federico I al vescovo di Luna

le cave iniziarono nuovamente ad essere coltivate in modo sistematico fino ad oggi (Attanasio et al., 2006)

Le cave, sono localizzate nei bacini marmiferi triassici carraresi delle Alpi Apuane (Valli di Colonnata, Miseglia, Torano) e forniscono principalmente sette varietà di marmi: il Bianco, lo Statuario, il Venato, l'Arabescato, il Calacatta, il Bardiglio ed il Cipollino Zebrino) (fig.1.1).



*Fig.1.1: Esempio di cava attiva di marmo nelle Alpi Apuane.*

## **1.2 Il Barocco siciliano**

Il termine “Barocco” si riferisce non tanto ad una precisa corrente artistica ma ad una concezione del mondo che caratterizza il periodo artistico e letterario che va dalla prima metà del XVII secolo alla seconda metà del XVIII secolo.

L'arte barocca si presenta in Sicilia in maniera variegata e multiforme. La causa della molteplicità morfologica è da ricercarsi nella situazione sociale caratterizzata dalla frammentazione amministrativa del territorio d'origine feudale (Menichella, 2002).

La Sicilia barocca nasce da uno sforzo edilizio immane, che inizia con la ristrutturazione di Palermo all'inizio del XVII secolo e perdura per tutto il secolo successivo. In Sicilia questo periodo è compreso tra il 1620 ed il 1760 ed è caratterizzato da una certa originalità e coerenze proprie che raramente costituiscono delle imitazioni di modelli presenti in altre regioni.

Lo stile del Barocco Siciliano emerse in seguito al fiorire di interventi di ricostruzione succeduti al devastante terremoto che investì la Val di Noto nel 1693. Prima di questa

data lo stile Barocco era stato impiegato nell'isola in modo ingenuo, provinciale e come forma dialettale, evoluto dall'architettura autoctona piuttosto che derivato dai grandi architetti barocchi di Roma. In seguito al sisma, architetti locali, molti dei quali educati a Roma, trovarono un'abbondanza di opportunità di ricreare il più sofisticato Barocco. Il fenomeno indicato come Alto Barocco Siciliano durò appena cinquanta anni, ma lasciò sull'isola un marchio di identità architettonica destinato a durare fino al XXI secolo.

Intorno al 1730 lo stile Barocco cominciò gradualmente a distanziarsi dallo stile Barocco definitosi a Roma e guadagnò una individualità anche più forte per due ragioni fondamentali: la prima legata alla diminuzione dell'attività di ricostruzione delle città, la seconda legata soprattutto all'affermarsi di nuovi architetti locali tra cui Andrea Palma, Rosario Gagliardi e Tommaso Napoli. Quest'ultimi infatti, diversamente dai predecessori erano capaci di formulare stili fortemente individuali in autonomia e li adattarono ai bisogni ed alle tradizioni locali. (Boscarino, 1981).

Una delle peculiarità del barocco della Sicilia orientale è l'uso sapiente della calcarenite locale, sia per le sue cromie che per le sue caratteristiche fisico-meccaniche.

Una larga diffusione della pietra da taglio si ebbe, infatti, dopo il terremoto del 1693 che colpì la Sicilia Orientale.

Durante questo periodo la Sicilia è interessata da un'intensa attività nel campo degli interventi sulle strutture urbane e su quelle territoriali che si manifesta con la ristrutturazione di tessuti edilizi preesistenti e la creazione di spazi continui caratterizzati da elementi architettonici comuni quali la presenza di portoni, balconi, colonne d'angolo ed elementi d'ornato. Dal punto di vista architettonico la facciata, la decorazione degli esterni e degli interni diventano gli elementi emblematici del luogo dove sorgono, nonché degli ordini religiosi e della classe sociale che li hanno realizzati. Le opere barocche della Val di Noto sono diventate Patrimonio UNESCO nel 2002, tra le più rappresentative vi sono il Duomo di San Giorgio a Ragusa; il Palazzo Beneventano, Palazzo Fava, Palazzo Spadaro e le chiese, come San Giovanni Evangelista, San Bartolomeo Apostolo e il convento del Carmine a Scicli; il duomo di San Giorgio a Modica; la Cattedrale di Noto (fig.1.2).



*Fig.1.2: La cattedrale di Noto.*

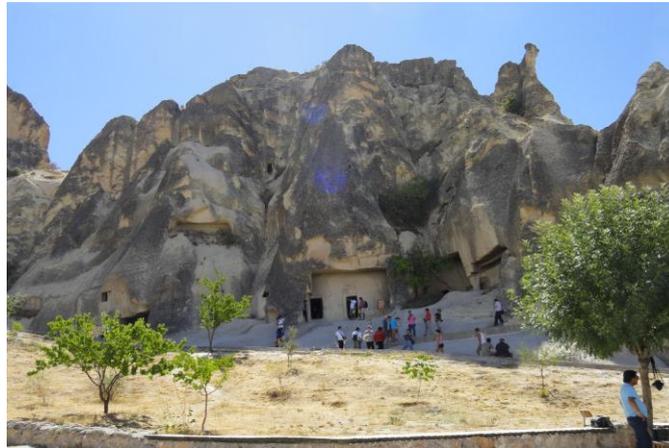
### **1.3 Le ignimbriti della Cappadocia**

La Turchia, un ponte tra l'Asia e l'Europa, si contraddistingue per una ricca varietà culturale a cui hanno contribuito le civiltà che qui si sono succedute a partire dal Paleolitico. In particolare la Cappadocia, nell'Anatolia centrale, rappresenta uno dei siti più rappresentativi e rinomati per il suo patrimonio geologico e storico-artistico grazie ai quali la regione è divenuta patrimonio UNESCO nel 1985.

Le ignimbriti prodotte dall'attività vulcanica risalente al Miocene-Pliocene e soggette ai fenomeni sia dell'erosione che alla tettonica, hanno dato vita a suggestivi paesaggi a badlands e piramidi di terra denominati pinnacoli o "camini delle fate" grazie alla loro forma.

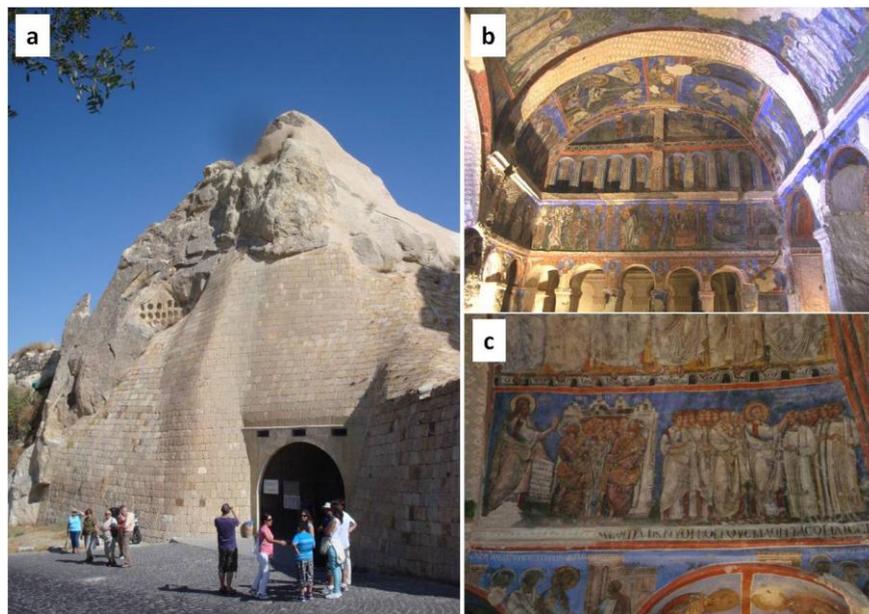
Data la facile lavorabilità e il buon isolamento termico delle ignimbriti, esse sono state scavate dalle popolazioni locali creando una vera e propria civiltà rupestre presente nell'area fin dal Neolitico. Le città sotterranee costituiscono una peculiarità dell'architettura locale; le più antiche risalgono a più di 1500 anni fa, sono nate per scopi difensivi e sono caratterizzate da un complesso sistema di cunicoli, "porte macine" e condotti di aerazione che si estendono anche per un centinaio di metri di profondità. Nel periodo Iconoclastico (725-845 D.C.) la Cappadocia diventa il più importante centro religioso dell'Anatolia (Kasmer et al., 2013). La valle di Goreme rappresenta un rinomato centro di educazione monastica a cui è legata la presenza di un centro abitato e di cappelle, basiliche e chiese impreziosite da pregiati affreschi con temi a sfondo evangelico.

Oggi l'area è divenuta un Museo all'Aperto visitata ogni anno da migliaia di turisti (fig.1.3).



*Fig.1.3: Panoramica dell'Open Air Museum di Goreme.*

La Tokali Kilise (la chiesa della fibbia) rappresenta l'opera di maggior pregio storico-artistico, data anche la qualità dei materiali utilizzati nella realizzazione degli affreschi come il blu di lapislazzuli. La chiesa risale al X-XI secolo, è composta da due ambienti, il Nartece (o Chiesa vecchia) e un ambiente con quattro colonne sulla fronte e tre profonde nicchie absidali detto "Chiesa nuova". Oltre i temi a sfondo cristologico, gli affreschi ripropongono scene della vita di santi come San Basilio, patrono della Cappadocia (fig.1.4).

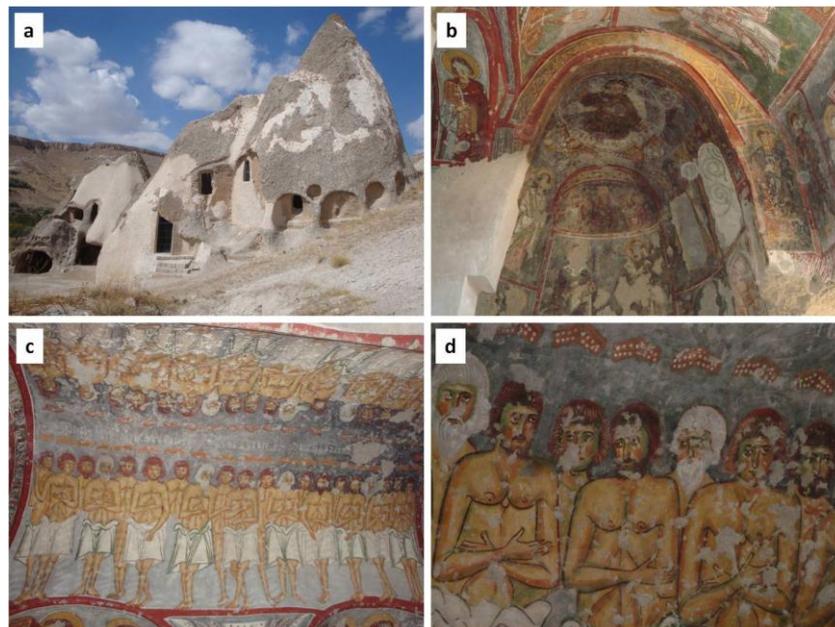


*Fig.1.4: La chiesa della Tokali. Veduta esterna (a); veduta interna (b); dettaglio (c).*

L'altro sito di rilevanza storico-artistica è la Chiesa dei Quaranta Martiri (fig.1.5) che sorge alle pendici dell'Orta Tepe presso il villaggio di Sahinefendi a circa 20 Km da Goreme. Nell'area sono presenti altri due complessi ancora oggetto di studio quali il sito di Sobesos, una villa romana con annesso impianto termale, e il complesso monastico di Bes Parmak quest'ultimo a circa 400 metri di distanza dalla Chiesa dei Quaranta Martiri.

Essa è costituita da due navate parallele di diverse dimensioni, sormontate da una volta a botte oblunga e comunicanti tra loro attraverso due passaggi ad arco.

La chiesa risale al XII sec. mentre gli affreschi che ritraggono scene a sfondo evangelico e la storia dei quaranta martiri di Sebasteia sono datati tra il 1216 e 1217.



*Fig.1.5: La Chiesa dei Quaranta Martiri. Veduta esterna: le parti biancastre sono costituite da cemento utilizzato, erroneamente, per consolidare le pareti esterne della chiesa (a); veduta interna (b); affresco raffigurante i Quaranta martiri (c-d).*

In entrambi i siti vi sono evidenti problemi di conservazione legati alla scarsa resistenza delle ignimbriti, a cui le autorità locali hanno tentato di porre rimedio con interventi non adeguati e spesso peggiorativi (fig.1.6).

Per quanto gli affreschi all'interno delle chiese, dal 1973 l'UNESCO e l'ICCROM hanno avviato una sistematica campagna di restauro e conservazione. La Chiesa dei Quaranta Martiri, è stata aperta al pubblico per la prima volta nel 2013 dopo il restauro intrapreso nel 2006.



*Fig.1.6: Errati interventi consolidanti a base di cemento con evidenti alterazioni cromatiche (a) e fenomeni di fratturazione (b-c.)*

## Capitolo II

### METODOLOGIE ANALITICHE

#### Introduzione

Le metodologie analitiche impiegate nel presente lavoro sono state applicate ai materiali oggetto di studio quali marmi, calcareniti e ignimbriti.

Scopo delle indagini condotte è, in una prima fase, la caratterizzazione dei lapidei dal punto di vista minero-petrografico e l'individuazione dei principali fenomeni di alterazione e degrado presenti; nella seconda fase sono stati selezionati diversi prodotti alcuni protettivi, altri di tipo consolidante adatti ai vari materiali di cui è stata valutata l'efficacia secondo Normal 20/85.

La caratterizzazione dei lapidei è avvenuta mediante lo studio di sezioni sottili in microscopia ottica e, nel caso delle ignimbriti, anche attraverso analisi XRD e XRF.

Nella seconda fase di analisi sono stati utilizzati provini di dimensioni standard 5x5x2 cm, come indicato dalle UNI, ricavati da rocce prelevate in affioramento e utilizzate come materia prima nella realizzazione dei Beni Architettonici da tutelare oggetto della presente Tesi di Dottorato. Le metodologie impiegate in questa fase sono: misure colorimetriche (Normal 43/93), analisi SEM-EDX, misura dell'angolo di contatto (Normal 33/89), prove di assorbimento d'acqua per capillarità (UNI 10859), prove di invecchiamento accelerato, prove di autopulitura, prove biologiche, porosimetria a intrusione di mercurio, peeling test, point load test, prova di taglio diretto.

Infine nel caso delle ignimbriti è stata intrapresa un'ulteriore campagna di sperimentazione direttamente in situ dove sono stati testati i prodotti che in laboratorio hanno mostrato le performance migliori. Le metodologie utilizzate sono il peeling test e le misure colorimetriche per valutare, rispettivamente, le variazioni di coesione superficiale e di colore in seguito all'applicazione dei prodotti.

## **2.1 Microscopia Ottica**

Lo studio petrografico tramite microscopia ottica è considerato un valido strumento per la caratterizzazione dei materiali lapidei, fornendo informazioni utili all'interpretazione dei fenomeni di alterazione ivi presenti e alla descrizione delle principali caratteristiche che contraddistinguono la componente mineralogica (Pires et al, 2010).

Il microscopio ottico a luce trasmessa utilizzato nel presente lavoro è il modello Zeiss Axiolab.

## **2.2 Microscopia elettronica a scansione con spettroscopia a dispersione di energia (SEM-EDS)**

L'analisi SEM-EDS è un valido supporto in molti campi d'applicazione e consente di ricavare informazioni morfologiche e chimiche.

Nel presente lavoro essa è stata condotta su frammenti prelevati dai provini di roccia, su cui sono stati applicati i prodotti, allo scopo di definire la profondità di penetrazione del trattamento (La Russa et al., 2012) e la sua interazione con la microstruttura del campione stesso.

Il microscopio elettronico utilizzato è un FEI Quanta 200F della Philips con microanalisi EDS. Le analisi sono state eseguite in condizioni di basso vuoto ( $10^{-3}$  mbar) con un voltaggio di accelerazione pari a 20 kV.

## **2.3 Diffrazione RX (XRD)**

La composizione mineralogica è stata ricavata mediante Diffrazione a RX; in particolare le analisi eseguite sulle ignimbriti sono state condotte su campioni "bulk" ridotti in polvere e sulla frazione argillosa  $<2\mu\text{m}$  opportunamente separata e trattata mediante saturazione con glicole etilenico secondo i metodi indicati in Letteratura (Barbera et al., 2006; Montana et al., 2011). Il Diffratometro utilizzato è il modello D8 Advance della Bruker con radiazione  $\text{CuK}\alpha$ . Gli spettri dei campioni sono stati acquisiti, tra  $3^\circ$  e  $65^\circ$ , nel caso dei bulk, tra  $3^\circ$  e  $35^\circ$  nel caso della frazione argillosa. Le condizioni di misura sono date da un voltaggio pari a 40 kV e corrente di 30 mA

## 2.4 La Fluorescenza RX (XRF)

La fluorescenza ai RX è stata utilizzata al fine di determinare la composizione chimica della componente juvenille delle ignimbriti, dato fondamentale per risalire alla tipologia specifica del deposito vulcanico.

Lo strumento utilizzato è uno spettrometro Bruker S8 tiger. La perdita per calcinazione (L.O.I) necessaria all'analisi dei campioni è stata condotta a 950°C.

## 2.5 Misure Colorimetriche (Normal 43/93)

La colorimetria è una tipologia di analisi largamente utilizzata in molte industrie; il suo obiettivo, infatti, è la descrizione numerica del colore (Broadbent, 2010), al fine di ottenere dati oggettivi che esulino dalla percezione visiva del singolo osservatore.

Essa trova un'ampia applicazione anche nel panorama dei Beni Culturali soprattutto nella valutazione dei trattamenti con prodotti protettivi sui materiali da conservare o restaurare (Tsakalof et al., 2007; D'Arienzo et al., 2008; Vacchiano et al., 2008; Pires et al., 2010; La Russa et al., 2012; Quagliarini et al., 2012)

L'analisi restituisce delle coordinate colorimetriche che definiscono un particolare punto nel cosiddetto spazio cromatico CIElab. In particolare, la coordinata  $L^*$  indica la luminosità del colore e varia tra 100 (bianco) e 0 (nero);  $a^*$  e  $b^*$  sono coordinate di cromaticità e variano, rispettivamente, dalle tonalità del rosso (valori positivi) a quelle del verde (valori negativi), e dalle tonalità del giallo (valori positivi) a quelle del blu (valori negativi) (fig.2.1)

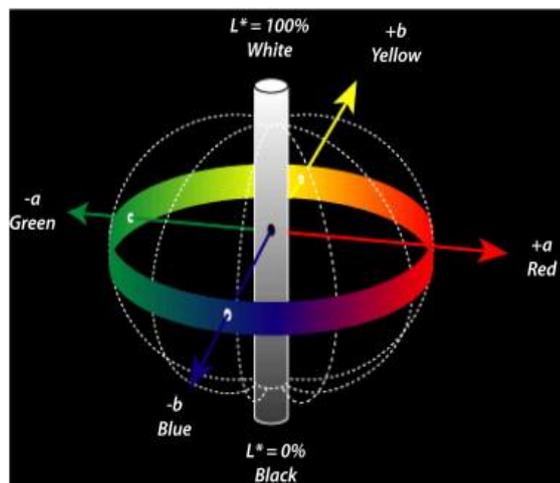


Fig.2.1: Spazio Cromatico CIElab (Debret et al., 2011)

La variazione di colore viene stimata mediante il calcolo di  $\Delta E$  che è dato dalla distanza geometrica tra i due punti di coordinate  $(L^*_1, a^*_1, b^*_1)$  e  $(L^*_2, a^*_2, b^*_2)$  nello spazio CIELab. Nel campo dei Beni Culturali  $\Delta E$  viene spesso utilizzato per quantificare la variazione di colore apportata dall'applicazione di un prodotto su superfici da restaurare o conservare; inoltre, affinché il trattamento riporti risultati soddisfacenti, il valore di  $\Delta E$  deve essere  $<5$ , in quanto al di sotto di tale soglia, la variazione cromatica risulta impercettibile all'occhio umano e dunque non comporta modifiche di tipo estetico nell'opera d'arte sottoposta al trattamento (La Russa et al., 2012)

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

(1)

La colorimetria è stata applicata, anche, nel corso delle prove di autopulitura a base di blu di metilene; considerando soltanto la coordinata  $b$  dato il colore della sostanza, è stata valutata la decolorazione fotocatalitica ( $D^*$ ) della sostanza (Quagliarini et al., 2012) e quindi l'efficacia del prodotto applicato.

$$D^* = \frac{|b^*(t) - b^*(rB)|}{|b^*(rB) - b^*(0)|} * 100$$

(2)

In particolare  $b^*(0)$  indica il valore medio di tale parametro sulla superficie non trattata;  $b^*(rB)$  è il valore di  $b$  dopo il trattamento e  $b^*(t)$  è il valore della coordinata colorimetrica dopo 1, 4, 26 h di irraggiamento UV-A.

Le misure colorimetriche sono state effettuate utilizzando uno spettrofotometro portatile CM-2600d della Konica Minolta.

## 2.6 Determinazione dell'angolo di contatto statico (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 idrofobizzanti. Durante la prova una goccia d'acqua di volume pari a 10  $\mu$ 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  $\alpha$  (3) è, così, formato dalla

superficie del campione e la tangente tracciata rispetto alla superficie liquida, in corrispondenza del punto di contatto con la superficie del campione (fig. 2.2)

$$(3) \quad \alpha = 2 \arctg (2h/d)$$

Dove:

h = altezza della goccia

d = larghezza della goccia alla base

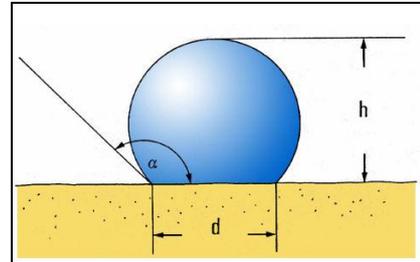


Fig. 2.2: calcolo dell'angolo di contatto

L'angolo di contatto varia tra  $0^\circ$  e  $180^\circ$ , 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 dove  $\alpha < 90^\circ$  con bagnabilità parziale idrofiliche (fig. 2.3)

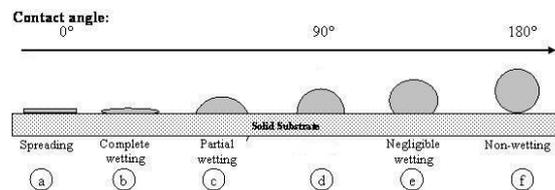


Fig. 2.3: Range di Bagnabilità espressi dall'angolo di contatto (Njobuenwu et al., 2007).

## 2.7 Prova di assorbimento d'acqua per capillarità (UNI 10859:2000)

La prova di assorbimento d'acqua per capillarità è stata eseguita secondo la UNI 10859:2000); essa indica la quantità di acqua assorbita da un campione di materiale lapideo per unità di superficie "Qi" ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) nel tempo:

$$(4) \quad Q_i = \frac{(m_i - m_0)}{A} \times 1000$$

dove:

$m_i$  = massa in grammi del provino bagnato al tempo  $t_i$  ( $s^{1/2}$ )

$m_0$  = massa in grammi del provino essiccato al tempo  $t_0$

$A$  = superficie ( $cm^2$ ) del provino in contatto con il multistrato umido

La prova consente di valutare le proprietà idrofobiche dei prodotti applicati sulla superficie del campione e la loro eventuale degradazione dopo il test dell'invecchiamento accelerato.

## **2.8 Test di invecchiamento accelerato**

Nel corso del test di invecchiamento accelerato i prodotti protettivi applicati sulla superficie dei provini vengono esposti ad una radiazione UV per 1000 h, al fine di simulare gli effetti dell'irraggiamento solare sui coatings applicati e valutare una loro eventuale fotodegradazione.

Quest'ultima viene stimata sottoponendo i campioni allo stesso protocollo analitico mediante cui sono stati caratterizzati appena trattati, come la colorimetria, misura dell'angolo di contatto, prova di assorbimento d'acqua per capillarità.

Il test dell'invecchiamento accelerato è stato condotto tramite lampada OSRAM Ultravitalux da 300 W con componente UV-A di intensità pari a  $2 \text{ W/cm}^2$ . I provini sono stati posti ad una distanza di circa 20 cm dalla sorgente luminosa, mentre la temperatura è stata mantenuta costante mediante un sistema di ventilazione.

## **2.9 Prove di autopulitura**

Le prove di pulitura sono state finalizzate a valutare l'azione fotocatalitica della molecola  $TiO_2$  presente nei prodotti utilizzati. I provini sono stati "imbrattati" con 160 mg di Blu di Metilene al 10% e sottoposti a radiazione UV che innesca l'effetto fotocatalizzante del  $TiO_2$ ; ciò accelera la reazione di ossidazione del Blu di Metilene che varia gradualmente di colore. Le prove sono state eseguite con l'ausilio della medesima lampada utilizzata nei test d'invecchiamento accelerato e il periodo di esposizione è stato di tre mesi.

Le variazioni cromatiche sono state valutate tramite misure colorimetriche calcolando  $\Delta E$  (1) e l'efficacia fotocatalitica D% (2).

## 2.10 Prove biologiche

Le prove biologiche sono state condotte al fine di valutare l'efficacia biocida della molecola di TiO<sub>2</sub> su marmi e calcareniti. I provini delle due litologie sono state sottoposte ad attacco eterotrofo e autotrofo, nel primo caso è stato utilizzato il fungo *Aspergillus niger*, mentre nel secondo cianobatteri ed alghe verdi; la scelta è ricaduta su queste tipologie, in quanto molto comuni, come agenti biodeteriogeni dei materiali lapidei.

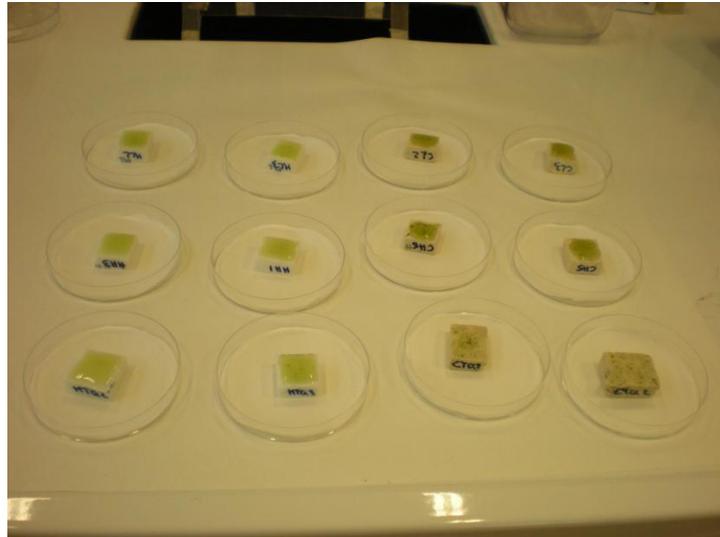
I provini di calcare e marmo trattati prima di esser sottoposti alle prove biologiche sono stati autoclavati, alla temperatura di 110°C, alla pressione di 1atm, per 15 minuti. L'*Aspergillus niger*, si presenta sottoforma di pellet, ed è preparato secondo protocollo: prelevato con una pinza sterile ed inserito in provetta con 1ml di terreno di coltura liquido, Tryptic Soy Broth. Per ottenere la sospensione madre, la provetta è stata incubata per 8 minuti in un bagno termostato a 36 C°. Da questa soluzione è stata preparata una diluizione 1:10 (15 µl inseriti in 15 ml di terreno di coltura SAB (Sabouraud Dextrose Agar), secondo prove sperimentali precedentemente eseguite. Da questa coltura sono stati prelevati 500 µl ed applicati sulla superficie di tutti i provini, come fatto precedentemente per gli organismi autotrofi. Ogni giorno è stata aggiunta acqua, per mantenere la giusta umidità ed i campioni sono stati controllati per 10 giorni.

L'attacco autotrofo viene effettuato tramite l'applicazione sui provini di un biofilm costituito da uno strato di associazioni complesse di organismi immersi in una matrice polisaccaridica.

In questo caso i campioni vengono inseriti all'interno di piastre contenenti alla base dei dischetti di carta assorbente, bagnata da 5 ml di acqua. Su ogni campione sono stati applicati 500 microlitri del brodo realizzato (fig. 2.4).

Realizzate le capsule, queste sono state collocate all'interno di una cella termostata (frigo termostato digitale illuminato 320L, temperatura pari a 28°C) insieme ad una vaschetta di acqua di modo da tenere l'ambiente umido.

L'attività biologica è stata monitorata mediante osservazioni al microscopio ottico al 4X per 10 giorni, nel caso degli eterotrofi, e per 6 mesi, nel caso degli autotrofi.



*Fig. 2.4: piastre con campioni sottoposti ad attacco autotrofo.*

## 2.11 Porosimetria ad intrusione di Mercurio

La porosimetria ad intrusione di mercurio è stata utilizzata nel presente lavoro di tesi per indagare la porosità delle ignimbriti prima e dopo l'applicazione di prodotti consolidanti, al fine di verificare le interazioni tra prodotto e substrato lapideo. Lo strumento utilizzato è un Micromeritics Autopore IV. Lo strumento lavora in due fasi: una di bassa pressione, fino a 30000 PSI, in cui si rilevano pori aventi diametro fino a  $6.0354 \mu\text{m}$ , ed una di alta pressione, fino a 60000 PSI. In cui si rilevano pori aventi diametro fino a  $0.0030 \mu\text{m}$ ).

## 2.12 Prove meccaniche

Al fine di determinare il potere consolidante dei prodotti sono state eseguite le seguenti prove:

**-Peeling test**, per determinare la coesione superficiale di un materiale misurandone la quantità asportata attraverso uno scotch adesivo applicato e rimosso dalla superficie stessa (Drdacky et al., 2012).

Nel presente lavoro il peeling test è stato eseguito sui provini d'ignimbrite sia sui campioni trattati in laboratorio che nelle analisi in situ, al fine di verificare le variazioni di coesione superficiale in seguito all'applicazione di prodotti consolidanti.

Il test è stato ripetuto per cinque volte sulla stessa superficie; sono state, poi, confrontate le quantità di materiale asportato da ogni singola striscia di scotch le cui dimensioni sono pari a 4x4 cm.

- **Point load test**, utilizzato per definire la resistenza di una roccia ad un carico puntuale. Lo strumento è il TS 706 della Tecnotest conforme agli standard ASTM D 5731 – 02. La prova è stata eseguita su provini 5x5x5 cm costituiti da clasti sciolti di ignimbrite di granulometria selezionata = e <2.

- **Prova di taglio diretto**, eseguito mediante un Tecnotest T665/N; secondo UNI CEN ISO/TS 17892. Essa è stata utilizzata per verificare la resistenza degli impasti, a base di consolidanti, utilizzati come “legante” tra due provini d'ignimbrite 5x5x2 cm al fine di verificare l'efficacia dei prodotti nella realizzazione di stuccature.

## Capitolo III

### PRODOTTI PROTETTIVI E CONSOLIDANTI

#### 3.1 Requisiti dei prodotti di restauro

Una delle principali caratteristiche che rendono inestimabile il valore delle opere d'arte è la loro unicità e irripetibilità. Nella pianificazione di interventi di restauro o di tipo conservativo, è fondamentale utilizzare dei prodotti che mantengano tali caratteristiche inalterate, al fine di salvaguardare il valore dell'opera. A tale proposito la Norma 20/85 "Interventi conservativi: progettazione, esecuzione, valutazione preventiva" indica i requisiti che i prodotti da restauro devono presentare per poter essere applicati:

- impermeabilità all'acqua liquida (idrorepellenza);
- permeabilità all'acqua in fase di vapore;
- assenza di influenza sulle proprietà ottiche del materiale lapideo;
- facile applicabilità e facilità di penetrazione nel sistema capillare del materiale;
- reversibilità o, quanto meno facile rimovibilità quando il prodotto ha perduto la sua efficacia;
- inerzia chimica nei riguardi del materiale lapideo ed assenza di prodotti di decomposizione dannosi;
- stabilità agli agenti chimici, in particolare nei riguardi degli inquinanti acidi dell'atmosfera;
- stabilità chimica all'invecchiamento, in particolare alle radiazioni luminose (intesa come stabilità intrinseca del prodotto e non in relazione alle capacità di reagire con il substrato);
- durata del potere protettivo;

#### 3.2 Principali tipologie di prodotti da restauro

##### 3.2.1 I consolidanti inorganici

I prodotti da restauro si dividono in varie categorie in base alla loro azione apportata sul substrato trattato. In particolare, essi possono avere carattere protettivo o consolidante

oppure presentare entrambe le proprietà. I prodotti protettivi, in genere, hanno come caratteristica principale l'idrorepellenza, in quanto l'acqua rappresenta uno dei principali agenti abiotici di alterazione e degrado per i materiali lapidei (Pedna et al., 2013). I consolidanti si distinguono in organici ed inorganici a seconda della loro composizione. Una particolare categoria di prodotti è rappresentata dalle nanoparticelle, le cui applicazioni nel campo dei Beni Culturali sono oggetto di studio relativamente da pochi anni. L'applicazione dei prodotti consolidanti inorganici prevede la precipitazione, all'interno dei capillari del materiale lapideo, di un nuovo composto, poco solubile, per la reazione del consolidante con un componente del lapideo stesso o con l'anidride carbonica o con l'acqua. Tale composto penetra nelle cavità e nei pori riducendo i vuoti. I consolidanti inorganici si distinguono, per una durata nel tempo spesso superiore rispetto alle sostanze organiche.

Appartengono alla categoria dei consolidanti inorganici:

1. Calce e bicarbonato di calcio
2. Idrossido di Bario (Barite)
3. Alluminato di potassio
4. Silicati alcalini
5. Fluosilicati
6. Esteri silicici (silicato d'etile)

Tra i principali inconvenienti connessi all'impiego di questi composti occorre ricordare:

- la scarsa resistenza agli stress meccanici;
- la scarsa efficacia in presenza di elevate e diffuse decoesioni;
- la scarsa penetrazione in profondità.

### **3.2.2 I consolidanti organici**

Per quanto riguarda i consolidanti organici, essi sono polimeri sintetici. Le loro molecole si ottengono dall'unione di molecole più piccole dette monomeri. Tali molecole possono essere uguali tra loro oppure avere formula diversa. Nel primo caso si ottiene un omopolimero, nel secondo caso un copolimero. I copolimeri sono costituiti in genere da due o al massimo tre monomeri differenti.

L'effetto consolidante dovuto ai prodotti organici si ottiene mediante la formazione di uno strato più o meno continuo che riveste le pareti dei capillari, analogamente a quanto

avviene per i prodotti inorganici, ma in questo caso i polimeri impiegati saldano tra di loro i componenti minerali, in virtù del loro forte potere adesivo.

I consolidanti organici possono presentare problemi di penetrazione dovuti alle dimensioni dei loro componenti. I polimeri, infatti, sono sostanze con elevato peso molecolare, caratterizzati da molecole di notevoli dimensioni, più o meno dello stesso ordine di grandezza dei “micropori” entro i quali si dovrebbero posizionare.

Un'altra consistente differenza tra i consolidanti organici e quelli inorganici è la loro diversa durata nel tempo: i prodotti organici, generalmente, invecchiano più rapidamente di quelli inorganici. I principali fattori che causano tale invecchiamento sono l'ossigeno che combinato con l'ozono, può provocare degradazioni ossidative; le reazioni prodotte dai raggi UV che possono causare profonde modificazioni della struttura originale del polimero con conseguente indebolimento e variazione cromatica dello stesso (ingiallimento); l'acqua, che può favorire l'idrolisi di gruppi esteri o ammidici. Da non sottovalutare, inoltre, il biodeterioramento causato da alghe, funghi o batteri (Gasparoli, 2002).

I consolidanti organici in commercio sono costituiti prevalentemente da:

- Resine acriliche
- Resine fluorurate
- Resine viniliche
- Resine epossidiche
- Resine poliuretaniche
- Resine siliconiche

### **3.2.3 Le nanoparticelle**

Con il termine **nanoparticelle** si identificano normalmente delle particelle formate da aggregati atomici o molecolari con un diametro compreso indicativamente fra 1 e 100 nm. Le interessanti proprietà delle nanoparticelle sono dovute più che altro alla loro elevata superficie specifica che aumenta in modo esponenziale la loro reattività chimica e biologica.

La scienza e la tecnologia dei materiali possono offrire un prezioso contributo nel campo del restauro e della conservazione dei Beni Culturali, attraverso lo sviluppo e la messa a punto di materiali e tecniche d'intervento innovative. A differenza di quanto accaduto in altri settori dell'Ingegneria e della Fisica, in quello dei Beni Culturali le

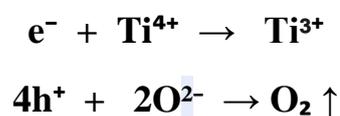
nanoscienze e le nanotecnologie fanno la comparsa solo a partire dai primi anni Duemila.

Il biossido di titanio e la nanosilice sono alcune delle nanoparticelle che hanno mostrato proprietà potenzialmente adatte alla salvaguardia dei materiali lapidei soggetti a fenomeni di alterazione e degrado.

Il primo gode di particolari proprietà fotocatalitiche che conferiscono al composto capacità autopulenti, idrofobiche e biocide (La Russa et al., 2011; Kapridaki & Maravelaki-Kalaitzaki, 2013). Esso infatti è un ossido semiconduttore fotocatalizzatore, presente in due forme cristalline: rutilo e anatasio, quest'ultimo più metastabile e secondo alcuni autori più fotocatalitico (Hurum, 2003; Kawahara, 2003). A tal proposito, la fotocatalisi è il fenomeno naturale in cui una sostanza, detta, appunto, fotocatalizzatore, attraverso la luce (naturale o prodotta da lampade speciali) modifica la velocità di reazione chimica. In presenza d'aria e luce si attiva un forte processo ossidativo che porta alla decomposizione delle sostanze organiche ed inorganiche inquinanti che entrano a contatto con tali superfici. Nel caso del  $\text{TiO}_2$ , la sua superficie può generare un forte potere ossidante se illuminata da raggi UV con lunghezza d'onda di circa 385 nm. Quando  $\text{TiO}_2$  assorbe un fotone con un'energia uguale o superiore al cosiddetto "Energy gap", viene generata una coppia elettrone-vacanza con un potere fortemente ossidante e riducente. La presenza della vacanza favorisce la reazione con l'acqua da cui si generano radicali idrossili fortemente attivi ( $\text{OH}\cdot$ ). In aggiunta, il potere riducente degli elettroni può indurre la riduzione dell' $\text{O}_2$  producendo ioni ( $\text{O}^{2-}$ ). La presenza di tali radicali rende le nanoparticelle in grado di rompere legami chimici alla base di composti organici, inorganici e di microrganismi (Kapridaki & Maravelaki-Kalaitzaki, 2013).

Il biossido di titanio gode di un'altra proprietà: la super-idrofilicità. Essa si riscontra quando il  $\text{TiO}_2$  nella forma cristallina dell'anatasio viene esposto alla luce UV, ottenendo angoli di contatto molto bassi. Il meccanismo proposto per spiegare questo processo si basa sulla produzione di elettroni e vacanze.

Gli elettroni, infatti, riducono il catione  $\text{Ti}^{4+}$  a  $\text{Ti}^{3+}$ , mentre le vacanze ossidano gli anioni  $\text{O}^{2-}$ . In questo processo viene espulso un atomo di ossigeno e si crea la cosiddetta "vacanza di ossigeno":



Le vacanze di ossigeno sono rimpiazzate da molecole d'acqua dissociate, gruppi OH, che rendono la superficie idrofila. Quanto maggiore è l'esposizione della superficie alla radiazione UV, tanto più piccolo diventa l'angolo di contatto tra l'acqua e la superficie stessa. Dopo circa trenta minuti sotto una sorgente luminosa UV di moderata intensità, l'angolo di contatto tende a zero, ciò significa che l'acqua ha la tendenza a ricoprire perfettamente la superficie. Se s'interrompe l'illuminazione questo comportamento rimane per circa 2 ore dopo di ciò, la superficie ritorna ad essere idrofobica, cioè l'acqua si contrae immediatamente in goccioline (Bovo, 2009) .

Per quanto concerne le nanoparticelle di silice, esse producono una buona azione consolidante, grazie anche alla loro compatibilità con le rocce a composizione silicea come, ad esempio, le ignimbriti. Esistono decine di tipologie di nanosilice, che si differenziano per dimensioni e distribuzione delle particelle, modalità di stabilizzazione, presenza di additivi di vario tipo, etc.

### **3.3 Prodotti applicati nella sperimentazione**

I prodotti sperimentati nel presente lavoro sono stati selezionati in base alla loro compatibilità con la struttura e la composizione chimica-mineralogica dei substrati lapidei da salvaguardare e alle problematiche di alterazione e degrado a cui essi sono soggetti.

In particolare nel caso di marmi e calcareniti, sono stati utilizzati dei formulati a base di Paraloid B72 e nanoparticelle di TiO<sub>2</sub> (Nanotitanium Oxide prodotto da Tecnan) ; fluorurata Akeogard P (prodotto da Syremont) e nanoparticelle di TiO<sub>2</sub> (Nanotitanium Oxide prodotto da Tecnan); infine, è stato utilizzato un prodotto commerciale Fosbuild FBLD 200 (prodotto da Steikos) costituito da un polimero acrilico combinato con nanoparticelle di TiO<sub>2</sub>. La scelta è ricaduta sulle nanoparticelle di TiO<sub>2</sub> grazie al loro carattere innovativo e multifunzionale, solo da poco sperimentato nel campo dei Beni Culturali (La Russa et al., 2012; Quagliarini et al., 2012).

Le ignimbriti cappadoci, dagli studi condotti in tale progetto di ricerca e dai lavori proposti in letteratura, necessitano di interventi di consolidamento. A tal proposito sono stati selezionati cinque prodotti commerciali da testare a composizione silicea quali NanoEstel, Estel 1000, Estel1100, Syton W30; Syton X30 . In allegato sono riportate le schede tecniche dei prodotti.

### **3.3.1 Paraloid B72**

Il **Paraloid B72** è un copolimero di etilmetacrilato-metilacrilato solubile in chetoni, esteri, idrocarburi aromatici e clorurati, definibile anche come resina acrilica. Esso ha sia caratteristiche consolidanti che protettive. Si presenta in grani trasparenti, detti anche gocce o pellets. È solubile in vari tipi di solventi, ad esempio etanolo, acetone ed acetato di butile. Anche se la soluzione risultante può assumere un colore lattiginoso, il film che si forma sulle superfici trattate è trasparente. L'applicazione della resina avviene a pennello, mediante pipette o contagocce, oppure per immersione diretta dell'oggetto, a seconda dei casi. Viene utilizzato nel campo del restauro come consolidante a basse concentrazioni (2-4%) o come collante in concentrazioni maggiori. Permette un'ottima resa impermeabile e ha il vantaggio di essere reversibile e stabile sul lungo periodo.

### **3.3.2 Akeogard P**

È una resina fluorurata. Il prodotto è un olio protettivo per materiali lapidei costituito da perfluoropolietere funzionalizzati con gruppi terminali fosfati.

Essa è caratterizzata da una certa idrorepellenza con angoli di contatto superiori a 100° e una reversibilità pari a circa il 90%. È indicata per materiali a bassa porosità.

### **3.3.3 Prodotti a base di TiO<sub>2</sub>**

Il Nanotitanium Oxide è una miscela di anatasio (78,8%) e rutilo (21,2%) le cui nanoparticelle hanno dimensioni di circa 10-15 nm.

Il Fosbuild FBLE 200 è costituito da anatasio con dimensioni delle particelle pari a 20 nm. Esse sono disperse in una sospensione acquosa di un polimero acrilico (polimero 4 w%; TiO<sub>2</sub> 0,3%)

### **3.3.4 Nano Estel**

Si tratta di una dispersione acquosa colloidale di silice di dimensioni nanometriche ossia, particelle con dimensioni che si aggirano attorno ai 10-20 nm. Il residuo secco è pari al 30%. La dispersione è stabilizzata con idrossido di sodio (NaOH < 0,5%) e presenta per tale motivo un pH alcalino (pH = 9,8-10,4).

L'azione consolidante del Nano Estel è essenzialmente legata all'evaporazione dell'acqua, in seguito alla quale le particelle si legano tra loro 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 roccia o di un intonaco (effetto consolidante) oppure può tenere insieme inerti di vario tipo (realizzazione di malte da stuccatura inorganiche).

Il Nano Estel può essere applicato anche in presenza di alti valori di umidità, o anche su superfici umide anche se, ciò rende difficile la penetrazione.

La sua reazione si completa dopo circa 3-4 giorni con temperatura ambiente di 20°C.

### **3.3.5 Estel 1000 ed Estel 1100**

L'Estel 1000 è un prodotto a base di silicato d'etile in soluzione di white spirit D40, è liquido, incolore, possiede un contenuto di materia attiva pari a 75% e, un residuo secco del 35%.

L'azione consolidante dell'Estel 1000 si ottiene a seguito di un complesso processo di idrolisi e polimerizzazione del silicato d'etile, che va a formare un aggregato di gel di silice, il quale agisce da legante compattando le porzioni decoese della roccia senza dare luogo a sottoprodotti salini.

Il tempo d'attesa al fine di valutare l'efficacia del trattamento e di applicare, eventualmente, successivi protettivi e di almeno 15-20 giorni.

Un altro importante consolidante è rappresentato dall'Estel 1100, prodotto a base di silicato di etile e polisilossani oligomeri, in soluzione di white spirit D40. È liquido, incolore, ha contenuto di materia attiva pari al 75% e un residuo secco del 35%.

Esso si distingue dall'Estel 1000 essenzialmente, per la presenza del polisilossano che conferisce proprietà idrorepellenti al materiale lapideo trattato.

Uno degli aspetti negativi legato all'impiego di questo consolidante è rappresentato dalle reazioni di idrolisi e di polimerizzazione, fortemente influenzate dalla condizioni di umidità; un altro inconveniente relativo all'utilizzo dell'Estel 1100 è rappresentato dai lunghi tempi di presa pari a circa due settimane.

### **3.3.6 Syton W30 e Syton X30**

Il Syton W30 (distribuito da Kremer) è costituito da silice colloidale dispersa in solvente acquoso basico. Il Syton X30 (distribuito da Kremer) è nanosilice dispersa in solvente acquoso basico, distribuito da Kremer. In entrambi i consolidanti, il residuo secco è pari al 30%, mentre le particelle di silice sono di grandi dimensioni.

## Capitolo IV

### MARMI E CALCARENITI: DUE CASI STUDIO A CONFRONTO

#### Introduzione

I marmi di Carrara e le calcareniti siciliane sono materie prime che nel tempo sono state impiegate nella realizzazione di beni architettonici di inestimabile valore storico-artistico riconosciute come Patrimonio dell'umanità da parte dell'UNESCO.

Tuttavia sono rocce particolarmente esposte a fenomeni di alterazione e degrado di tipo fisico, chimico e biologico che compromettono la loro durabilità nel tempo. Alla luce di ciò, nel presente lavoro di Tesi, sono state testate le proprietà multifunzionali di materiali innovativi, quali le nanoparticelle di  $TiO_2$  combinate con diversi binders al fine di verificare il loro possibile utilizzo nel campo dei Beni Culturali secondo i requisiti indicati dal Normal 20/85. La sperimentazione dei prodotti è stata effettuata su materiale geologico proveniente dalle cave storiche utilizzato per la realizzazione sia delle opere in marmo di Carrara nel bacino del Mediterraneo che nei monumenti del Barocco siciliano.

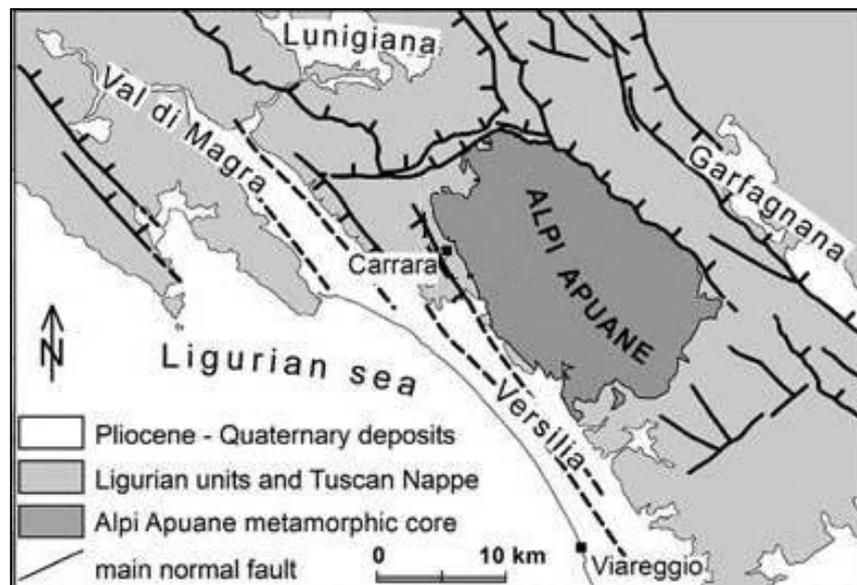
In particolare, Essi sono stati trattati con prodotti a base di  $TiO_2$  e sottoposti alle analisi secondo Normal, precisamente: caratterizzazione petrografica, misure colorimetriche, analisi SEM-EDX, misura dell'angolo di contatto, prove d'assorbimento d'acqua per capillarità, prove di invecchiamento UV, prove di autopulitura e prove biologiche.

#### 4.1 Inquadramento geologico delle aree di studio

##### 4.1.1 Carrara e le Alpi Apuane

Le Alpi Apuane costituiscono i livelli strutturali più profondi della catena a falde e pieghe nord appenninica. Le unità, infatti, rappresentano la parte distale del margine continentale di Adria (Dominio Toscano), giacente al di sotto delle unità accrezionali delle Liguridi e sub-Liguridi (Molli et al., 2010). La sequenza litostratigrafica esposta

nelle Alpi Apuane è costituita da un basamento paleozoico in discordanza con una sovrastante sequenza meta-sedimentaria risalente al Triassico superiore –Oligocene. Le rocce di copertura mesozoiche includono i depositi del Verrucano che variano da continentali a depositi di mare basso. In esse, inoltre, sono inclusi i metasedimenti costituenti l'unità di Massa e l'Autoctono Toscano originati dalle rocce carbonatiche di piattaforma del Triassico superiore-Lias costituiti da dolomie (Formazione Grezzoni), marmi dolomitici e marmi “sensu strictu” (i marmi di Carrara) e da metacalcari selciferi, selci e calcescisti del Lias superiore- Cretaceo inferiore (fig. 4.1)



*Fig. 4.1: Carta geologica semplificata dell'area di Carrara e delle Alpi Apuane (Molli et al., 2010).*

Seguono filliti sericitiche e calcescisti con intercalazioni di marmi depositatisi in acque profonde durante “l’annegamento” della piattaforma carbonatica in formazione durante il Cretaceo inferiore-Oligocene inferiore. Le arenarie torbiditiche oligoceniche della Formazione del Macigno chiudono la sequenza (Molli et al., 2010).

L’evoluzione tettonica del Terziario delle Alpi Apuane include una fase iniziale di thrusting profondo associato a un regime metamorfico di picco, con temperature comprese tra 350-450 °C e pressioni tra 0,5 -0,6 GPa, e a piegamenti di tipo isoclinale. In seguito s’instaura una seconda fase deformativa con esumazione sin-contrazionale accompagnata da pieghe e da clivaggio di crenulazione (Molli et al., 2010). Nella terza fase, l’evoluzione geologica è contraddistinta dall’esumazione finale e dal sollevamento delle Alpi Apuane. Ad essi sono associati sistemi di faglie ad alto e

basso angolo prodotti durante l'estensione post-orogena del settore più interno del cuneo di accrezione dell'Appennino settentrionale (Molli et al., 2010).

In termini di deformazione fragile, le Alpi Apuane rappresentano un dominio omogeneo di "low strain" circondato sia ad est che ad ovest da faglie principali che le separano dalle depressioni tettoniche sismicamente attive della bassa Lunigiana/Versilia ad ovest, e della Garfagnana, ad est (Carmignani et al., 2000; Molli et al., 2010) (fig. 4.1).

Le tracce di fissione su apatite e zircone restringono queste ultime fasi di esumazione e di deformazione fragile ad alto angolo agli ultimi 5 Ma, in cui il sollevamento delle rocce è stato dell'ordine dei 3-4 km (Molli et al., 2010).

#### **4.1.2 Inquadramento geologico della calcareniti siciliane: l'avampaese ibleo**

L'avampaese o Plateau Ibleo rappresenta il fronte più avanzato della zona di collisione tra la placca africana e quella euro-asiatica; in particolare costituisce il margine settentrionale indeformato della placca Africana. (Fig. 4.2) (Bianchi et al., 1987).

A nord, il Plateau Ibleo è bordato dall'avanfossa della Piana di Catania; a sud-ovest dalle scarpate della piattaforma carbonatica sottomarina, che raccordandosi con la zona centrale del Rift di Pantelleria formano lo Stretto di Sicilia. I monti iblei rappresentano la parte settentrionale emersa di una più estesa unità strutturale, la Piattaforma Maltese-Iblea. A ovest è bordato dalla falda di Gela, il fronte più avanzato della catena Appennino-Maghrebide.

L'avampaese è composto da due blocchi a crosta continentale, il blocco pelagiano e il blocco apulo, caratterizzati da elevati spessori di successioni carbonatiche mesozoiche e separati dal bacino ionico, una vasta area a crosta oceanica.

L'avampaese è diviso, così, in due settori: orientale e occidentale. Il primo è caratterizzato da affioramenti di natura carbonatica risalenti al Cretaceo-Miocene superiore, con intercalazioni di vulcaniti basiche.

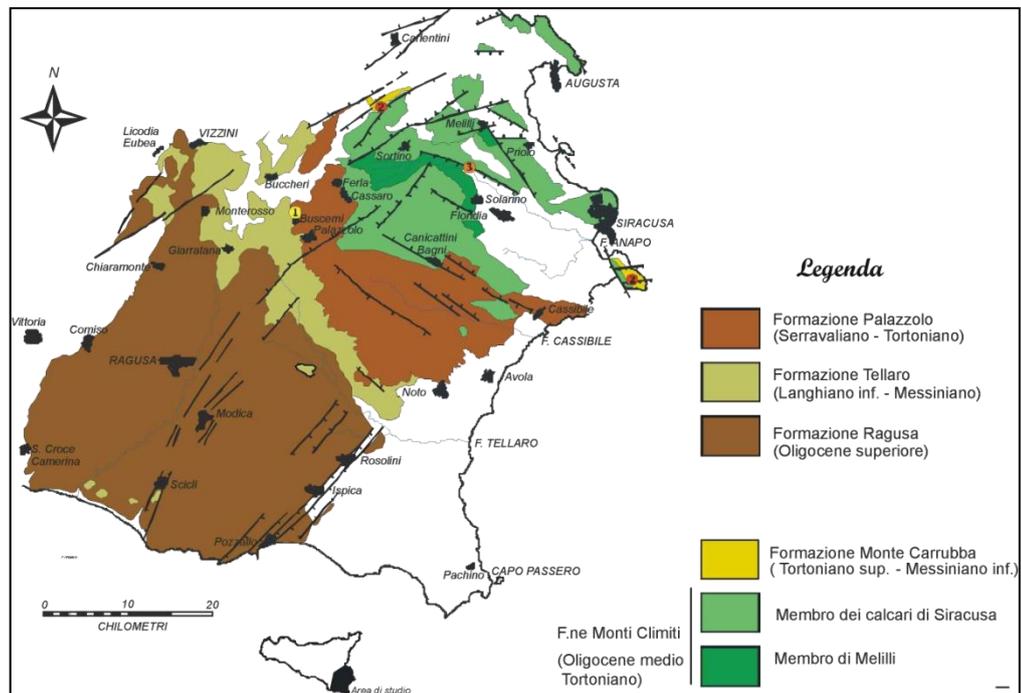
Esse sono relative all'attività magmatica dell'area scandita in tre fasi: la prima, dal tardo Triassico al Giurassico, documentata nell'area ragusana; la seconda, risalente al Cretaceo affiorante lungo le coste di Brucoli, Augusta, Siracusa e Capo Passero; la terza relativa al Miocene-Pleistocene (Suiting & Schmincke, 2010).

Nel settore occidentale, invece, affiorano sedimenti carbonatici di ambiente pelagico.

#### 4.1.2.1 Il settore orientale

I terreni di età cretacea sono costituiti da calcari a rudiste poggianti su vulcaniti sottomarine supracretacee. A questi segue una successione calcarenitica a macroforaminiferi del Paleocene-Eocene avente uno spessore massimo di 30 m.

Al di sopra dei termini cretacei si ha una sequenza carbonatica oligomiocenica costituita dalla Formazione dei monti Climiti. Quest'ultima, insieme alla Formazione di Carlentini e a quella di Monte Carrubba fa parte del Gruppo Sortino (Grasso et al., 1982) (fig. 4.2).



*Fig. 4.2: Sketch geologico della Sicilia sud-orientale (Russo, 2004).*

La Formazione dei Monti Climiti (Aquitaniense-Tortoniano) ha uno spessore di circa 300 m ed è costituita da calcari di mare basso che formano il livello basale su cui s'impostano, in seguito, flussi di lava e depositi di tephra.

La Formazione di Carlentini (Tortoniano) è definita da una serie di rocce vulcanoclastiche, lave e intercalazioni di livelli biohermali, spesso circa 45 m e affiorante tra Carlentini e Monte Carrubba. La Formazione è compresa tra i calcari dei Monti Climiti, alla base e i calcari di Monte Carrubba al top.

La Formazione di Monte Carrubba (Tortoniano Superiore- Messiniano inferiore) è costituita da carbonati lagunari di ambiente salmastro (Suiting & Schmincke, 2010).

#### 4.1.2.2 Il settore occidentale

Nel settore occidentale esiste una correlazione stratigrafica con le tre Formazioni del settore orientale. Qui il Gruppo Sortino si suddivide dal basso verso l'alto nella Formazione Ragusa, Formazione Tellaro, Formazione Palazzolo e nell'orizzonte basale delle evaporiti messiniane (Grasso et al., 1982) (fig.4.3).

La Formazione Ragusa è costituita da un'alternanza calcarenitica di strati duri e teneri suddivisi tra un membro inferiore (Membro Leonardo) e un membro superiore (Membro Irminio). In base al rapporto tra strati duri e teneri, Di Grande et al. (1977) hanno suddiviso l'intera sequenza in tre distinti

livelli denominati rispettivamente dal basso: alternanza calcareo-marnosa, livello a banchi calcarenitici, alternanza calcarenitico-marnosa. Il primo livello, corrispondente al Membro Leonardo, è costituito da calcari grigiastri duri contenenti lenti e noduli di selce in spessore di 10-30 cm, alternati a strati più teneri giallastri. Il livello a banchi calcarenitici corrispondente alla porzione inferiore del Membro Irminio, presenta un rapporto di spessori tra strati duri e teneri di 3:1; in tale livello ricadono sia livelli fosfatiferi, sia concentrazioni bituminosi (*Pietra Pece*).

L'alternanza calcarenitico-marnosa, corrispondente alla porzione superiore del Membro Irminio, è la più rappresentata in affioramento (70%) e presenta un rapporto di spessori tra strati duri e teneri di 1:1.

Al tetto della Formazione Ragusa poggiano le marne calcaree grigio-azzurre della Formazione Tellaro, riferibili al Miocene medio –superiore.

La Formazione Tellaro risulta eteropica lateralmente verso est alla formazione Palazzolo. Verso ovest la Formazione Tellaro è ricoperta da calcari lagunari ed evaporiti messiniane.

La Formazione Palazzolo (Miocene Medio-superiore) risulta costituita da calcareniti organogene distribuite nei due membri: “Membro di Gaetani” e “Membro di Buscemi” rispettivamente nella porzione inferiore e quella superiore della Formazione. I reciproci rapporti, sono in genere di sovrapposizione, talvolta di eteropia soprattutto verso est dove tutta la Formazione è rappresentata dal Membro di Buscemi. Il Membro di Gaetani è costituito da un'alternanza di calcari e calcari marnosi di colore giallastro; il Membro Buscemi che presenta una certa variabilità granulometrica è costituito da calcareniti grigio chiare all'erosione e giallastre al taglio fresco sia dure che tenere. Il Pliocene nel settore nord-occidentale ibleo è rappresentato da scarse alternanze di sedimenti e

vulcaniti sia marine che subaeree. I depositi quaternari sono sporadicamente presenti solo al margine del plateau.

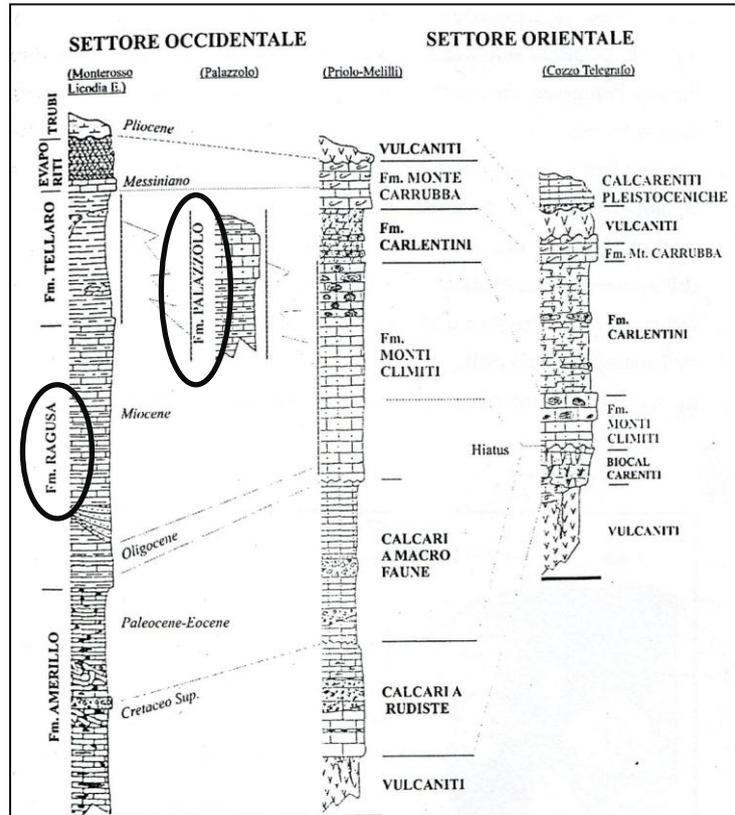


Fig.4.3: Sezioni e correlazioni stratigrafiche dei settori orientale ed occidentale (Grasso et al., 1982). I cerchi indicano le Formazioni in cui sono collocati i siti di campionamento.

## 4.2 Siti di campionamento

Nel caso dei marmi, non è stato effettuato un campionamento in situ, in quanto data l'ampia distribuzione dei marmi di Carrara nel bacino del Mediterraneo, non sono stati scelti dei monumenti e quindi delle aree specifiche di studio. I marmi, perciò sono stati forniti direttamente dalle imprese di taglio e lavorazione del materiale.

Per quanto riguarda le calcareniti, la scelta dei siti di campionamento è stata operata considerando gli antichi siti di prelievo dei materiali utilizzati nei monumenti barocchi della Val di Noto.

Le calcareniti oggetto di studio della presente tesi provengono da tre diverse cave: dalla cava attiva di C.da Porcari, nei pressi di Noto antica (Sr) e dalla cava storica di

Cassibile (Sr), afferenti entrambe al Membro Buscemi della Formazione Palazzolo; dalla cava storica di Scicli (Rg) appartenente al Membro Irminio della Formazione Ragusa.

#### 4.2.1 Cave del Membro Buscemi

Le cave sono localizzate lungo l'esteso affioramento carbonatico che da Buscemi e dal fianco sinistro della valle del fiume Tellaro, nei Monti Iblei, si estende verso est fino al mare. La cava di Cassibile è una cava storica coltivata in galleria, mentre quella di Porcari è ancora attiva ed coltivata a cielo aperto.

##### a) Cava Porcari

essa si trova in contrada Porcari presso Noto Antica (Sr) (fig. 4.4a-b). La calcarenite si presenta di colore bianco-giallastro al taglio fresco e giallo scuro all'erosione con granulometria arenitica medio-grossolana e consistenza tenera. La struttura è eterogenea per la presenza di bioturbazioni tipo *skolithos*.

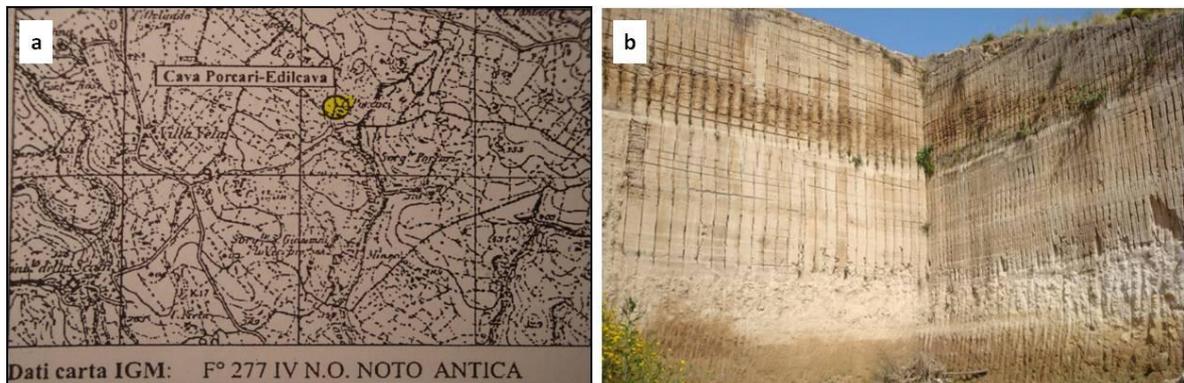
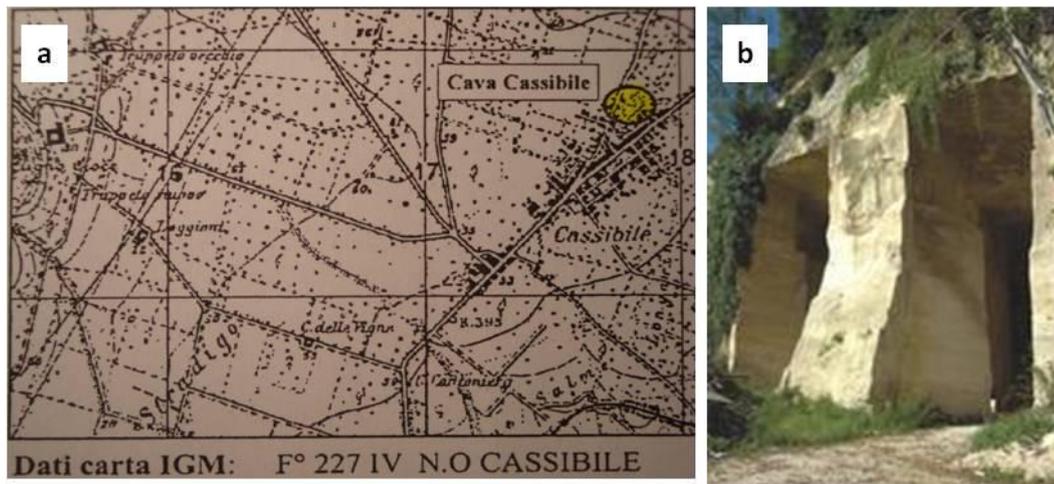


Fig.4.4: Localizzazione cava Porcari (a). Fronte di scavo (b).

##### b) Cava di Cassibile

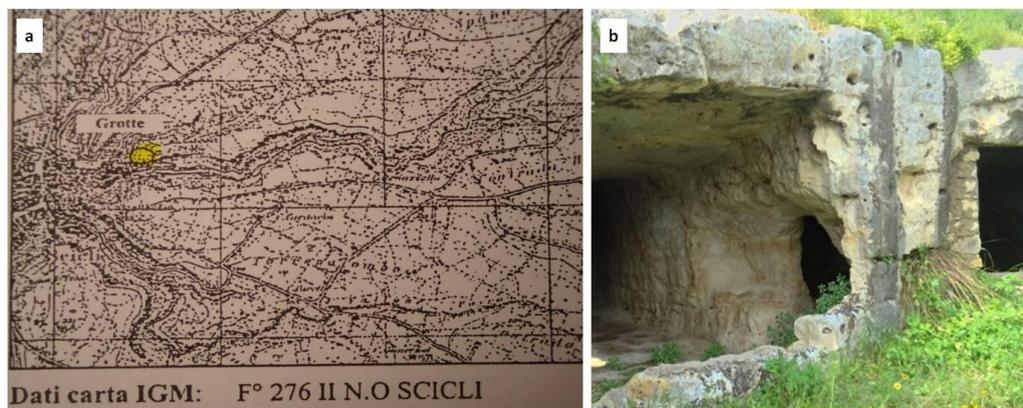
Il sito è localizzato nell'abitato di Cassibile. La calcarenite si presenta bianca-grigiastra al taglio fresco e bianco-crema all'erosione (fig. 4.5a-b). La granulometria è arenitica medio-fine, sono presenti bioturbazioni.



*Fig.4.5: Localizzazione cava di Cassibile (a). Accesso alla cava (b).*

#### **4.2.2 Cava del Membro Irminio: Cava di Scicli**

Il sito è localizzato nell'abitato di Scicli. La calcarenite si presenta di colore giallo-rosato in affioramento e bianco-grigio al taglio fresco (fig. 4.6a-b).



*Fig.4.6: localizzazione della cava (a). Accesso alla cava (b).*

### **4.3 Problematiche di conservazione su marmi e calcareniti: le principali forme di alterazione e degrado su marmi e calcareniti.**

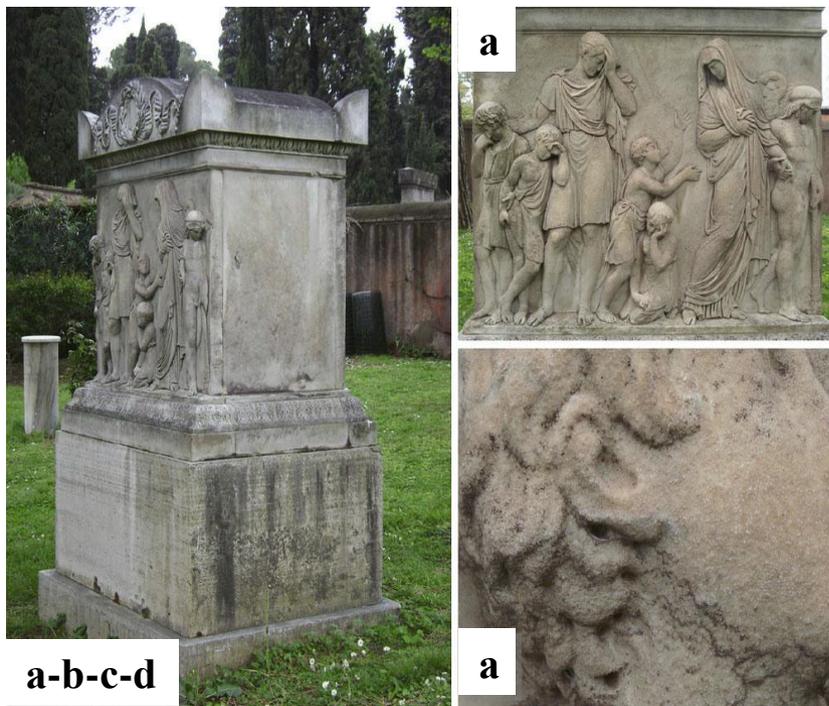
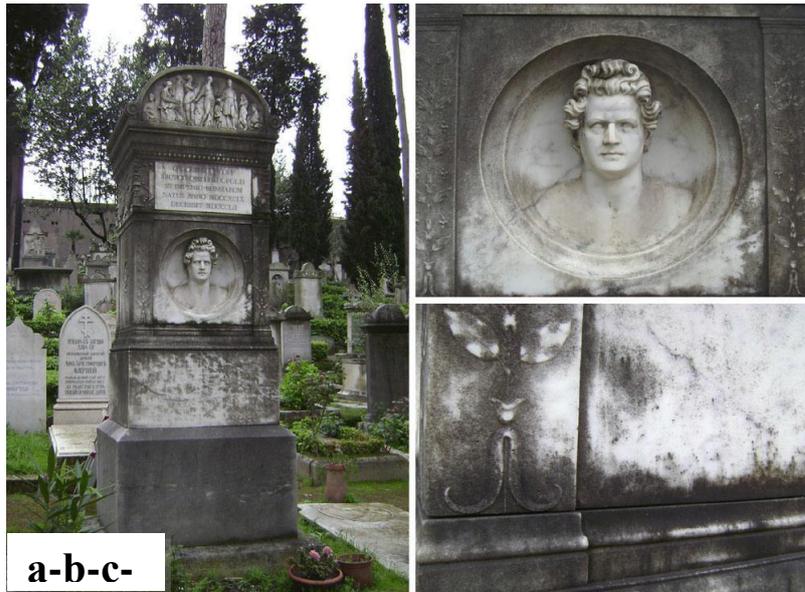
Negli ultimi decenni si è assistito ad un apparente accelerazione del degrado subito dai materiali lapidei (Mosquera et al., 2002). In particolare le rocce carbonatiche quali marmi e calcareniti sono tra le più esposte al deterioramento ad opera di agenti fisici, chimici e biologici (Jroundi et al., 2010).

Le condizioni ambientali e la struttura del materiale lapideo sono alcuni dei fattori che influenzano l'evoluzione dei processi di alterazione e degrado.

Una forma di degrado abbastanza comune nei substrati calcarei delle aree urbane soggette ad alti tassi di inquinamento atmosferico è la crosta nera (Camuffo et al., 1983; Moropoulou et al., 1998) (fig. 4.7). Essa deriva da processi di solfatazione del substrato calcareo, con la conseguente formazione di gesso in superfici protette dalla pioggia e a contatto con il particolato atmosferico ricco in anidride solforosa SO<sub>2</sub> di origine per lo più antropica. I danni principali arrecati dalle croste nere sono il rigonfiamento con conseguente decoesione del substrato; la laminazione della superficie a causa di una differente dilatazione termica tra gesso e roccia; il ristagno d'acqua all'interno del materiale a causa della riduzione della permeabilità tra crosta e substrato.

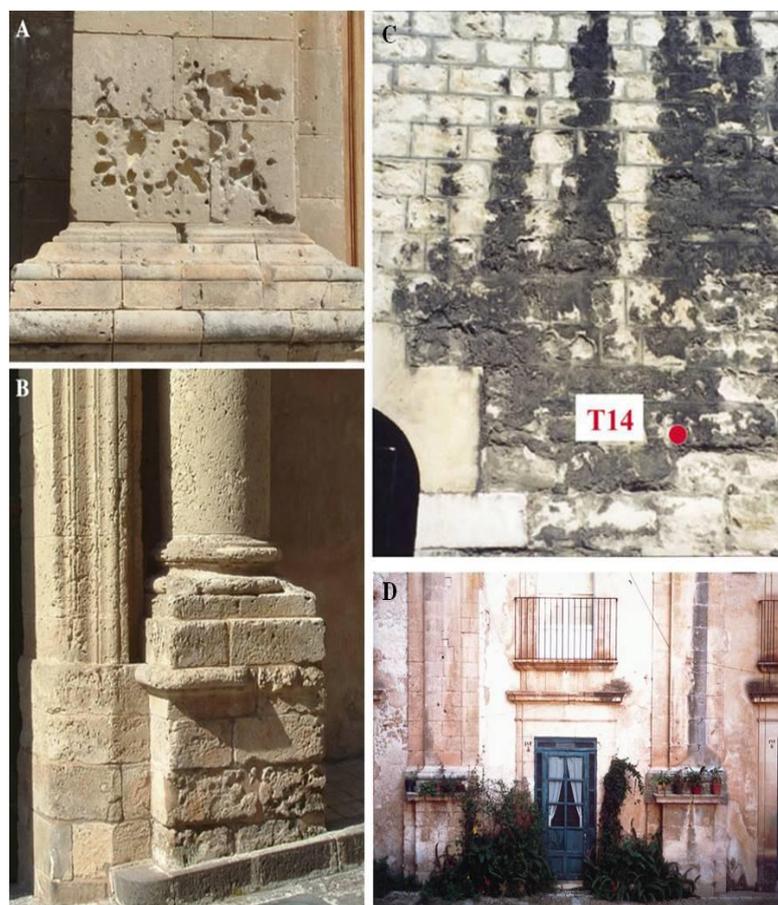
Nelle aree urbane, poi, sono molto comuni i fenomeni di soiling; esso generalmente è costituito dallo "sporco", come le polveri sottili, che si accumula sulle superfici modificandone la cromia.

Il biodeterioramento è un'altra forma di alterazione molto diffusa sui materiali carbonatici: specie fungine come l' *Aspergillus niger* sono alcune delle più diffuse e dannose (Jroundi et al., 2010; Urzì et al., 2001). La colonizzazione di questi microorganismi crea sulle superfici alterazioni cromatiche a causa della formazione di patine nerastre o giallastre (fig. 4.7). Inoltre sui marmi sono frequenti fenomeni di biopitting o crescita intergranulare degli organismi tra i piani di contatto dei grani di calcite. Nel caso delle calcareniti, sono anche molto diffusi i fenomeni di efflorescenza, subefflorescenza e alveolizzazione, legati a fenomeni di cristallizzazione salina



**Fig. 4.7:** alcune delle principali forme di alterazione e degrado su marmi documentate in Letteratura: alterazioni cromatiche (a); patine scure e fenomeni di pitting (b); croste nere (c); depositi biologici (d) (La Russa et al., 2010).

all'interno della struttura della pietra. Essa grazie all'elevata porosità consente un agevole passaggio alle acque nei pori in cui poi precipitano i sali. (fig. 4.8).



*Fig. 4.8: Principali forme di alterazione e degrado su calcareniti descritte in Letteratura: alveolizzazione (a); disgregazione differenziale (b) (Quagliarini et al., 2012); crosta nera (c) (La Russa et al., 2013); Patine nerastre e giallastre provocate da colonizzazione biologica (d) (Urzi & Realini, 1998).*

Il deterioramento della roccia è attribuito all'espansione volumetrica del sale nei pori, causata da processi di dilatazione termica o da alternanze di cristallizzazione/ricristallizzazione e idratazione/reidratazione (Bland and Rolls, 1998); tra i più dannosi è da segnalare la mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) che deriva dall'idratazione della thernardite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) intorno a 20-32 °C. La mirabilite presenta un aumento del volume pari al 300% causando, così, un drastico incremento delle pressioni di cristallizzazione che provocano ingenti danni al materiale come distacchi, disgregazione differenziale (fig. 4.8) e polverizzazioni (Rodriguez-Navarro et al., 1999; Flatt, 2002; Benavente et al., 2004a; Scherer, 2004; Steiger, 2005; Angeli et al., 2008).

## **Trattamenti e metodologie**

### **Preparazione dei campioni**

Al fine di proteggere i materiali lapidei oggetto di studio, dai più comuni fenomeni di alterazione degrado precedentemente esposti, sono stati testati tre prodotti a base di

biossido di titanio: il Fosbuild, l'Akeogard+ Nano Titanium Oxide (AKP+nanoTiO<sub>2</sub>) e il Paraloid + Nano Titanium Oxide (Paraloid+ nanoTiO<sub>2</sub>).

La sperimentazione è avvenuta su provini di marmo e calcareniti tagliati secondo le dimensioni standard 5x5x2. Dopo il taglio sono stati lavati con acqua distillata ed inseriti in stufa alla temperatura di 100°C per 24 ore; ciò è necessario al fine di rendere pulite le superfici da trattare ed eliminare acqua residua all'interno degli stessi campioni.

I prodotti AKP+nanoTiO<sub>2</sub> e Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> sono formati da una soluzione costituita dal polimero al 5% e dalle particelle di TiO<sub>2</sub> allo 0,5 %. Nel corso della sperimentazione le concentrazioni delle soluzioni sono state mantenute costanti, mentre sono state modificate le grammature. In particolare la quantità di prodotto da applicare è stata stimata in base all'estensione della superficie da trattare (25 cm<sup>2</sup>) e alla sua porosità. Perciò i marmi sono stati trattati applicando tramite pennello 0,250 gr (alta grammatura) e 0,125 gr (bassa grammatura) di prodotto, avendo una porosità di circa il 2%; mentre nelle calcareniti ne sono stati utilizzati 4 gr (alta grammatura) e 2 gr (bassa grammatura) considerata la porosità di circa il 30%.

Ogni grammatura è stata testata su tre provini, al fine di ottenere dati rappresentativi delle prestazioni dei prodotti.

Nelle tabelle 4.1 e 4.2 sono riportate le sigle dei campioni e i relativi trattamenti. Nelle calcareniti è indicata anche la provenienza dei campioni.

<b>MARMO</b>		
<b>Sigla Campione</b>	<b>Prodotto</b>	<b>Grammatura (gr)</b>
MFH	Fosbuild	0,250
MFL	Fosbuild	0,125
MAKPH	Akeogard P + nanoTiO <sub>2</sub>	0,250
MAKPL	Akeogard P + nanoTiO <sub>2</sub>	0,125
MPH	Paraloid + nanoTiO <sub>2</sub>	0,250
MPL	Paraloid + nanoTiO <sub>2</sub>	0,125

*Tab. 4.1: Prospetto campioni e trattamenti del marmo.*

<b>CALCARENITI</b>			
<b>Sigla Campione</b>	<b>Provenienza</b>	<b>Prodotto</b>	<b>Grammatura (gr)</b>
CcFH	Cassibile (Fm Palazzolo)	Fosbuild	4
CcFL	Cassibile (Fm Palazzolo)	Fosbuild	2
CpAKPH	Porcari (Fm Palazzolo)	Akeogard P + nanoTiO <sub>2</sub>	4
CpAKPL	Porcari (Fm Palazzolo)	Akeogard P + nanoTiO <sub>2</sub>	2
CscPH	Scicli (Fm Ragusa)	Paraloid + nanoTiO <sub>2</sub>	4
CscPL	Scicli (Fm Ragusa)	Paraloid + nanoTiO <sub>2</sub>	2

*Tab. 4.2: Prospetto campioni e trattamenti delle calcareniti.*

Al fine di valutare le prestazioni dei prodotti e la loro conformità alla Normal 20/85 sono state condotte le analisi da essa indicate.

I provini sono stati sottoposti a misure colorimetriche per valutare le variazioni di  $\Delta E$  dopo trattamento e dopo invecchiamento UV; è stata poi stimata la profondità di penetrazione dei trattamenti tramite SEM-EDS; sono state valutate le proprietà idrofobiche dopo trattamento e invecchiamento tramite misura dell'angolo di contatto e prove d'assorbimento d'acqua per capillarità; sono state condotte le prove di autopulitura applicando 160 mg di blu di metilene al 10% sui campioni esponendoli per 1000 h ad irraggiamento UV e monitorando tramite colorimetria l'ossidazione nel tempo della molecola. Infine è stato testato l'effetto biocida del TiO<sub>2</sub> attraverso prove biologiche su organismi autotrofi ed eterotrofi, in questo caso i provini sono stati ridotti a dimensioni pari a 2x2x1 cm.

## Capitolo V

### RISULTATI E DISCUSSIONI

#### 5.1 Marmi

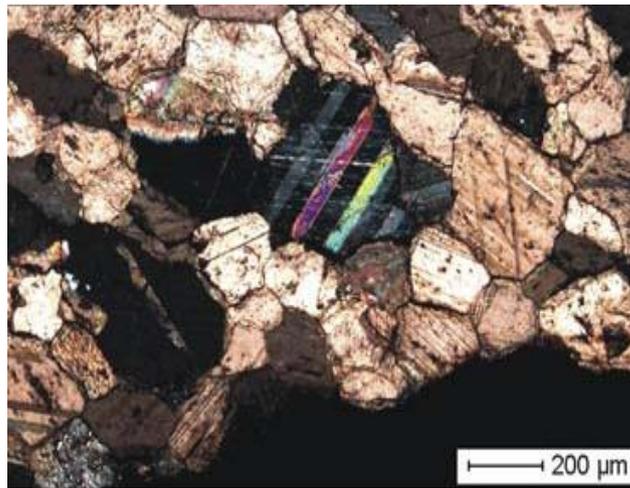
Il marmo di Carrara è una delle rocce maggiormente utilizzate nel campo dei Beni Culturali fin dall'antichità, ma è anche particolarmente soggetta a fenomeni di alterazione e degrado come croste nere e colonizzazione biologica. Si rende necessario, perciò, individuare dei prodotti efficaci nel contrastare la comparsa e l'avanzamento di tali processi, ma che, allo stesso tempo, non alterino le caratteristiche tessiturali-chimiche della roccia.

A tal proposito, tre prodotti a base di biossido di titanio, sono stati sperimentati su provini di marmo al fine di valutare le loro caratteristiche e la loro conformità ai requisiti richiesti dalla Normal 20/85. L'obiettivo di tale sperimentazione è valutare le performance del biossido di titanio combinato con differenti binders ed individuare, così, la formulazione più adatta ed efficace a proteggere le opere realizzate in tale materiale.

A tale scopo è stata effettuata come analisi preliminare la caratterizzazione petrografica per definire le caratteristiche microstrutturali del materiale tal quale. In secondo luogo, sono state condotte analisi colorimetriche, prove di assorbimento d'acqua per capillarità, prove di invecchiamento UV, analisi SEM-EDX, prove di autopulitura e prove biologiche, sia su campioni tal quali che trattati.

##### 5.1.1 Caratterizzazione Petrografica

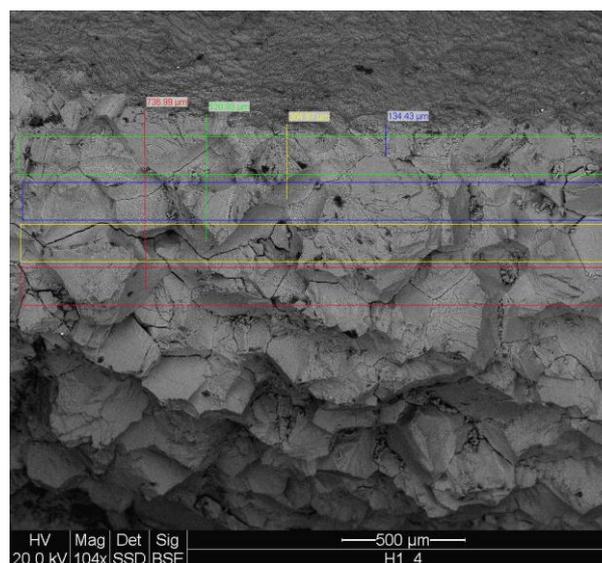
Le osservazioni in microscopia ottica hanno evidenziato le caratteristiche microstrutturali dei campioni in marmo, precisamente: tessitura granoblastica poligonale con dimensioni medie dei cristalli di calcite comprese tra 100 e 450  $\mu\text{m}$ . Sono evidenti punti tripli tra i cristalli, tipici delle rocce metamorfiche (fig. 5.1); non sono presenti tracce evidenti di orientazioni preferenziali; infine, come minerali accessori sono stati identificati ossidi di ferro e muscovite.



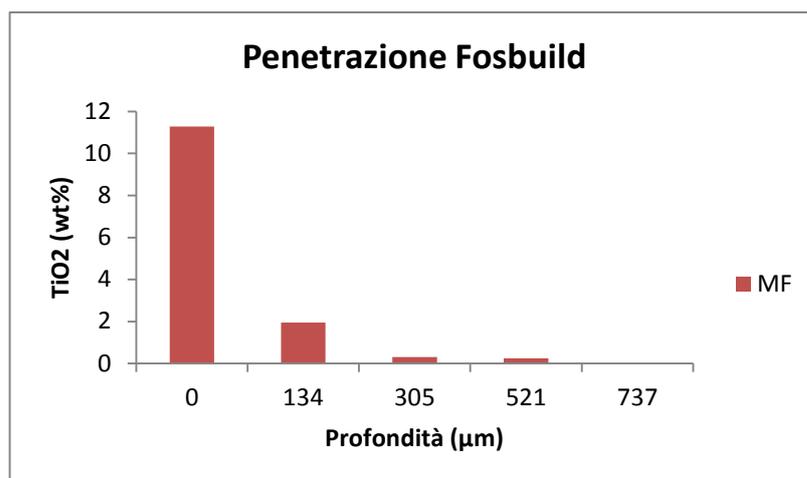
*Fig.5.1: Dettaglio osservato in sezione sottile della struttura granoblastica del marmo di Carrara (CN).*

### **5.1.2 Profondità di penetrazione stimata al SEM-EDX**

Al fine di valutare la profondità di penetrazione dei prodotti, sono stati analizzati al SEM-EDX tre provini, uno per formulato, trattati ad alta grammatura. Il grado di penetrazione è stato determinato, considerando la variazione in wt % di  $\text{TiO}_2$  all'interno della roccia, dato che non è un componente primario generalmente presente nel marmo. La quantità di biossido di titanio nel trattamento a base di Fosbuild è stata misurata a partire dalla superficie a quattro diverse profondità: a 134,43  $\mu\text{m}$ ; a 304,87  $\mu\text{m}$ ; a 520,09  $\mu\text{m}$ ; a 736,99  $\mu\text{m}$ . In superficie il contenuto in  $\text{TiO}_2$  è pari a circa il 12%, ma diminuisce drasticamente già a circa 100  $\mu\text{m}$  di profondità. Intorno a 700  $\mu\text{m}$  non vi sono più tracce dell'ossido (fig. 5.2; fig. 5.3).

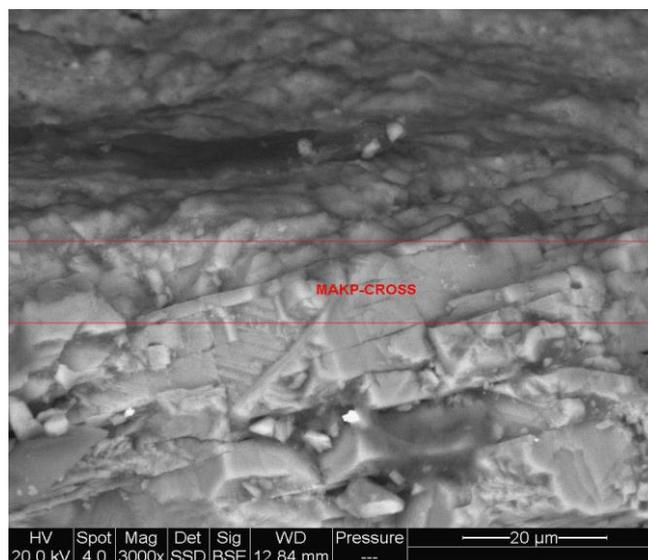


*Fig.5.2: Stratigrafia relativa alla profondità di penetrazione del  $\text{TiO}_2$  nel trattamento a base di Fosbuild.*

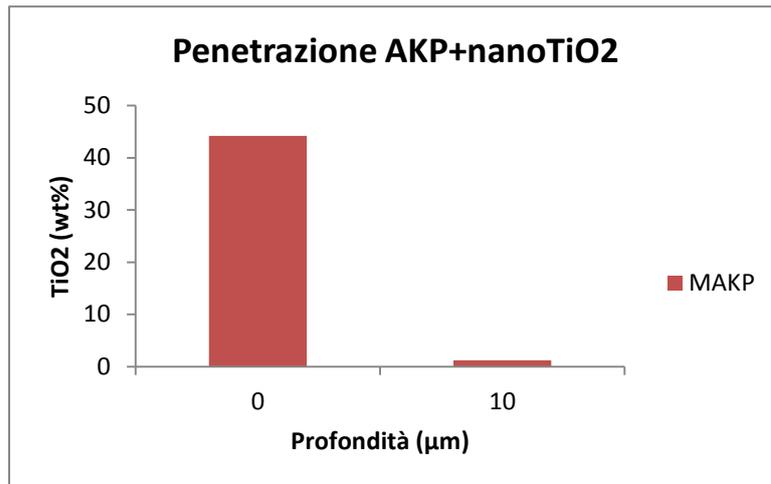


*Fig. 5.3: Variazione della wt % di  $TiO_2$  con la profondità nel provino trattato con Fosbuild.*

Il trattamento a base di AKP+nanoTiO<sub>2</sub> resta per lo più in superficie, dove la quantità di TiO<sub>2</sub> è pari a circa il 45%. Ad appena 10 µm di profondità, infatti, essa non raggiunge il 2% (fig. 5.4; fig. 5.5).

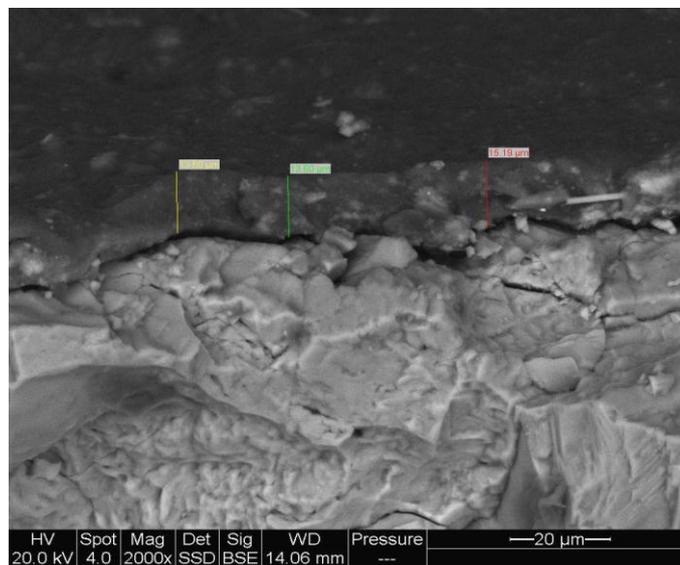


*Fig. 5.4: Stratigrafia relativa alla profondità di penetrazione del  $TiO_2$  nel trattamento a base di AKP+nanoTiO<sub>2</sub>.*

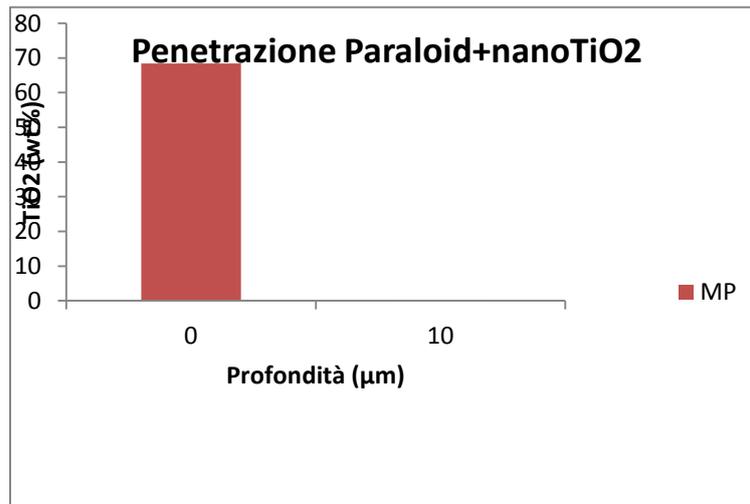


*Fig. 5.5: variazione della wt % di TiO<sub>2</sub> con la profondità nel provino trattato con AKP+nanoTiO<sub>2</sub>.*

Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> forma sulla superficie del marmo un film non perfettamente adeso al substrato, spesso circa 15 µm, ove si concentra interamente il biossido di titanio in quantità pari a circa il 70%. A 10 µm di profondità della molecola è presente solo lo 0,2% (fig. 5.6; fig. 5.7).



*Fig.5.6: Stratigrafia relativa alla profondità di penetrazione del TiO<sub>2</sub> nel trattamento a base di P+nanoTiO<sub>2</sub>.*



*Fig. 5.7: Variazione della wt % di TiO<sub>2</sub> con la profondità nel provino trattato con Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub>.*

La profondità di penetrazione dei formulati è decisamente ridotta, a causa anche della bassa porosità del marmo pari a circa il 2%. Il solo trattamento che permea in parte il substrato è il Fosbuild. Gli altri due formulati restano per lo più in superficie. In particolare il Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> forma un film spesso circa 15 μm in cui si concentrano le nanoparticelle, assenti nel resto del substrato. Le dimensioni delle nanoparticelle in Fosbuild e nei due formulati sono simili pari, cioè, a circa 20 nm. La maggiore penetrazione del Fosbuild è legata, probabilmente a due fattori. Il primo è la minore concentrazione del prodotto: in esso il polimero è pari al 4%, e il TiO<sub>2</sub> allo 0,3%; mentre nei formulati il polimero è pari al 5% e il TiO<sub>2</sub> allo 0,5%. Il secondo dipende dall'azione veicolante del polimero, inesistente nel caso del Paraloid che forma il film citato in precedenza. La scarsa penetrazione dei prodotti dovrebbe incentivare la resa delle proprietà fotocatalitiche delle nanoparticelle di biossido di titanio, che, necessitano della radiazione solare per attivarsi; ciò significa che più particelle restano in superficie, maggiori saranno le prestazioni della molecola di TiO<sub>2</sub>.

### **5.1.3 Analisi colorimetriche**

Al fine di valutare l'eventuale alterazione cromatica determinata dal Fosbuild i campioni trattati e invecchiati sono stati sottoposti ad analisi colorimetrica. In particolare sui campioni su cui è stata applicata alta grammatura si è osservato un ΔE pari a 3,18 per poi aumentare fino a 3,22 dopo invecchiamento U. Valori simili sono stati osservati per i campioni a bassa grammatura dove il ΔE varia tra 3,06 dopo il trattamento e 3,18 dopo invecchiamento (fig. 5.8).

Valori di variazione cromatica irrilevanti sono stati registrati per i campioni trattati con il formulato AKP + nanoTiO<sub>2</sub> che ha prodotto un  $\Delta E$  pari a 0,83 sui campioni appena trattati e di 1,30 dopo invecchiamento; mentre a bassa grammatura  $\Delta E$  varia tra 0,56 e 0,72 dopo invecchiamento UV (fig. 5.9).

Il trattamento a base di Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> ha riportato ad alta grammatura  $\Delta E$  pari a 1,18 e dopo invecchiamento 1,26; l'applicazione a bassa grammatura ha registrato  $\Delta E$  uguale a 1,54 divenuto 1,30 dopo invecchiamento (fig. 5.10).

Le analisi colorimetriche effettuate in seguito all'applicazione del Fosbuild 200, del Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> e dell'AKP+nanoTiO<sub>2</sub> indicano un comportamento abbastanza simile dei prodotti alle due grammature, sia dopo il trattamento che dopo l'invecchiamento accelerato.

Quest'ultimo, come mostrano i grafici nelle figure 4.8 – 4.9 – 4.10, produce solo sensibili variazioni nella cromia della superficie trattata, anche se leggermente più accentuate nei campioni a bassa grammatura.

Dai dati colorimetrici dei tre prodotti, emerge come i valori di  $\Delta E$  sia dopo il trattamento che dopo l'esposizione ai raggi UV, restino inferiori a 5, soglia al di sotto della quale le variazioni cromatiche sono impercettibili all'occhio umano (La Russa et al., 2012; Vigliano, 2002). Inoltre le prove d'invecchiamento sottolineano la stabilità del prodotto anche quando sottoposto a irraggiamento UV. Ciò soddisfa una delle condizioni poste dalle Norme 20/85 secondo cui un prodotto protettivo per essere tale non deve causare alterazioni cromatiche visibili ed essere stabile nel tempo.

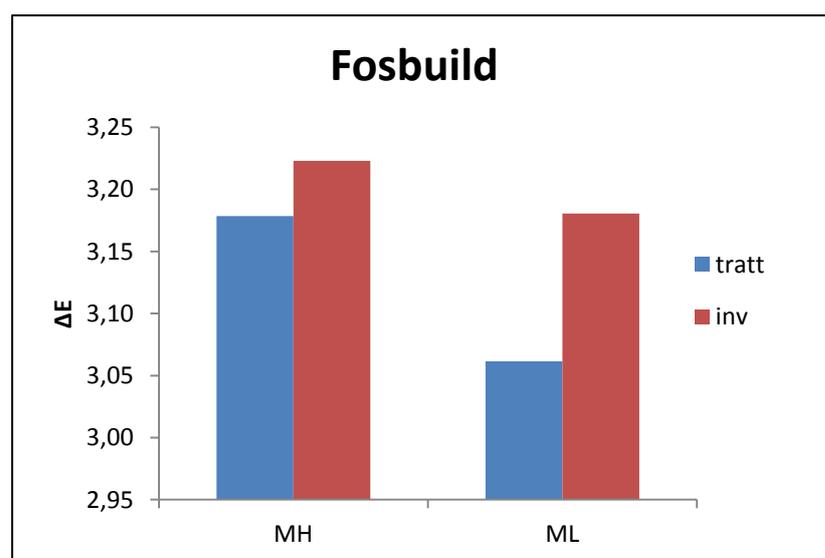


Fig. 5.8: analisi colorimetriche dei provini trattati con Fosbuild e invecchiati.

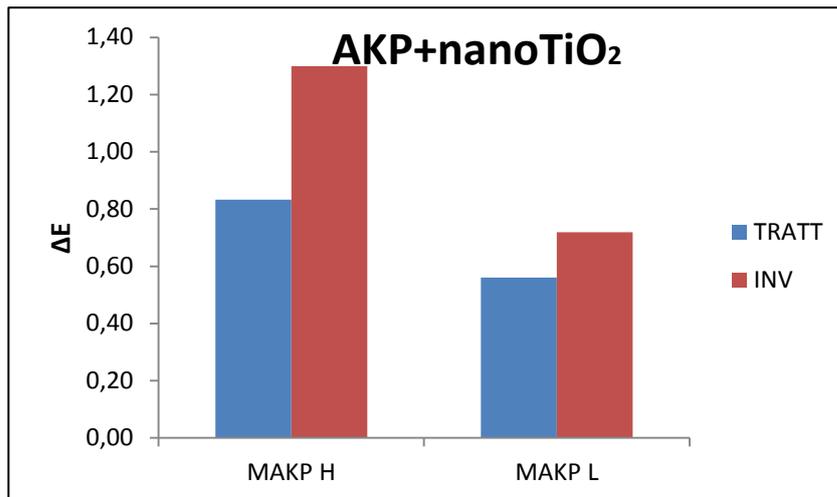


Fig. 5.9: analisi colorimetriche dei provini trattati con AKP+nanoTiO<sub>2</sub> e invecchiati.

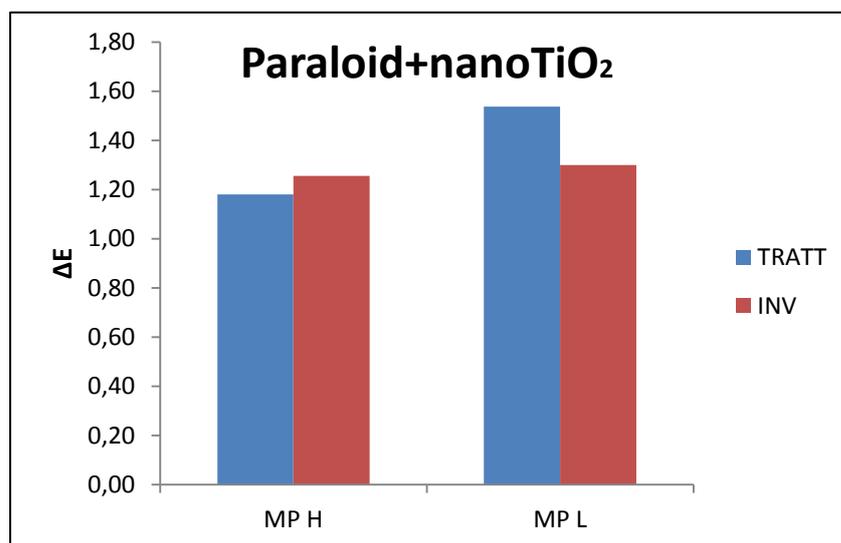


Fig. 5.10: analisi colorimetriche dei provini trattati con Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> e invecchiati.

#### 5.1.4 Misura dell'angolo di contatto

La misura dell'angolo di contatto è stata eseguita dopo l'applicazione del prodotto e dopo invecchiamento accelerato a 1000 h al fine di valutare la variazione di bagnabilità delle superfici trattate e le proprietà idrofobiche conferite alle superfici lapidee.

La tabella 5.1 riporta in sintesi i valori di angolo di contatto dopo l'applicazione dei formulati e dopo i test di invecchiamento UV.

L'angolo di contatto dei provini tal quali è pari a 30° (fig. 5.11; tab.5.1).

Nei provini trattati con Fosbuild gli angoli raggiungono 90° ad alta grammatura, rendendo la superficie scarsamente bagnabile, e 86° a bassa grammatura, per poi subire

una netta diminuzione dopo invecchiamento con angoli rispettivamente di 36° e 35° (fig. 5.12; tab 5.1).

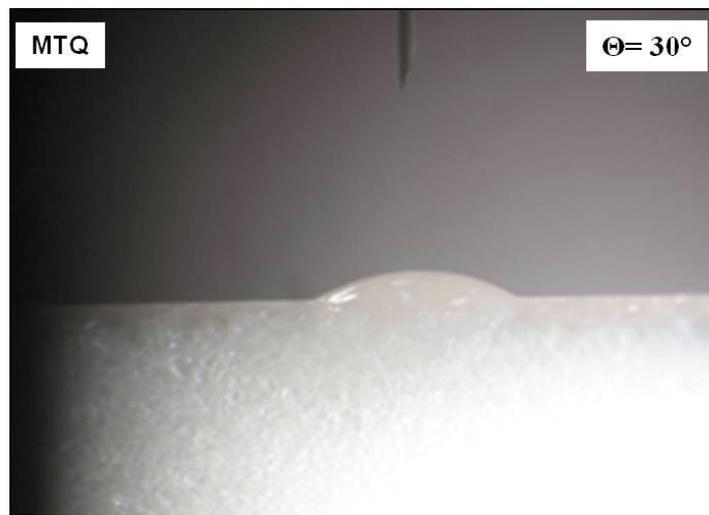
Nel caso dei provini trattati con AKP+nanoTiO<sub>2</sub>, gli angoli di contatto nell'alta grammatura raggiungono i 70° per poi decrescere fino a 20° dopo invecchiamento UV; a bassa grammatura le performance del prodotto sono analoghe, passando da 100° subito dopo l'applicazione a 10° dopo irraggiamento UV ( fig. 5.13; tab. 5.1).

La bagnabilità delle superfici trattate con Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> ad alta grammatura, resta parziale con angoli di contatto pari a 82°, ad alta grammatura e 60° alla bassa; dopo il test d'invecchiamento accelerato gli angoli diminuiscono rispettivamente, fino a 18° e 15° (fig. 5.14; tab 5.1).

I tre formulati conferiscono proprietà idrofobiche alle superfici abbastanza simili; ad eccezione dell'AKP+nanoTiO<sub>2</sub>, nelle applicazioni ad alta grammatura si ottengono angoli di contatto leggermente maggiori rispetto alla bassa grammatura. Dopo le prove d'invecchiamento le superfici trattate con i formulati perdono decisamente le proprietà idrofobiche acquisite in precedenza, raggiungendo angoli anche minori del tal quale. La causa di ciò è la probabile fotodegradazione del polimero sotto irraggiamento solare e il prevalere delle caratteristiche superidrofiliche del TiO<sub>2</sub>. In generale, il prodotto con una performance sensibilmente migliore è il Fosbuild che dopo invecchiamento UV mantiene angoli leggermente superiori a quelli degli altri due formulati.

Sigla prodotto utilizzato e relativa grammatura	$\Theta$ dopo trattamento	$\Theta$ dopo invecchiamento
TAL QUALE	30°	30°
MF-H	90°	35°
MF-L	86°	36°
MAKP-H	70°	20°
MAKP-L	100°	10°
MP-H	82°	18°
MP-L	60°	15°

*Tab. 5.1: Confronto degli angoli di contatto dopo trattamento e dopo invecchiamento.*



*Fig.5.11: Angolo di contatto nel provino tal quale.*

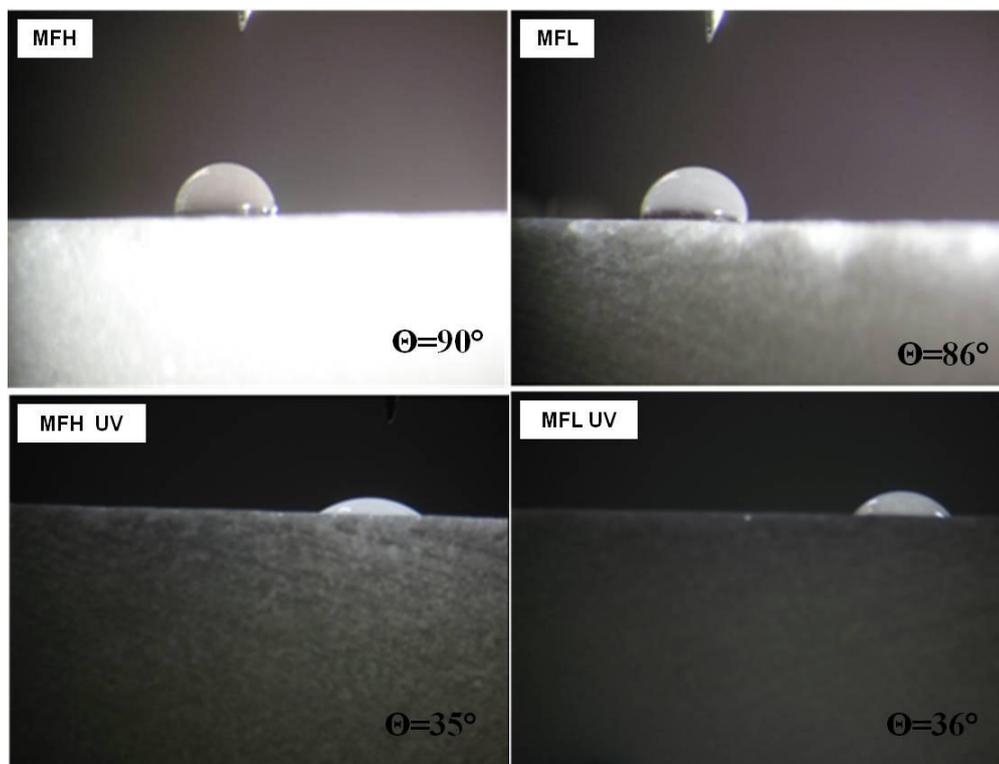


Fig. 5.12: Confronto degli angoli di contatto dopo trattamento e dopo invecchiamento nei provini con Fosbuild.

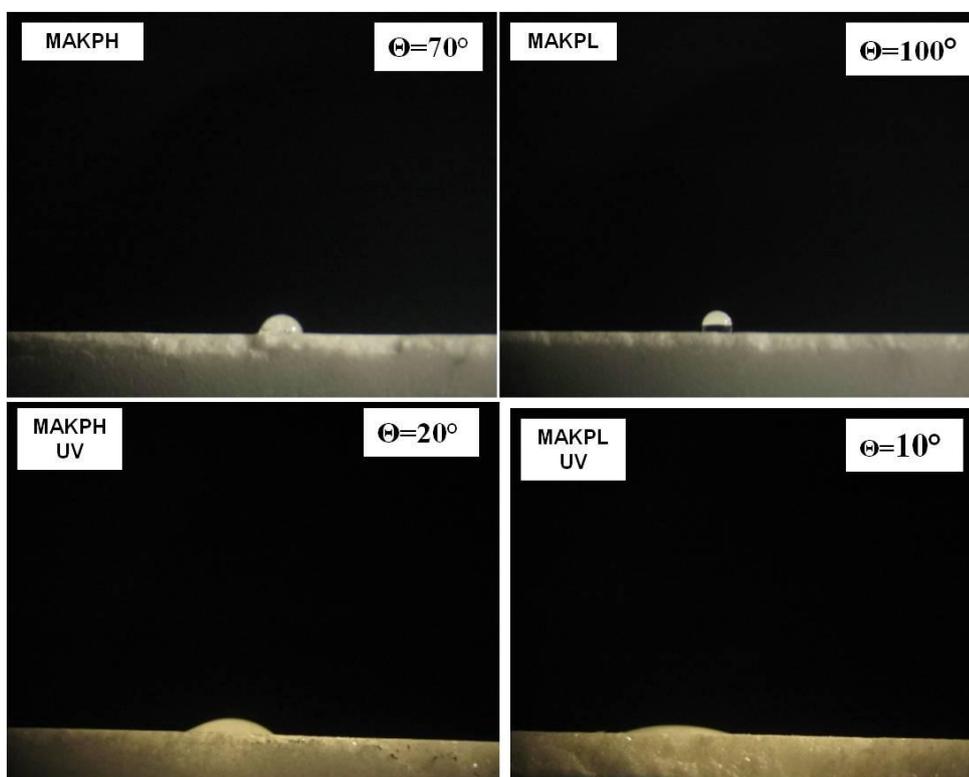
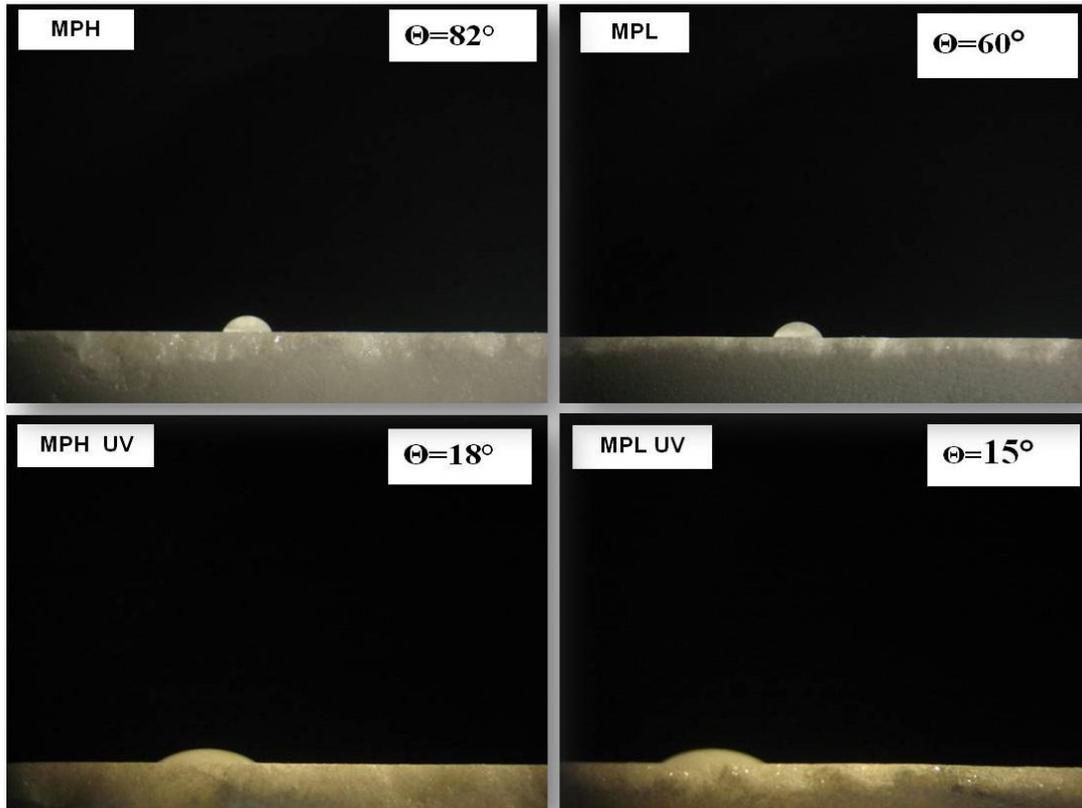


Fig. 5.13: Confronto degli angoli di contatto dopo trattamento e dopo invecchiamento nei provini con AKP+nanoTiO<sub>2</sub>.



*Fig. 5.14: Confronto degli angoli di contatto dopo trattamento e dopo invecchiamento nei provini con Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub>*

### 5.1.5 Prova di assorbimento d'acqua per capillarità

La prova di assorbimento d'acqua per capillarità è stata eseguita prima e dopo il trattamento e al termine delle prove di invecchiamento accelerato al fine di valutare le proprietà idrofobiche dei campioni. Il grafico in fig. 5.15, relativo ai trattamenti a base di Fosbuild, suggerisce come i provini tal quali abbiano valori di  $Q_i$  più elevati rispetto sia ai provini trattati che a quelli invecchiati. In particolare, le applicazioni ad alta grammatura si sono dimostrate più efficaci rispetto a quelle a grammatura minore, raggiungendo valori di  $Q_i$  finali pari a  $7,32 \text{ mg/cm}^2$  a fronte dei  $10,07 \text{ mg/cm}^2$  dei tal quali e dei  $9,00 \text{ mg/cm}^2$  dei provini a bassa grammatura.

I campioni trattati e invecchiati, presentano  $Q_i$  leggermente inferiori ai tal quali; l'assorbimento da parte dei campioni trattati ad alta grammatura continua a mantenersi minore rispetto a quelli a bassa grammatura. Le curve riportate nel grafico in fig. 5.15 suggeriscono come il limite di saturazione nei provini venga raggiunto tra gli step di tempo  $42 \text{ s}^{1/2}$  e  $60 \text{ s}^{1/2}$  (tra 30 e 60 minuti dall'inizio della prova).

Nel caso dell'AKP+nanoTiO<sub>2</sub> i valori di Qi dei provini trattati e poi invecchiati sono di poco inferiore al tal quale pari a 6,88 mg/cm<sup>2</sup>. I campioni con alta grammatura presentano un Qi pari a 5,92 mg/cm<sup>2</sup> per aumentare fino a 6,32 mg/cm<sup>2</sup> dopo invecchiamento UV. I provini a bassa grammatura mostrano un Qi di 5,43 mg/cm<sup>2</sup> che dopo invecchiamento si attesta a 5,73 mg/cm<sup>2</sup>.

Le curve di assorbimento mostrano come l'assorbimento d'acqua sia repentino fino a 42 s<sup>1/2</sup> per poi raggiungere gradualmente il livello di saturazione della roccia (fig. 5.16).

I trattamenti a base di Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> raggiungono valori di Qi pari a 4,99, nell'alta grammatura e 5,21 in quella bassa. Dopo invecchiamento si ha un sensibile aumento del Qi che diventa 5,20 all'alta grammatura e 5,53 a quella bassa ( fig. 5.17).

Le prove di assorbimento condotte sui campioni trattati con i tre formulati mostrano, nel complesso, valori di Qi di poco inferiori ai tal quali, suggerendo come i prodotti conferiscano un minimo di idrofobicità alle superfici che diminuisce dopo invecchiamento. E' necessario, comunque, precisare che lo stretto range in cui varia il Qi dei provini, è legato alla bassissima porosità del marmo che non supera il 2%. La causa della diminuzione dell'idrofobicità dopo invecchiamento, è da ricercare nella fotodegradazione dei polimeri e nel carattere superidrofilico del biossido di titanio. Il prodotto che mantiene valori di Qi leggermente più bassi rispetto agli altri formulati, dopo trattamento e invecchiamento è il Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub>.

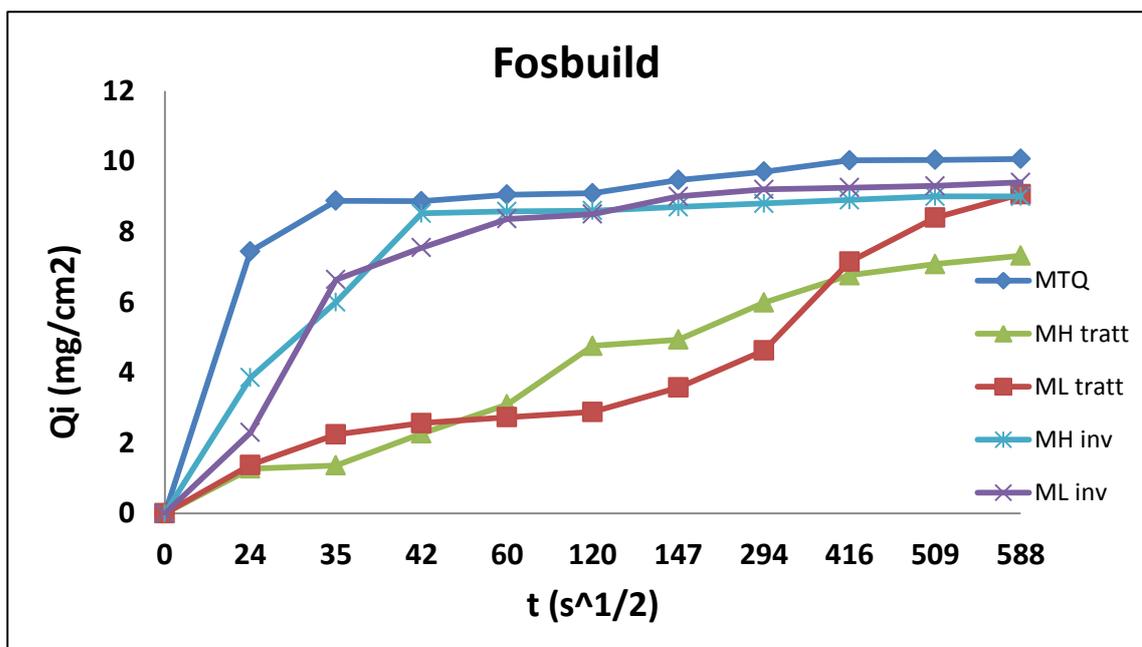


Fig. 5.15: Curve d'assorbimento relative ai provini trattati con Fosbuild e invecchiati.

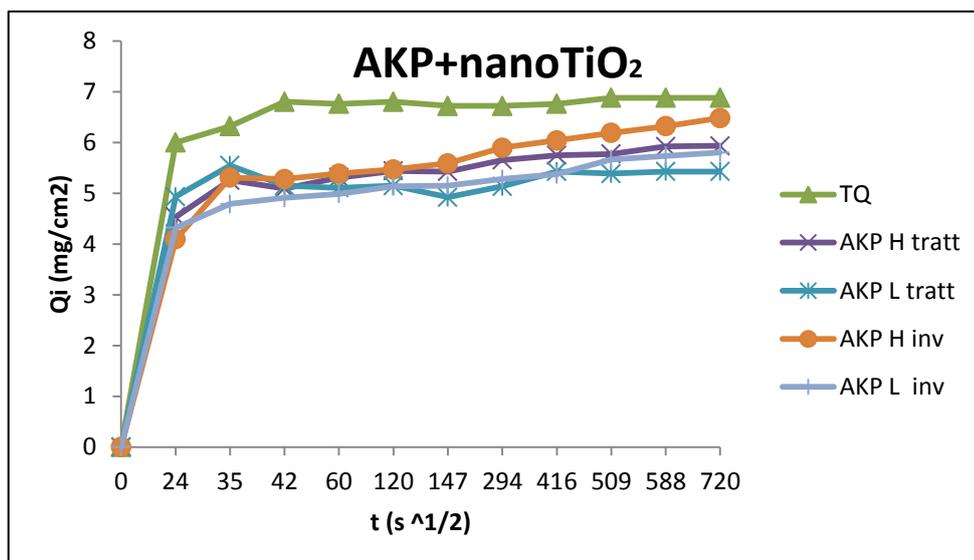


Fig. 5.16: Curve d'assorbimento relative ai provini trattati con AKP+nanoTiO<sub>2</sub> e invecchiati.

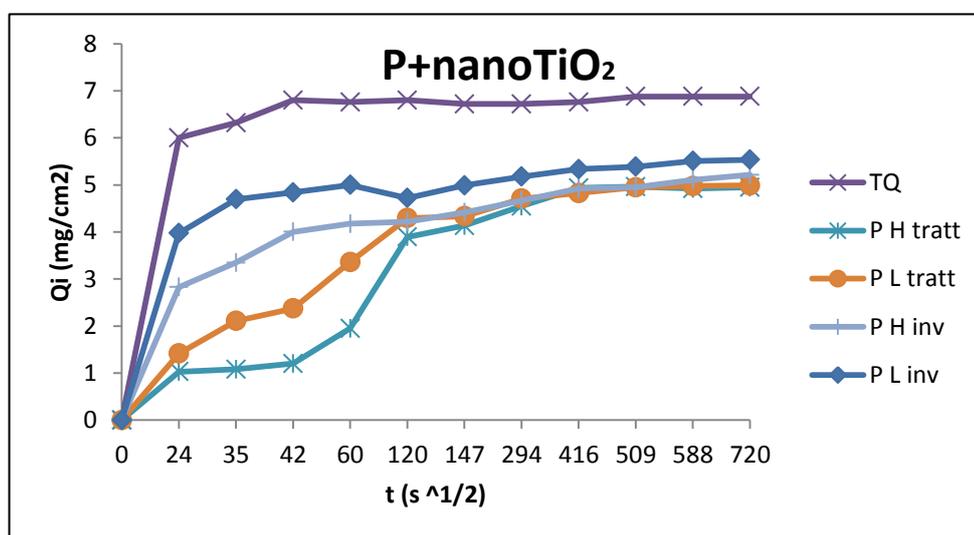


Fig. 5.17: Curve d'assorbimento relative ai provini trattati con Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> e invecchiati.

### 5.1.6 Test di autopulitura

I provini sottoposti ad imbrattatura con blu di metilene e, in secondo luogo, a irraggiamento UV, sono stati monitorati nel tempo tramite analisi colorimetrica. Date le caratteristiche idrofobiche dei formulati non è stato possibile stendere uno strato uniforme di blu di metilene (fig. 5.18).

Le immagini e i grafici suggeriscono che già dopo la prima ora dall'inizio della prova si nota l'incipiente ossidazione del blu di metilene che diventa abbastanza evidente dopo 26 h. Ciò si evince confrontando sia i medesimi provini ad ogni step temporale, che i provini trattati e il tal quale. Dopo 3 mesi i risultati sono ancora più evidenti,

sottolineando le migliori prestazioni di Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> e Fosbuild rispetto a AKP+nanoTiO<sub>2</sub> (fig. 5.18; fig. 5.19; fig. 5.20).

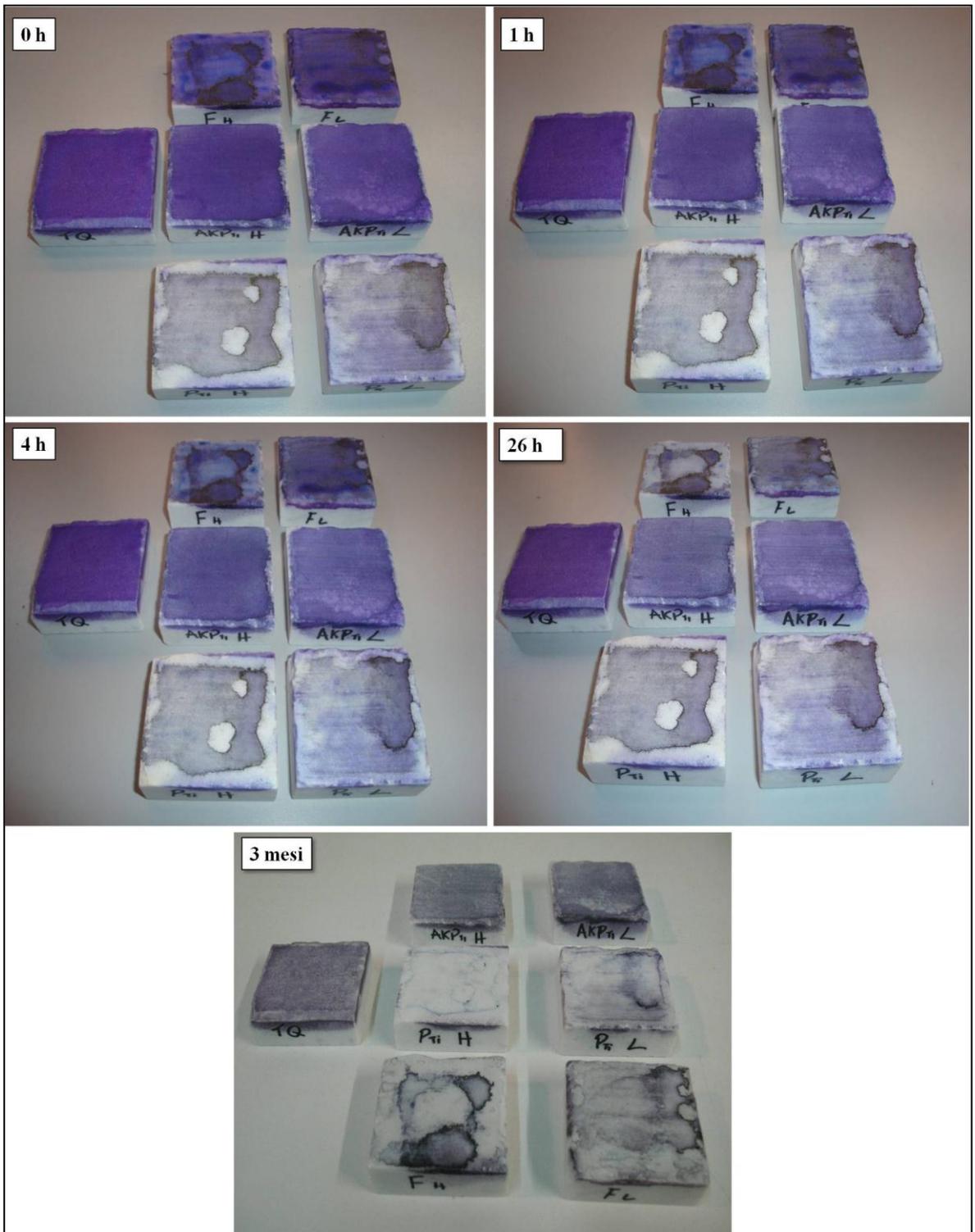
I grafici relativi alla variazione di  $\Delta E$  mostrano chiaramente il graduale ripristino della cromia originaria del marmo (fig. 5.19). Dal grafico relativo all'efficienza fotocatalitica, (Quagliarini et al., 2012), si evince che il Fosbuild già dopo 1 h abbia buone capacità autopulenti con un tasso di decolorazione pari al 15%; tale formulato inoltre mostra performances abbastanza simili sia ad alta che bassa grammatura raggiungendo rispettivamente valori di D pari a 74% e 70% alla fine della prova (fig. 5.20).

Le curve relative all'AKP+nanoTiO<sub>2</sub>, sia a bassa che ad alta grammatura, presentano un andamento simile a quello del tal quale; tuttavia, la presenza della molecola di titanio rende la variazione di  $\Delta E$  e la decolorazione nei provini trattati più rapide nel tempo rispetto al tal quale (fig. 5.19; fig. 5.20).

Il trattamento a base di Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> impedisce visibilmente la stesura del blu di metilene, influenzando sulle variazioni colorimetriche. Esse sono più basse rispetto agli altri formulati soprattutto ad alta grammatura il cui tasso di decolorazione sfiora l'80% (fig. 5.19; fig. 5.20).

Confrontando, dunque, le performance dei formulati, Fosbuild e Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> risultano essere quelli con maggiori capacità autopulenti.

I due prodotti, infatti, mantengono una stabilità maggiore, rispetto all'AKP, dopo irraggiamento UV come indicato dalle misure di angolo di contatto relative all'idrofobicità della superficie. Nel caso del Paraloid il coating spesso circa 15 $\mu$ m crea quasi un'effetto "anti-aderente" che impedisce da subito l'applicazione del blu di metilene.



*Fig. 5.18: Monitoraggio nel tempo dell'ossidazione del blu di metilene nel corso delle prove di autopulitura.*

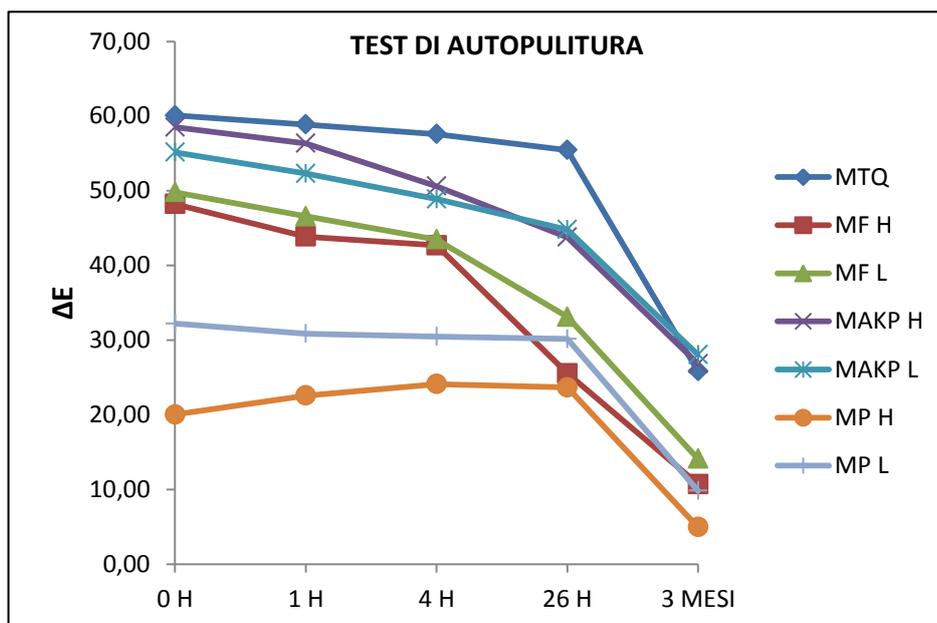


Fig. 5.19: Variazione di  $\Delta E$  nel corso delle prove di autopulitura.

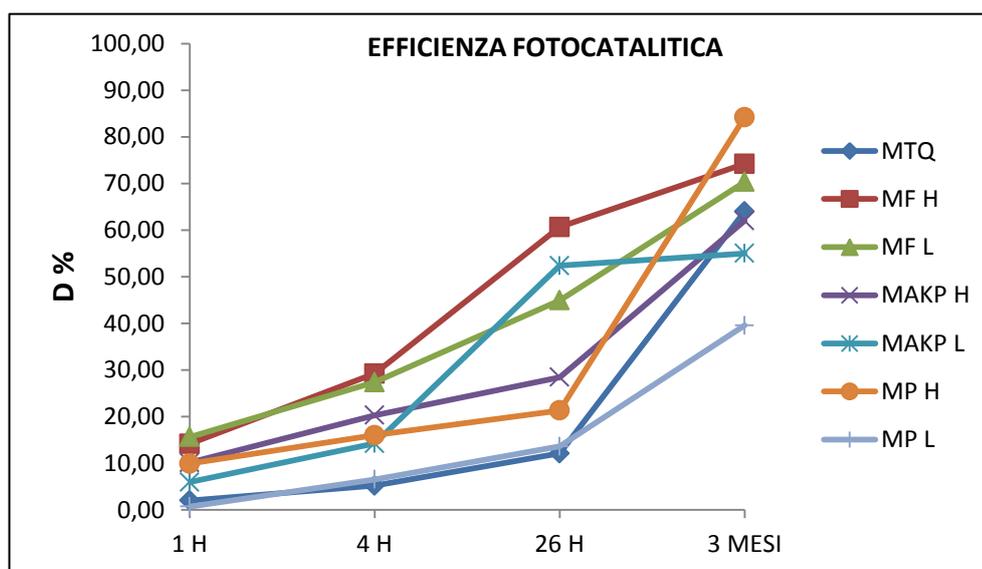


Fig. 5.20: Andamento dell'efficienza fotocatalitica dei prodotti nel corso delle prove di autopulitura.

### 5.1.7 Prove biologiche

Le prove biologiche, sono state condotte applicando solo il Fosbuild, in quanto scopo di tali prove è appurare l'effettivo carattere biocida della molecola, indipendentemente dal binder con cui è combinata.

Esse sono state eseguite in doppio su marmo tal quale (MTQ) e sui campioni trattati ad alta (MH) e bassa grammatura (ML), testando il potere biocida del biossido di titanio sia su organismi eterotrofi, quali l'*Aspergillus niger* e su organismi autotrofi come alghe verdi e cianobatteri. Nel caso degli organismi eterotrofi sono state riprodotte due diverse tipologie di prova. Come operazione preliminare, i campioni sono stati sterilizzati in autoclave con condizioni di  $T=110^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$  e  $t = 15 \text{ min}$ , per un migliore monitoraggio dell'attività biologica relativa solo al terreno di coltura e non ad organismi presenti già in precedenza nel campione.

#### 5.1.7.1 Prove biologiche su organismi eterotrofi

##### - I prova

I provini sono stati inseriti in piastre Petri con all'interno 15 ml di terreno di coltura SAB e 15  $\mu\text{l}$  di di *Aspergillus niger*. Le capsule sono state incubate in cella termostata a  $28^{\circ}\text{C}$  con luce continua, monitorate giornalmente per circa dieci giorni (fig. 5.21). Il grado di attecchimento è indicato convenzionalmente da zero (nessun attecchimento) a 7 (massimo attecchimento) (tab. 5.2).



**Fig. 5.21:** Campioni di marmo in terreno di coltura SAB; da sinistra: MTQ, MH, ML (a); campioni dopo 10 giorni (b).

Giorni	MTQ	MH2	ML2
1	0	0	0
2	2	0	0
4	2	2	0
9	4	4	2

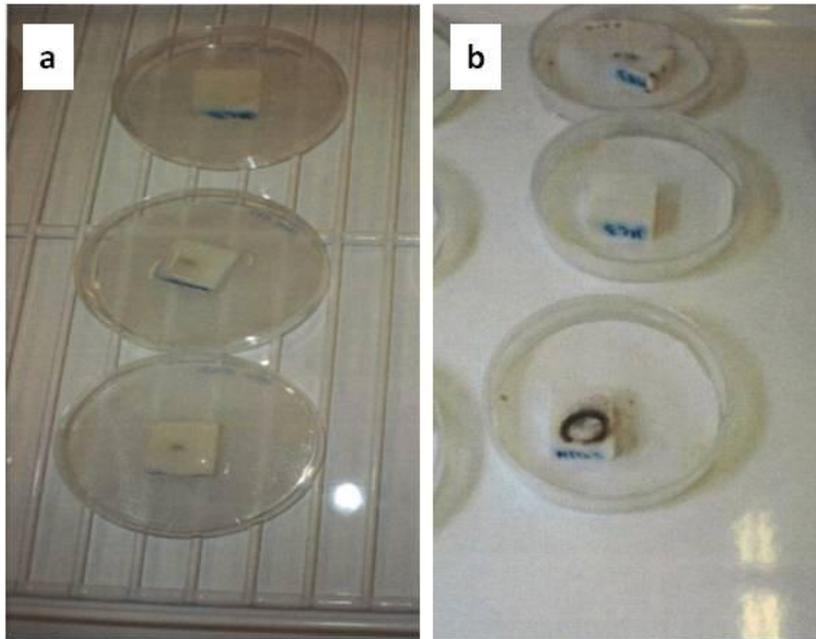
*Tab. 5.2: Grado di attecchimento degli organismi eterotrofi sui provini di marmo.*

## - II PROVA

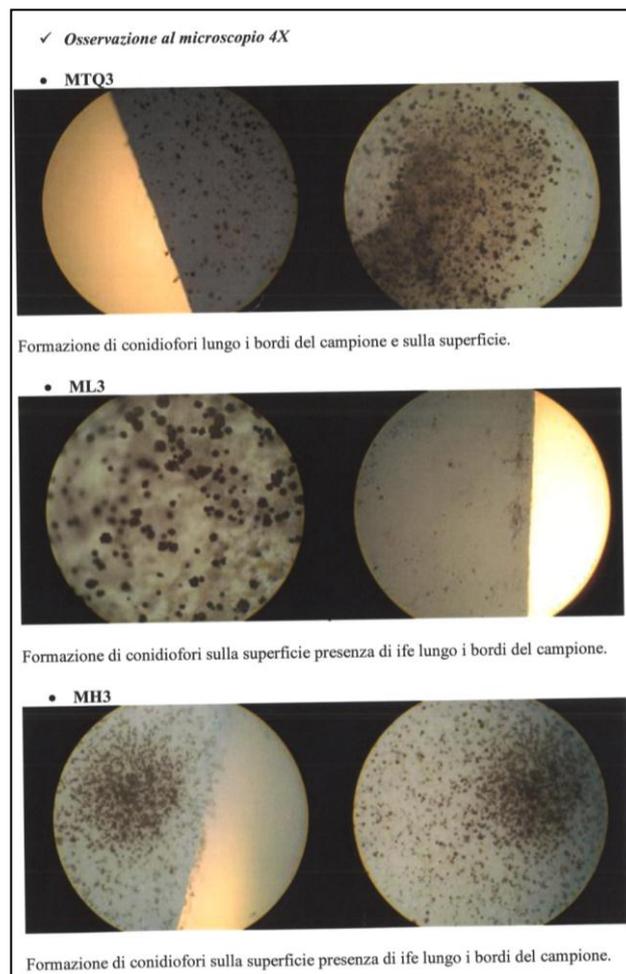
500 µl di coltura di *Aspergillus niger* sono stati applicati direttamente sulla superficie trattata dei campioni. Essi sono stati inseriti in piastre Petri contenenti dischetti assorbenti, per essere mantenuti costantemente umidi con aggiunta ogni 24 h, di H<sub>2</sub>O distillata e sterilizzata. Dopo il trattamento i campioni sono stati conservati nella cella termostata la cui temperatura e quantità di luce è costante. Essi sono stati monitorati per circa dieci giorni (fig. 5.22; tab. 5.3). La crescita dei primi organismi è stata osservata dopo due giorni dall'applicazione soprattutto in MTQ3 e MH3. Essi mostrano tassi di crescita simili come suggeriscono le osservazioni al microscopio al 4x (fig. 5.23). Il campione ML3 presenta un bassissimo tasso di colonizzazione, evidenziando l'efficacia biocida del Fosbuild soprattutto a bassa grammatura (fig. 5.23).

Giorni	MTQ3	MH3	ML3
1	0	0	0
2	2	2	1
4	3	3	1
9	4	3	1

*Tab. 5.3: Grado di attecchimento degli organismi autotrofi sui provini di marmo.*



*Fig. 5.22: Campioni sottoposti alla II prova all'inizio (a) e dopo 10 giorni (b). In primo piano i campioni tal quale, a seguire ML3 e MH3.*



*Fig. 5.23: Attecchimento dell'Aspergillus niger dopo 10 giorni osservato al microscopio ottico al 4X.*

### 5.1.7.2 Prove su organismi autotrofi

L'attacco autotrofo è stato condotto utilizzando cianobatteri e alghe verdi; a tale scopo 0,5 ml di biofilm sono stati pipettati sulla superficie dei provini. I campioni sono stati posti in piastre Petri, contenenti dischetti di carta assorbente e conservati all'interno della cella termostata a temperatura e quantità di luce costante; inoltre per mantenere costante l'umidità all'interno delle capsule sono stati aggiunti quotidianamente 5000  $\mu$ l di acqua. I provini sono stati monitorati attraverso microscopio ottico al 4X per circa 6 mesi. Al termine della prova, non è stata riscontrata alcuna crescita di organismi; nel tal quale, invece, nonostante la proliferazione non sia particolarmente sviluppata, il grado di attecchimento è superiore a quello dei provini trattati. La puntinatura verdastra visibile fino al quarto giorno è data dai residui di preparato non ancora perfettamente assorbito a causa della scarsa porosità del marmo (fig. 5.24.25. 26.27.28.29).

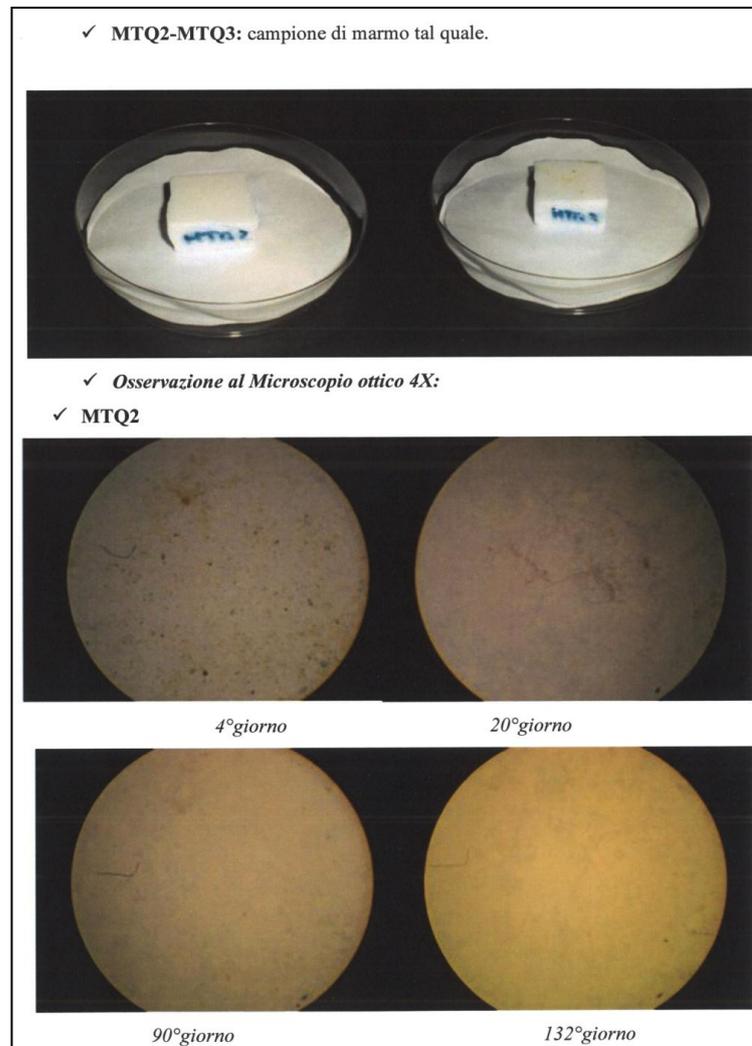
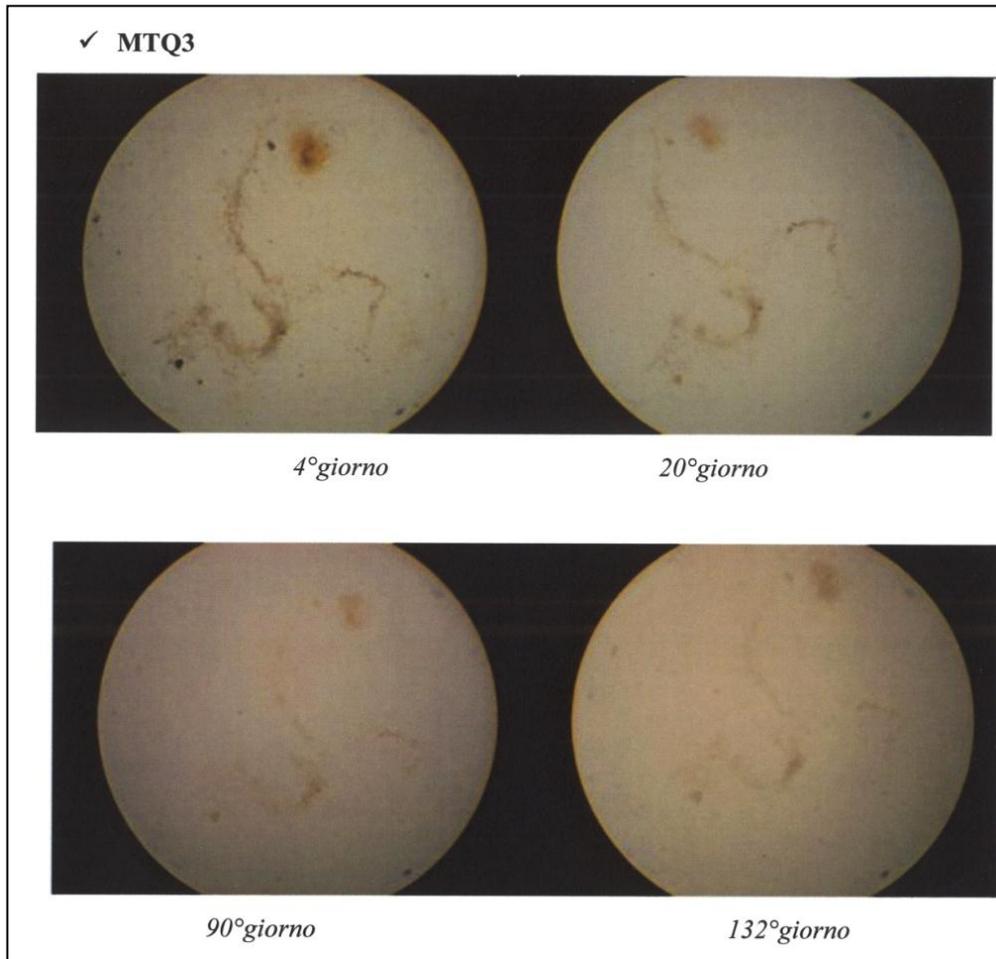


Fig. 5.24: Monitoraggio campioni tal quali; MTQ2 al microscopio ottico 4x.



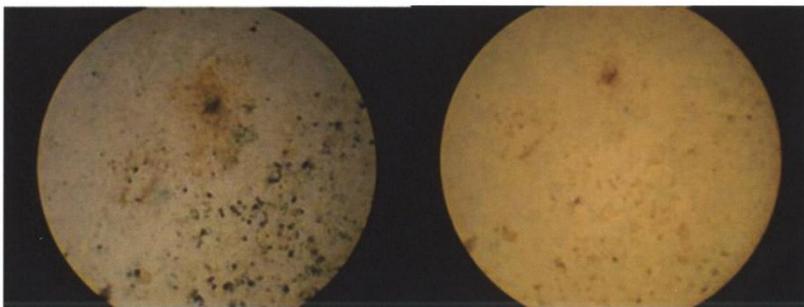
*Fig. 5.25: Monitoraggio campioni trattati ad alta grammatura; MTQ3 al microscopio ottico 4x.*

✓ **MH1-MH3:** campione di marmo trattato con **0,250gr** di prodotto (concentrazione alta).



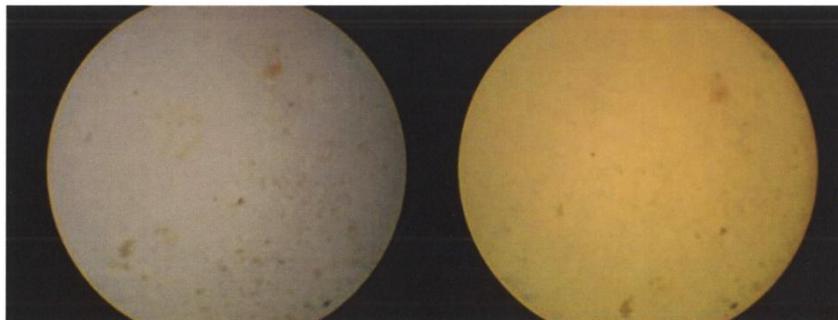
✓ *Osservazione al Microscopio ottico 4X:*

✓ **MH1**



4°giorno

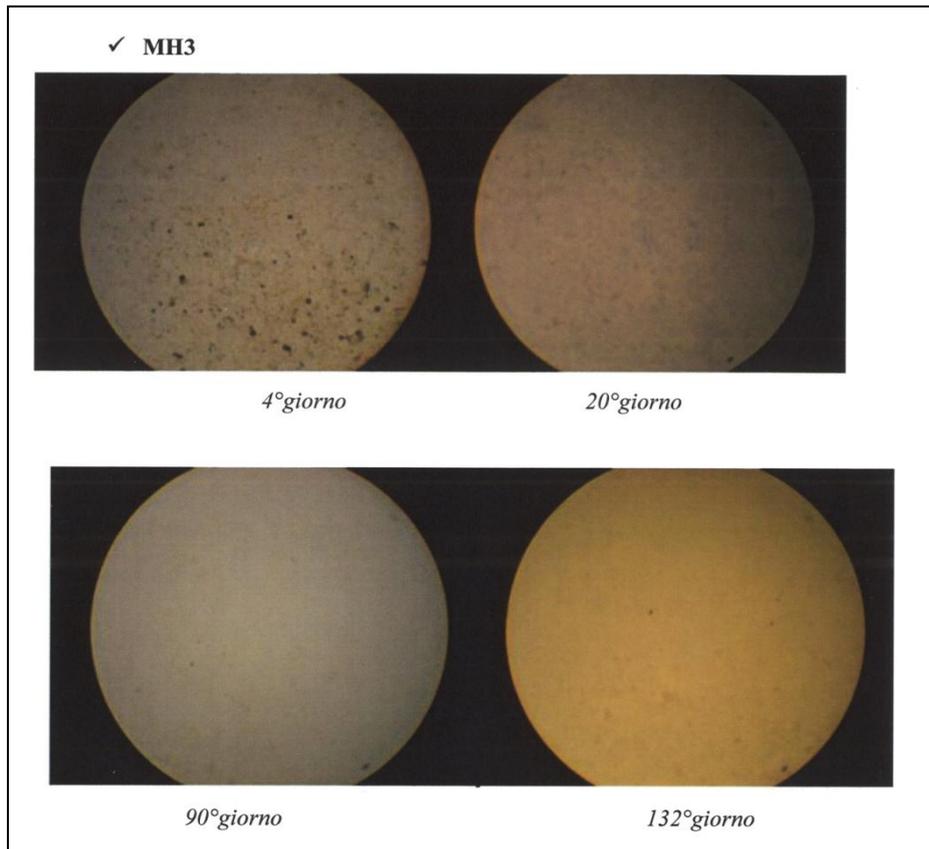
20°giorno



90°giorno

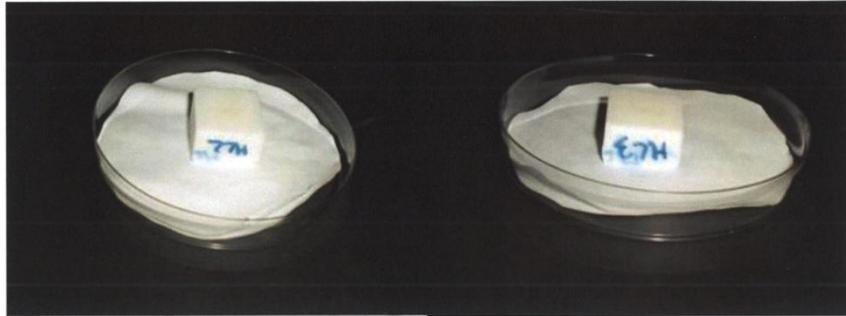
132°giorno

*Fig. 5.26: Monitoraggio campioni trattati ad alta grammatura; MH1 al microscopio 4x.*



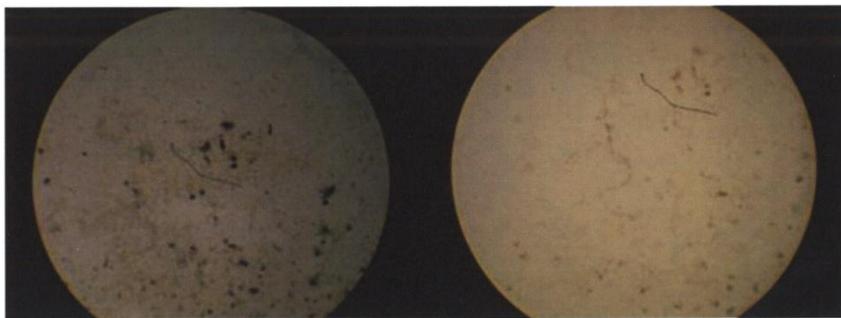
**Fig.5.27: Monitoraggio campioni trattati ad alta grammatura MH3 al microscopio 4x.**

✓ **ML2-ML3:** campione di marmo trattato con **0,125 gr** di prodotto (concentrazione bassa).



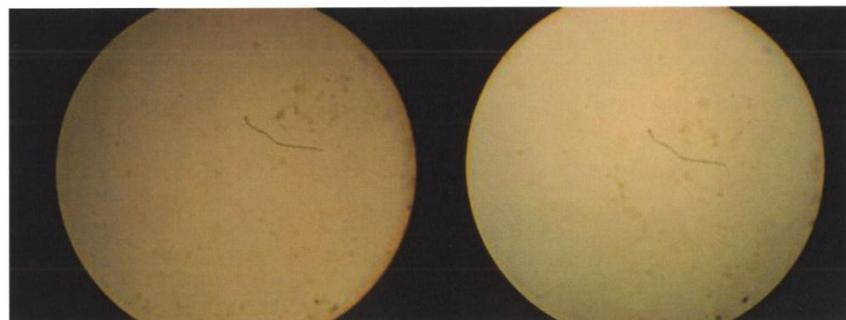
✓ *Osservazione al Microscopio ottico 4X:*

✓ **ML2**



4°giorno

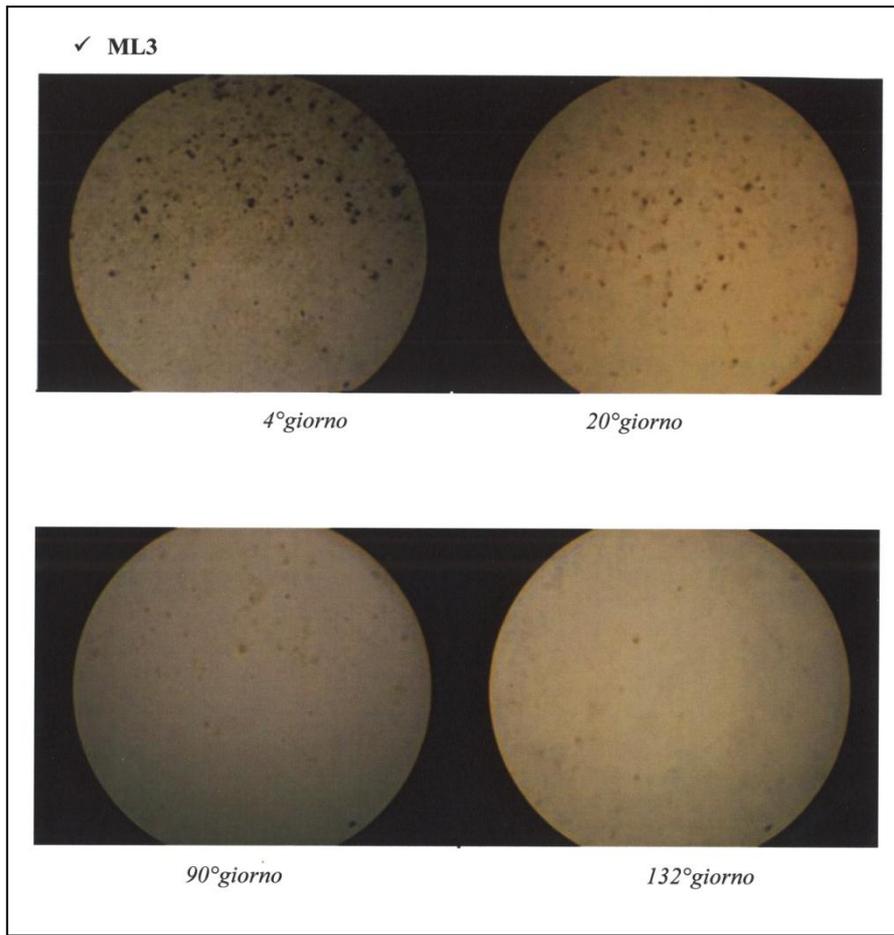
20°giorno



90°giorno

132°giorno

**Fig.5.28: Monitoraggio campioni trattati a bassa grammatura; ML2 al microscopio 4X.**



*Fig. 5.29: Monitoraggio ML3 al microscopio 4X.*

### 5.1.8 Conclusioni

Nel presente lavoro è stata testata la prestazione del biossido di titanio combinato con diversi binders quali un polimero acrilico nel caso del prodotto commerciale Fosbuild 200; la resina acrilica Paraloid B72 e la fluorurata Akeogard.

Dalle analisi condotte si evince che i formulati assumano complessivamente, comportamenti simili sia ad alta che a bassa grammatura.

Le analisi colorimetriche hanno evidenziato che nessun formulato causa variazioni colorimetriche visibili, anche dopo invecchiamento UV, in conformità alla Normal 20/85, essendo  $\Delta E < 5$ .

Dalle analisi al SEM-EDX è emersa una scarsa profondità di penetrazione dei formulati, che si concentrano per lo più in superficie, ad eccezione del Fosbuild che riesce a raggiungere circa i 700  $\mu\text{m}$  di profondità. Ciò è legato alla bassa porosità del marmo che non supera il 2%. La scarsa penetrazione dei prodotti inibirebbe la resa delle proprietà fotocatalitiche delle nanoparticelle di biossido di titanio, che, necessitano della radiazione solare per attivarsi; ciò significa che più particelle restano in superficie, maggiore sarà l'efficacia idrofobica, autopulente e biocida dei prodotti.

Le proprietà idrofobiche sono state testate tramite misura dell'angolo di contatto e prove d'assorbimento d'acqua per capillarità. Esse, acquisite dalle superfici dopo il trattamento, subiscono un brusco decremento dopo l'irraggiamento solare a causa della fotodegradazione dei polimeri utilizzati come binders, ma anche a causa delle proprietà superidrofiliiche del biossido di titanio che si attivano sotto UV. Le proprietà idrofobiche relative all'AKP+nanoTiO<sub>2</sub> sono quelle che subiscono un decremento leggermente superiore.

Le capacità autopulenti sono state valutate sia in termini di variazioni colorimetriche tramite  $\Delta E$  che di efficienza fotocatalitica D(%).

Date le caratteristiche idrofobiche dei formulati non è stato possibile stendere uno strato uniforme di blu di metilene.

Dalle variazioni di  $\Delta E$  si evince il graduale ripristino della cromia originaria del marmo nei provini trattati con i tre formulati. Tuttavia AKP+nanoTiO<sub>2</sub> ha mostrato le performance peggiori, assumendo degli andamenti in termini di  $\Delta E$  e D(%) simili a quelli del tal quale. Fosbuild e Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> hanno riportato risultati abbastanza positivi. Nel primo caso si raggiunge dopo solo un' ora dall'inizio delle prove di autopulitura un tasso di decolorazione pari al 15% che si attesta intorno al 70% alla fine della prova. Nel caso del Paraloid, esso impedisce visibilmente la stesura del blu di

metilene sui provini, registrando dei valori di  $\Delta E$  inferiori rispetto agli altri formulati e un'efficienza fotocatalitica pari all'80% ad alta grammatura.

Per quanto concerne le prove biologiche, esse sono state condotte applicando solo il Fosbuild, in quanto scopo di tali prove è appurare l'effettivo carattere biocida della molecola indipendentemente dal binder con cui è combinata.

Dalle prove è emersa l'efficacia biocida sia su organismi autotrofi quali cianobatteri e alghe verdi, monitorati per circa sei mesi, che su organismi eterotrofi quali l'*Aspergillus niger*. In quest'ultimo caso, si è osservata un'efficacia maggiore a bassa grammatura.

In conclusione le nanoparticelle di biossido di titanio hanno mostrato proprietà multifunzionali anche combinati con binders differenti, evidenziando nel corso delle prove di laboratorio proprietà idrofobiche, biocide ed autopulenti che le rendono adatte all'utilizzo nel campo dei beni culturali, soprattutto in un'ottica di conservazione preventiva.

## **5.2 CALCARENITI – RISULTATI E DISCUSSIONI**

I tre formulati Fosbuild, AKP+nanoTiO<sub>2</sub> e Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> sono stati sperimentati su provini di calcarenite proveniente dalla Val di Noto. Essa è stata ampiamente utilizzata come materia prima nella realizzazione delle opere architettoniche barocche che hanno reso la zona patrimonio UNESCO nel 2002. Tuttavia la roccia è soggetta a numerosi fenomeni di alterazione e degrado che rischiano di compromettere le opere barocche non solo dal punto di vista estetico, ma anche da quello strutturale. Al fine di individuare dei prodotti innovativi in grado di preservare tale patrimonio, è stata intrapresa tale sperimentazione a base di nanoparticelle di biossido, combinate con diversi binders, con caratteristiche multifunzionali di tipo idrofobico, autopulente e biocida e. Tali proprietà sono state testate secondo la Normal 20/85 tramite analisi quali microscopia ottica, colorimetria, misura dell'angolo di contatto, prove di assorbimento d'acqua per capillarità, analisi al SEM-EDX, prove di invecchiamento UV, test di autopulitura, prove biologiche.

### 5.2.1 Caratterizzazione petrografica

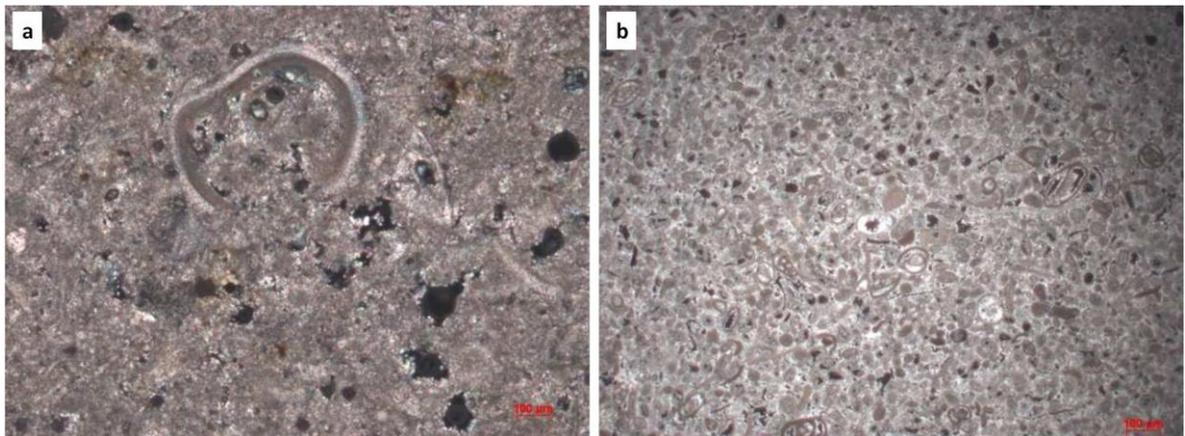
Le calcareniti provenienti dalla cava in località Porcari (sigla: Cp) e in località Cassibile (Cc) afferenti alla Formazione Palazzolo mostrano presentano una tessitura fango-sostenuta; la quantità stimata di allochimici è pari al 20-25% ed è costituita per lo più da frammenti di foraminiferi, tubi di vermi scafopodi, echinodermi e peloidi; la matrice si presenta da micritica a microsparitica (70%). All'interno dei foraminiferi sono comuni fenomeni di riempimento di calcite spatica. La porosità è principalmente intergranulare (20%) e secondariamente da impronta.

Secondo Folk (1962) esse sono classificate come biomicriti; secondo Dunham (1962) come wackestone (fig. 5.30a).

Le calcareniti provenienti dalla cava di Scicli (Csc), appartenente alla Formazione Ragusa, presentano una tessitura grano-sostenuta; un contenuto in allochimici pari al 40%, costituito da gusci di foraminiferi, tubi di vermi scafopodi, echinodermi e peloidi e molluschi. La matrice pari al 40%, varia da micritica a microsparitica.

La porosità è stata stimata al 30%, è per lo più intergranulare e secondariamente da impronta.

Secondo Folk (1962) le rocce in esame sono biomicriti, mentre packstone secondo Dunham (1962) (fig. 5.30b).



*Fig. 5.30: Biomicrite proveniente dal Membro Buscemi (CN) (a). Biomicrite proveniente dal Membro Irminio (CN) (b).*

### 5.2.2 Profondità di penetrazione al SEM-EDX

Al fine di valutare la profondità di penetrazione dei prodotti, sono stati analizzati al SEM-EDX diversi provini, rappresentativi dei formulati, trattati ad alta grammatura. Il grado di penetrazione è stato determinato, considerando la variazione in wt % di  $\text{TiO}_2$  all'interno della roccia dato che non è un componente primario generalmente presente nelle calcareniti.

La quantità di biossido di titanio nel trattamento a base di Fosbuild presente in superficie è pari a circa il 10%; essa diminuisce gradualmente fino a 2900  $\mu\text{m}$  dove non è stata più rilevata (fig. 5.31; fig.5.32).

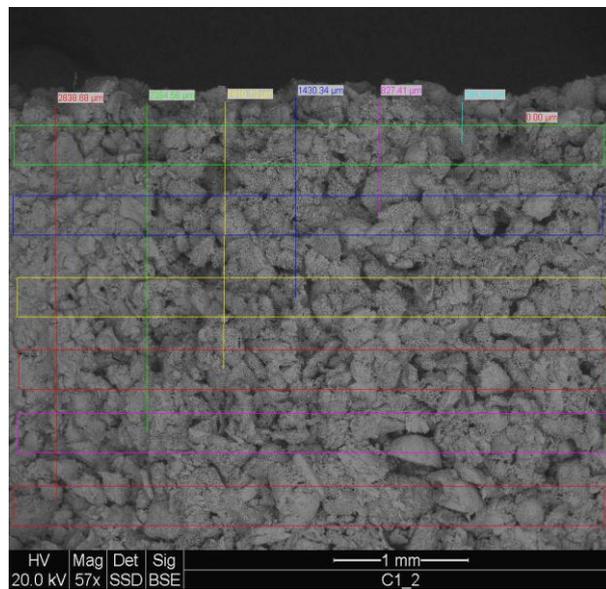


Fig.5.31: Stratigrafia relativa alla profondità di penetrazione del  $\text{TiO}_2$  nel trattamento a base di Fosbuild.

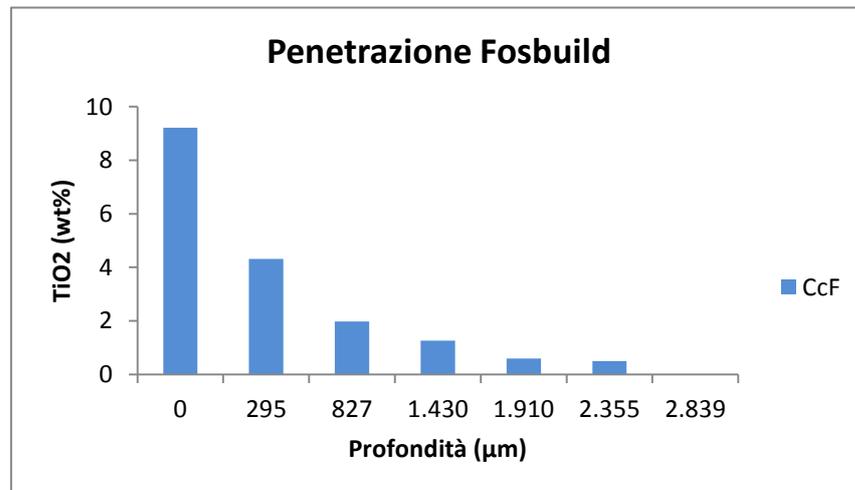
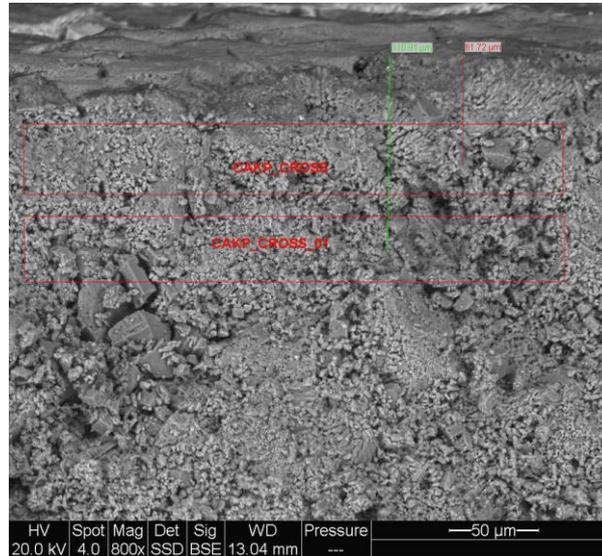
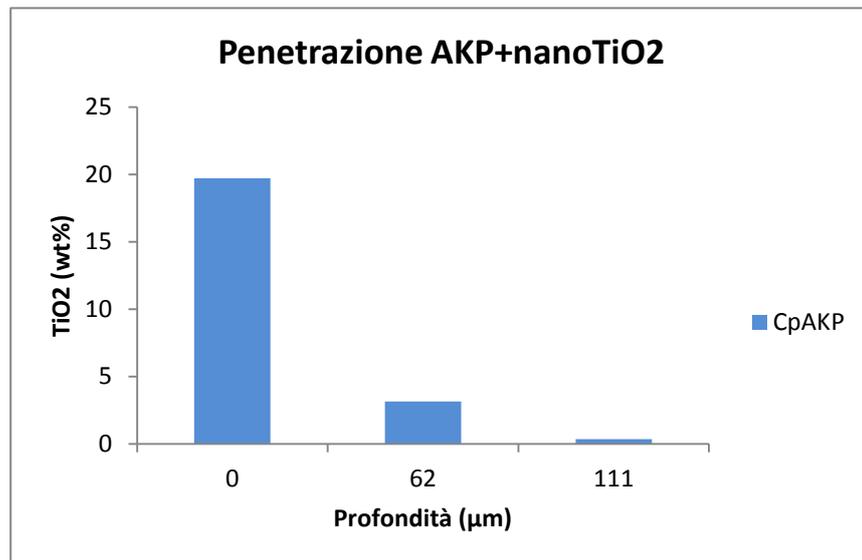


Fig. 5.32: variazione della wt % di  $\text{TiO}_2$  con la profondità nel provino trattato con Fosbuild.

Nel provino trattato con AKP+nanoTiO<sub>2</sub> le nanoparticelle di TiO<sub>2</sub> si concentrano in superficie con una quantità pari a circa il 20%, per poi diminuire drasticamente fino a circa 110 μm dove il titanio non supera lo 0,4% (fig. 5.33; fig. 5.34).

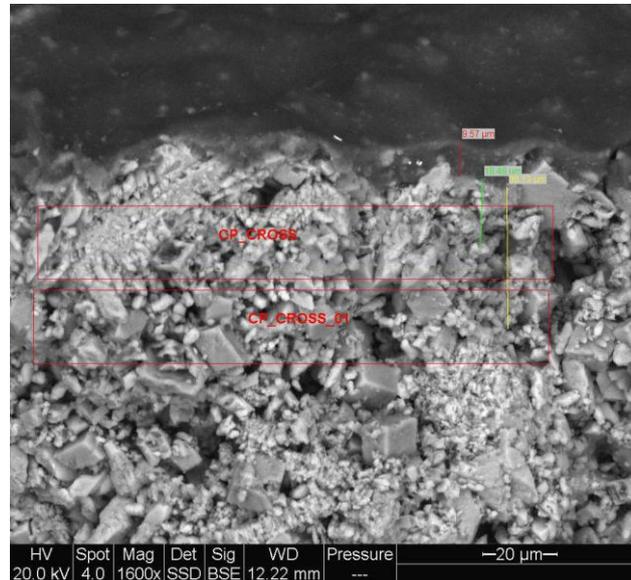


*Fig.5.33: Stratigrafia relativa alla profondità di penetrazione del TiO<sub>2</sub> nel trattamento a base di AKP+nanoTiO<sub>2</sub>.*

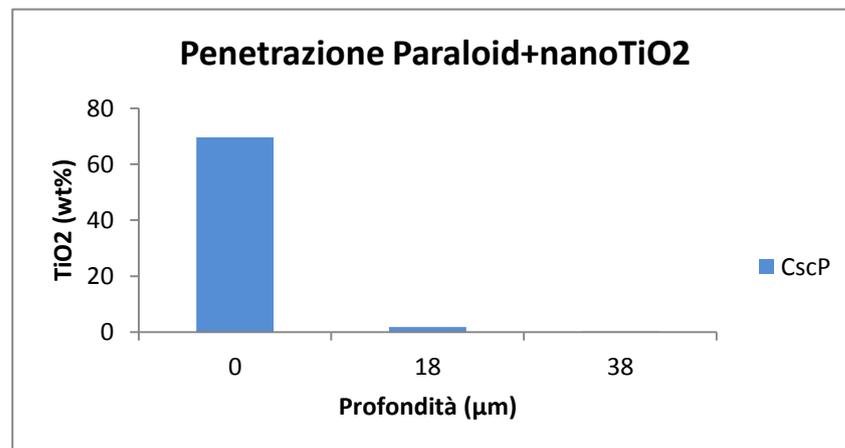


*Fig. 5.34: Variazione della wt % di TiO<sub>2</sub> con la profondità nel provino trattato con AKP+nanoTiO<sub>2</sub>.*

Il trattamento a base di Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> crea un film omogeneo ben adeso al substrato, spesso circa 10 µm. Il TiO<sub>2</sub> è quasi interamente concentrato in superficie dove è pari a circa il 70%; residui (0,25%) sono presenti fino a 38 µm di profondità (fig. 5.35; fig. 5.36).



*Fig. 5.35: Stratigrafia relativa alla profondità di penetrazione del TiO<sub>2</sub> nel trattamento a base di Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub>.*



*Fig. 5.36: Variazione della wt % di TiO<sub>2</sub> con la profondità nel provino trattato con Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub>.*

Grazie alla porosità delle calcareniti pari a circa il 30%, le nanoparticelle di TiO<sub>2</sub> penetrano discretamente nel substrato; la profondità maggiore è raggiunta dal Fosbuild (2900 µm) mentre la minore dal Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> (38 µm), visto che la maggior parte delle nanoparticelle è concentrata nel coating superficiale.

Le profondità di penetrazione raggiunte, dovrebbero inibire in parte le proprietà fotocatalitiche delle nanoparticelle che necessitano della luce solare per attivarsi; dall'altra parte la stretta interconnessione tra le nanoparticelle e la microstruttura della roccia con la sua porosità e rugosità, potrebbe favorire il mantenimento di caratteristiche quali quelle idrofobiche anche dopo irraggiamento UV.

### **5.2.3 Analisi colorimetriche**

Il valore medio di  $\Delta E$  nelle applicazioni a base di Fosbuild ad alta grammatura è pari a 5 per poi diminuire fino a 2,1 dopo invecchiamento UV; a bassa grammatura invece il  $\Delta E$  varia tra 2,9 dopo il trattamento e 0,6 dopo invecchiamento (fig. 5.37).

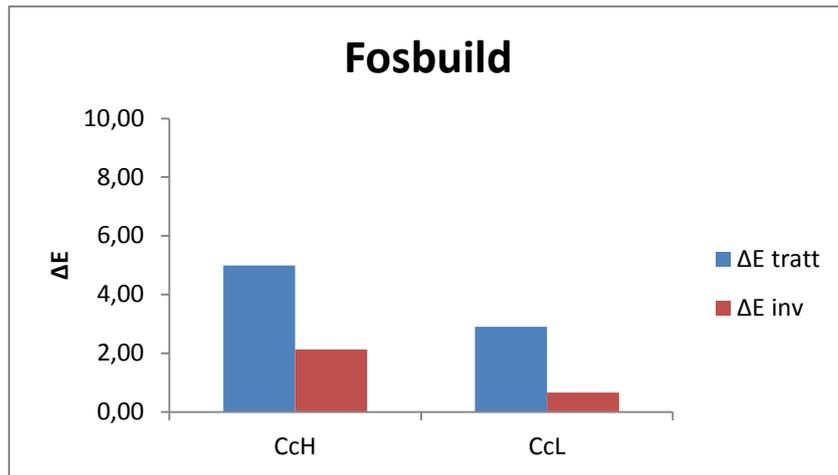
Il formulato AKP + nanoTiO<sub>2</sub> non presenta variazioni di rilievo nelle diverse grammature nemmeno dopo invecchiamento. (fig.5.38).

Il trattamento a base di Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> ha riportato ad alta grammatura  $\Delta E$  pari a 3,2 e dopo invecchiamento 4,6; l'applicazione a bassa grammatura ha registrato  $\Delta E$  uguale a 3,21 aumentato fino a 4,5 dopo invecchiamento (fig.5.39).

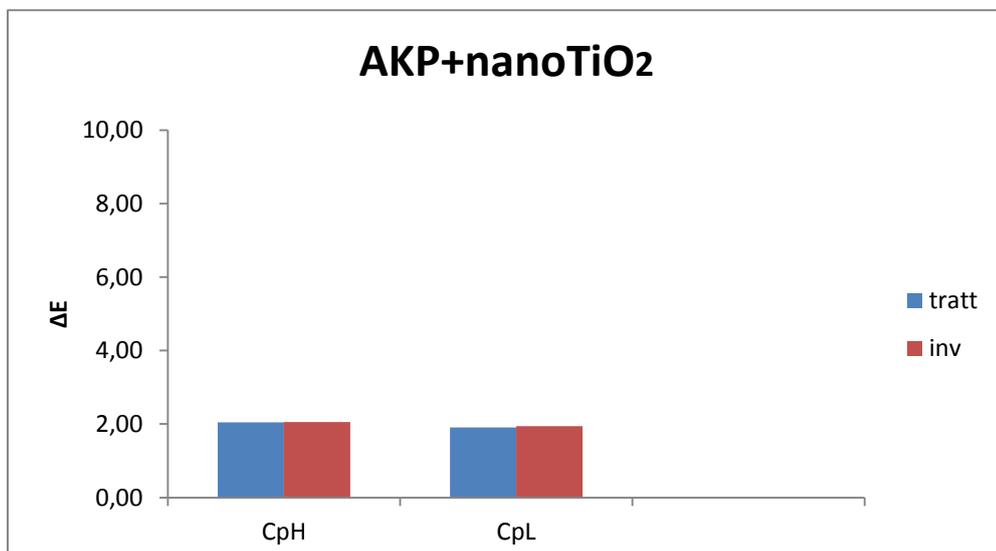
Le analisi colorimetriche effettuate in seguito all'applicazione del Fosbuild, del Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> e dell'AKP+nanoTiO<sub>2</sub> hanno riportato risultati abbastanza simili..

I trattamenti mostrano  $\Delta E < 5$  ad entrambe le grammature e dopo invecchiamento, quindi non provocano variazioni cromatiche visibili (La Russa et al., 2012; Vigliano, 2002).

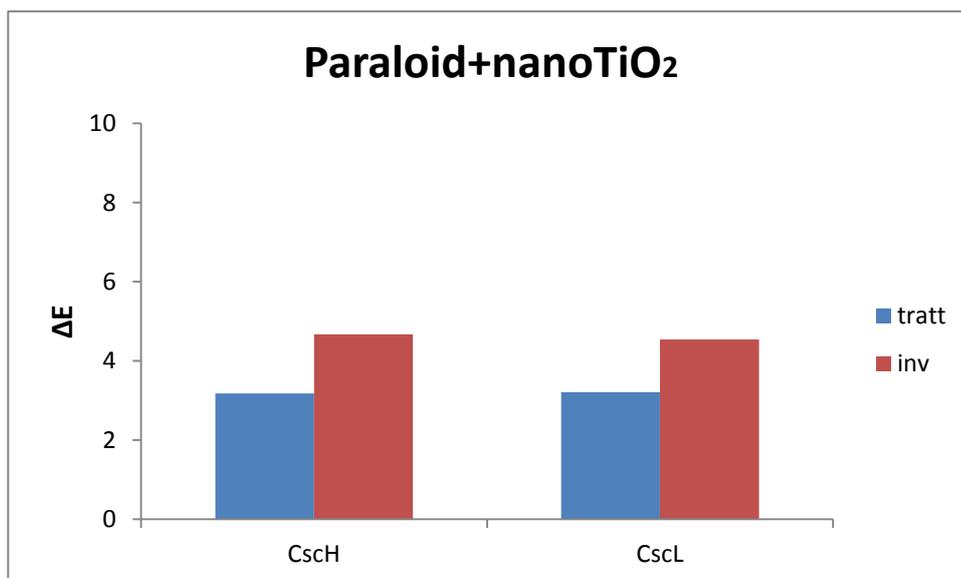
Si osserva soltanto, una sensibile differenza dopo invecchiamento tra i tre formulati: nel trattamento a base di Fosbuild si ha una leggera diminuzione del  $\Delta E$ , nell'AKP+nanoTiO<sub>2</sub> non si osservano variazioni sostanziali, mentre nel Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> l'irraggiamento UV provoca un leggero incremento del  $\Delta E$ , ad indicare un'incipiente fotodegradazione del polimero.



*Fig. 5.37: Analisi colorimetriche dei provini trattati con Fosbuild e invecchiati.*



*Fig. 5.38: Analisi colorimetriche dei provini trattati con AKP+nanoTiO<sub>2</sub> e invecchiati.*



*Fig.5.39: Analisi colorimetriche dei provini trattati con Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> e invecchiati.*

#### 5.2.4 Misura dell'angolo di contatto

La misura dell'angolo di contatto è stata eseguita dopo l'applicazione del prodotto e dopo invecchiamento accelerato a 1000 h al fine di valutare la variazione di bagnabilità delle superfici trattate e le proprietà idrofobiche conferite alle superfici lapidee.

La tabella 5.4 riporta in sintesi i valori di angolo di contatto dopo l'applicazione dei formulati e dopo i test di invecchiamento UV.

L'angolo di contatto dei provini tal quali è pari a  $0^\circ$  data la porosità dei materiali.

Nei provini trattati con Fosbuild gli angoli raggiungono circa  $110^\circ$  ad entrambe le grammature rendendo la superficie scarsamente bagnabile; essi decrescono dopo invecchiamento fino a  $86^\circ$  (fig. 5.40).

Nel caso dei provini trattati con AKP+nanoTiO<sub>2</sub>, gli angoli di contatto ad entrambe le grammature rendono la superficie scarsamente bagnabile e tale caratteristica si mantiene anche dopo invecchiamento. ( fig. 5.41).

La bagnabilità delle superfici trattate con Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> si attesta intorno agli  $80^\circ$  ad entrambe le grammature per poi diminuire drasticamente dopo irraggiamento (fig. 5.42).

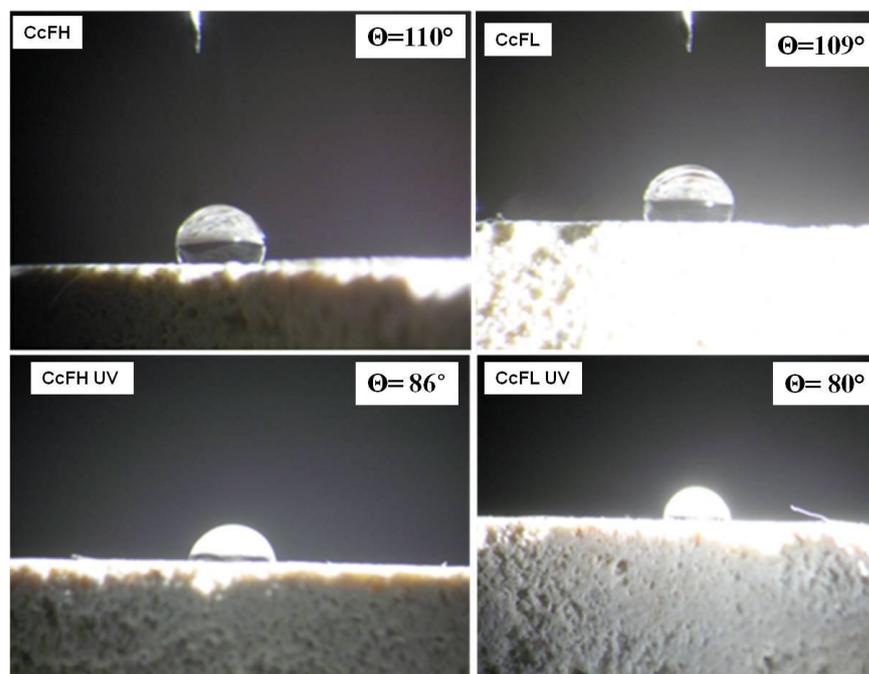
Dai risultati ottenuti è evidente che i tre prodotti forniscono proprietà idrofobiche, in particolare, nel caso del trattamento con Fosbuild, le superfici diventano scarsamente bagnabili e mantengono una bagnabilità parziale dopo invecchiamento; i campioni trattati con AKP+nanoTiO<sub>2</sub> mantengono una scarsa bagnabilità anche dopo invecchiamento. Il comportamento dell'AKP è tipico delle fluorurate, che una volta applicate conferiscono alle superfici angoli di contatto  $> 100^\circ$  tali da contrastare l'effetto superidrofilico del TiO<sub>2</sub> anche dopo irraggiamento UV.

Infine le applicazioni di Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> sono quelle che mostrano prestazioni relativamente inferiori: infatti, nonostante conferiscano discrete proprietà idrofobiche dopo trattamento, sottoposte a irraggiamento UV queste diminuiscono rapidamente rendendo la bagnabilità della superficie prossima a quella del tal quale, a causa della fotodegradazione del polimero e dell'effetto superidrofilico del TiO<sub>2</sub>.

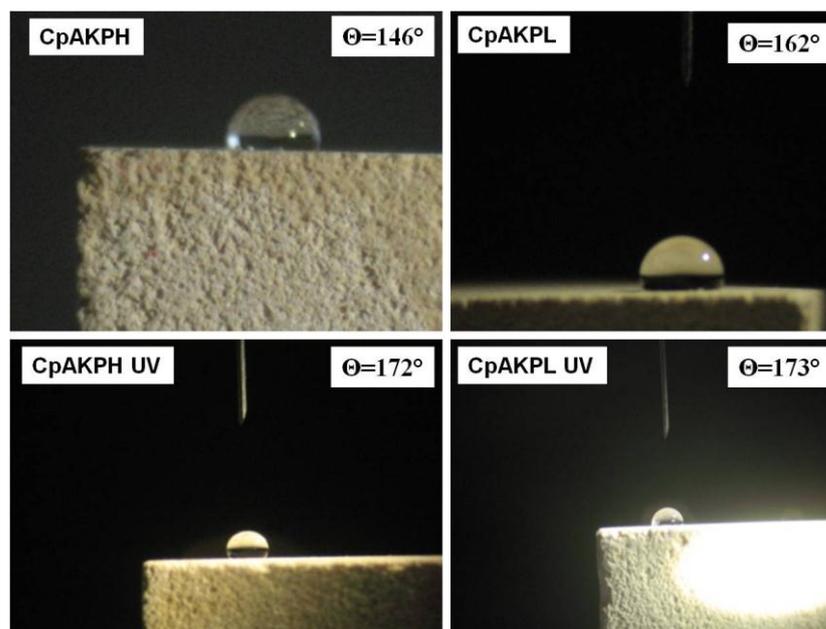
Sigla prodotto utilizzato e relativa grammatura	$\Theta$ dopo trattamento	$\Theta$ dopo invecchiamento
CTQ	0°	0°
CcF-H	110°	86°
CcF-L	109°	80°
CpAKP-H	146°	172°
CpAKP-L	162°	173°
CscP-H	75°	20°
CscP-L	89°	41°

*Tab. 5.4: Valori di angolo di contatto dopo i trattamenti e dopo invecchiamento UV.*

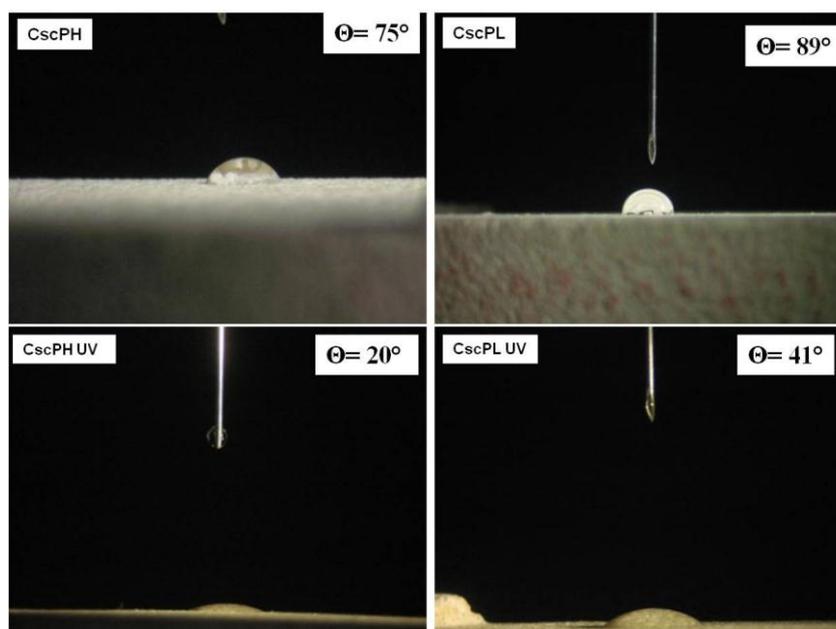
Dai dati relativi all'angolo di contatto si evince come i formulati applicati su calcareniti non siano soggetti a forti effetti di fotodegradazione, ad eccezione del Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub>, probabilmente grazie alla buona compatibilità dei coatings con la superficie della roccia. Essi infatti, non restano dei film superficiali a sè stanti, ma si combinano perfettamente con la microstruttura della roccia, mantenendo la propria efficacia anche in seguito a sollecitazioni esterne come l'irraggiamento UV.



*Fig. 5.40: confronto degli angoli di contatto dopo trattamento e dopo invecchiamento nei provini con Fosbuild.*



*Fig. 5.41: Confronto degli angoli di contatto dopo trattamento e dopo invecchiamento nei provini conAKP+nanoTiO<sub>2</sub>.*



*Fig. 5.42: confronto degli angoli di contatto dopo trattamento e dopo invecchiamento nei provini con Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub>.*

### 5.2.5. Prove di assorbimento d'acqua per capillarità

La prova di assorbimento d'acqua per capillarità è stata eseguita prima e dopo il trattamento e al termine delle prove di invecchiamento accelerato. Le curve di

assorbimento del tal quale indicano un  $Q_i$  finale pari a  $700 \text{ mg/cm}^2$  grazie all'alta porosità dei materiali ( $\sim 30\%$ ) che viene saturata dopo soli  $24 \text{ s}^{1/2}$  (10 minuti dall'inizio della prova).

Il grafico in fig. 5.43, relativo ai trattamenti a base di Fosbuild, mostra chiaramente il potere idrofobico del formulato che si mantiene anche dopo invecchiamento. Dal grafico in fig. 5.43, inoltre si evince il differente andamento delle curve e quindi delle modalità di assorbimento di acqua rispetto al tal quale: nei campioni trattati il limite di saturazione viene raggiunto in maniera decisamente più graduale.

I trattamenti a base di AKP+nanoTiO<sub>2</sub> conferiscono proprietà idrofobiche ai provini che, però, subiscono un netto decremento dopo invecchiamento UV assumendo degli andamenti nel tempo via via simili a quelli del tal quale. Come si evince dai cambi di pendenza intorno a  $35^{1/2}$  e  $147^{1/2}$  (fig.5.44). Ciò vuol dire che l'effetto idrofobico dell'AKP è efficace solo nelle prime fasi della prova per poi decrescere nel tempo.

In termini di quantità d'acqua assorbita, i risultati ottenuti dal formulato Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> sono abbastanza simili a quelli del tal quale suggerendo la scarsa idrofobicità del prodotto. I valori finali di  $Q_i$  ad entrambe le grammature restano praticamente invariati dopo invecchiamento UV (fig. 5.45).

Le prove di assorbimento condotte sui campioni trattati con i tre formulati mostrano performance molto diverse tra loro.

Il Fosbuild è il prodotto che mostra prestazioni migliori con quantità d'acqua assorbita decisamente inferiore rispetto al tal quale anche dopo invecchiamento ad entrambe le grammature; ciò è legato alla buona distribuzione del prodotto nel substrato. Nelle applicazioni a base di AKP + nanoTiO<sub>2</sub> le prestazioni ad alta grammatura sono sensibilmente superiori rispetto alla bassa; tuttavia, tale formulato perde in gran parte le proprietà idrofobiche una volta esposto a irraggiamento UV, a causa della fotodegradazione del polimero, che si mantiene per lo più in superficie, combinata con le proprietà superidrofiliche del TiO<sub>2</sub>.

Infine il Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> è il prodotto con prestazioni minori, poiché presenta valori di assorbimento di poco inferiori al tal quale ad entrambe le grammature. Ciò è legato alla fotodegradabilità del polimero che causa la rapida perdita delle proprietà idrofobiche; esso, infatti, è concentrato per lo più sulla superficie dove forma un film facilmente degradabile.

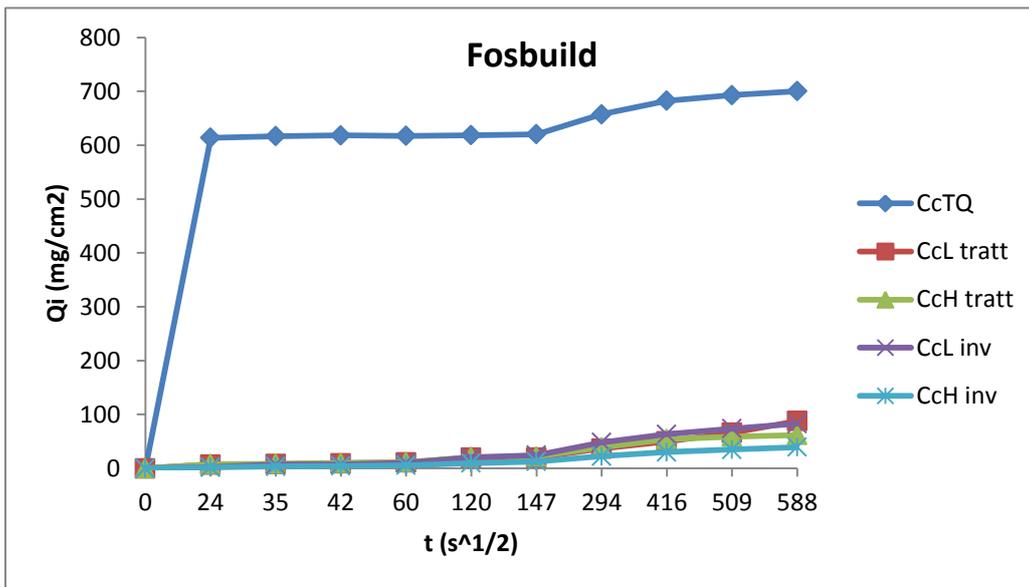


Fig. 5.43: Prove di assorbimento d'acqua per capillarità dopo trattamento e dopo invecchiamento su provini trattati con Fosbuild.

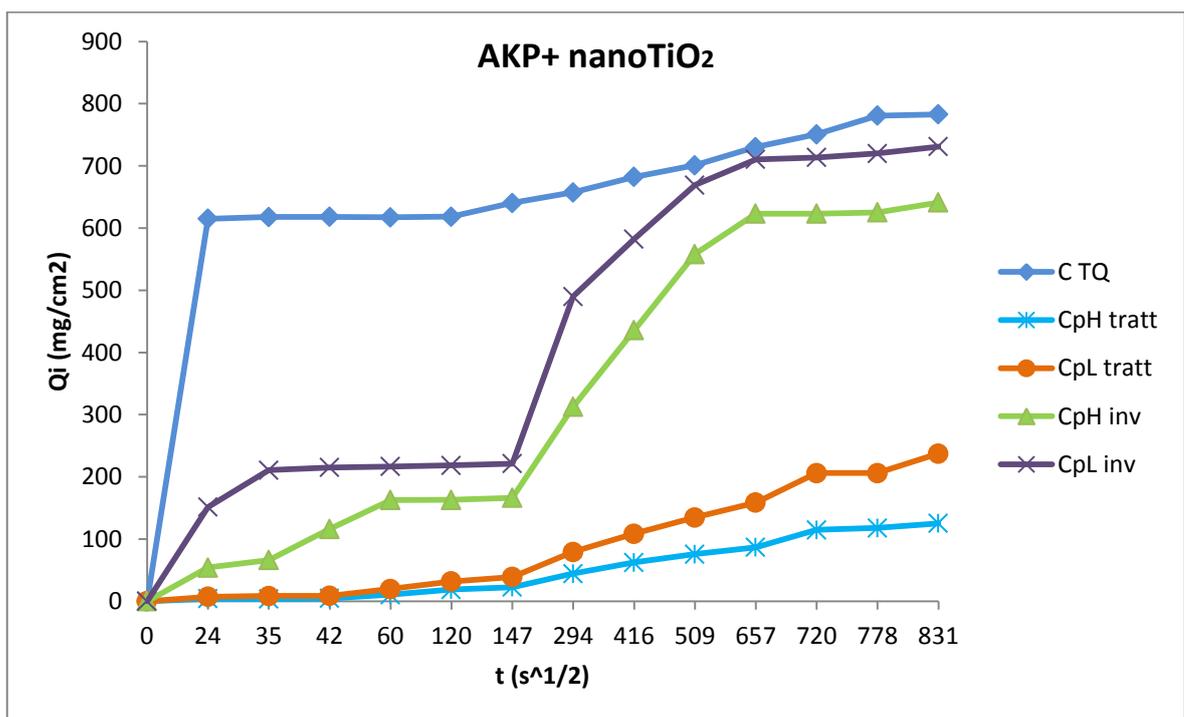
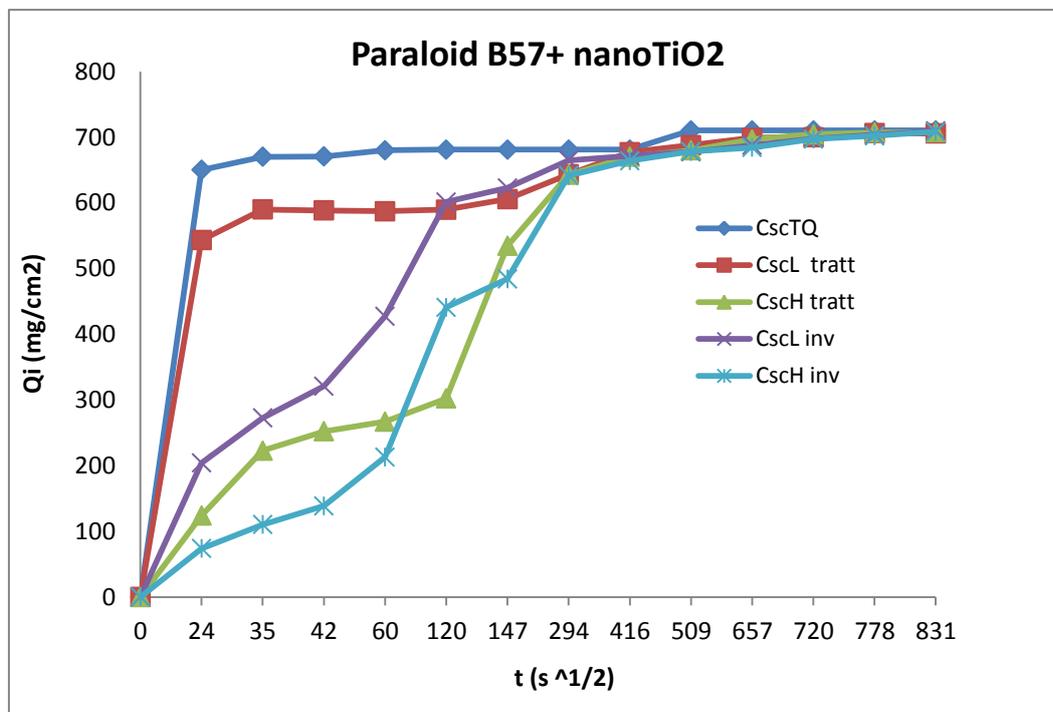


Fig. 5.44: Prove di assorbimento d'acqua per capillarità dopo trattamento e dopo invecchiamento su provini trattati con AKP+nanoTiO2.?



*Fig. 5.45: Prove di assorbimento d'acqua per capillarità dopo trattamento e dopo invecchiamento su provini trattati con Paraloid+nanoTiO2.*

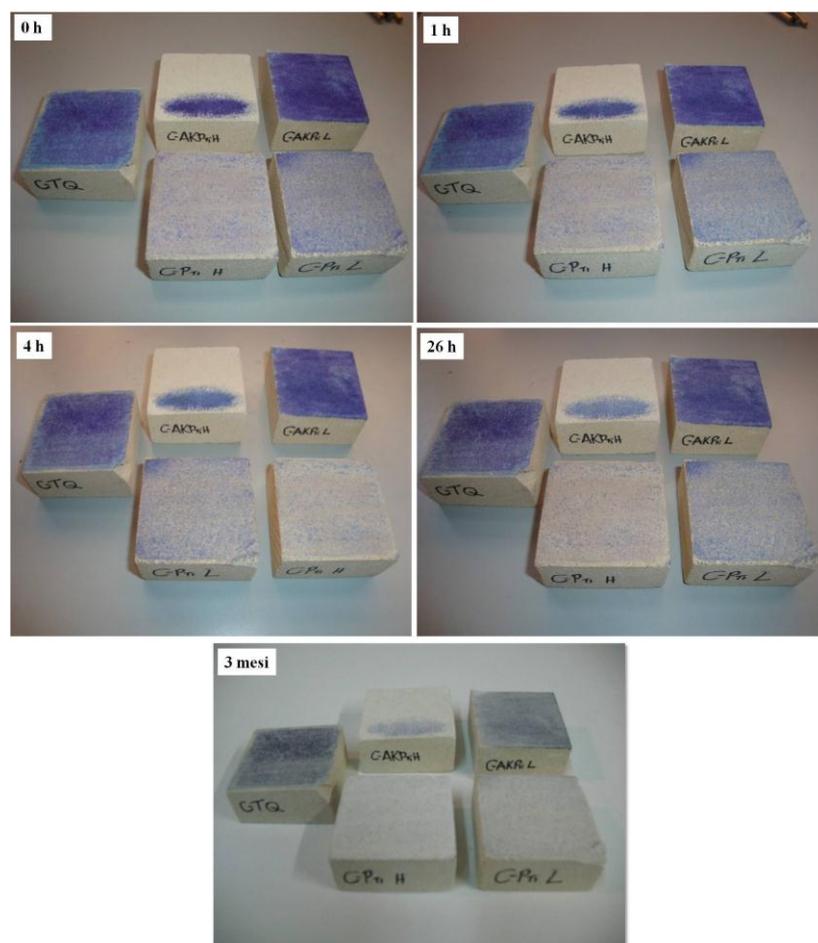
### 5.2.6 Prove di autopulitura

I provini sottoposti ad imbrattatura con blu di metilene e a irraggiamento UV, sono stati monitorati nel tempo tramite analisi colorimetrica. Date le caratteristiche idrofobiche dei formulati non è stato semplice stendere uno strato uniforme di blu di metilene (fig. 5.46). Nel caso del Fosbuild si è reso necessario diluire fino a 0,1% il composto per ottenere un minimo d'imbrattatura (fig. 5.47); inoltre, per apprezzare le variazioni cromatiche durante la prova, le misure colorimetriche sono state effettuate subito dopo l'imbrattatura, dopo 3 giorni e 5 giorni.

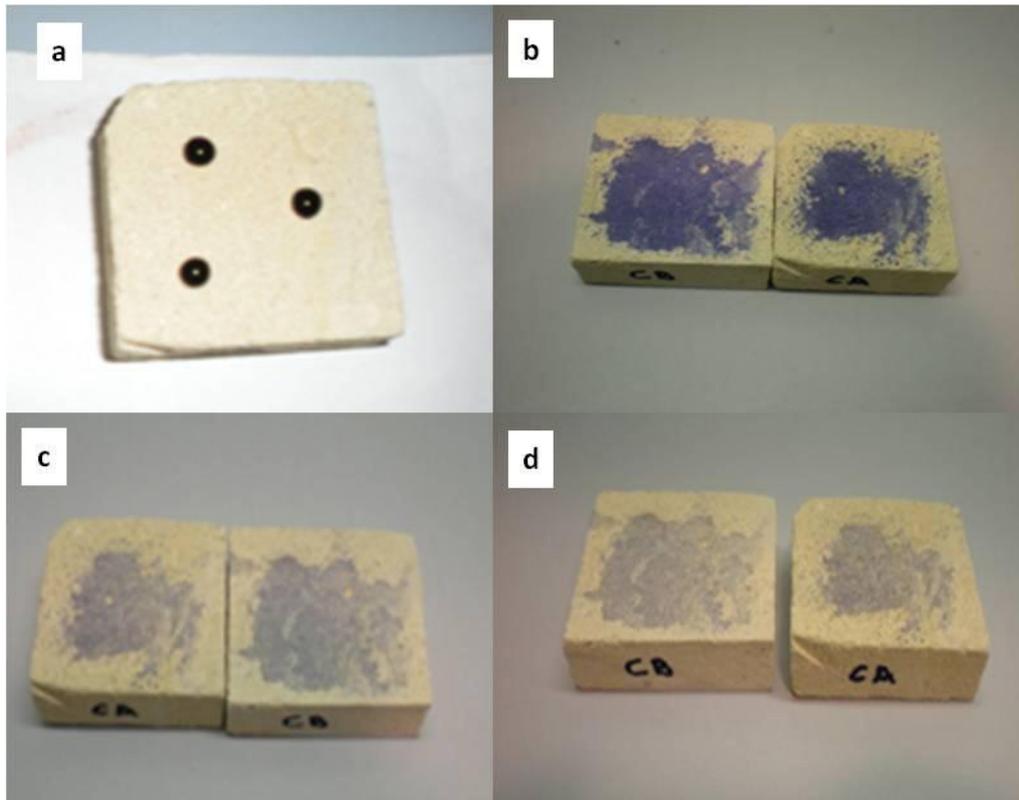
Nei trattamenti a base di Paraloid e AKP le immagini e i grafici suggeriscono che già dopo la prima ora dall'inizio della prova si nota l'incipiente ossidazione del blu di metilene che diventa evidente dopo 26 h, e ancora di più, dopo 3 mesi. Ciò si evince confrontando sia i medesimi provini ad ogni step temporale, che i provini trattati e il tal quale. Tale dato è indicativo del potere autopulente dei formulati applicati. In particolare i grafici relativi alla variazione di  $\Delta E$  (fig. 5.48) mostrano il suo graduale decremento e ripristino della cromia originaria della calcarenite; tutti i trattamenti mostrano variazioni colorimetriche maggiori di quelle riportate dal tal quale. Per quanto riguarda i trattamenti a base di Fosbuild l'ossidazione del blu di metilene è quasi completa dopo cinque giorni dall'inizio della prova, mentre l'efficienza fotocatalitica si

attesta da subito intorno al 60 % arrivando al 65% nel caso del trattamento a bassa grammatura (fig. 5.50).

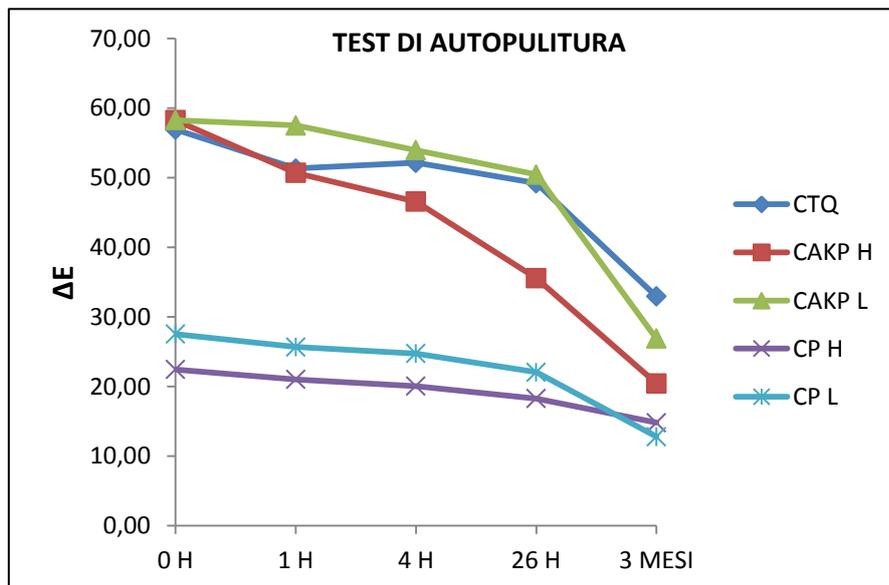
Il grafico relativo all'efficienza fotocatalitica dei formulati Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> e AKP+nanoTiO<sub>2</sub> indica D% poco soddisfacenti, essendo l'andamento delle curve molto simile a quello del tal quale (fig. 5.49); il solo trattamento che raggiunge un tasso di decolorazione superiore a quest'ultimo è il Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> a bassa grammatura raggiungendo il 58% a fronte del 46% del non trattato. Tuttavia, nonostante le performances autopulenti dell'AKP+nanoTiO<sub>2</sub> non siano molto elevate, bisogna considerare che il forte potere idrofobico presente al momento dell'applicazione del blu di metilene, ne impedisce la distribuzione sulla superficie. Il trattamento a base di Fosbuild mostra buone capacità autopulenti suggerite dal repentino decremento di  $\Delta E$  e dall'efficienza fotocatalitica pari a circa il 60% fin dall'inizio della prova (fig. 5.50).



**Fig. 5.46: Monitoraggio nel tempo dell'ossidazione del Blu di metilene nel corso delle prove di autopulitura sui provini trattati con i formulati AKP+nanoTiO<sub>2</sub> e Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub>.**



*Fig. 5.47: Monitoraggio nel tempo dell'ossidazione del blu di metilene nel corso delle prove di autopulitura sui provini trattati con Fosbuild. Campione tal quale su cui non è stato possibile condurre la prova poiché il blu di metilene viene immediatamente assorbiti (i cerchi neri indicano le aree dove era stato applicato il blu di metilene) (a); campioni trattati appena imbrattati (b), dopo 3 giorni dall'imbrattatura(c), dopo 5 giorni (d).*



*Fig. 5.48: Variazione di  $\Delta E$  nel corso delle prove di autopulitura.*

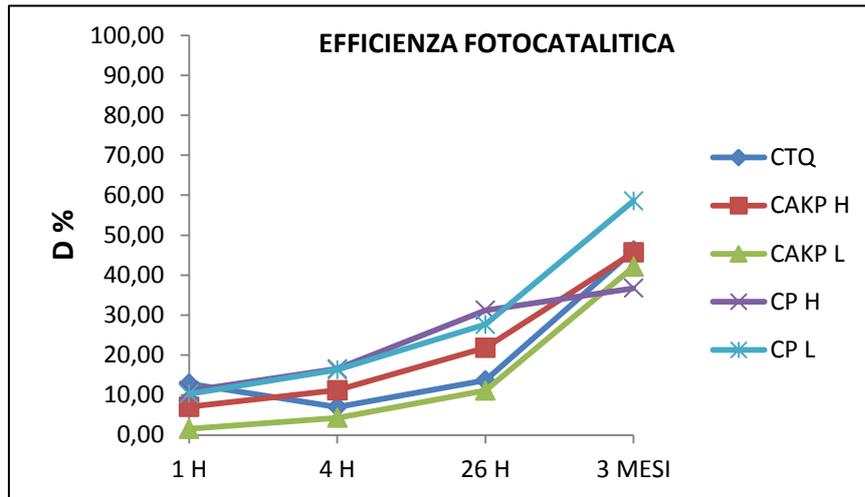


Fig. 5.49: Andamento dell'efficienza fotocatalitica dei prodotti AKP e Paraloid +nanoTiO<sub>2</sub> nel corso delle prove di autopulitura.

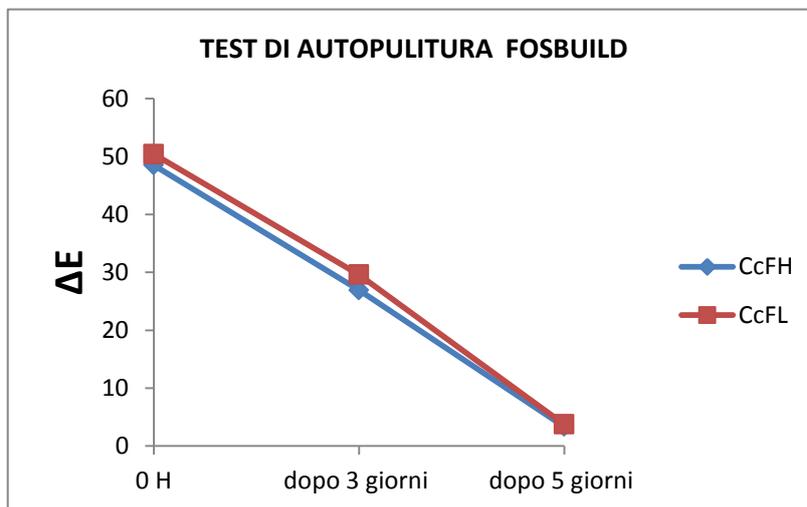


Fig. 5.50: Variazione di  $\Delta E$  nel corso delle prove di autopulitura.

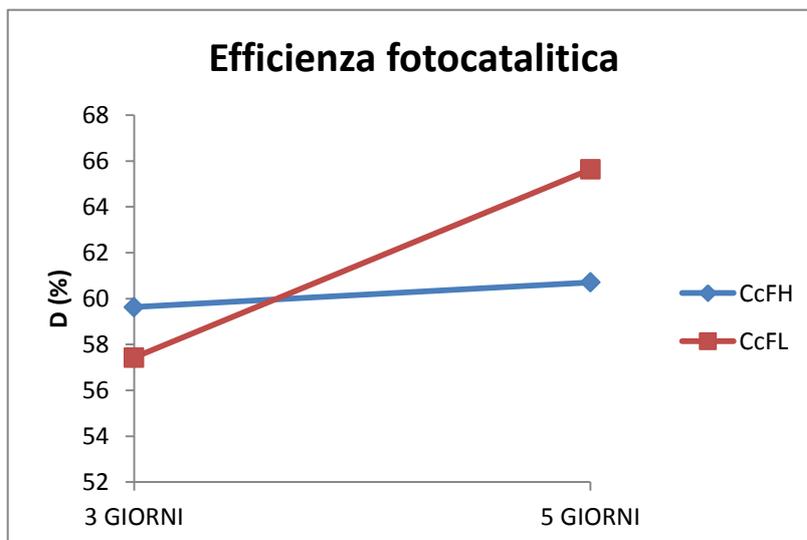


Fig. 5.51: Andamento dell'efficienza fotocatalitica del Fosbuild nel corso delle prove di autopulitura.

### **5.2.7 Prove biologiche**

Le prove biologiche, sono state condotte applicando solo il Fosbuild, in quanto scopo di tali prove è appurare l'effettivo carattere biocida della molecola indipendentemente dal binder con cui è combinata.

Esse sono state eseguite in doppio su calcareniti tal quale (CTQ) e su calcareniti trattate ad alta (CH) e bassa grammatura (CL), testando il potere biocida del biossido di titanio sia su organismi eterotrofi, quali l'*Aspergillus niger* e su organismi autotrofi come alghe verdi e cianobatteri. Nel caso degli organismi eterotrofi sono state riprodotte due diverse tipologie di prova. Come operazione preliminare, i campioni sono stati sterilizzati in autoclave, alle seguenti condizioni: T=110°C, p=1 atm e t= 15 min, per un migliore monitoraggio dell'attività biologica proveniente unicamente dal terreno di coltura e non da organismi presenti già in precedenza nel campione.

Il grado di attecchimento è riportato nelle tabelle ed è indicato convenzionalmente da zero (nessun attecchimento) a 7 (massimo attecchimento).

#### **5.2.7.1 Prove biologiche su organismi eterotrofi**

##### **- I prova**

I provini sono stati inseriti in piastre Petri con all'interno 15 ml di terreno di coltura SAB e 15 µl di di *Aspergillus niger*. Le capsule sono state incubate in cella termostata a 28°C con luce continua, monitorate giornalmente per circa dieci giorni (fig. 5.52; tab. 5.5).

In questa prova non si evidenziano differenze di comportamento con il tal quale, la presenza fungina è abbastanza simile a quella dei provini trattati. Ciò potrebbe essere legato alla porosità del materiale che agevola l'assorbimento del biofilm lasciando apparentemente, libera la superficie.

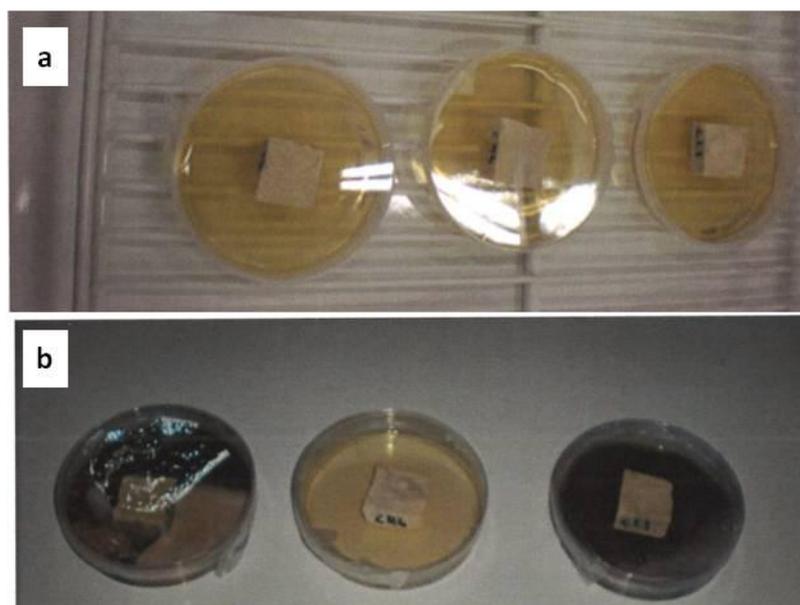


Fig. 5.52: campioni di calcarenite in terreno di coltura SAB; da sinistra: CTQ, CH4, CL1 (a); Campioni dopo 10 giorni (b).

Giorni	CTQ3	CH4	CL1
1	0	0	0
2	0	0	0
4	0	0	1
9	1	1	2

Tab. 5.5: Grado di attecchimento sui provini di calcarenite.

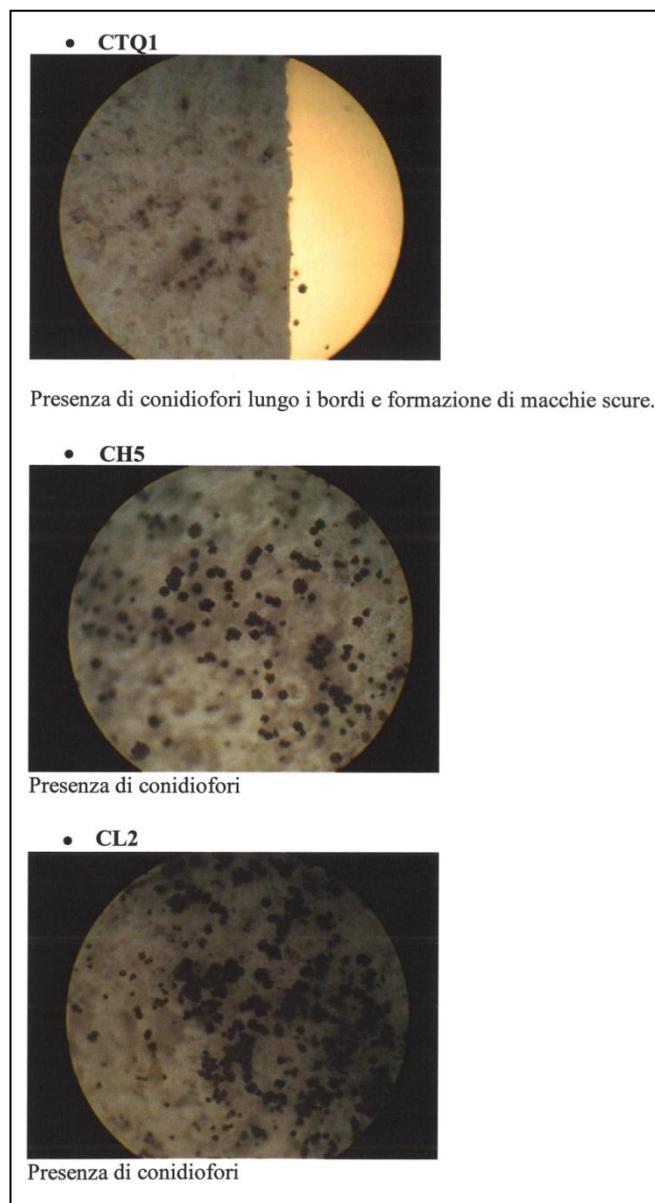
## - II PROVA

500 µl di coltura di *Aspergillus niger* sono stati applicati direttamente sulla superficie trattata dei campioni. Essi sono stati inseriti in piastre Petri contenenti dischetti assorbenti per essere mantenuti costantemente umidi con aggiunta ogni 24 h, di H<sub>2</sub>O distillata e sterilizzata. Dopo il trattamento i campioni sono stati conservati nella cella termostata la cui temperatura di 28 °C e quantità di luce è costante. Essi sono stati monitorati per circa dieci giorni. La crescita dei primi organismi è stata osservata dopo due giorni dall'applicazione in tutti i campioni; tuttavia essa è risultata più rapida e rigogliosa nel campione CTQ1 rispetto ai trattati, come dimostra l'alta concentrazione di macchie scure indicative dell'avvenuto attecchimento e il maggior sviluppo dei caratteri morfologici relativi ai conidiofori, osservato al microscopio al 4x. In

particolare l'alta grammatura sembra essere leggermente più efficace rispetto a quella bassa, inibendo l'attecchimento degli organismi. (fig. 5.53; tab. 5.6).

Giorni	CTQ1	CH5	CL2
1	0	0	0
2	2	1	1
4	3	2	3
9	4	2	4

*Tab. 5.6: Grado di attecchimento sui provini di calcareni*



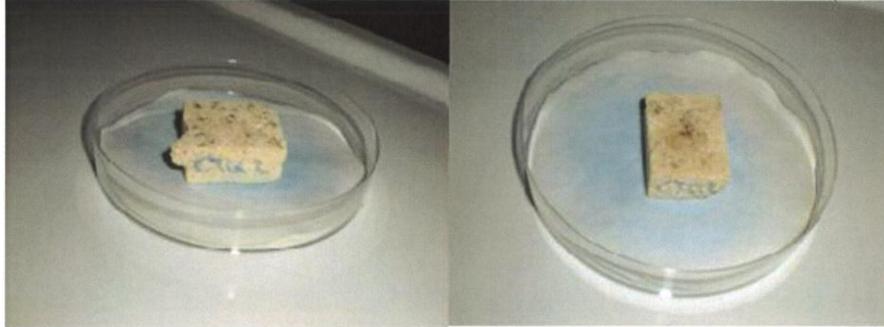
*Fig. 5.53: Osservazioni tramite microscopio ottico al 4X della crescita degli organismi eterotrofi sui campioni dopo 9 giorni dall'inizio della prova.*

### **5.2.7.2 Prove su organismi autotrofi**

L'attacco autotrofo è stato condotto utilizzando cianobatteri e alghe verdi; a tale scopo 0,5 ml di biofilm sono stati pipettati sulla superficie dei provini. I campioni sono stati posti in capsule Petri, contenenti dischetti di carta assorbente e conservati all'interno della cella termostata a 28 °C e quantità di luce costante; inoltre per mantenere costante l'umidità all'interno delle capsule sono stati aggiunti quotidianamente 5000 µl di acqua. I provini sono stati monitorati attraverso microscopio ottico al 4X per circa 6 mesi. In tutte le piastre è stato osservato l'attecchimento, favorito dalla porosità e dalla rugosità della superficie; tuttavia i campioni ad alta e bassa grammatura hanno mostrato nel corso della prova un rapido decremento della presenza dei microrganismi in superficie, grazie all'effetto biocida del TiO<sub>2</sub> che rende l'ambiente non adatto alla proliferazione biologica. Nei provini trattati ad alta grammatura si osserva, al termine della prova, un minor tasso di diffusione in superficie da parte degli autotrofi (fig. 5.54.55.56.57.58.59).

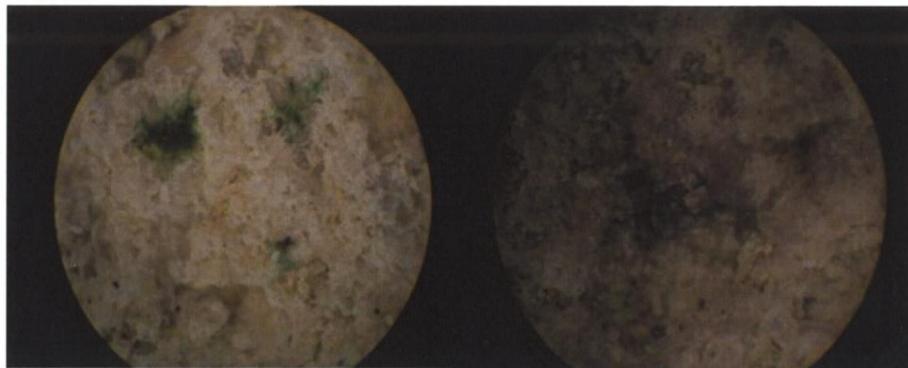
✓ CTQ2-CTQ3:

Campioni di calcare tal quale.



✓ Osservazione al Microscopio ottico 4X:

✓ CTQ2



4°giorno

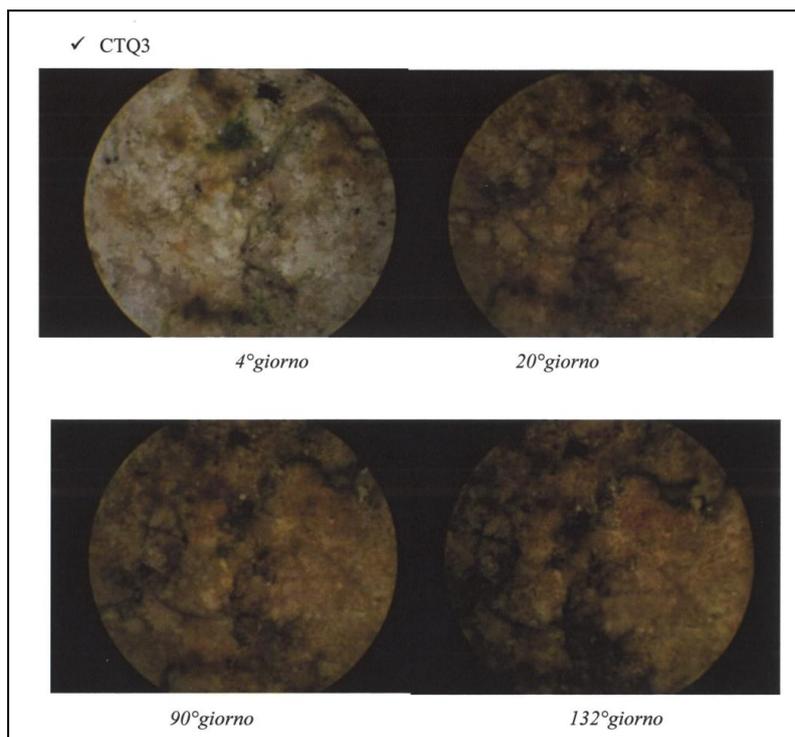
20°giorno



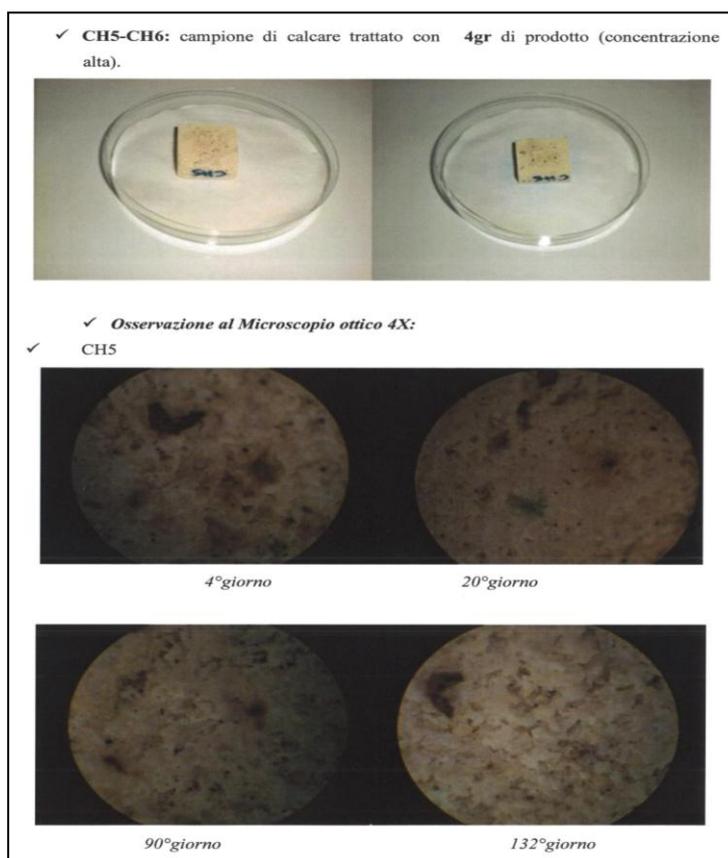
90°giorno

132°giorno

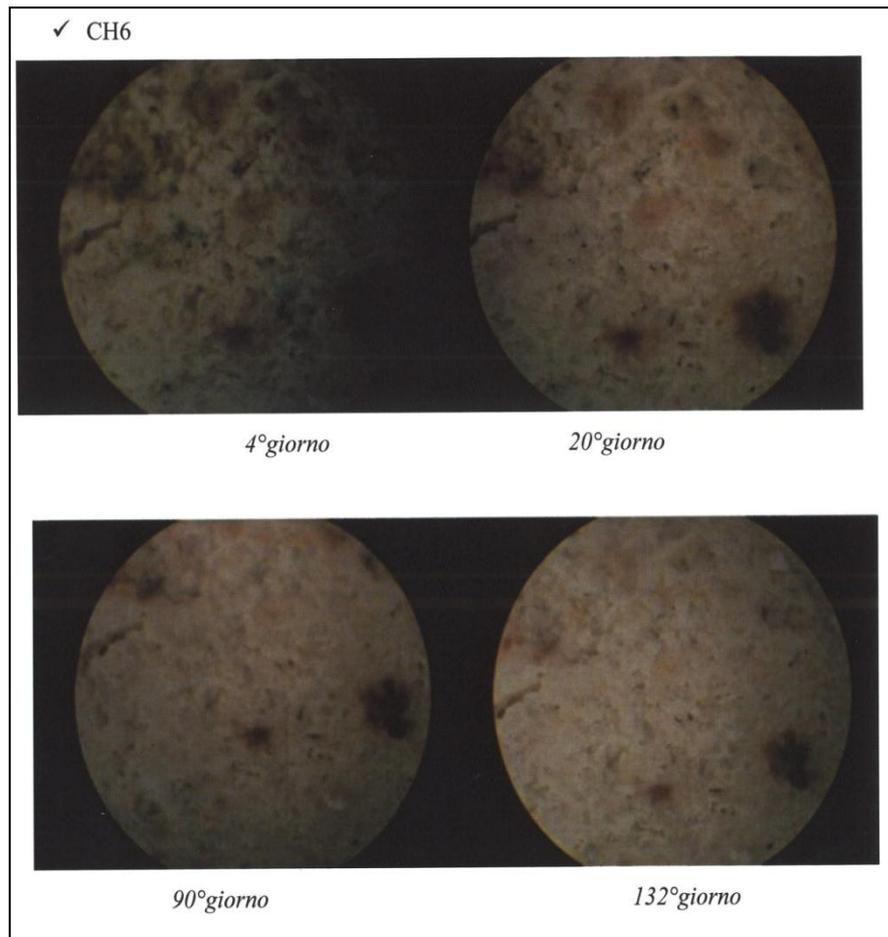
*Fig.5.54: Monitoraggio campioni tal quali sottoposti ad attacco autotrofo; CTQ2 al microscopio ottico 4x*



**Fig. 5.55: Monitoraggio campioni tal quali sottoposti ad attacco autotrofo; CTQ3 al microscopio ottico 4x.**

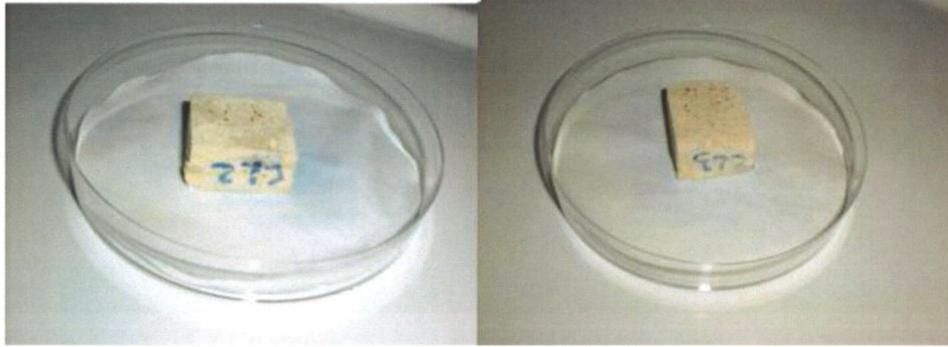


**Fig. 5.56: Monitoraggio campioni trattati ad alta grammatura sottoposti ad attacco autotrofo; CH5 al microscopio ottico 4x.**



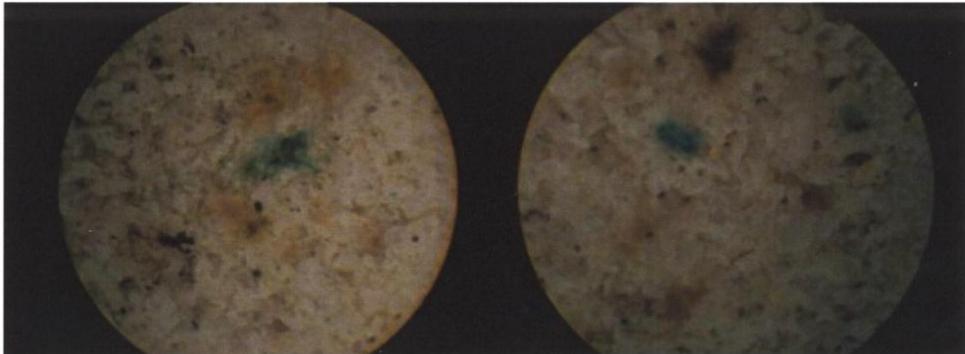
*Fig. 5.57: monitoraggio campioni trattati ad alta grammatura sottoposti ad attacco autotrofo; CH6 al microscopio ottico 4x.*

✓ **CL2-CL3:** campione di calcare trattato con **2 gr** di prodotto (concentrazione bassa).



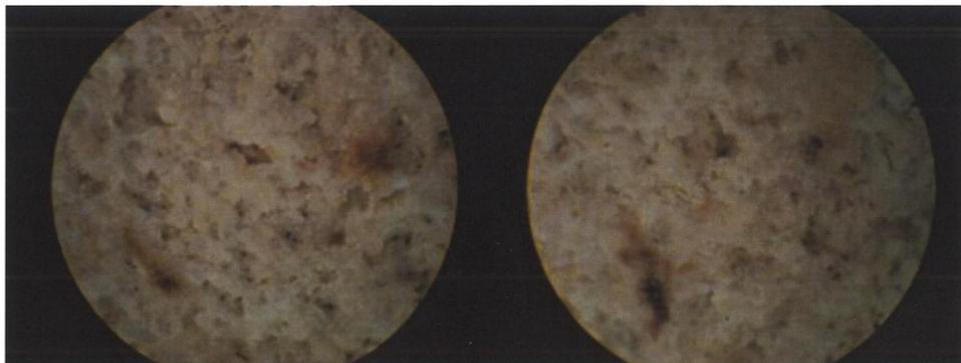
✓ *Osservazione al Microscopio ottico 4X:*

✓ **CL2**



4°giorno

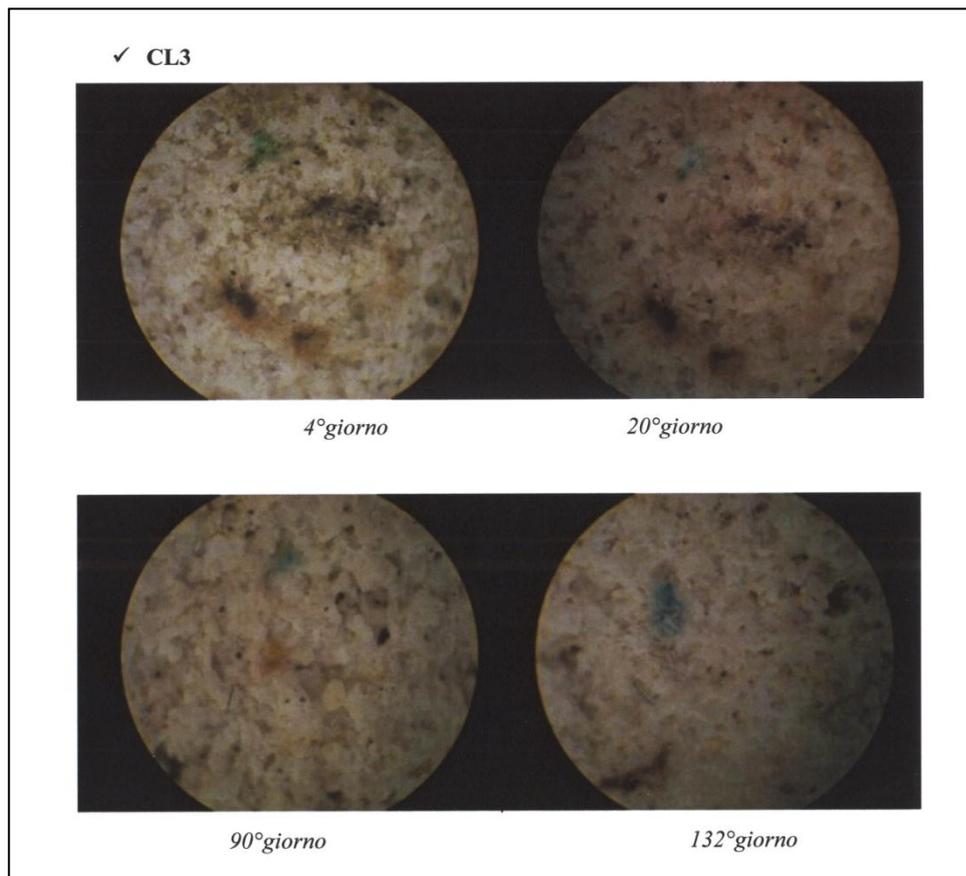
20°giorno



90°giorno

132°giorno

**Fig. 5.58:** Monitoraggio campioni trattati a bassa grammatura sottoposti ad attacco autotrofo; CL2 al microscopio ottico 4x.



*Fig. 5.59: Monitoraggio campioni trattati a bassa grammatura sottoposti ad attacco autotrofo; CL3 al microscopio ottico 4x.*

### **5.2.7.3 Considerazioni prove biologiche**

Dalle prove biologiche è emerso che i trattamenti effettuati sulle calcareniti sono discretamente efficaci sia su organismi eterotrofi che autotrofi. L'alta grammatura ha mostrato performance leggermente più soddisfacenti. Tali risultati suggeriscono come il potere biocida del TiO<sub>2</sub>, risenta in parte, della porosità e delle rugosità della superficie. Quest'ultima causa, infatti, la dispersione delle nanoparticelle nel substrato e il conseguente decremento del potere biocida in superficie. Dunque, una quantità superiore di prodotto garantisce una presenza maggiore di nanoparticelle sulla superficie e un'efficacia biocida migliore.

### 5.2.8 Conclusioni

Al fine di individuare una valida strategia conservativa, in grado di salvaguardare marmi e calcareniti dai fenomeni di alterazione e degrado, senza alterarne le caratteristiche originali, nel presente lavoro sono state testate le caratteristiche multifunzionali delle nanoparticelle di biossido di titanio. Esse, in particolare, sono state combinate con diversi binders quali un polimero acrilico nel caso del prodotto commerciale Fosbuild; la resina acrilica Paraloid B72 e la fluorurata Akeogard. Le analisi svolte hanno consentito di valutare le performance dei prodotti secondo i requisiti richiesti dalla Normal 20/85.

In entrambe le litologie non vi sono state variazioni colorimetriche in seguito all'invecchiamento dei campioni.

Dalle analisi SEM-EDX è emersa la differente profondità di penetrazione dei prodotti. Essa dipende da vari fattori e influenza in parte le prestazioni dei formulati nel corso delle prove. I fattori considerati sono, in primis, la porosità del materiale (30% nelle calcareniti, 2% nei marmi); la composizione dei prodotti e in particolare del binder. Dalle analisi è emerso che i formulati sono concentrati per lo più in superficie e che nelle calcareniti raggiungono profondità maggiori. Inoltre, in entrambe le litologie il prodotto con penetrazione maggiore è il Fosbuild, seguito dall'AKP+nanoTiO<sub>2</sub> e infine dal Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub>. Quest'ultimo forma un film superficiale spesso circa 15 µm sia sui marmi che sulle calcareniti.

La differente modalità di penetrazione dei prodotti nel substrato, condizionata anche dalla rugosità della superficie dei campioni, fa in modo che i risultati ottenuti dalla misura degli angoli di contatto e della prova di assorbimento d'acqua per capillarità non sempre siano concordi nell'esprimere il medesimo grado di idrofobicità. Infatti, mentre l'angolo di contatto è una misura relativa solo all'interfaccia goccia-superficie, la prova di assorbimento riguarda la quantità d'acqua assorbita sull'intera area del campione. Tale differenza è fortemente accentuata dopo invecchiamento, quando i raggi UV provocano la fotodegradazione dei polimeri e l'effetto superidrofilico del TiO<sub>2</sub>.

Nel caso dell'AKP+nanoTiO<sub>2</sub> sulle calcareniti si ottengono angoli di contatto >100° grazie alle caratteristiche tipiche della fluorurata che persistono anche dopo invecchiamento; tuttavia le curve di assorbimento non rispecchiano tale comportamento, visto che con l' invecchiamento, dopo i primi istanti dall'inizio della

prova, esse tendono a raccordarsi con quelle del tal quale, indicando la diminuzione del potere idrofobico del prodotto.

Il solo caso in cui si ha piena concordanza tra i risultati ottenuti dalla misura dell'angolo di contatto e le prove di assorbimento d'acqua è il trattamento a base di Fosbuild su calcareniti; esso, infatti, è il prodotto che raggiunge profondità maggiori di penetrazione, formando con il substrato un sistema solidale ed omogeneo in grado di assumere comportamenti abbastanza concordi tra loro nelle diverse prove.

Tale concordanza è minore nei marmi, dove il Fosbuild, a causa della scarsa porosità, penetra molto meno.

Il Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> è il prodotto con performance meno soddisfacenti in quanto il film superficiale interagisce poco o nulla con il substrato, divenendo, così, facilmente degradabile ed esposto all'effetto superidrofilico del TiO<sub>2</sub>

I diversi comportamenti dei prodotti influiscono anche sulle capacità autopulenti: il Fosbuild si è mostrato il più efficiente sia nei marmi che nelle calcareniti grazie anche alle sue proprietà idrofobiche che impediscono di stendere uno strato omogeneo di blu di metilene. Il Paraloid grazie al film superficiale crea quasi “un effetto anti-aderente”, soprattutto nei marmi dove impedisce l'applicazione del composto. L'AKP+nanoTiO<sub>2</sub> presenta questo stesso effetto nelle calcareniti, nelle prime fasi della prova di autopulitura. Ciò accade in quanto le proprietà idrofobiche sono più sviluppate all'inizio della prova per poi decrescere come dimostrato dalle prove di assorbimento d'acqua per capillarità. Infatti, anche se lo strato di blu di metilene non è distribuito in modo uniforme, si evince comunque lo scarso potere autopulente del prodotto nel tempo.

Le prove biologiche sia su organismi eterotrofi che autotrofi hanno mostrato una buona efficacia biocida del TiO<sub>2</sub> nei marmi e discreta nelle calcareniti a causa della loro maggiore porosità e rugosità della superficie. Queste, infatti a differenza dei marmi, favoriscono l'attecchimento degli organismi e la penetrazione del biossido di titanio nel substrato, presente perciò in quantità insufficiente in superficie dove viene applicato il terreno di coltura.

In conclusione le analisi di laboratorio hanno confermato il possibile impiego delle nanoparticelle di biossido di titanio nel campo della Conservazione dei Beni Culturali in virtù delle loro proprietà multifunzionali. Tuttavia è necessario valutare caso per caso il binder con cui combinare le nanoparticelle soprattutto in funzione delle caratteristiche strutturali del substrato da trattare.

Le misure colorimetriche hanno indicato il Fosbuild come prodotto più stabile dal punto di vista cromatico in quanto ad entrambe le grammature non subisce fenomeni di fotodegradazione se soggetto ad irraggiamento UV. Gli altri formulati mostrano risultati positivi solo ad alta grammatura; ciò potrebbe essere legato alla porosità delle calcareniti che favorisce la penetrazione dei prodotti, i quali, nei trattamenti a bassa grammatura, restano in superficie solo come residui facilmente fotodegradabili sotto irraggiamento UV.

Le misure relative all'angolo di contatto e le prove di assorbimento d'acqua per capillarità hanno consentito di valutare le proprietà idrofobiche dei prodotti.

Dopo l'applicazione, le superfici dei provini risultano idrofobizzate mostrando una scarsa bagnabilità. Ciò potrebbe essere legato alla buona compatibilità dei coatings con la superficie della roccia, porosa e caratterizzata da scabrosità. I coatings, infatti, non restano dei film superficiali a sé stanti, ma si combinano perfettamente con la microstruttura della roccia, mantenendo una certa efficacia anche in seguito a sollecitazioni esterne come l'irraggiamento UV. Quest'ultimo, combinato con le caratteristiche superidrofiliche del biossido di titanio, provoca la fotodegradazione dei polimeri causando un indebolimento di tale proprietà con rates differenti per ogni formulato.

Le proprietà idrofobiche fornite dal Fosbuild sia a ad alta che a bassa grammatura persistono anche dopo invecchiamento nonostante un sensibile decremento. L'AKP+nanoTiO<sub>2</sub> dopo invecchiamento UV, mantiene performance discrete soprattutto ad alta grammatura, mentre, il Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> riporta i risultati meno soddisfacenti perdendo gran parte delle proprietà idrofobiche dopo irraggiamento UV.

Le analisi SEM-EDX hanno evidenziato una discreta penetrazione delle nanoparticelle di TiO<sub>2</sub> nella roccia, grazie anche alla sua porosità pari a circa il 30%.

La profondità maggiore è stata raggiunta dal Fosbuild (2900 μm) mentre la minore dal Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> (38 μm), visto che gran parte delle nanoparticelle è concentrata nel coating superficiale.

Le profondità di penetrazione raggiunte, potrebbero spiegare le diverse performance ottenute nelle varie prove: da una parte, la scarsa presenza di nanoparticelle in superficie, e quindi una minore fotocatalicità potrebbe essere una causa dei risultati discreti ottenuti come biocida e come autopulente; dall'altra parte, invece, la stretta interconnessione tra le nanoparticelle e la microstruttura della roccia con la sua porosità

e rugosità, potrebbe favorire il mantenimento di caratteristiche quali quelle idrofobiche anche dopo irraggiamento UV.

Come accennato in precedenza, i formulati non mostrano capacità autopulenti particolarmente efficaci, ad eccezione del Fosbuild e del Paraloid+nanoTiO<sub>2</sub> a bassa grammatura che raggiunge un D% pari al 58% a fronte del 46% del campione non trattato.

Le prove biologiche sia su organismi eterotrofi che autotrofi hanno mostrato una discreta efficacia biocida dei prodotti attenuata dalla porosità e dalla rugosità della superficie della roccia, le quali favoriscono l'attecchimento degli organismi e la penetrazione del biossido di titanio nel substrato, restando in scarsa quantità in superficie dove viene applicato il terreno di coltura.

In conclusione le analisi di laboratorio hanno confermato il possibile impiego delle nanoparticelle di biossido di titanio nel campo della Conservazione dei Beni Culturali in virtù delle proprietà multifunzionali, della possibilità di essere combinate con binders differenti, e della loro conformità ai requisiti indicati dalla Normal 20/85.

## Capitolo VI

### LE IGNIMBRITI DELLA CAPPADOCIA

#### Introduzione

La Cappadocia grazie alle sue peculiarità geologiche e storico-artistiche è divenuta Patrimonio UNESCO nel 1985.

Il paesaggio della regione è caratterizzato da morfologie a badlands e piramidi di terra note anche come pinnacoli o “*camini delle fate*”. Esse sono state prodotte dall’erosione delle ignimbriti mioceniche-plioceniche che l’uomo ha poi scavato per ricavarne abitazioni e luoghi di culto. Nonostante in passato i processi erosivi abbiano favorito la formazione di tale paesaggio, oggi gli stessi rappresentano un rischio concreto per la sua conservazione e soprattutto per quella del patrimonio artistico di cui fanno parte le chiese rupestri. Le ignimbriti, infatti, se da un lato sono facilmente lavorabili, dall’altro sono soggette a fenomeni di alterazione e degrado. La loro porosità le espone ad una capillare circolazione delle acque meteoriche, favorendo processi che portano alla formazione di minerali argillosi, alla colonizzazione di specie licheniche o ancora a fenomeni crioclastici, causati dai cicli di gelo-disgelo abbastanza frequenti grazie alle condizioni climatiche della regione.

A tal proposito, sono ancora pochi gli studi che hanno approfondito le dinamiche erosive che regolano l’evoluzione del paesaggio cappadoce e, di conseguenza, della conservazione delle chiese rupestri.

Una delle soluzioni d’intervento è rappresentata dall’utilizzo di prodotti che mirano a migliorare il grado di consolidamento della roccia e, quindi, la sua resistenza all’azione di fenomeni di alterazione e degrado. Tuttavia le scelte operate finora dagli enti preposti hanno fornito scarsi risultati: da qui nasce la necessità di un approccio innovativo alla problematica, volto ad individuare prodotti efficaci, durevoli nel tempo e soprattutto compatibili con la roccia da proteggere e conservare.

Nel presente lavoro sono oggetto di studio i livelli ignimbricitici di Göreme e Şahinefendi in cui sono state scavate le chiese, rispettivamente, dell’Open Air Museum e, in particolare quella della Tokali, e della Chiesa dei Quaranta Martiri. Esse sono opere di

notevole rilevanza artistica, interessate però da fenomeni di degrado che nel tempo ne hanno causato il danneggiamento.

Alla luce delle problematiche di conservazione riscontrate, è stata intrapresa, in primis, un'approfondita campagna di caratterizzazione delle ignimbriti con l'ausilio di tecniche quali la microscopia ottica, la diffrattometria RX (XRD) e la fluorescenza RX (XRF) al fine di individuare i prodotti più compatibili con le caratteristiche della roccia.

Nella seconda fase del lavoro è stata valutata l'efficacia dei consolidanti selezionati quali Nano Estel, Estel 1000, Estel 1100, Syton W30 e Syton X30 tutti a composizione silicea. In particolare il primo prodotto è stato scelto in quanto a base di nanoparticelle, materiali innovativi dai risultati incoraggianti in molti campi, dall'industria alla medicina fino alla conservazione dei Beni Culturali.

Le analisi condotte in questa fase sono state effettuate su:

provini in roccia per constatare la conformità delle caratteristiche dei prodotti al Normal 20/85;

provini realizzati con frammenti di ignimbrite e come legante i consolidanti per testare le capacità riaggregative dei prodotti anche nella realizzazione di stucature.

Nel primo caso sono state eseguite misure colorimetriche (43/93), porosimetria; prove di assorbimento d'acqua per capillarità (UNI 10859); peeling test; analisi SEM-EDX; nel secondo caso peeling test, porosimetria, point load test e prove di taglio diretto.

Infine, grazie ai risultati ottenuti nella fase di laboratorio, è stata intrapresa la sperimentazione dei prodotti direttamente in situ, dove la scelta delle aree da consolidare è avvenuta considerando il grado di alterazione e le condizioni ambientali a contorno come la temperatura e l'esposizione solare delle superfici. Le analisi effettuate in loco sono state peeling test e colorimetria.

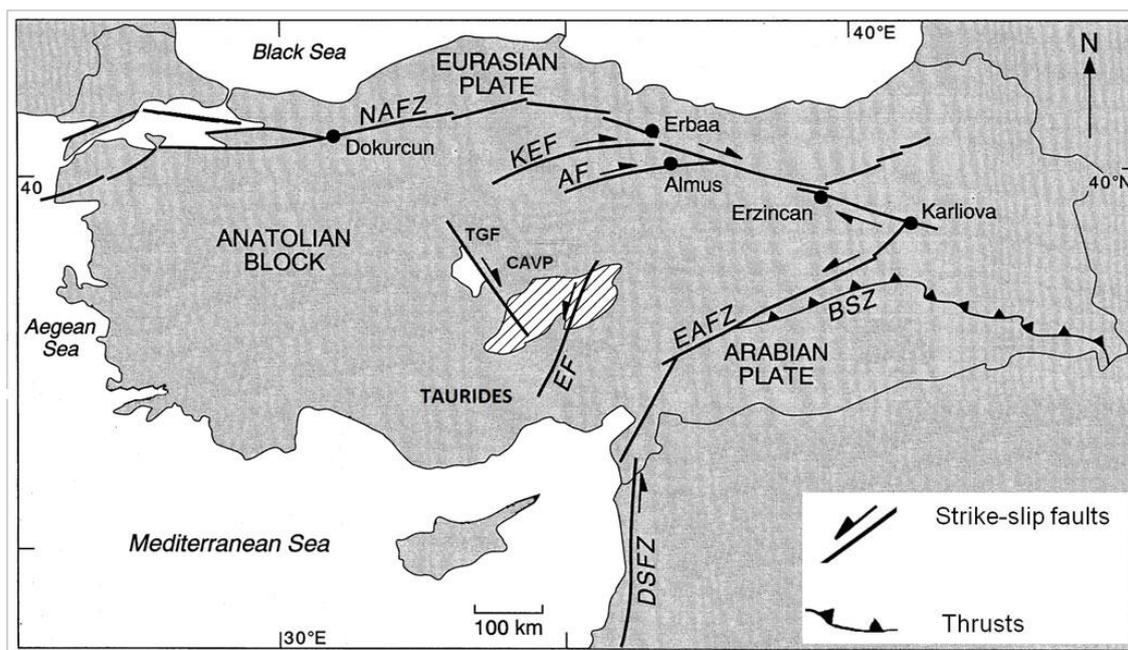
## **6.1 Inquadramento geologico della Penisola Anatolica**

L'Anatolia è localizzata lungo la catena orogenica alpino-himalayana e ha mostrato un'evoluzione tettonica molto complessa articolata in una fase paleotettonica ed in una neotettonica. La prima è caratterizzata dalla messa in posto di numerose aree derivanti dal margine settentrionale di Gondwana nell'ambito della subduzione della Paleotetide e della Neotetide tra il Giurassico e il Miocene inferiore (Piper et al., 2002); la seconda è contraddistinta dal proseguimento dei movimenti collisionali, producendo l'accrescimento degli orogeni, da nord a sud, dei Pontidi, Anatolidi e Tauridi.

La collisione tra le placche afro-arabica ed eurasiatica risale al Miocene superiore-Pliocene inferiore ed è avvenuta lungo la zona di sutura del Bitlis e dei Monti Zagros. In particolare il movimento verso nord del promontorio arabico procede ad un tasso di circa 2,5 cm/anno rispetto alla placca africana (1 cm/anno); questi “rates” differenti sono evidenti lungo la Faglia del Mar Morto (DSFZ). Tali movimenti collisionali hanno causato l’estrusione laterale di un blocco continentale, la microplacca anatolica, che si muove in direzione occidentale verso la placca eurasiatica (Genc & Yurur, 2010). Il blocco anatolico termina nella litosfera oceanica della placca africana lungo il margine convergente ellenico-cipriota.

La microplacca anatolica rappresenta un tipico esempio di “tectonic escape” (Kocig, 1999) (spremitura laterale) di crosta continentale in regime compressionale; il suo movimento avviene lungo due sistemi di faglie trascorrenti: la Faglia Nord-Anatolica (NAFZ, al bordo della placca eurasiatica) a nord con componente destra e tassi di movimento compresi tra 1,6 e 2,7 cm/anno; la Faglia Est-Anatolica (EAFZ, la più importante faglia sul margine tettonico attivo della placca afro-arabica) a sud-est con componente sinistra (Piper, 2002) e tassi di movimento di circa 0,9 cm/anno (fig. 6.1).

La parte interna della microplacca anatolica, rappresentata dall’Anatolia centrale, è morfologicamente piatta ad eccezione di due stratovulcani Erciyes and Hasandagi. Essa è delimitata da estese depressioni quali i bacini del Tuz Golu e di Konya, bordati da faglie quali la faglia del Tuz Golu e quella dell’Ecemis correlabile al lineamento maggiore della Faglia Est-Anatolica.



**Fig. 6.1:** Assetto geologico della Turchia e della Provincia Vulcanica Anatolica Centrale (CAVP).  
 Abbreviazioni: AF = Faglia di Almus; BSZ = Zona di sutura Bitlis-Zagros; DSFZ = Faglia del mar Morto; EAFZ = Faglia Anatolica orientale; EF = Faglia di Eciemis; KEF = Faglia di Kirikkale-Erbaa; NAFZ = Faglia Anatolica settentrionale; TGF = Faglia del Tuz Gölü (Piper et al., 2002 modificato).

In seguito alla convergenza post-collisionale intracontinentale e all'estrusione tettonica del blocco anatolico si generano oltre ai lineamenti maggiori quali la NAFZ e la EATF anche strutture secondarie come faglie trascorrenti destre e sinistre intracontinentali con bacini annessi.

Il limite della microplacca anatolica e la porzione dell'Anatolia occidentale rappresentata dalla zona egea, sono associate ad un'intensa attività sismica, al contrario dell'Anatolia centrale dove la debole sismicità è dovuta ad un comportamento più rigido delle porzioni più interne della microplacca anatolica (Genc & Yurur, 2010).

Le zone di subduzione create dalla convergenza tra la placca Afro-Arabica e quella Euroasiatica hanno prodotto una cintura vulcanica tra Grecia e Iran, formando molte province vulcaniche di differente età e composizione (Innocenti et al., 1982b).

Nella Turchia centro-occidentale, corrispondente all'antica regione dell'Anatolia, il vulcanismo è distribuito in tre diverse province:

La Provincia Vulcanica Anatolica Occidentale (WAVP), costituita da lave inizialmente per lo più calc-alkaline divenute poi alcaline risalenti all'Eocene-Miocene sup. Questo cambiamento di composizione è relativo alla transizione del regime tettonico nel tempo lungo le direttrici N-S da compressivo ad estensivo;

La provincia Vulcanica Anatolica Orientale (EAVP), localizzata tra il Caucaso e i Tauridi orientali, messasi in posto in un contesto fortemente compressivo a partire dal Miocene sup. Il magmatismo dell'area segue trend sia alcalini che calc-alkalini.

La Provincia Vulcanica Anatolica Centrale (CAVP) costituitasi a partire dal tardo Miocene su un bacino di avanfossa oligocenico localizzato tra i Tauridi centrali e il massiccio cristallino di Kirşehir. Le origini del magmatismo di questa provincia, caratterizzato da un chimismo tipicamente calc-alkalino non sono ancora del tutto chiare (Temel et al., 1992). Esso rappresenta un segno tangibile della transizione tra la fase paleotettonica e quella neotettonica (Piper et al., 2002). Il generale trend vulcanico NE-SW, tra le città di Kayseri e Karaman, è considerato il risultato di un piccolo cuneo di crosta oceanica subdotto, localizzato all'estremità settentrionale della placca Africana (Innocenti et al., 1982b).

La mancanza di terremoti profondi nell'area nord-orientale del Mar Mediterraneo potrebbe indicare che tale subduzione sia ora inattiva (Froger et al., 1998).

### **6.1.1 La Provincia Vulcanica Anatolica Centrale**

L'Anatolia centrale costituisce un plateau a 1400-1500 m s.l.m, si estende per circa 300 km in direzione NE-SW su un'area di 32500 km<sup>2</sup>. L'attività vulcanica è caratterizzata da eruzioni datate tra Miocene e Olocene superiore. Topograficamente costituisce una depressione con una leggera pendenza verso nord, bordata dalla catena dei Tauridi a sud. I sedimenti continentali neogenici, per lo più di tipo fluviale, lacustre endoreici e depositi vulcanici tardo orogenici riempiono tale depressione (Pasquarè, 1968, Aydar et al., 2012) (fig. 6.2).

Strutturalmente, i limiti del plateau sono definiti dalla faglia del Tuz Golu a ovest, dalla faglia dell'Ecemis a est e dai Tauridi e dal bacino di Adana a sud. Essi s'impostano sulle rocce cristalline e sedimentarie o metamorfiche del Mesozoico-Paleogene deformate tra il tardo Eocene e l'Oligocene inferiore (~ 30 Ma) da faglie trascorrenti, pieghe e sovrascorrimenti.

La faglia del Tuz Golu ad andamento NW, borda l'omonimo bacino sul fronte nordorientale posto a circa 1000 m s.l.m. Il bacino forma un semigraben con immersione verso nord-est, il cui riempimento è costituito da 2000 m di sedimenti neogenici, giacenti su migliaia di metri di sedimenti eocenici-oligocenici. A sud ovest del vulcano Hasan Dag, il bacino del Tuz Golu è in parte ricoperto dai vulcani che formano una fascia ad andamento NE, la quale si estende fino allo stratovulcano Kara

Dag a SW. Il bacino è bordato a nord-est dal plateau di Nevsehir e dal massiccio del Kirsehir costituito dalle rocce del basamento cristallino fino ad una quota media di 1200 m, e poi fino a 2700 m, sulla sommità del Melendiz Dag, da depositi vulcanici.

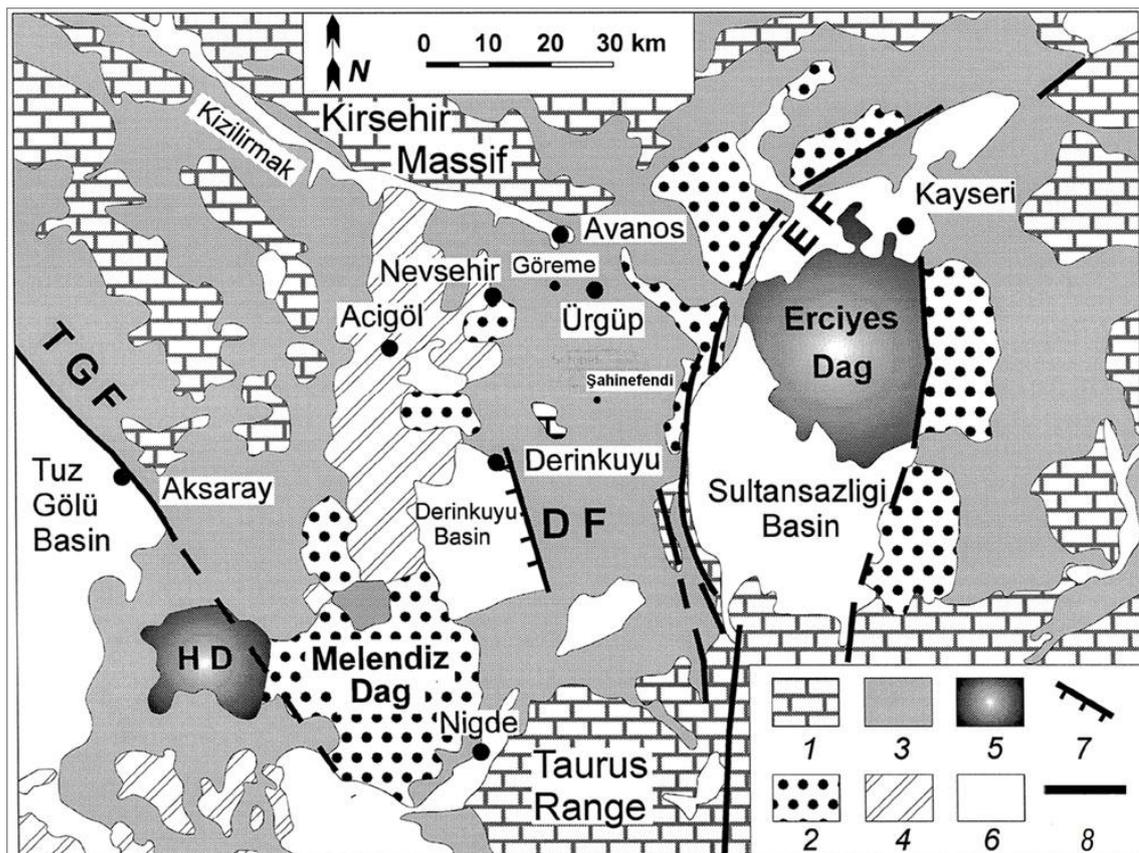
La faglia di Eceemis si estende verso nord-est e attraversa il bacino transtensivo del Sultan Saz fino ai Tauridi centrali. Essa comprime a sud una stretta (1 km) fascia di marne e arenarie risalenti al Paleocene (?) – Luteziano, intercalate con calcari marini detritici, a contatto tramite disconformità con le sovrastanti rocce evaporitiche continentali oligoceniche-quaternarie (Dhont et al., 1998).

La faglia di Eceemis taglia unità a thrust messe in posto durante gli eventi compressivi del tardo Eocene-Oligocene (~ 30Ma) (fig. 6.2)

L'innalzamento del Tauro centrale è datato al tardo Miocene; esso è costituito da sedimenti marini del Miocene inferiore-medio che attualmente si trovano a più di 2000 m di quota dove sono in contatto discordante con i thrust delle unità ofiolitiche e dei calcari di piattaforma risalenti al tardo Eocene - Oligocene inferiore (~ 30Ma).

Il bacino di Adana è in parte riempito da sequenze torbiditiche dell'Aquitano-Tortoniano (24-8 Ma), depositate nella zona dove la placca africana subduce sotto l'Anatolia. Queste rocce sono coperte da evaporiti messiniane (6 Ma) e da sedimenti marini pliocenici (5-2 Ma) (Dhont et al., 1998).

Il bacino è emerso grazie all'abbassamento del livello del mare durante il Quaternario. Nel tardo Miocene a partire da circa 10 Ma il bacino di Adana diventa un bacino di pull apart sviluppato lungo faglie che marciano il



*Fig.6.2: Sketch geologico delle aree di studio, nel Plateau di Nevşehir, (Temel et al., 1998). (1) Rocce del basamento; (2) maggiori complessi vulcanici del Miocene-Pliocene (stratovulcani e centri monogenetici da basaltici a riolitici); (3) Ignimbriti e sedimenti contemporanei continentali. (4) Principali morfologie vulcaniche del Quaternario (maars, domi, lave, cinder cones, da basalti a rioliti); (5) Vulcani quaternari; (6) Alluvioni del Quaternario; (7) Faglia normale di Derinkuyu risalente al Quaternario (DF); (8) Maggiori faglie trascorrenti neogeniche-quaternarie: la Faglia del Tuz Gölü (TGF) e Ecemis Fault Zone (EF); HD = Hasandag.*

prolungamento della Faglia Anatolica Orientale (EAF) in relazione all'espulsione laterale dell'Anatolia (Dhont et al., 1998).

Pasquare` & Ferrari (1993), Borgia et al. (1994) e Dhont et al., 1998 suggeriscono la probabile presenza un graben sepolto orientato a N, lungo un centinaio di km, nella parte centrale del plateau di Nevşehir e che le faglie del Tuz Golu e di Ecemis siano faglie inverse prodotte dall'intrusione di un grande batolite.

Il vulcanismo della regione è probabilmente sia frutto della compressione che dell'estensione regionale a cui è soggetta l'area (Dhont et al., 1998).

La CAVP costituisce un campo vulcanico formato da 19 vulcani poligenici e più di 800 monogenici (Toprak, 1998; Gencalioglu-Kuscu et al., 2007). I coni di scorie rappresentano la maggioranza degli edifici monogenici, mentre i domi e i maar sono meno diffusi.

Le strutture legate ad attività vulcanica comprendono stratovulcani del tardo Miocene come il Melendiz Dag (fig. 6.2); le unità ignimbriche della Cappadocia del tardo Miocene-Pliocene; gli stratovulcani quaternari come l'Hasan Dag e l'Erciyes Dag (fig. 6.2); “vents” sporadici a carattere mafico o acido .

Secondo Toprak (1998) i vulcani poligenici si distribuiscono in direzione NE-SW, formando due gruppi nelle vicinanze della faglia del Tuz Golu e dell'Ecemis (fig. 6.2). Gli edifici monogenici sono localizzati in cinque diverse aree: Karapinar, Karacadag-Hasandag, Keçiboyduran-Melendiz, Göllüdağ-Acıgöl e Erciyes (Toprak, 1998; Gencalioglu-Kuscu et al., 2007) (fig. 6.2).

### **6.1.2 Il Plateau di Nevsehir**

La Cappadocia è localizzata nella parte centrale della CAVP. Fin dal Neogene è stata sede di un'intensa attività vulcanica con la produzione di depositi ignimbrici da riolacitici a riolitici datati tra 14 e 2 Ma. Essi sono intercalati a depositi continentali con cui costituiscono una sequenza vulcano-sedimentaria denominata “Formazione di Urgup” (Pasquarè, 1968) che ha riempito il bacino di avanfossa compreso tra il massiccio del Kirsehir a nord e la catena del Tauro a sud. La tettonica mio-pliocenica ha isolato parte di tale riempimento costituendo il plateau di Nevsehir (Le Penec et al., 1994) di circa 10000 Km<sup>2</sup>, compreso tra i bacini transtensivi del Tuz Golu a ovest, del Sultan Saz a est (Froger et al., 1998).

L'erosione e la tettonica hanno profondamente inciso la sequenza vulcano-sedimentaria del plateau, mettendo a giorno in alcune aree il basamento ofiolitico della sutura Anatolide-Tauride. All'attività cappadoce è correlabile l'accrescimento degli stratovulcani miocenici Erdas Dag, Melendiz Dag, Koc Dag e Develi Dag e dei quaternari Hasan Dag e Erciyes Dag. Attualmente non vi sono segni di attività, dato che i depositi più recenti, relativi al Hasan Dag risalgono a circa 6000 anni fa (Froger et al., 1998).

In Cappadocia affiorano dunque tre principali tipologie di depositi: le rocce del basamento costituito da ofioliti (gabbro e pirossenite) e rocce plutoniche (sienite e monzonite) (Temel, 1992; Aydar et al., 2003); depositi fluviali grossolani costituiti da alternanze rossastre di mudstone, arenarie e conglomerati in cui sono presenti frammenti di graniti, quarziti, selci, marmi calcari e ofioliti che costituiscono la Formazione di Yesilhisar (Aydar et al., 2003); le alternanze ignimbrico-continentali della Formazione di Urgup, in disconformità sulla precedente.

### 6.1.3 La Formazione di Urgup

Stratigraficamente, la Formazione di Urgup (Pasquarè, 1968) è la maggiore unità litostratigrafica presente nel plateau di Nevsehir. Essa è costituita da sedimenti fluviali e lacustri intercalati a numerosi depositi piroclastici che si estendono su una superficie di circa 20000 km<sup>2</sup> e che nella località-tipo raggiunge i 430 m di spessore (Pasquarè, 1968). La Formazione ha un assetto quasi orizzontale costituendo un plateau la cui superficie varia tra i 1000 e i 1200 m s.l.m. nei pressi di Urgup (fig. 6.3); la sua età pari al Tortoniano – Pliocene è stata attribuita mediante datazione radiometrica dei depositi piroclastici (Temel, 1992; Aydar & Ulusay, 2003). La parte sedimentaria viene identificata come Membro Çökek, ( Temel, 1992). Lo spessore affiorante stimato a Çökek è di circa 300 m; tuttavia nelle altre località dove è presente, non mostra mai una buona continuità stratigrafica, ma forti variazioni laterali e verticali da arenarie fluviali con stratificazione incrociata a calcari lacustri e mudstone.

La Formazione di Urgup comprende 9 ignimbriti riolitiche da saldate a non saldate del Miocene sup.- Pliocene, intercalate con depositi di pomici da caduta, surge piroclastici, depositi fluviali (Koralay et al., 2011), livelli lacustri calcareo-marnosi e due livelli di lava. In particolare, Le Pennec et al. (1994) identifica le ignimbriti considerando i villaggi e i siti dove sono ben esposte in affioramento: Kavak, Zelve, Sarimaden Tepe, Cemilköy, Tahar, Gördeles, Sofular, Kızılkaya, and Valibaba Tepe.

La stratigrafia e l'età delle ignimbriti cappadoci sono da tempo molto dibattute; infatti le datazioni K/Ar riportate in letteratura (Temel et al, 1998) provocherebbero, secondo alcuni Autori, un sensibile ringiovanimento dei depositi trovandosi in discordanza con i dati cronostratigrafici di taxa di vertebrati selezionati (Le Pennec et al., 2005). Ciò potrebbe essere legato al fatto che l'estrema frequenza delle eruzioni sia maggiore della risoluzione di molte età K-Ar citate in Letteratura (fig. 6.3).

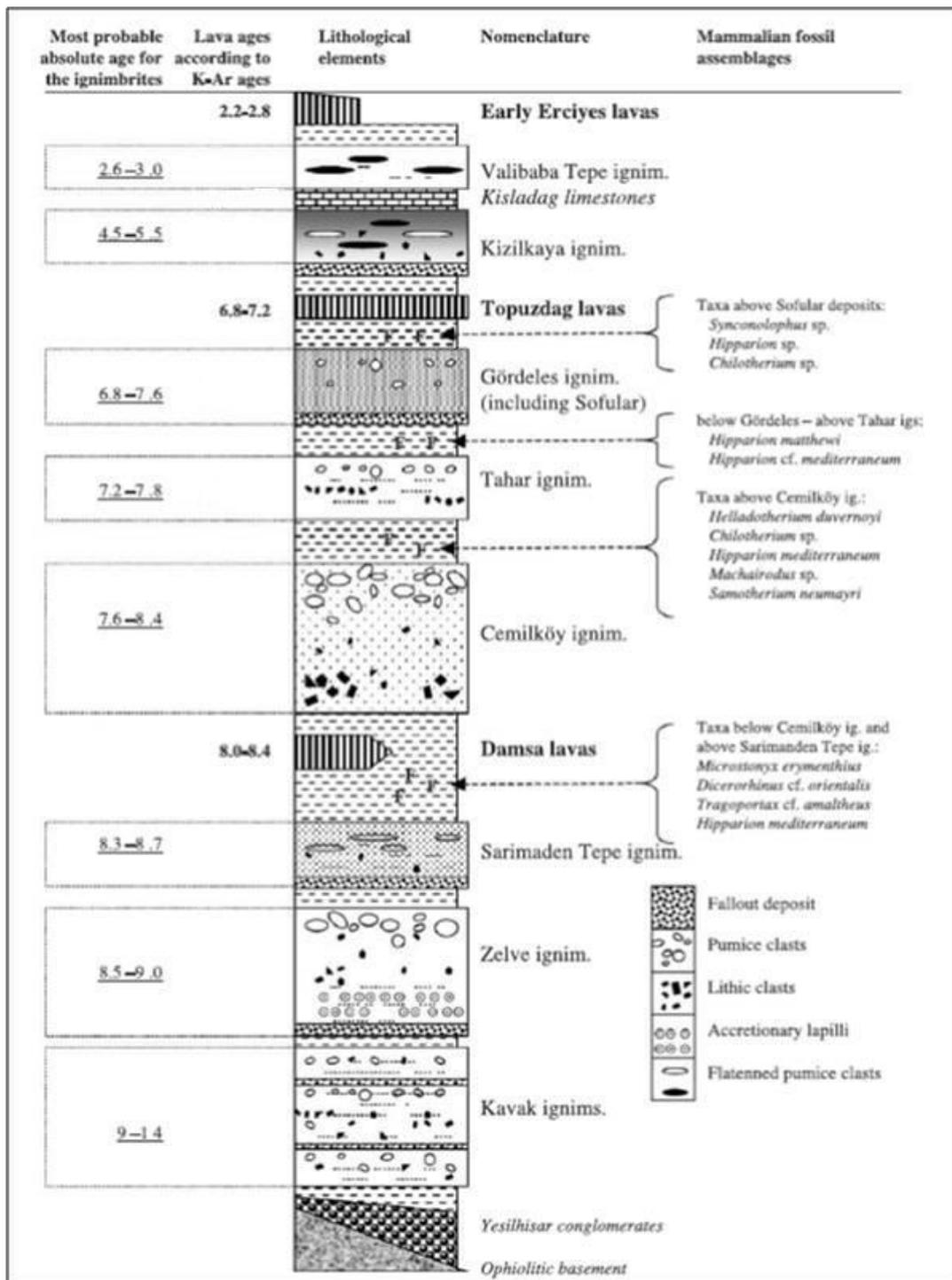


Fig. 6.3: Colonna stratigrafica schematica delle successioni ignimbriche proposta da Le Pennec et., 2005. Nella colonna sono riportate a confronto le età dei depositi secondo il metodo K/Ar e quelle ottenute dalle ricostruzioni cronostatigrafiche basate sui taxa mammaliani individuati da Pasquarè (1968).

l'intera sequenza della Formazione di Urgup affiora nel settore settentrionale della provincia vulcanica, ad esempio nei dintorni di Goreme; nel settore meridionale, invece, come nei dintorni di Sahinefendi, affiorano quasi esclusivamente i membri più recenti a partire dall'ignimbrite di Cemilkoy.

L'ignimbrite di Kavak è la più antica della successione, è costituita da ceneri da caduta e depositi di flusso intercalate a sedimenti vulcanoclastici. Essa è ben esposta nei pressi del villaggio di Kavak. Quest'unità ricopre un'area di 2600 Km<sup>2</sup>, avendo un volume di 80 km<sup>3</sup> e uno spessore tra i 10 e i 150 m; la sua età secondo la datazione K/Ar risalirebbe a 8.6–11.2 Ma

(Temel, 1992), secondo Le Pennec et al. (2005) a 9-14 Ma. Le Pennec et al. 1994 pone la sorgente di tale ignimbrite tra Nevsehir e Derinkuyu; L'erosione dei depositi di tale ignimbrite genera i cosiddetti "Camini di Fata"

L'ignimbrite di Zelve è costituita da una sola unità di flusso, nella località-tipo essa si attesta intorno ai 100 m di spessore, con un volume di 120 km<sup>3</sup> su un'area di 4200 km<sup>2</sup>. Alla sua base vi è un deposito da caduta pliniano spesso tra 5 e 12 m e spesso presenta strutture di degassamento. L'area sorgente è la stessa dell'ignimbrite di Kavak. Al nord, nei pressi del fiume Kizilirmak, l'ignimbrite è estremamente alterata con la presenza di fenomeni di zeolitizzazione e la comparsa di minerali quali clinoptillolite chabasite e erionite (Temel & Gundogdu, 1996; Temel, 1998). L'erosione di tale ignimbrite evolve in forme quali i "camini di fata". L'età varia tra i 9 e 8,5 Ma (Le Pennec et al., 2005).

L'ignimbrite di Sarimaden Tepe è spessa da 4 a 15 m ed è composta da un'unità di flusso saldata con fessurazione colonnare associata ad un deposito da caduta basale spesso circa 1 m. Il volume e l'area di affioramento sono rispettivamente 80 km<sup>3</sup> e 3900 km<sup>2</sup>. L'età si attesta tra 8,7 e 8,3 Ma (Le Pennec et al., 2005); l'area sorgente è localizzata nei pressi di Derinkuyu.

Le lave del Damsa sono intercalate con depositi vulcano-sedimentari; affiorano tra Topuz Dag e la valle del Damsa. Lo spessore varia tra 12 e 100 m, l'età tra 8,4 e 8 Ma (Le Pennec et al., 2005).

L'ignimbrite di Cemilkoy è ben esposta nel villaggio di Cemilkoy; il suo volume è pari a 300 km<sup>3</sup> e si estende per circa 8600 km<sup>2</sup>, l'area sorgente dovrebbe essere a sud di Derinkuyu. E' uno dei più importanti flussi piroclastici non saldati con uno spessore compreso tra 10 e 110 m a Cemilkoy; i frammenti litici differiscono dalle altre ignimbriti essendo costituiti da gabbri e pirosseniti derivanti dal basamento ofiolitico. L'erosione di tale ignimbrite produce i tipici "Camini di Fata". L'età oscilla tra 7.6 e 8.4 Ma (Le Pennec et al., 2005).

I depositi presentano un aspetto massivo da biancastro a grigiastro, uno strato basale a granulometria fine costituito da pomice e da depositi di surge. La concentrazione e la

dimensione delle pomici aumentano dalla base al top dell'ignimbrite. Localmente sono presenti anche strutture di degassamento nelle parti sommitali del deposito.

L'ignimbrite di Tahar è ben esposta nel villaggio di Tahar. Essa si estende per 1000 km<sup>2</sup> con un volume di 25 km<sup>3</sup>, l'età risale a 7,8-7,2 Ma (Le Pennec et al., 2005). È composta da molti flussi piroclastici, con uno spessore da 4 a 80 m, alcuni dei quali sono ricchi in frammenti litici provenienti dalle lave basaltiche e andesitiche. L'area sorgente è presso Hodul Dag. Quest'ignimbrite è piuttosto compatta ma non saldata e, nella regione di Sofular presenta fessurazione colonnare.

L'ignimbrite di Gordeles affiora nell'area meridionale di Nevsehir, si estende per 3600 km<sup>2</sup> con un volume di circa 110 km<sup>3</sup> e la sorgente è ad ovest di Derinkuyu. È composta dal deposito di un singolo flusso piroclastico con uno spessore compreso tra 7 e 20 m; l'età del deposito è collocata tra 7,6 - 6,8 Ma (Le Pennec et al., 2005). Le parti inferiori di quest'unità sono ricche in una matrice fine contenente biotite in grande quantità. Si presenta di colore da bruno scuro a rosastro, di granulometria fine, si estende per 100 km<sup>2</sup>, il suo volume è di 1 km<sup>3</sup> e lo spessore varia tra 4 e 10 m. Quest'unità, relativa ad un singolo flusso piroclastico, non è saldata e presenta un deposito basale spesso circa 1 m, costituito da pomici da caduta. L'ignimbrite di Sofular proviene probabilmente dall'area del Topuz Dag.

Le lave del Topuz Dag si sono messe in posto da sud verso nord seguendo l'asse del Kizilirmak per 9 km. Esse hanno uno spessore di circa 50-70 m, sono di colore molto scuro, compatte e resistenti. Le Pennec et al. (2005) fissa l'età di tale deposito tra 7,2 e 6,8 Ma.

L'ignimbrite di Kizilkaya è ben esposta nel villaggio omonimo e nella valle di Ihlara; ricopre un'area di oltre 10600 km<sup>2</sup> essendo così la più estesa delle ignimbriti e ha un volume di 180 km<sup>3</sup>. Il suo spessore cambia drasticamente da 4 a 60m e presenta un sottile strato di cenere da caduta di appena 20 cm alla base. Secondo Le Pennec et al. (2005) l'ignimbrite risalirebbe a 4.5 - 5.5 Ma.

La sorgente è posta nel settore sud-occidentale della piana di Derinkuyu. L'ignimbrite consiste generalmente di due o tre flussi distinti; è saldata con una ben definita fessurazione colonnare e la sua incisione crea ripidi pendii e profondi canyon.

L'ignimbrite del Valibaba Tepe è relativamente recente e affiora nel settore orientale del plateau di Nevsehir, si estende per 5200 km<sup>2</sup>, il suo volume si attesta intorno a 100 km<sup>3</sup>, si presenta di colore nerastro, fortemente saldata con uno spessore tra i 5 e 15 m. Le Pennec et al. (2005) data questo deposito a 3 - 2,6 Ma. Pasquarè et al. (1988) propose

come sorgente di tale ignimbrite l'area intorno Kayseri; sono presenti due distinte unità di flusso con fessurazione colonnare.

Al top dell'intera successione vi sono le lave quaternarie dell'Erciyes datate tra 2,8-2,2 Ma.

## **6.2 Elementi geomorfologici del paesaggio della cappadocia: “i camini di fata”**

La Cappadocia è caratterizzata tipicamente da paesaggi a badlands (Zorlu, 2011), che sono notoriamente tipici di litologie facilmente erodibili, in questo caso ignimbriti, e abbastanza comuni nei climi semiaridi. Le badlands si formano in regimi erosivi con processi di ruscellamento superficiale abbastanza spinti che evolvono in sistemi di gully e rill ad alta densità di drenaggio (Zorlu, 2011).

Le peculiari litologie presenti, la stratigrafia suborizzontale che le caratterizza, le profonde incisioni vallive prodotte dai sistemi idrografici dei fiumi Damsa e Kizilirmak, la tettonica vigente contribuiscono a creare strutture geomorfologicamente tipiche quali plateau, mesa e butte.

Una particolare evoluzione dei processi erosivi nel paesaggio cappadoce sono le piramidi di terra, qui conosciute come pinnacoli o “camini di fata” che possono superare anche i 30 m di altezza.

Di tutte le ignimbriti che compongono la Formazione di Urgup solo tre sembrano dar vita, in maniera quasi sistematica, a queste forme particolari: si tratta dell'ignimbrite di Kavak, Zelve e Cemilkoy.

Le aree a maggiore concentrazione di “camini di fata” sono le valli incise dai fiumi Damsa, Kizilirmak e dai loro tributari.

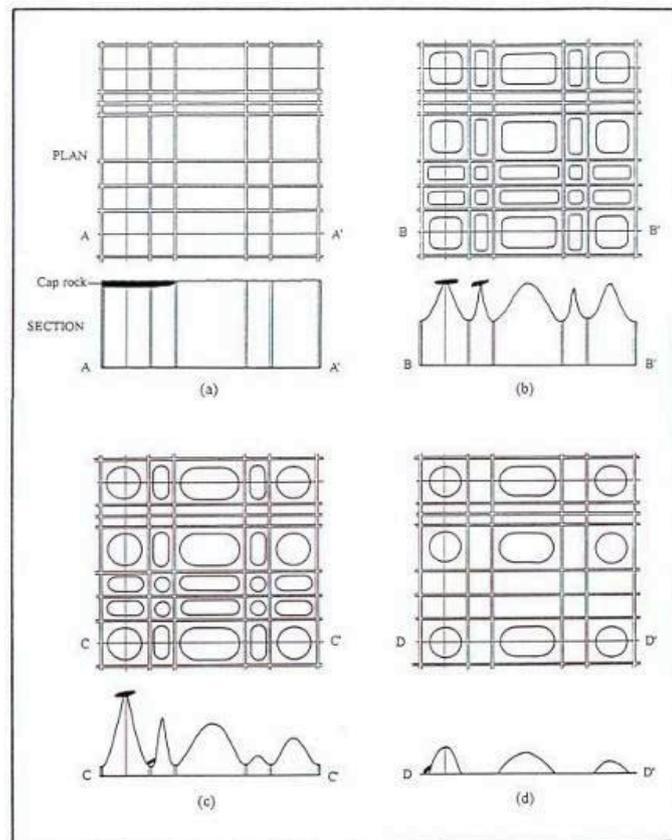
Secondo Sür (1972) sono lo spessore delle ignimbriti, la differente erodibilità, la pendenza della topografia e il clima i principali fattori di controllo dell'evoluzione di tali forme; in particolare, le condizioni climatiche semi-aride favorevoli alla formazione di tale paesaggio si sarebbero instaurate nel corso del Quaternario.

Secondo Giovanni (1971) i camini più recenti sarebbero quelli immediatamente a contatto con il versante, mentre i più antichi si troverebbero verso il centro delle valli.

Secondo Topal (1995) emerge l'importante ruolo dei sistemi di joints e del “cap-rock” nella formazione dei camini di fata (fig. 6.4).

I sistemi di joints, la loro spaziatura, l'apertura, la persistenza, direzione e inclinazione controllano la forma, le dimensioni e l'orientamento dei pinnacoli sul versante (Topal & Doyuran, 1995; Erguler, 2009).

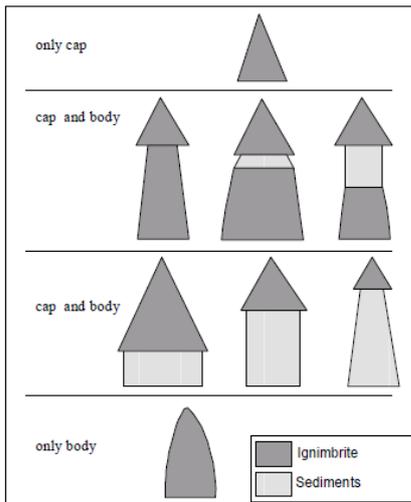
Nel caso delle ignimbriti cappadoci la litologia meno erodibile che funge da "cap-rock" è rappresentata da lave basaltiche o andesitiche, da ignimbriti saldate o da coperture conglomeratiche.



*Fig. 6.4: Formazione dei camini di fata (Topal, 1995): a) stadio iniziale; b) stadio giovanile c) stadio maturo d) stadio terminale. (le linee doppie rappresentano i joints con apertura stretta, mentre le linee singole quelli chiusi).*

### 6.2.1 Caratteristiche dei camini di fata nelle diverse ignimbriti

Le piramidi di terra nell'ignimbrite di Kavak sono formate dall'alternanza di ignimbriti e depositi continentali vulcanoclastici e rimaneggiati. A differenza delle altre ignimbriti qui i camini sono spesso isolati gli uni dagli altri e si concentrano nelle valli, segno dell'intensità dei processi erosivi; in particolare si trovano su pendenze che oscillano tra i 4° e i 17°. I camini di fata in tale area possono essere formati dall'ignimbrite e dai sedimenti continentali in diverse proporzioni (fig. 6.5; 6.6).

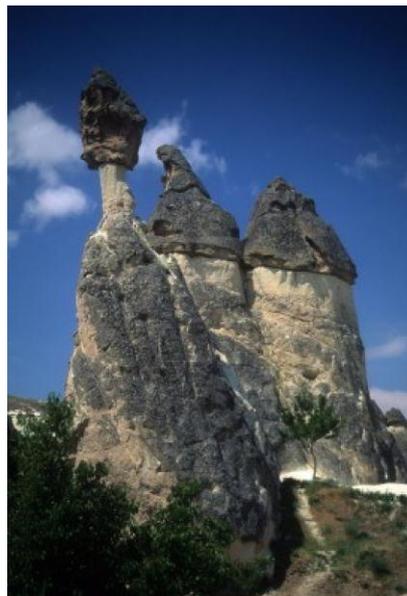


**Fig. 6.5:** *Differenti tipologie di camini di fata presenti nell'ignimbrite di Kavak nei pressi di Goreme.*

**Fig 6.6.** *Esempio di camini. delle fate*

I pinnacoli nell'area di transizione Kavak-Zelve sono costituiti dall'ignimbrite di Kavak come corpo e da pomice fortemente compattate dell'ignimbrite di Zelve come cap-rock. Inoltre tra le due unità s'interpone un sottile strato (~1,5 m) di depositi continentali. Le pendenze lungo cui si formano questa tipologia di camini di fata variano in due diversi intervalli tra 8° e 14° e 19°-24°.

I camini di fata formati nell'ignimbrite di Zelve sono particolarmente esposti a est di Cavusin alle pendici dell' Akdag. Essi non presentano cap-rock, si trovano soprattutto tra i 2° e i 13° di pendenza e mostrano comunemente strutture di degassamento (fig.6.7).



**Fig. 6.7:** *morfologia dei camini di fata tipici di Zelve controllata dalla presenza delle strutture di degassamento (gas pipes).*

Le aree a più alta densità di pinnacoli nell'ignimbrite di Cemilkoy sono localizzate su entrambe le sponde del fiume Damsa e nell'area di Selime dove sfiorano i 30 m d'altezza (fig. 6.8). I pinnacoli sono costituiti unicamente dall'ignimbrite di Cemilkoy e hanno forme subconiche; sono spesso privi di cap rock, ad eccezione di alcuni, dove è costituito dai blocchi di Kizilkaya provenienti dal banco d'ignimbrite stratigraficamente superiore a quella di Cemilkoy (Fig. 6.9). Le pendenze ottimali lungo cui è probabile ritrovare i camini delle fate sono comprese tra 8° e 23° .



*Fig. 6.8: Camini di fate nell'ignimbrite di Cemilkoy presso Selime. Date le dimensioni imponenti, il complesso è stato definito "La Cattedrale".*



*Fig. 6.9: Camini di fata nell'ignimbrite di Cemilkoy sul versante sudoccidentale dell'Orta Tepe. Dall'immagine si evince la presenza, su alcune forme, del cap rock costituito dai blocchi di Kizilkaya.*

### **6.2.2 I fattori di controllo dell'evoluzione dei camini delle fate.**

La formazione e l'evoluzione morfologica dei camini di fata rappresentano la *summa* di molteplici fattori quali erosione, litologia, spessore delle ignimbriti, pendenza degli strati, topografia e clima.

L'erosione gioca un ruolo fondamentale sia a scala regionale che a scala locale nella loro formazione. A scala regionale tutti i camini di fata sono prodotti nelle ignimbriti esposte nell'area di Urgup profondamente dissecata dai tributari dei fiumi Kizilirmak e Damsa dove affiora la porzione inferiore della Formazione di Urgup. La nascita di tali sistemi idrografici risale a circa 2 Ma fa; in particolare come risposta ai cambiamenti climatici, il Kizilirmak completa la sua ultima fase di "downcutting" alla fine del LGM (Last Glacial Maximum) intorno a 20 ka, per poi entrare in un nuovo regime di deposizione che ha prodotto finora spessori pari a circa 18 m (Dogan, 2010). Considerando le età e le variazioni di quota tra i terrazzi fluviali e il livello attuale del fiume, il Kizilirmak avrebbe inciso la propria valle nella regione della Cappadocia di circa 160 m nell'arco dei 2 Ma, con un tasso pari a 0.08 mm/a<sup>-1</sup> (Dogan, 2011).

Per quanto concerne l'evoluzione dei camini di fata, Kasmer et al. (2013) stima, a Zelve, un'erosione media annuale con tassi che oscillano tra 0,21 mm/a e 1,24 mm/a con un aumento in primavera ed estate.

A scala locale, l'azione dell'erosione è legata alla differente erodibilità delle litologie che compongono i pinnacoli in formazione e alla loro posizione stratigrafica.

Infine, un contributo non trascurabile, è fornito dalla deflazione ad opera del vento che prendendo in carico la frazione fine derivante dalla disgregazione delle ignimbriti, esercita una forte azione erosiva che compartecipa al modellamento delle forme a pinnacolo.

Nell'ignimbrite di Kavak è spesso distinguibile il corpo dal cap rock e vengono riconosciute tre fasi di evoluzione nei camini di fata.

Nella prima solo il cap rock è esposto, mentre i depositi continentali sottostanti ancora non affiorano, ciò conferisce al pinnacolo una forma conica; nel secondo stage i depositi sedimentari iniziano ad affiorare e sono caratterizzati da fratture verticali chiuse che non si estendono nell'ignimbrite. Quando i processi erosivi diventano particolarmente intensi essi producono dei gorghi che sezionano l'ignimbrite in corpi cilindrici. Nell'ultima fase si formano piccoli camini di fata che derivano dall'avanzamento dei processi erosivi precedenti (fig. 6.10).



*Fig.6.10. I processi erosivi agenti sulle morfologie dei pinnacoli nell'ignimbrite di Kavak.*

Nell'ignimbrite di Zelve le strutture di degassamento rappresentano la frazione meno erodibile intorno cui l'erosione plasma la morfologia dei pinnacoli.

L'erosione nell'ignimbrite di Cemilkoy agisce lungo le superfici di filtrazione d'acqua, spesso associate alla presenza di joints che gradualmente delineano la forma conica dei pinnacoli con al top, ove presenti, i blocchi di Kizilkaya.

Un altro fattore di rilievo nella formazione dei camini di fata è la litologia; essi, infatti si formano unicamente nelle ignimbriti non saldate, grazie alla loro maggiore erodibilità. Nelle ignimbriti saldate, invece, l'erosione agisce lungo i joints di raffreddamento generando fenomeni di rock falling producendo pendenze molto ripidi e spesso sub verticali come nel caso della Kizilkaya.

Lo spessore delle ignimbriti è uno dei fattori che controlla lo sviluppo della pendenza adatta alla formazione dei pinnacoli: uno spessore significativo implica una certa estensione dell'affioramento che si traduce in una pendenza più dolce, utile all'incisione dei pinnacoli.

Secondo Emre e Güner (1985) la pendenza degli strati influenza la geometria dei camini di fata: più essa è accentuata, più la forma dei pinnacoli sarà asimetrica. Un ruolo primario è ricoperto dalla topografia e soprattutto dalla pendenza del versante; infatti con pendii troppo ripidi, l'erosione produce fenomeni di crollo e non le forme a

pinnacolo; se al contrario, la pendenza è troppo bassa si creerà una area di piana alluvionale.

Le condizioni climatiche hanno un effetto significativo sul degrado delle rocce e quindi sulla formazione dei camini di fata. Molti Autori (Topal & Doyuran, 1997; Aydan & Ulusay, 2003; Ergüler & Ulusay, 2009; Kasmer et al., 2013) hanno dimostrato come in Cappadocia i cicli di imbibizione-essiccamento e gelo-disgelo controllino in gran parte la disgregazione delle ignimbriti. A tal proposito, il clima è fondamentale per il verificarsi di tali fenomeni e per l'evoluzione delle morfologie a badlands e a piramidi di terra. Esse, come puntualizzato in precedenza, sono tipiche di climi aridi e semiaridi che caratterizzano la Cappadocia a partire dal LGM (Senkul & Dogan, 2012).

Attualmente nella regione prevale un clima semi-arido (sub-umido) (Türkeş & Akgündüz, 2011).

Le temperature oscillano tra -7,3°C in Gennaio e 40°C in luglio con forti escursioni sia annuali che giornaliere.

Gli inverni sono rigidi con moderate nevicate che però persistono sulla superficie rocciosa per lunghi periodi. Le precipitazioni, invece, si concentrano in primavera a causa di un'anomala circolazione ciclonica detta *Kırkikindi yağmurları* (Türkeş & Akgündüz, 2011); l'estate è particolarmente calda e secca. Le precipitazioni medie annue oscillano intorno a 412,4 mm con picchi massimi pari a 150 mm tra maggio e aprile e minimi di 35 mm in agosto.

Il periodo inoltre, tra luglio e settembre è caratterizzato da un'intensa evapotraspirazione (Türkeş & Akgündüz, 2011).

Il regime pluviometrico fornisce un importante contributo in fenomeni che interessano in primis la superficie delle ignimbriti quali l'erosione superficiale tipo "gully, rill, sheet flood", la precipitazione di ossidi di ferro, la formazione di minerali argillosi e di forme di alterazione e degrado come scagliatura, esfoliazione o distacco (Topal & Doyuran, 1998).

### **6.3 Fenomeni di alterazione e degrado (UNI 11182:2006) tipiche delle ignimbriti cappadoci**

Le morfologie a badlands e a piramidi di terra rappresentano il risultato più evidente dei processi erosivi che interessano le ignimbriti della Cappadocia.

Tali processi producono ulteriori forme di alterazione e degrado che contribuiscono all'evoluzione morfologica del paesaggio.

Topal & Doyuran (1998) hanno classificato l'ignimbrite cappadoce, dal punto di vista geo-ingegneristico e fisicochimico da "poor to very poor durability". Ciò suggerisce la predisposizione litologica ai fenomeni di alterazione favoriti dall'elevata porosità e dall'abbondanza di fasi metastabili quali il vetro vulcanico che costituisce il 70 % della composizione delle ignimbriti.

Le forme più comuni riscontrate in tale litologia sono differenti: fratturazione, scagliatura, esfoliazione, disgregazione, polverizzazione, alterazione cromatica e colonizzazione lichenica (Turkmenoglu et al., 1991; Topal & Doyuran, 1998; Topal, 2002; Garcia-Vallés et al., 2003). L'avanzamento di tali processi minaccia visibilmente la conservazione delle chiese rupestri, suscitando l'attenzione del mondo scientifico con lo scopo di individuare le cause predisponenti di tali fenomeni e ridurre gli effetti, preservando così il prezioso patrimonio storico-artistico della regione.

L'idrolisi del vetro vulcanico, e l'alterazione dei frammenti litici producono minerali di neoformazione come le smectiti; esse possiedono proprietà espandibili che, in base alla disponibilità di acqua, favoriscono l'alternarsi di fasi di dilatazione e contrazione all'interno del reticolo del minerale. Ciò provoca delle sovrappressioni interne tali da indurre la fessurazione della roccia (Turkmenoglu et al., 1991; Topal & Doyuran, 1998). L'alterazione, invece, della componente feldspatica, favorisce la disgregazione superficiale e la comparsa di minerali argillosi quali la sericite (Turkmenoglu et al., 1991).

Le ignimbriti sono visibilmente soggette ad alterazione cromatica, assumendo colorazioni che variano dal giallastro a diverse tonalità del rossastro. Esse sono legate alla comparsa di minerali di neoformazione come magnetite, ematite e limonite (Topal, 2002) in seguito all'ossidazione dei frammenti litici e delle biotiti presenti nelle rocce; alla zeolitizzazione, soprattutto con la comparsa di clinoptilolite, della componente pomicea (Temel & Gondlogu, 1996).

I fenomeni di esfoliazione e scagliatura sono legati alla presenza dei minerali argillosi espandibili quali le smectiti. Le variazioni di umidità, a cui seguono i cicli di contrazione-dilatazione, riguardano per lo più le porzioni superficiali della roccia, dove il comportamento delle smectiti produce differenti stati tensionali che danneggiano irreversibilmente la microstruttura della roccia (Steindlberger, 2004) e che conferiscono alla superficie il tipico aspetto a scaglie.

La porosità è uno dei fattori chiave che favorisce la circolazione dell'acqua, il principale agente di weathering sia fisico che chimico. Nelle ignimbriti cappadoci la porosità oscilla tra il 30-40%.

E' noto che l'acqua trasformandosi in ghiaccio, aumenta il proprio volume del 9% creando delle sovrappressioni all'interno della roccia, specie sulle pareti dei pori, intorno a 200 MPa (Erguler, 2009) causando, così, ingenti danni alla sua struttura.

Il diametro medio dei pori, poi, è un importante parametro che influisce sui processi di gelo-disgelo e imbibizione-essiccamento. Larsen & Cady (1969) stabiliscono un diametro critico, pari a 5  $\mu\text{m}$ , al di sotto del quale l'acqua entrata nei pori non può essere drenata via dalla roccia. Ciò suggerisce che rocce con pori di dimensioni inferiori a tale soglia, sono particolarmente soggette ai danni provocati dai cicli gelo-disgelo; le dimensioni medie dei pori, determinate mediante porosimetria ad intrusione di mercurio nelle ignimbriti cappadoci si attestano intorno a 0,11  $\mu\text{m}$  rendendo così le rocce particolarmente suscettibili a fenomeni di crioclastismo (Topal & Doyuran, 1998). La conseguente formazione e propagazione di microfratture favorisce, nel tempo, fenomeni di fratturazione e di crolli, ma anche polverizzazione e disgregazione (Steindlberger, 2004)

I fenomeni legati ai cicli imbibizione-essiccamento, ma soprattutto gelo-disgelo sono abbastanza frequenti grazie al peculiare regime climatico della Cappadocia; a tal proposito Topal (1995) ha stimato circa 50 cicli di gelo-disgelo all'anno.

Ad essi sono strettamente collegati i sistemi di joints che caratterizzano le ignimbriti. Essi rappresentano delle vie preferenziali per la penetrazione dell'acqua nel substrato.

La genesi dei joints nelle ignimbriti è legata a vari processi: alla contrazione dovuta al raffreddamento durante la messa in posto, soprattutto nel caso di depositi saldati; all'espansione e contrazione di componenti argillose prodotte dal weathering; alla pressione prodotta dalla messa in posto di altri corpi ignei; al detensionamento prodotto dalla rimozione di depositi sovrastanti (Lobeck, 1939).

I joints possono essere "chiusi" oppure "aperti", quest'ultimi generalmente presentano riempimenti di natura argillosa che in base alle proprietà espandibili dei minerali possono incrementare l'apertura della frattura.

I joints controllano la formazione dei camini di fata, ma anche la loro evoluzione e stabilità. Ciò è fondamentale nella conservazione delle chiese rupestri. Sistemi di joints con pendenze quasi verticali sono la principale causa di fenomeni da crollo. La stabilità

delle chiese rupestri è minata anche dalla presenza di discontinuità secondarie prodotte in seguito allo scavo artificiale delle cavità.

In generale, dalle osservazioni in campo e dagli studi in microscopia ottica ed elettronica sono stati stimati gli spessori dei fronti di alterazione pari a circa 8-10 cm di profondità e a 20 cm di estensione laterale intorno ai joints (Turkmenoglu et al., 1991; Topal & Doyuran, 1998).

Le ignimbriti, grazie alla loro alta porosità, sono particolarmente soggette ad un'estesa colonizzazione lichenica, il cui ruolo è duplice.

Turkmenoglu et al. (1991) sostiene che i licheni forniscano un importante contributo all'alterazione superficiale sia fisica che chimica delle rocce.

I processi metabolici accelerano il degrado dei minerali silicatici, specie i feldspati, in minerali argillosi (Garcia-Valles et al., 2003); inoltre producono depositi di calcite che favoriscono l'esfoliazione della superficie rocciosa (Turkmenoglu et al., 1991).

L'interazione tra i licheni e la roccia crea un pitting superficial, spesso da qualche mm fino a 2 cm (Topal & Doyuran, 1998) ad opera dei rizoidi con cui gli organismi si ancorano al substrato. La porzione che risulta particolarmente danneggiata da tale fenomeno è la pasta di fondo vetrosa delle ignimbriti, la quale viene ridotta in strutture vacuolari apprezzabili tramite microscopia ottica. Tuttavia secondo alcuni autori (Garcia-Vallés et al., 2003) i licheni avrebbero anche un ruolo protettivo sui pinnacoli della Cappadocia: essendo epilitici, resterebbero in superficie e ridurrebbero le infiltrazioni d'acqua all'interno della roccia, proteggendola così da disgregazione e da altre forme di degrado di cui l'acqua è il principale agente.

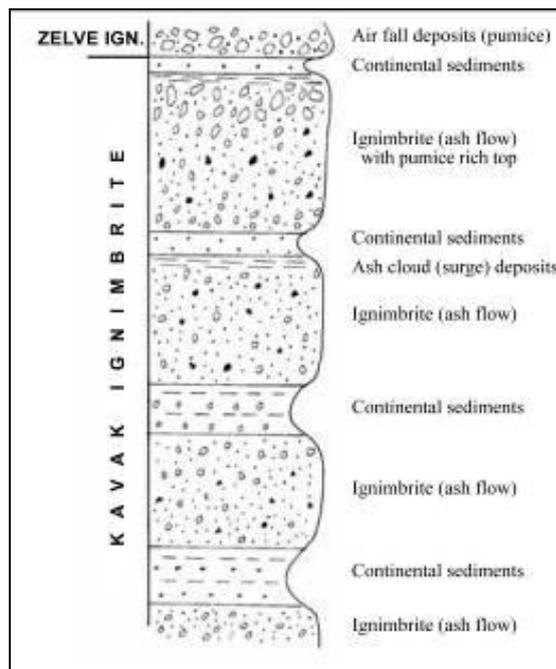
#### **6.4 I casi di studio: Goreme e Sahinefendi.**

Dagli studi bibliografici, dalle consultazioni della cartografia locale, e dalle osservazioni di tipo geologico e stratigrafico effettuate nella fase di campagna, è stato possibile collocare i livelli in cui sono scavate le chiese dell'Open Air Museum di Goreme, la Tokali in particolare, nell'ignimbrite di Kavak. Il livello, invece, in cui è scavata la Chiesa dei Quaranta Martiri fa parte dell'ignimbrite di Cemilkoy.

### 6.4.1 Goreme

Presso Goreme, la sequenza di Kavak raggiunge uno spessore di circa 95 m ed è composta da 4 ash flow intercalati da subordinati depositi continentali lacustri e fluviali (fig. 6.11.12.13).

L'ignimbrite mostra una colorazione da biancastra a debolmente giallastra, sono visibili pomici con strutture da schiacciamento, fenocristalli di biotite e frammenti litici immersi in una pasta di fondo cineritica. Il deposito appare poco selezionato con dimensioni degli inclusi che variano in media tra 0,5 mm e 3 cm.



*Fig. 6.11: Schema stratigrafico semplificato dell'ignimbrite di Kavak nella località di Goreme.*

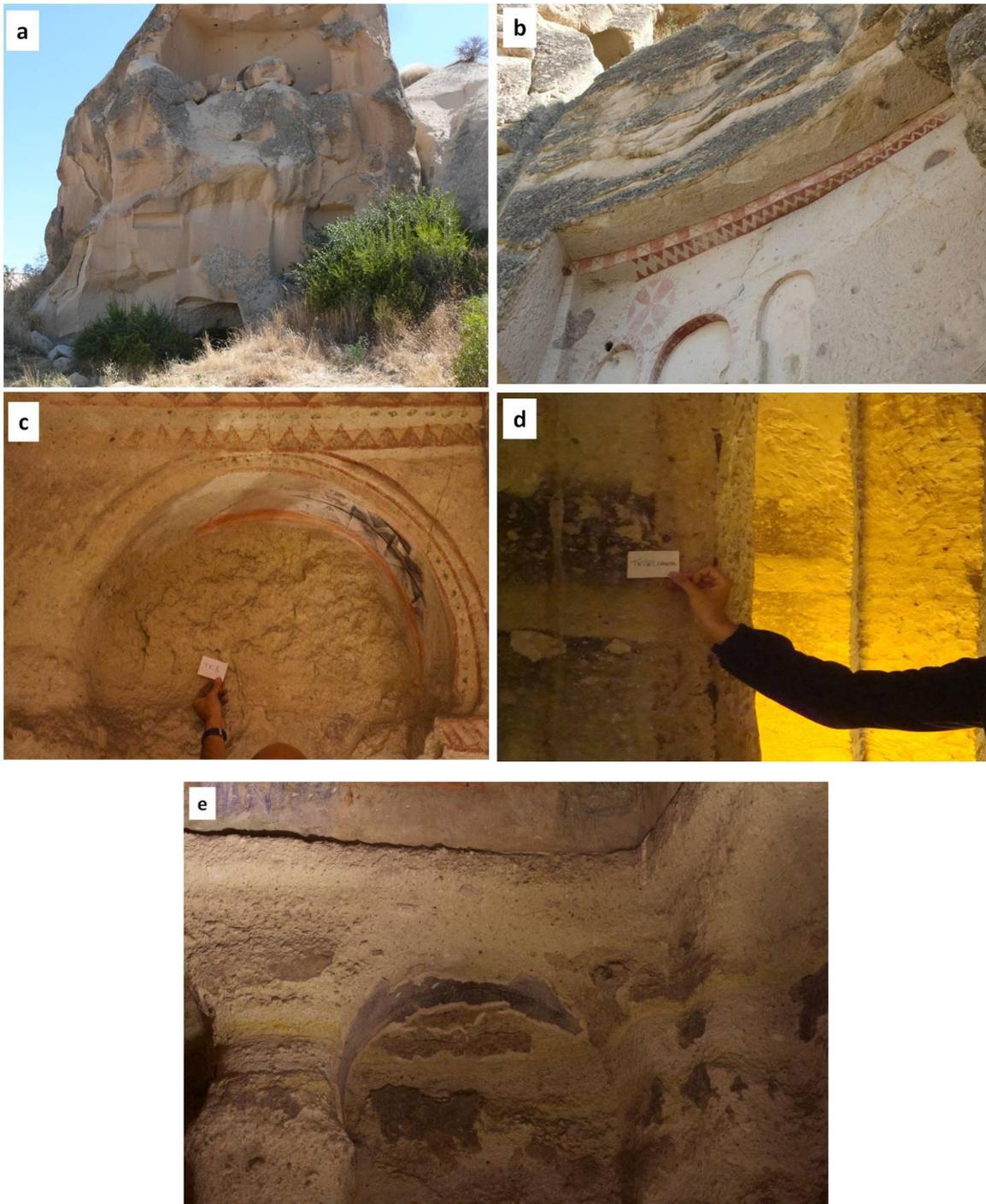


*Fig. 6.12: Le tipiche forme a pinnacolo che contraddistinguono gli affioramenti dell'gnimbrite di Kavak nell'area Goreme.*



*Fig. 6.13: Joints secondari da detensionamento, particolarmente evidenti in corrispondenza dei depositi continentali(foto a SX). Dettaglio della stratigrafia (foto a DX).*

Nell'area di Goreme sono stati osservati i tipici fenomeni di alterazione e degrado che contraddistinguono le ignimbriti; in particolare i crolli e la fratturazione hanno reso molte chiese del museo inagibili. Oltre a tali fenomeni sono stati constatati estesa colonizzazione lichenica, scagliatura di spessori anche importanti e alterazione cromatica sia di origine chimica, prodotta dall'ossidazione dei componenti delle rocce, che di natura biologica (fig.6.14) . L'interno della Tokali mostra chiaramente i segni di tali alterazioni, qui probabilmente favorite dall'umidità interna, legata anche al consistente flusso di turisti che quotidianamente visitano la chiesa. I fenomeni rilevati nella struttura sono particolarmente accentuati nell'area sud-ovest dove disgregazione e decoesione sono visibili sulle colonne; fenomeni di scagliatura più o meno spinti si estendono in varie porzioni dell'area, mentre in alcuni punti è presente una colorazione giallastra di probabile natura ferrosa (fig. 6.14). Nella chiesa, poi, si distingue un livello piroclastico di circa 10 cm di spessore, di granulometria molto fine, visibile anche all'esterno, che corre lungo tutto il perimetro e che mostra incrostazioni nerastre al tetto e al letto(fig. 6.14d).



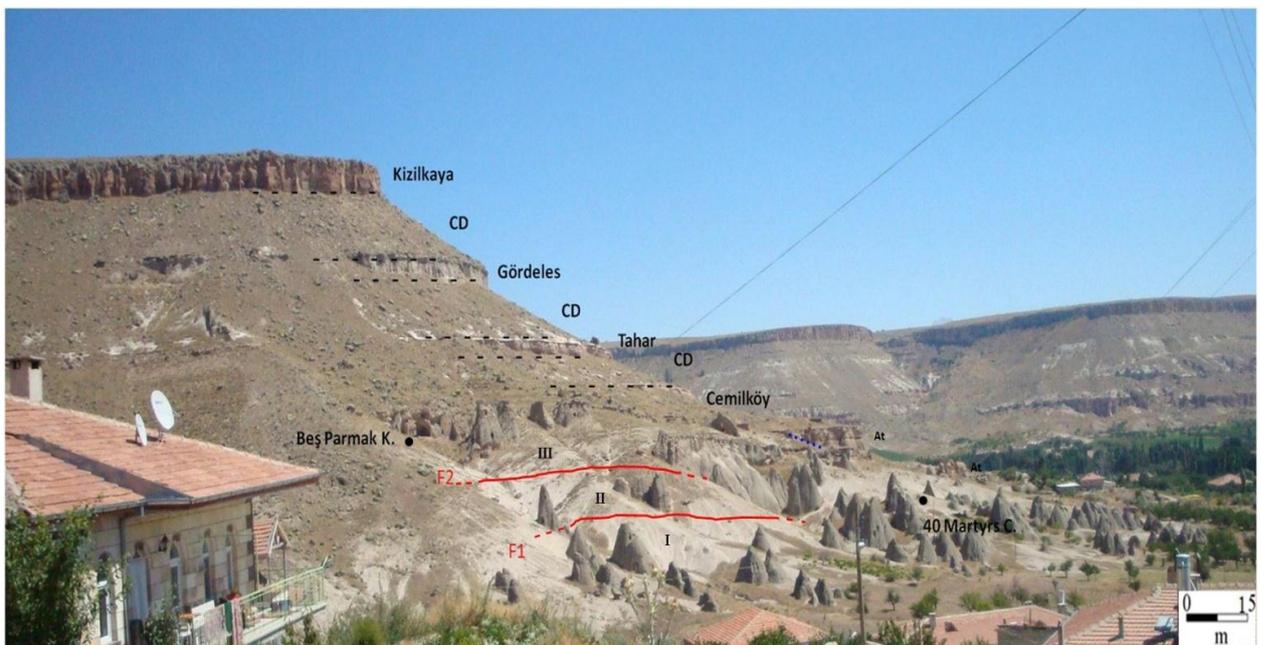
*Fig. 6.14: Principali forme di alterazione e degrado osservate nell'Open Air Museum di Goreme. Fenomeni di crollo legati alla fratturazione della roccia ad opera di discontinuità colonizzazione lichenica e alterazione cromatica (a). Fenomeni di scagliatura di diverso spessore ed estensione (b). Interno Tokali: fenomeni di scagliatura (c). Interno Tokali: incrostazioni nerastre alterazione cromatica (d). Area della Tokali particolarmente compromessa dalla presenza di fenomeni di scagliatura, distacco, alterazione cromatica, polverizzazione e disgregazione (e).*

#### 6.4.2 Sahinefendi

Nell'area di Sahinefendi è stato intrapreso un rilevamento preliminare dei principali elementi tettonici, stratigrafici e litologici al fine di fornire una prima chiave di lettura dei processi che regolano l'evoluzione del pendio presso cui sorge la Chiesa dei 40 Martiri.

Essa si trova alle pendici della mesa Orta Tepe profondamente incisa grazie alla combinazione del fattore di sollevamento tettonico e di erosione valliva legata prodotta dal sistema idrografico del fiume Damsa.

Risultato di tale contesto è stato l'alta densità di formazione delle piramidi di terra che sul versante sudoccidentale



*Fig. 6.15: Sketch stratigrafico dell'area di studio. (CD = depositi continentali costituiti da marne lacustri, calccrete, paleosuoli e depositi fluviali; At = depositi alluvionali antichi terrazzati; ..... contatto tra i depositi quaternari e l'ignimbrite di Cemilköy; F1= faglia N290; F2= faglia N300); I II III = fasce di pinnacoli prodotti dalle faglie.*

sono stati scavati nel corso dei secoli e trasformati in un importante complesso monastico; le strutture principali sono il monastero di Beş Parmak e la Chiesa dei 40 Martiri, quest'ultima famosa per i suoi preziosi affreschi bizantini e aperta al pubblico nel 2013 dopo un restauro durato 6 anni.

Il paesaggio intorno Şahinefendi è caratterizzato da morfostutture quali plateau profondamenti incisi e dislocati in mesa e butte, grazie all'azione combinata della tettonica e dell'erosione prodotta dal sistema idrografico del fiume Damsa.

L'Orta Tepe si innalza ad una quota di circa 100 m sul fondovalle del Damsa, e presenta un versante caratterizzato da diverse rotture di pendio ("cenge") prodotte dall'erosione selettiva della Formazione di Urgup, qui affiorante (fig. 6.15.16).

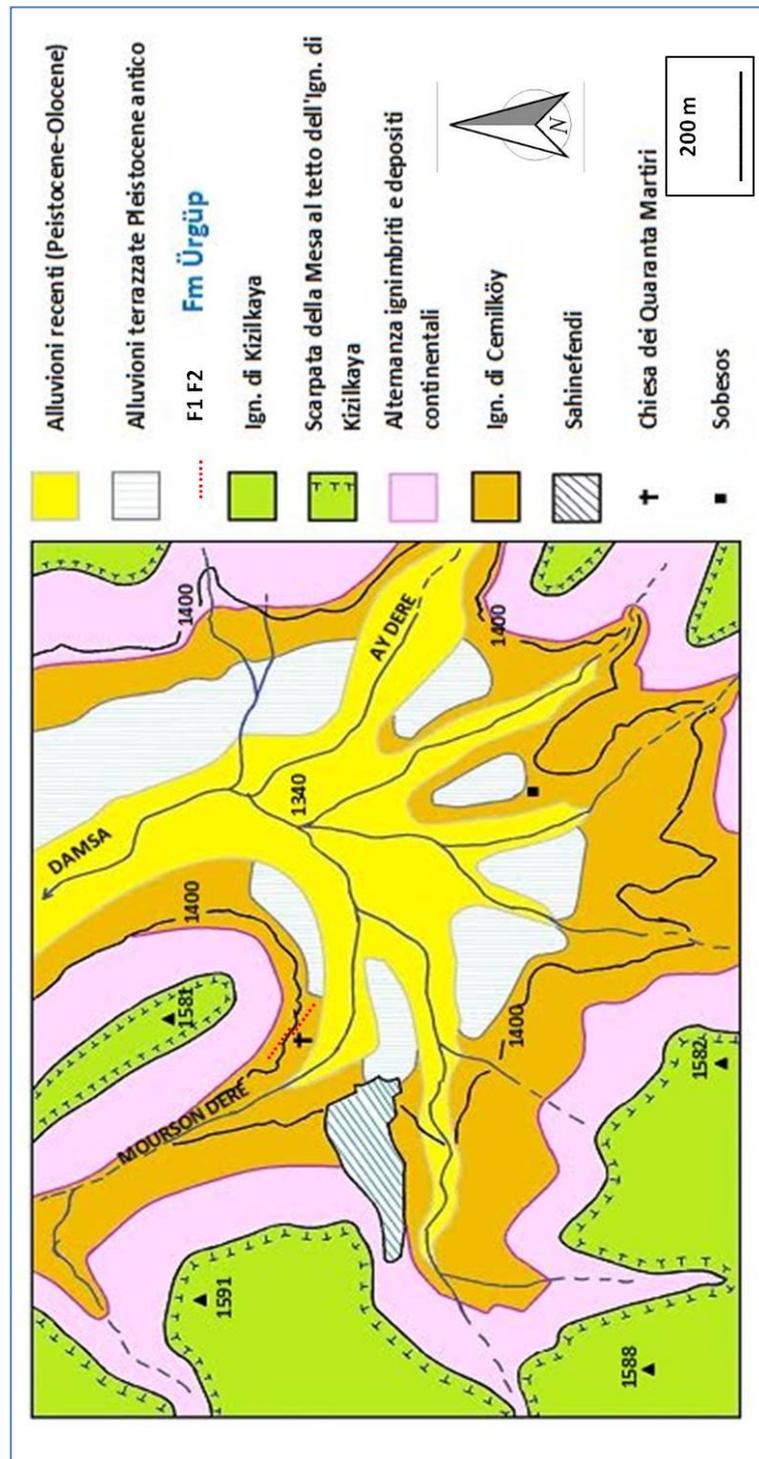


Fig. 6.16: Sketch geologico semplificato dell'area di Sahinefendi.

In particolare la stratigrafia sul versante occidentale, dove c'è la più alta concentrazione di antichi insediamenti antropici, mostra al top della sequenza il banco compatto dell' "ignimbrite saldata" di Kizilkaya con uno spessore medio di circa 6 m; in alcuni punti, inoltre, si conservano al tetto dell'unità di Kizilkaya sottili spessori di depositi vulcanici più recenti, costituiti da un'alternanza di ceneri laminate di colore da grigio-marrone-nerastro e pomice da caduta con  $\Phi = \sim 10$  cm (fig.6.19; fig. 6.20)

Alla base della Kizilkaya vi sono depositi di debris flow intercalati a paleosuoli, depositi marnosi lacustri e calcrete, raggiungendo uno spessore complessivo di quasi 30 m (fig.6.19).

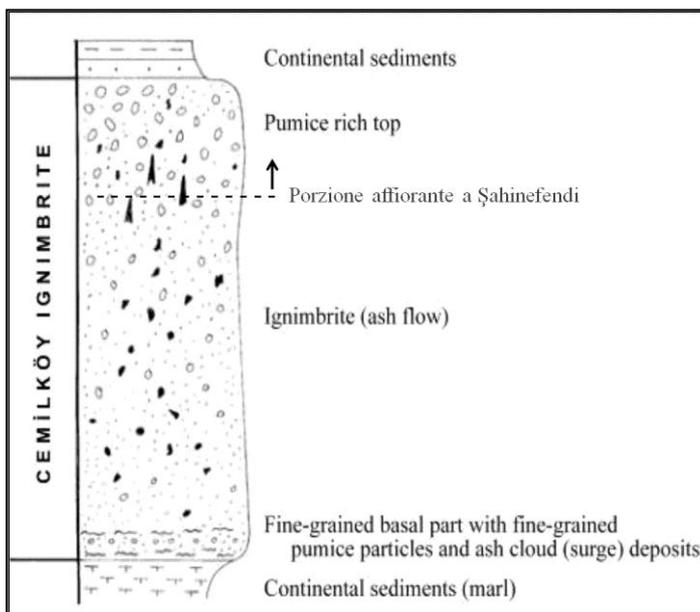
Il livello a quota immediatamente più bassa è rappresentato dall'ignimbrite di Gördeles spessa quasi 30 m, dove alla base è in contatto con un'alternanza spessa 10 m di paleosuoli, depositi marnosi lacustri e calcrete. La sequenza procede verso il fondovalle con l'ignimbrite di Tahar spessa circa 5 m e con l'alternanza di depositi continentali simili ai precedenti, spessi circa 10m. Infine, alla base del versante è presente l'ignimbrite di Cemilkoy per uno spessore affiorante di oltre una decina di metri (fig. 6.18 )

Essa consiste in un'unica unità di ash-flow; il deposito si presenta non saldato e dall'aspetto massivo da biancastro a grigiastro; le pomice presentano strutture da schiacciamento e possono raggiungere dimensioni decimetriche; i frammenti litici sono piuttosto abbondanti e raggiungono dimensioni centimetriche; nel livello ignimbrítico sono frequenti strutture di degassamento tipo "pipes" (fig.6.17).

Tali caratteristiche confermano che il livello affiorante a Sahinefendi rappresenta la parte sommitale dell'unità, caratterizzata proprio dall'aumento dell'abbondanza e delle dimensioni granulometriche degli inclusi (fig.6.18).



*Fig .6.17: Strutture di degassamento (pipes).*



*Fig.6.18: schema stratigrafico semplificato dell'ignimbrite di Cemilkoy nell'omonimo villaggio, considerato località-tipo*

Un'importante novità stratigrafica del presente studio, che non risulta riportata in bibliografia, è il riconoscimento di una parziale sovrapposizione in contatto stratigrafico discordante al di sopra della Cemilkoy di antichi depositi fluviali terrazzati. Questi sono affioranti in porzioni discontinue di spessore variabile tra i 2 e 10 m sia in sinistra idrografica del Damsa, a partire da un centinaio di metri a valle della chiesa dei Quaranta Martiri, che in destra idrografica del medesimo, nei pressi di Sobesos a ovest del villaggio di Sahinfendi (fig. 6.16. 21.22).

L'assetto stratigrafico della zona ove è ubicato il complesso dei Quaranta Martiri è, inoltre, reso più complesso dalla presenza di almeno due faglie subparallele corredate da relativi sistemi di joints; ambedue le faglie sembrano mostrare una componente trascorrente sinistra. La prima faglia (N290) interessa l'intera sequenza dell'ignimbrite di Kizilkaya fino a quella di Cemilköy in direzione quasi parallela all'incisione valliva. La faglia borda a monte i pinnacoli della Chiesa dei Quaranta Martiri; un sistema di joints N30 è associato a tale struttura (fig. 6.23.24.25)

La seconda faglia N300 con associato un sistema di joints N60 è visibile a est del monastero Beş Parmak e interseca la valle in direzione di Sobesos, (fig 6.23.24.25).

L'azione combinata di questi lineamenti strutturali con le caratteristiche litologiche dell'ignimbrite di Cemilköy ha ragionevolmente condizionato la morfologia del settore basale dell'Orta Tepe nel determinare tre fasce distinte di pinnacoli (fig.6.16).

Le osservazioni in situ hanno consentito non solo di ricostruire in via preliminare l'assetto stratigrafico dell'area circostante la Chiesa dei Quaranta Martiri, ma anche di identificare le principali forme di alterazione e degrado presenti nell'ignimbrite di Cemilkoy e in particolare nel livello della chiesa.

La roccia è soggetta ad un'estesa colonizzazione lichenica che inizialmente sembra creare uno strato protettivo, ma che nel tempo indebolisce il substrato sottostante creando una crosta che poi staccandosi mette a giorno la roccia sottostante (fig. 6.27a)

Il fenomeno della scagliatura sembra essere il più diffuso sia all'interno che all'esterno della chiesa. Le scaglie mostrano diversi spessori ed estensione (fig. 6.27c ).

Inoltre sono state individuate aree con un'evidente alterazione cromatica su toni rossastri, soprattutto in prossimità di fratture e joints. Essa è probabilmente dovuta alla precipitazione di minerali ferrosi dalle acque percolanti (fig. 6.27b). Molto comuni sono, poi, i crolli lungo le pareti dei pinnacoli, favoriti dalla presenza di discontinuità, via preferenziale per le acque meteoriche e per la formazione di minerali argillosi espandibili che contribuiscono all'apertura delle fratture (fig. 6.26.27d).

Inoltre in alcuni pinnacoli, tra cui uno del complesso dei Quaranta Martiri è stata osservata la formazione di una crosta nerastra probabilmente legata al nero fumo prodotto dall'accensione di fuochi ad opera delle popolazioni locali e accompagnata da fenomeni di argillificazione e distacco (fig. 6.27c).



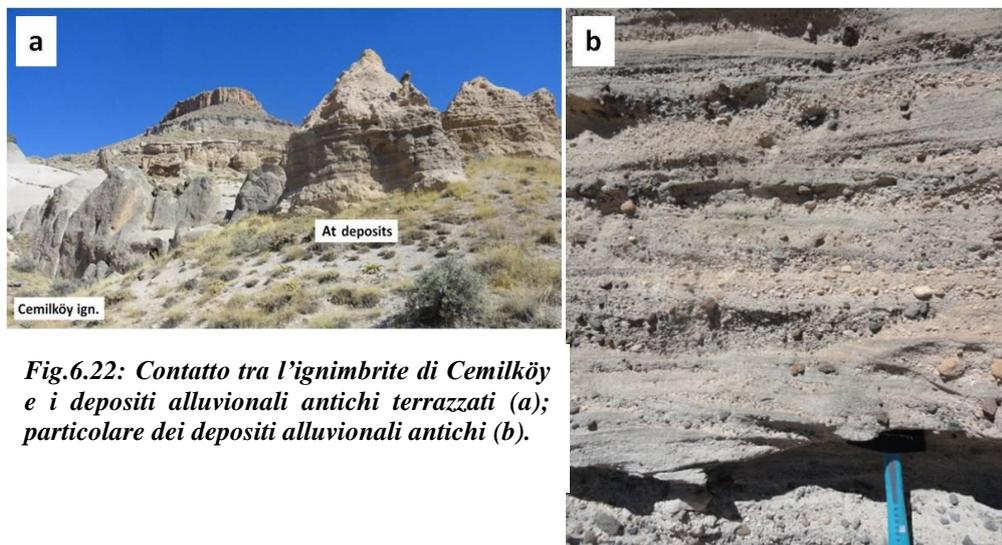
***Fig.6.19: Dettaglio del contatto basale tra l'ignimbrite di Kizilkaya al di sopra dei depositi continentali (paleosuolo, calcrete, depositi lacustri, depositi fluviali).***



*Fig.6.20: Lembi di copertura al tetto della Kizilkaya costituita da ceneri e pomici da caduta.*



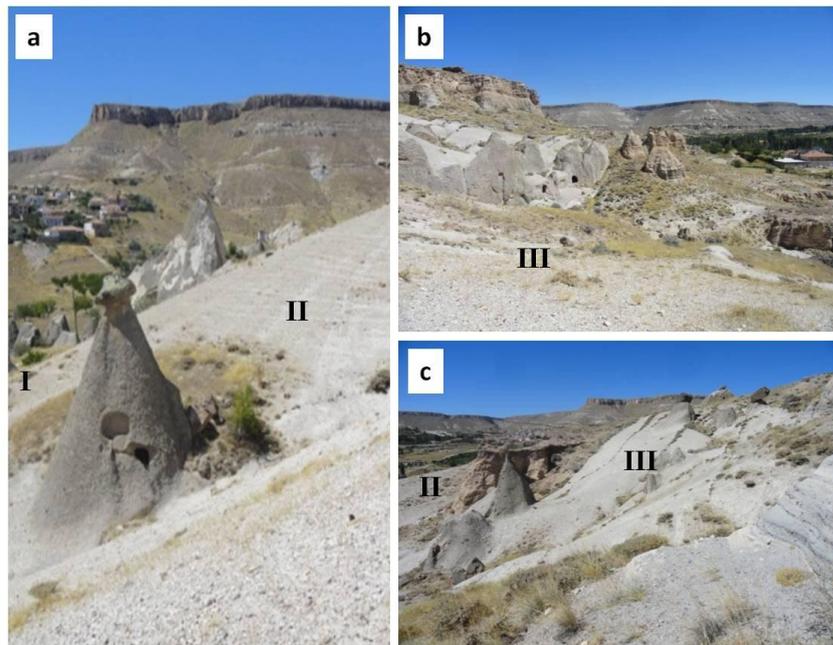
*Fig. 6.21: Depositi fluviali e calcrete in contatto erosivo sull'ignimbrite di Cemilkoy.*



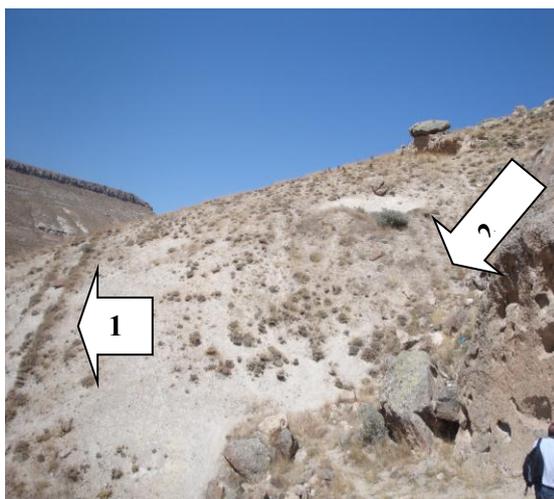
*Fig.6.22: Contatto tra l'ignimbrite di Cemilköy e i depositi alluvionali antichi terrazzati (a); particolare dei depositi alluvionali antichi (b).*



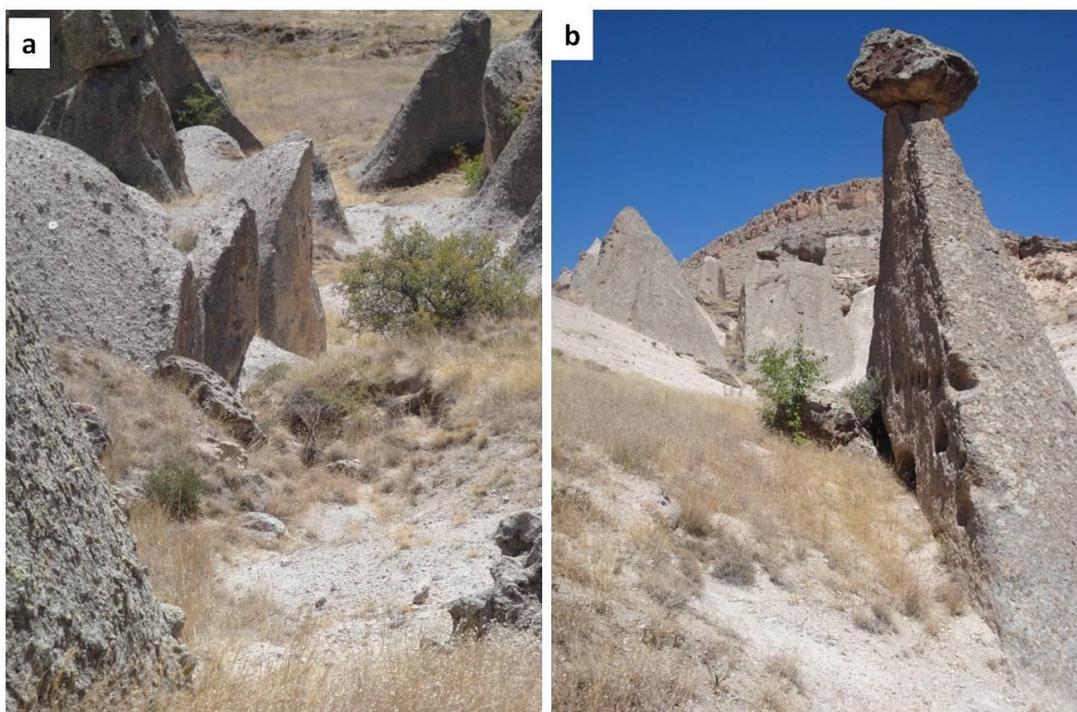
**Fig. 6.23:** Faglia F1(N290) e relativi joints (N30). In primo piano sono visibili i joints, mentre in secondo piano il versante opposto del Damsa coronato in sommità dal banco di Kizilkaya a sua volta interessato dal sistema di faglie relativo ad F1.



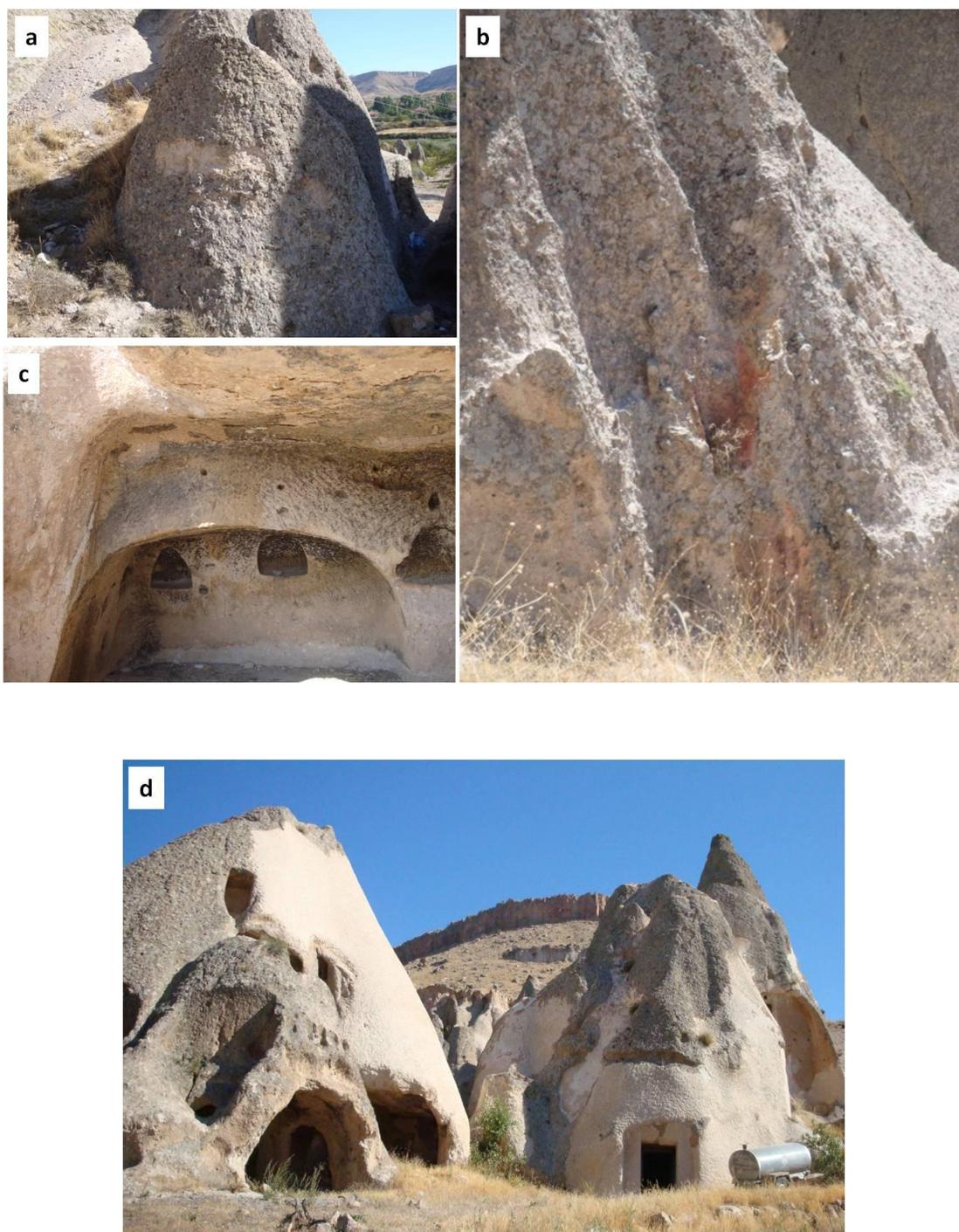
**Fig.6.24:** Evidenze della faglia F1 che divide le fasce I e II alle spalle della Chiesa dei Quaranta Martiri(a). La faglia F2 (N300) definisce la fascia III (b). Evidenze di F2 che separa la fascia II dalla III; nell'immagine sono visibili i joints N60 ad essa associati (c).



*Fig.6.25: Prima e seconda generazione di joints a confronto in prossimità di Bes Parmak. Essi sono ben riconoscibili per la presenza di vegetazione erbacea, la cui crescita è favorita dalla maggiore alterazione dell'ignimbrite, come conseguenza dell'elevata filtrazione idrica in corrispondenza.*



*Fig.6.26: Esempi di crolli lungo superfici di discontinuità create dai joints. La porzione distaccata è stata rapidamente erosa incrementando la falda detritica alla base del versante. Alcuni pinnacoli presentano il cap-rock proveniente dall'ignimbrite sommitale Kizilkaya che data la sua saldatura e la fessurazione colonnare è soggetta a frequenti fenomeni di crollo.*



**Fig.6.27:** a) Colonizzazione lichenica e distacco della crosta formata dall'attività degli organismi; b) la morfologia del pinnacolo è modellata dall'azione delle acque meteoriche da cui precipitano minerali ferrosi che causano una visibile alterazione cromatica della superficie. Nell'immagine è anche evidente l'estesa colonizzazione lichenica. c) Ambiente con pareti caratterizzate da nero fumo, fenomeni di scagliatura, argillificazione e distacco. d) Veduta esterna della Chiesa dei Quaranta Martiri: le parti biancastre sono costituite da cemento utilizzato, erroneamente, per consolidare le pareti esterne della chiesa soggette a fratture e distacchi che provocano anche infiltrazioni d'acqua nocive per la conservazione degli affreschi all'interno.

## 6.5 CAMPIONAMENTO

La fase di campionamento condotta nei due siti di studio è stata effettuata con lo scopo di reperire campioni rappresentativi del livello d'ignimbrite in cui sono state scavate le chiese dell'Open Air Museum di Goreme e della Chiesa dei Quaranta Martiri di Sahinefendi.

I prelievi sono avvenuti sia su materiale strettamente geologico che sulle forme di alterazione e degrado presenti sulle rocce.

La scelta delle aree da campionare è stata fortemente condizionata dai vincoli posti dalle Autorità Governative locali data l'appartenenza al Patrimonio UNESCO dei siti di studio; tuttavia i punti di prelievo sono rappresentativi delle ignimbriti affioranti nell'area.

I materiali prelevati consentiranno nella successiva fase sperimentale, di caratterizzare le ignimbriti dal punto di vista fisico chimico e minero-petrografico al fine di conoscere le principali caratteristiche microstrutturali; correlarle alle ignimbriti della Formazione di Urgup supportando i dati raccolti nella fase di campagna; individuare i principali fattori intrinseci alla roccia che favoriscono la comparsa dei fenomeni di alterazione e degrado; definire la migliore strategia conservativa per la roccia e quindi per le chiese in essa scavate, selezionando i prodotti più affini alla composizione delle ignimbriti e alle problematiche di degrado più diffuse.

La tabella 6.1 riassume le informazioni relative ai campioni quali provenienza e caratteristiche macroscopiche.

<b>Campioni</b>	<b>Aree di campionamento</b>	<b>Forme di alterazione e degrado</b>
<b>T1</b>	Göreme Open Air Museum	Esfoliazione e polverizzazione
<b>T2</b>	Göreme Open Air Museum	Esfoliazione e disgregazione
<b>T3</b>	Göreme Open Air Museum	Assente
<b>T4</b>	Göreme Open Air Museum	Assente
<b>S1</b>	Şahinefendi; affioramento nei pressi della Chiesa dei 40 Martiri.	Assente
<b>S2</b>	Şahinefendi; affioramento nei pressi della Chiesa dei 40 Martiri.	Assente
<b>S3</b>	Şahinefendi; affioramento nei pressi della Chiesa dei 40 Martiri.	Assente
<b>S4</b>	Şahinefendi; Chiesa dei 40 Martiri	Argillificazione e disgregazione
<b>S5</b>	Şahinefendi; Chiesa dei 40 Martiri	Annerimento da fumi

**Tab. 6.1: Prospetto riassuntivo dei campioni prelevati nei due siti di studio.**

### 6.5.1 Campionamento nell'area dell'Open Air Museum di Goreme

Il campionamento è avvenuto in un'area compresa tra 800 m a nord della Tokali Kilise e 500 m a sud della stessa chiesa.

I campioni T1, T2 provengono da uno dei pinnacoli nell'area a nord della Tokali; in esso è stato scavato un ampio refettorio ed è presente il tipico sistema difensivo cappadoce quale la “porta macina”, una grossa macina di ignimbrite che all'occorrenza veniva fatta rotolare davanti gli ingressi delle chiese o delle abitazioni per impedirne l'accesso. La chiesa mostra evidenti fenomeni di crollo provocati dalle profonde fratture che attraversano la struttura.

I campioni T1 e T2 sono stati prelevati lungo le fasce di alterazione che circondano due di queste discontinuità. In particolare l'area da cui proviene T1 mostra evidenze sia di esfoliazione che di polverizzazione (fig. 6.28); mentre T2 è caratterizzato da un'esfoliazione più spinta e da fenomeni di disgregazione (fig. 6.29).

Le dimensioni dei campioni sono di circa 10x10x5 cm.

Il campione T4 è di tipo geologico, proviene da un pinnacolo poco distante dalla chiesa n°11, caratterizzato da numerosi crolli (fig. 6.31).

Il campione T3 è di tipo geologico ed è stato prelevato da un blocco della chiesa di Çarikli nell' Open Air Museum a sud della Tokali (fig. 6.30). Le dimensioni dei campioni geologici sono di circa 70x20x20 cm.

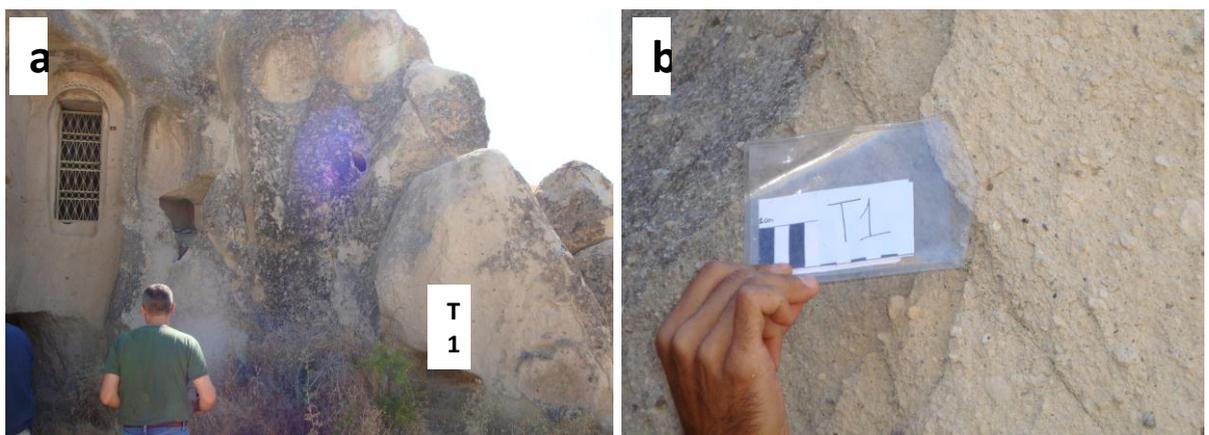
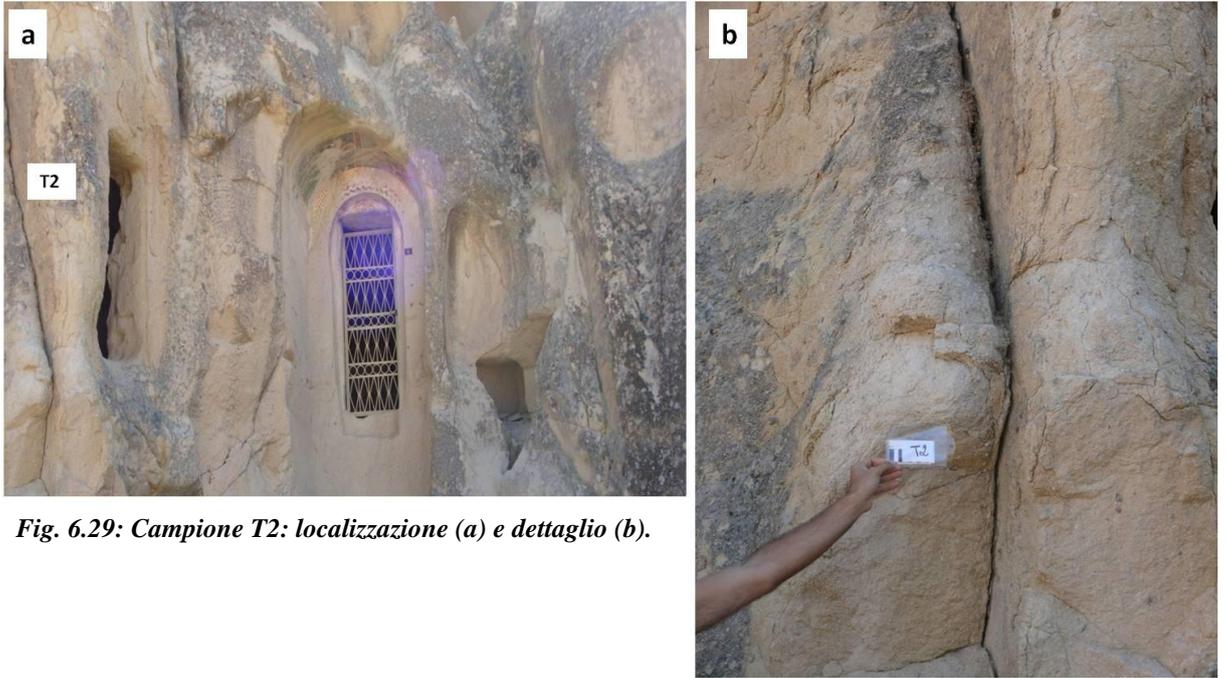
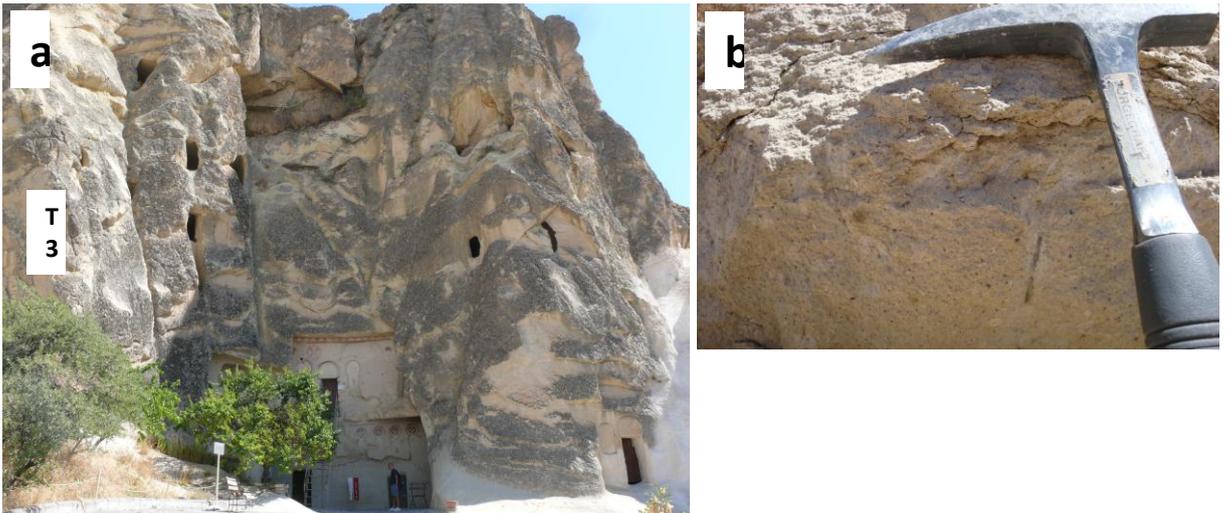


Fig. 6.28: Campione T1, localizzazione (a); dettaglio (b).



*Fig. 6.29: Campione T2: localizzazione (a) e dettaglio (b).*



*Fig. 6.30: Campione T3: localizzazione (a) e dettaglio (b).*



*Fig. 6.31: Campione T4: localizzazione (a) e dettaglio (b).*



*Fig.: campione T4: localizzazione (a) e dettaglio (b).*

### **6.5.2 Campionamento nell'area di Sahinefendi**

Le aree campionate a Sahinefendi si estendono alla base del versante dell'Orta Tepe nel livello dov'è scavata la Chiesa dei Quaranta Martiri (fig. 6.32).

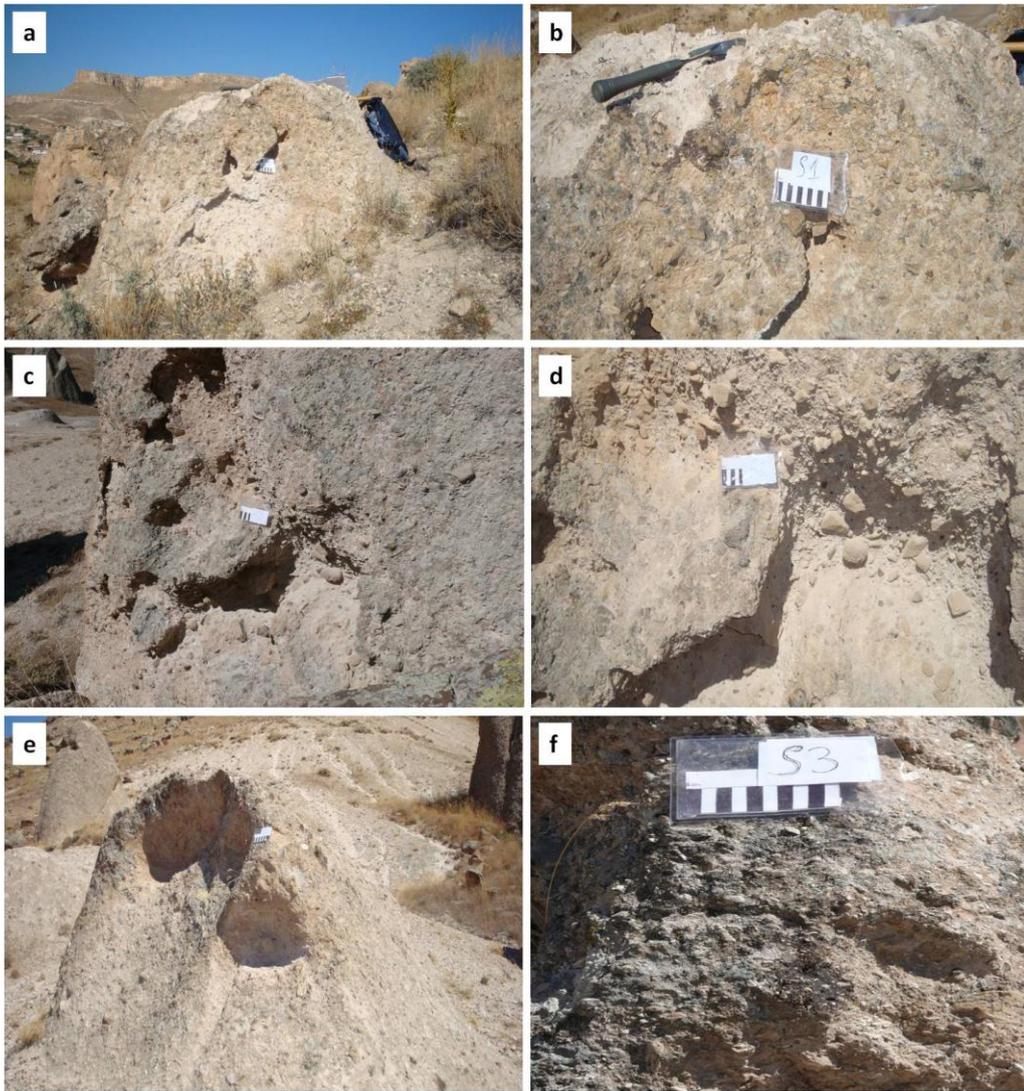
Il campione geologico S1 proviene dalle porzioni sommitali dell'ignimbrite di Cemilkoy affiorante in prossimità "dell'ingresso" del Bes Parmak (fig. 6.33a-b).

Il campione geologico S2 è stato prelevato a circa 300 m da S1. In quest'area è stata prelevata una porzione interessata da colonizzazione lichenica epilitica, al fine di valutare l'eventuale azione disgregatrice esercitata sui livelli superficiali del substrato (fig. 6.33c-d). Il campione S3, sempre di natura geologica, si trova alla medesima altezza della Chiesa dei Quaranta Martiri (fig. 6.33e-f). Le dimensioni dei campioni oscillano intorno a 40 x 20 x 20 cm.

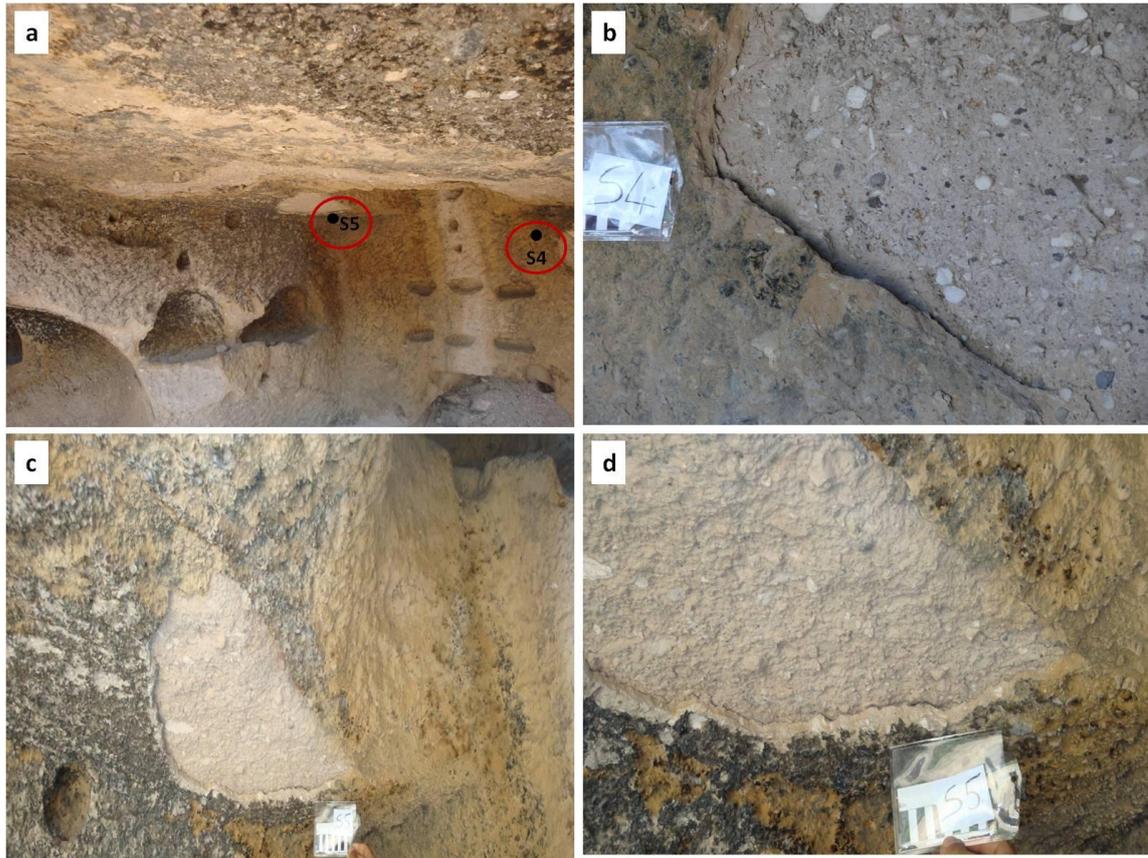
Infine nel pinnacolo facente parte del complesso della chiesa sono stati prelevati due campioni S4 ed S5 interessati da fenomeni di alterazione e degrado abbastanza spinti (fig. 6.34). La morfologia della volta e la presenza di cavità sommitali comunicanti con l'esterno, favoriscono la percolazione delle acque meteoriche causando la formazione di un esteso strato argilloso giallastro con evidente disgregazione superficiale; da qui è stato prelevato il campione S4 (fig. 6.34b). L'ambiente scavato all'interno del pinnacolo mostra chiaramente i segni dell'accensione di fuochi che creano uno spesso strato di nero fumo sulle pareti, molto duro e compatto che gradualmente si distacca da cui è stato prelevato S5 (fig. 6.34 c-d). Le dimensioni dei campioni sono di circa 15 × 10 × 3 cm.



*Fig. 6.32: Localizzazione dei punti di campionamento sul versante dell'Orta Tepe dove sorge la Chiesa dei Quaranta Martiri.*



*Fig. 6.33: Dettaglio delle aree e dei campioni geologici prelevati: S1 (a-b); S2(c-d); S3 (e-f).*



*Fig. 6.34: Area da dove sono stati prelevati i campioni alterati (a); Campione S4 (b); S5 (c-d).*

## **6.6 METODOLOGIE**

### **6.6.1 Caratterizzazione delle ignimbriti**

La fase sperimentale del presente progetto di ricerca si è avvalsa di molteplici metodologie.

La caratterizzazione delle ignimbriti campionate è avvenuta in primis attraverso lo studio in microscopia ottica seguito da diffrazione RX (XRD) e da fluorescenza RX (XRF) al fine di definirne le caratteristiche microtessiturali e composizionali. Le analisi XRD, inoltre, sono state utilizzate per separare la componente argillosa mediante il metodo della glicolazione.

Lo studio in XRF è avvenuto sulla frazione juvenile al fine di classificare i livelli d'ignimbrite in cui sono scavate le chiese confermando i dati di campagna secondo cui appartenerebbero alle ignimbriti di Kavak e Cemilkoy.

### **6.6.2 Consolidamento sperimentale testato in laboratorio**

La sperimentazione dei prodotti di consolidamento è articolata in più fasi. Nella prima sono state testate le performance dei prodotti consolidanti Nano Estel, Estel 1000 ed Estel 1100 al fine di verificare la loro compatibilità con la roccia secondo la Norma 20/85.

Come operazione preliminare, è stato necessario tagliare dai campioni prelevati provini d'ignimbrite 5x5x2 cm, poi, lavati e asciugati in forno alla temperatura di 70°C eliminando così gli eventuali residui di umidità. Il taglio dei provini è risultato molto difficoltoso a causa della scarsissima consistenza delle rocce; di conseguenza è stato possibile ricavare solo 27 provini dal campione T3 e 11 dal campione S1, da cui a causa dell'estrema friabilità è stato anche difficoltoso ricavare provini perfettamente conformi alle dimensioni standard (fig. 6.35); per ovviare a questo inconveniente si è tracciata sui campioni l'area di 25 cm<sup>2</sup> necessaria al trattamento e l'applicazione è avvenuta solo nella zona selezionata.

I prodotti sono stati testati a tre diverse concentrazioni di silice pari al 10, 20 e 30% utilizzando come diluente nel caso del Nano Estel acqua bidistillata, per Estel 1000 ed Estel 1100 solvente Nitro (tab. 6.2).

L'applicazione dei consolidanti eseguita mediante pennello (fig. 6.36) è avvenuta prelevando una quantità di prodotto pari a 0,5 g, il quale è stato poi lasciato in posa per

15 giorni. Le applicazioni sono avvenute in triplo; tuttavia vista l'estrema friabilità i provini S1 sono stati trattati soltanto al 30%.

In seguito sono state effettuate le analisi secondo Normal 20/85.

I provini dunque sono stati sottoposti ad analisi colorimetriche; porosimetria e prove di assorbimento d'acqua per capillarità; quest'ultime sono state eseguite solo sui provini T3 date le dimensioni troppo irregolari dei campioni S. Per quanto riguarda invece la porosimetria, sono stati analizzati frammenti dal peso di circa 2g prelevati dai campioni non tagliati, trattati per immersione totale con i tre prodotti alle tre diverse concentrazioni (fig. 6.37), per valutarne le performance e l'interazione con la microstruttura delle rocce.

Sei provini T3 sono stati, inoltre trattati con i consolidanti al 30% a cui è stato aggiunto  $\text{TiO}_2$ , al fine di usare quest'ultimo come "tracciante" per definire la profondità di penetrazione del prodotto mediante SEM-EDX di penetrazione dei trattamenti. Il  $\text{TiO}_2$  è stato scelto grazie alla sua non interferenza con l'azione dei prodotti e per la sua presenza quasi trascurabile nella composizione della roccia stimata tramite XRF intono allo 0,1wt%.



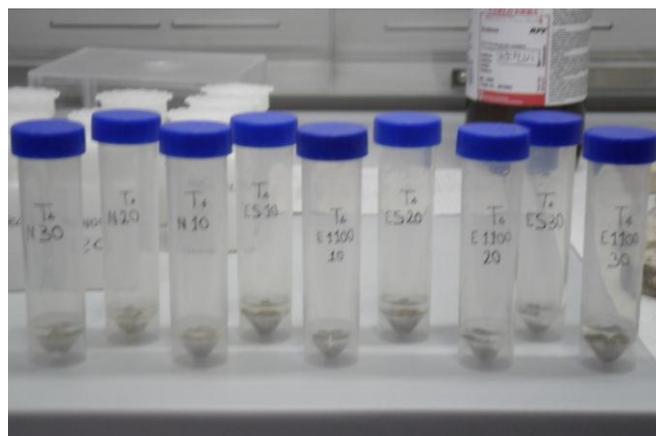
***Fig. 6.35: Provini ricavati dal taglio dei campioni S1 e T3; data l'elevata friabilità non è stato possibile ottenere da S1 provini di dimensioni conformi agli standard.***

<b>Prodotto</b>	<b>Concentrazione</b>	<b>Preparazione</b>
<b>Nano Estel</b>	10%	20 ml di Nano Estel + 40 ml di H <sub>2</sub> O
	20%	40 ml di Nano Estel + 20 ml di H <sub>2</sub> O
	30%	60 ml di Nano Estel
<b>Estel 1000</b>	10%	20 ml Estel 1000 + 40 ml di diluente Nitro
	20%	40 ml di Estel 1000 + 20 ml di diluente Nitro
	30%	60 ml di Estel 1000
<b>Estel 1100</b>	10%	20 ml estel 1100 + 40ml di diluente Nitro
	20%	40 ml di Estel 1100 + 20 ml di diluente Nitro
	30%	60 ml di Estel 1100

*Tab. 6.2: Preparazione dei prodotti consolidanti alle tre diverse concentrazioni.*



*Fig. 6.36: Applicazione dei prodotti tramite pennello.*



*Fig. 6.37: Preparazione dei campioni per le analisi porosimetriche attraverso immersione totale nella soluzione a base dei consolidanti.*

La seconda fase della sperimentazione è stata finalizzata a valutare le capacità riaggregative dei consolidanti e il loro possibile utilizzo come stucature, visto che scagliature ed esfoliazioni sono alcune delle principali forme di degrado presenti nelle chiese dell'Open Air Museum di Goreme e nella Chiesa dei Quaranta Martiri. Per tale finalità, sono stati realizzati degli impasti costituiti da frammenti di ignimbrite come aggregato e dai consolidanti come legante.

In particolare il materiale lapideo è stato macinato, separando, tramite setacciatura, la frazione fine <2 mm e quella grossolana tra 2 e 10 mm.

In questa fase sono stati testati due ulteriori prodotti quali Syton W30 e Syton X30 con l'obiettivo di confrontare le performance di più consolidanti.

Gli impasti sono stati preparati mescolando 66 g di frazione grossolana, 66 g di frazione fine e 50 ml di legante. Il tutto è stato versato in forme 5x5x5 cm e lasciato consolidare per quattro settimane. Nonostante le prove su roccia siano state effettuate su provini 5x5x2 cm, nelle prove di consolidamento sono state aumentate le dimensioni dei provini per valutare al meglio le capacità consolidanti dei prodotti su un volume più rappresentativo, e soprattutto in una roccia completamente degradata, rispetto ad una non degradata. consolidanti sono stati utilizzati a basse e alte concentrazioni per monitorare le prestazioni dei prodotti. Per ogni concentrazione è stato realizzato un solo provino data la quantità di campione geologico disponibile (tab. 6.3; fig. 6.38).

	<b>Concentrazione di SiO<sub>2</sub> (% v/v)</b>	<b>Volume di prodotto aggiunto al solvente (ml)</b>
<b>Prodotti</b>	3	5
	8	13,3
	10	16,6
	15	25
	20	33,3
	30	50

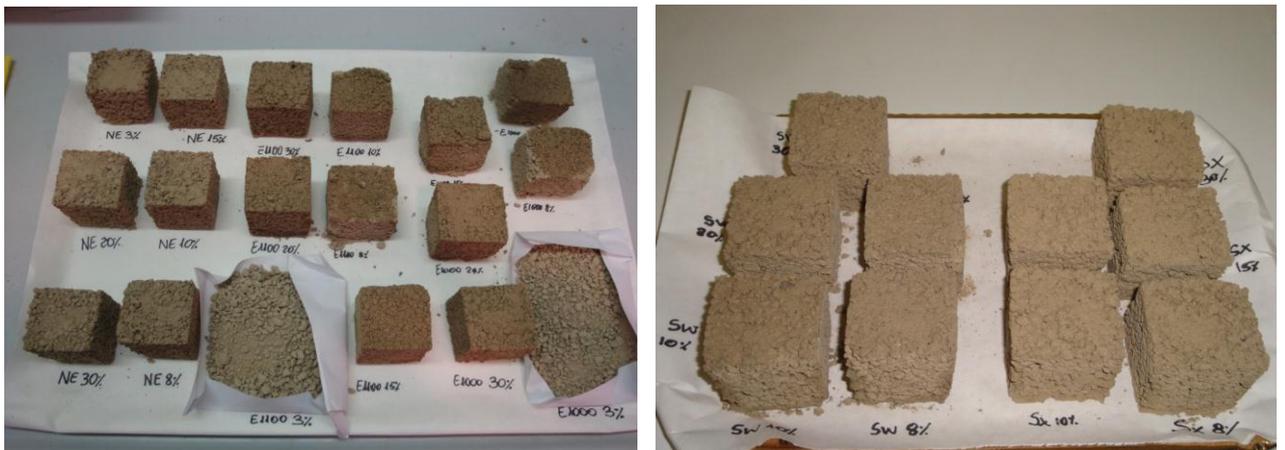
*Tab. 6.3: concentrazioni dei consolidanti utilizzate nella preparazione del legante per gli impasti.*

Nella preparazione degli impasti si è notato un differente comportamento del solvente nell'impregnazione dell'aggregato: i prodotti a base di solvente acquoso sembrano mostrare maggiori capacità leganti, conferendo con facilità una certa consistenza all'impasto, al contrario di quanto si è verificato nei prodotti con white spirit.

Infine sono stati realizzati degli impasti composti da 20 g di frazione fine e 10 ml di prodotto puro al fine di simulare una stuccatura e verificarne le prestazioni. Essa è stata applicata tra due provini di ignimbrite di dimensioni 5x5x2 cm le cui superfici sono state preventivamente bagnate con 5 ml di solvente per facilitare l'adesione del

preparato alla roccia (fig. 6.39). Le applicazioni sono state eseguite in triplo su un totale di 15 campioni.

Le analisi eseguite sui provini consolidati 5x5x5 cm al fine di valutare le migliori apportate dai trattamenti sono peeling test e point load test. Mentre l'efficacia delle stucature è stata valutata tramite prova di taglio diretto.



*Fig. 6.38: Provini consolidati alle diverse concentrazioni.*



*Fig. 6.39: Preparazione provini per testare la resistenza delle stucature.*

### **6.6.3 Consolidamento sperimentale testato in situ**

L'applicazione in situ dei prodotti consolidanti è avvenuta in due fasi: nell'ottobre 2012 e nel settembre 2013. La scelta dei prodotti e dei criteri di applicazione da utilizzare, è stata operata in base ai risultati ottenuti nelle fasi sperimentali di laboratorio. I prodotti selezionati sono NanoEstel, Estel 1000 e Syton W30. Estel 1100 e Syton X30 sono stati scartati in quanto con performance abbastanza simili, rispettivamente, a Estel 1000 e Syton W30.

La fase di sperimentazione direttamente in loco si è resa necessaria per testare il comportamento dei consolidanti in condizioni non riproducibili in laboratorio. Nel corso delle due campagne, sono state scelte le aree di applicazione all'interno e all'esterno delle chiese dei Quaranta Martiri e della Tokali in base allo stato di conservazione della roccia e ai processi di alterazione e degrado presenti; in aggiunta, le aree esterne sono state individuate considerando la loro esposizione solare, da cui dipendono in maniera diretta temperatura e umidità della superficie (fig. 6.40; fig. 6.42) .

Le aree relative a ciascun trattamento si estendono per circa 600 cm<sup>2</sup>. I consolidanti, inoltre, sono stati utilizzati, senza diluizioni, nella preparazione di stucature su punti con fenomeni più o meno spinti di scagliatura.

Nella campagna 2012 è stato applicato esclusivamente Nano Estel. Nel 2013, invece, sono stati utilizzati 25 ml di Nano Estel, Estel 1000, Syton W30 a due diverse concentrazioni al 3 e al 6%; le applicazioni sono state ripetute per tre volte nelle medesime aree.

Le superfici da trattare sono state dapprima inumidite con 50 ml di acqua nel caso di Nano Estel e Syton W30 e con 50 ml di white spirit nel caso di Estel 1000 per facilitare la penetrazione dei prodotti nella roccia.

La scelta di utilizzare basse concentrazioni è finalizzata all'osservazione di eventuali cambiamenti apportati dal prodotto all'interno del substrato lapideo in termini di consolidamento e variazioni cromatiche e, di conseguenza, all'individuazione della concentrazione ideale da applicare sulla roccia.

Nelle tabelle 6.4-6.5 sono riportate le aree selezionate e le modalità di applicazione dei consolidanti.

Durante la campagna del 2012, all'interno della Tokali i trattamenti sono avvenuti nella quinta nicchia sulla parete sud, particolarmente interessata a fenomeni di disgregazione, polverizzazione e scagliatura incipiente (CTK1, CTK2, CTK3; fig. 6.41). All'esterno i trattamenti sono stati effettuati in due aree: una abbastanza riparata dall'esposizione

solare e dalle acque meteoriche orientata verso est (CTK8, CTK9; fig. 6.42a-6.43a) e l'altra, invece, esposta a sud-ovest soggetta ad un forte irraggiamento solare e alla percolazione delle acque meteoriche (CTK6\_7; fig. 6.43b-6.43b-c); qui sono stati osservati fenomeni di scagliatura e decoesione.

Le applicazioni a Sahinefendi sono avvenute sulle superfici esterne ed interne della chiesa. La superficie esterna (CSH1; fig. 6.44) è esposta a sud, quindi è particolarmente soleggiata, presenta fenomeni di polverizzazione e alterazione cromatica; l'area interna (CSH3; fig.6.47b) è caratterizzata da decoesione e polverizzazione.

I risultati sono stati valutati a distanza di un anno tramite colorimetria e peeling test, confrontando le aree consolidate e quelle tal quali.

Nel corso della campagna 2013, nella Tokali sono state selezionate due aree di applicazione: una delle colonne sulla parete sud soggetta a fenomeni di decoesione e disgregazione denominata CTK12 (fig. 6.41b ); CTK13 all'interno della prima nicchia nella parete ovest, dove in alcuni punti con evidente scagliatura sono state applicate le stucature (fig. 6.41c-d).

All'esterno, immediatamente a ridosso della chiesa, è stata scelta la superficie di un pinnacolo esposta a sud-ovest interessata da decoesione e disgregazione (CTK11; fig. 6.43c).

Nei pressi della Chiesa dei Quaranta Martiri di Şahinefendi sono stati scelti tre punti in ambiente outdoor posti in due pinnacoli appartenenti al complesso della chiesa (fig. 6.45) : “CSH5” esposto a nord-est abbastanza riparato dalle intemperie, poco soleggiato (fig. 6.46a); “CSH6” esposto a sud ovest, maggiormente soleggiato ed esposto agli agenti atmosferici(fig. 6.46b); ; “CSH7” esposto a nord, costituito da roccia fresca venuta a giorno dopo il distacco della porzione più superficiale soggetta a colonizzazione lichenica (fig. 6.47a).

Dopo quattro giorni dalle applicazioni nei due siti di Göreme e Şahinefendi si è proceduto alle misure colorimetriche e al peeling test per valutare i primi effetti del consolidamento. I dati sono stati confrontati con quelli di aree non trattate.

Inoltre nel corso della sperimentazione in situ sono emerse variazioni nella velocità di penetrazione dei consolidanti in base alla presenza o meno di “un agente di veicolazione”, quale acqua o white spirit, in grado di favorire la penetrazione dei prodotti nel substrato lapideo.

<b>Sigla area trattata</b>	<b>Posizione</b>	<b>Prodotto e concentrazione</b>	<b>Modalità di applicazione</b>
<b>CTK1</b>	Tokali interno. 5 <sup>a</sup> nicchia parete sud.	Nano Estel 20%	20 ml direttamente a secco
<b>CTK2</b>	Tokali interno. 5 <sup>a</sup> nicchia parete sud.	Nano Estel 20%	1)Superficie prima inumudita con 20 ml di acqua. 2) 20 ml di prodotto
<b>CTK3</b>	Tokali interno. 5 <sup>a</sup> nicchia parete sud.	1)NanoEstel 5% 2)NanoEstel 15%	1)Superficie prima inumudita con 10 ml di acqua e 10 ml di alcool etilico 2) 20 ml NanoEstel 5% 2) 20 ml NanoEstel 15%
<b>CTK6_7</b>	Cono esterno alla Tokali. Superficie esposta all'irraggiamento solare. Orientata in direzione SW.	Nano Estel 20%	20 ml direttamente a secco
<b>CTK8</b>	Cono esterno Tokali. Superficie riparata dall'irraggiamento solare. Orientata in direzione SE. (Parte sinistra)	Nano Estel 20%	10 ml direttamente a secco
<b>CTK9</b>	Cono esterno Tokali. Superficie riparata dall'irraggiamento solare. Orientata in direzione SE. (Parte destra)	Nano Estel 30%	10 ml direttamente a secco
<b>CSH1</b>	Chiesa dei 40 Martiri. Superficie esterna, irraggiata, esposta a Sud.	Nano Estel 20%	20 ml direttamente a secco
<b>CSH3</b>	Chiesa dei 40 Martiri. Interno	Nano Estel 20%	20 ml direttamente a secco

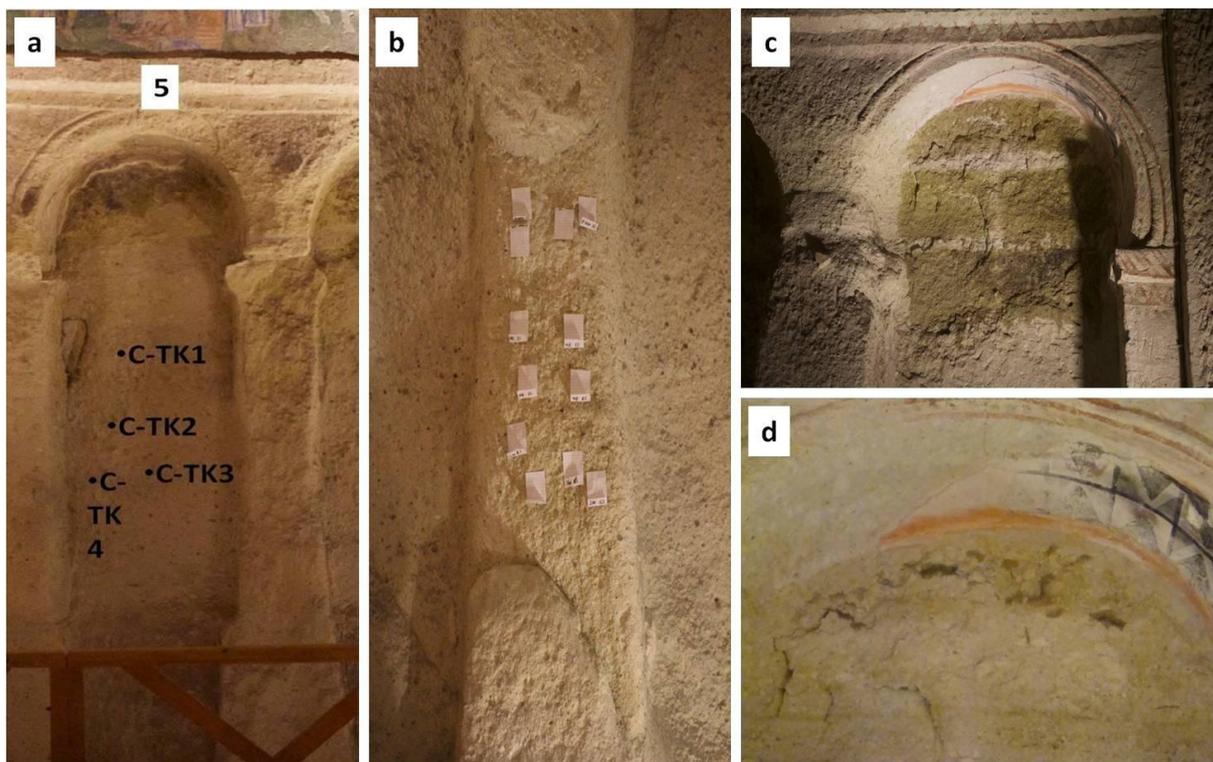
**Tab. 6.4: Trattamenti effettuati durante la campagna 2012.**

Sigla area trattata	Posizione
CTK11	Cono esterno alla Tokali. Superficie esposta all'irraggiamento solare. Orientata in direzione SW
CTK12	Tokali interno colonna parete sud.
CTK13	Tokali interno. 1 <sup>a</sup> nicchia parete ovest.
CSH5	Cono esterno Chiesa 40 Martiri. Lato nord. superficie riparata dall'irraggiamento.
CSH6	Cono esterno Chiesa 40 Martiri. Lato SW. superficie riparata dall'irraggiamento.
CSH7	Cono esterno Chiesa 40 Martiri. Lato nord roccia_sotto copertura lichenica venuta a giorno.

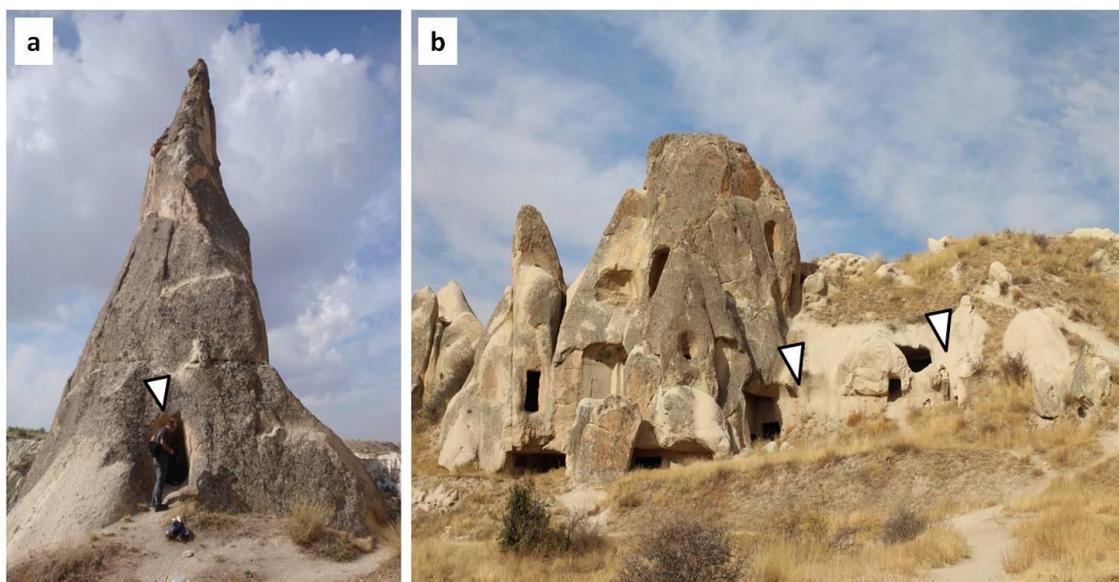
*Tab. 6.5: trattamenti effettuati nel corso della campagna 2013.*



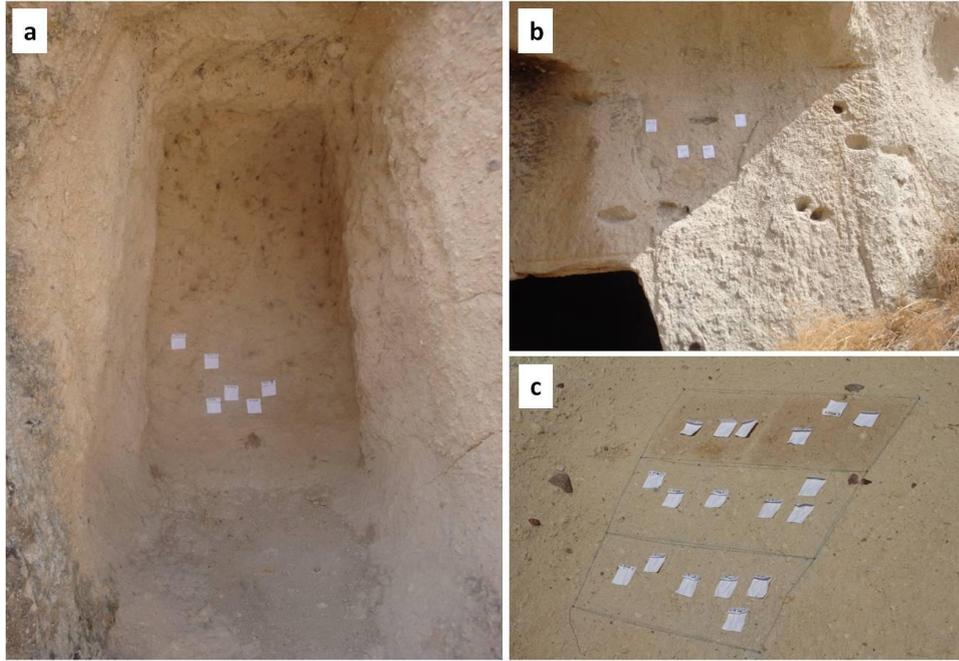
*Fig. 6.40: le frecce indicano le aree selezionate per l'applicazione dei consolidanti e delle stuccature. La scelta è ricaduta su punti interessati a fenomeni di scagliatura e decoesione.*



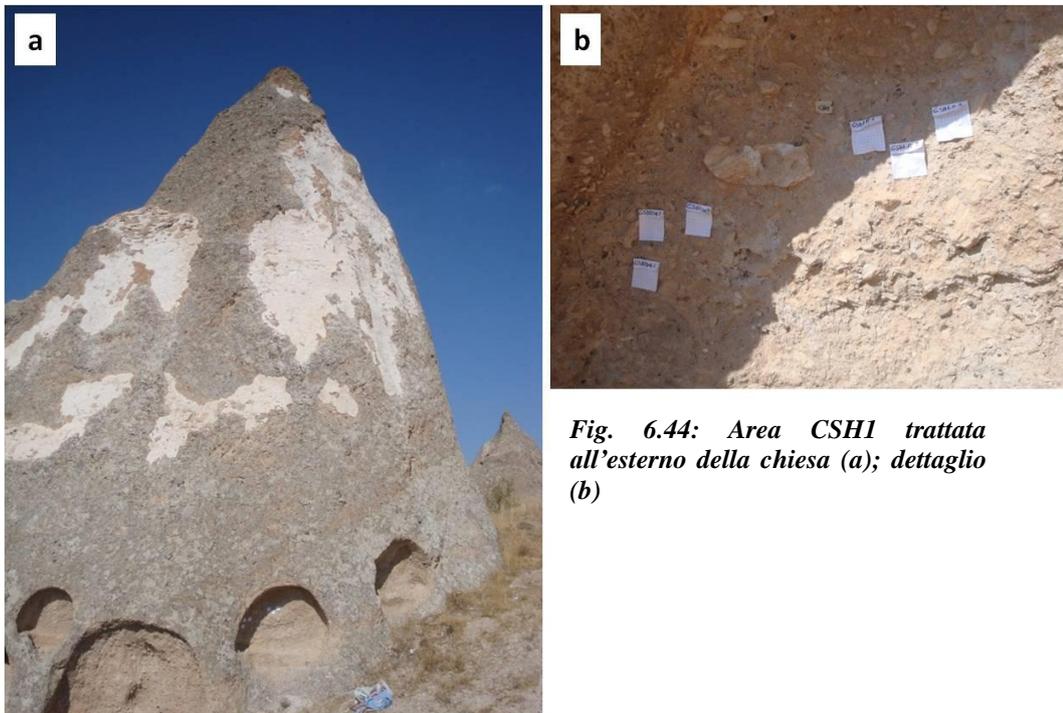
*Fig. 6.41: dettaglio delle aree consolidate. Aree di trattamento CTK1, CTK2, CTK3; CTK4 (tal quale) situate nella quinta nicchia sulla parete sud interessata da scagliatura e decoesione (a). Area CTK12 corrispondente alla colonna sulla parete sud interessata da decoesione (b). Area CTK13 sulla prima nicchia nella parete ovest, interessata da scagliatura (c). Stucature realizzate nell'area CTK13 (d).*



*Fig. 6.42: Aree trattate all'esterno della Tokali. Area CTK8, CTK9 (a); aree CTK6\_7, CTK11 (b).*



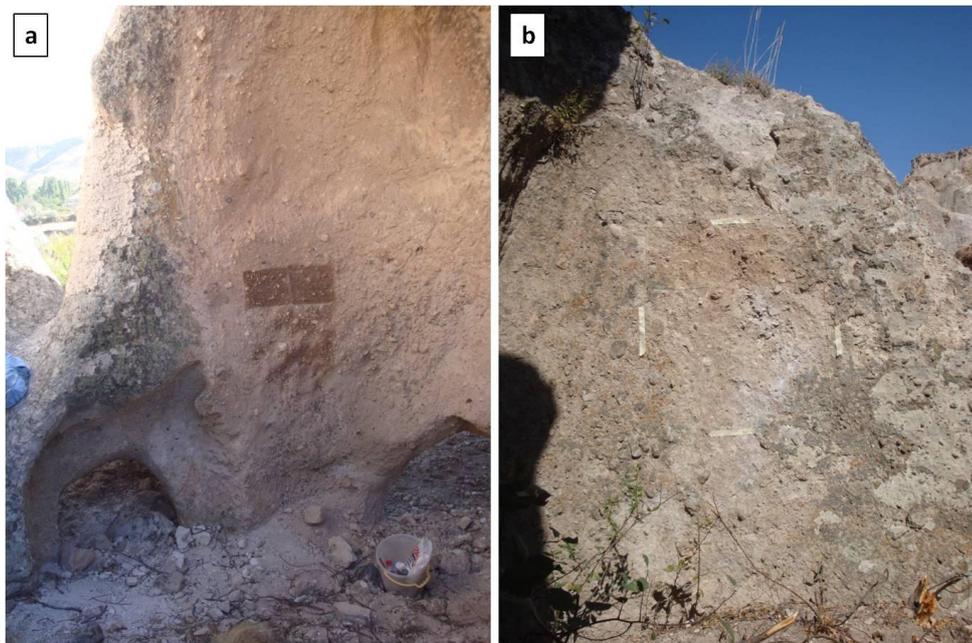
**Fig. 6.43:** *Dettagli delle aree trattate all'esterno della Tokali. CTK8, CTK9 (a); area CTK6\_7 (b); area CTK11 (c).*



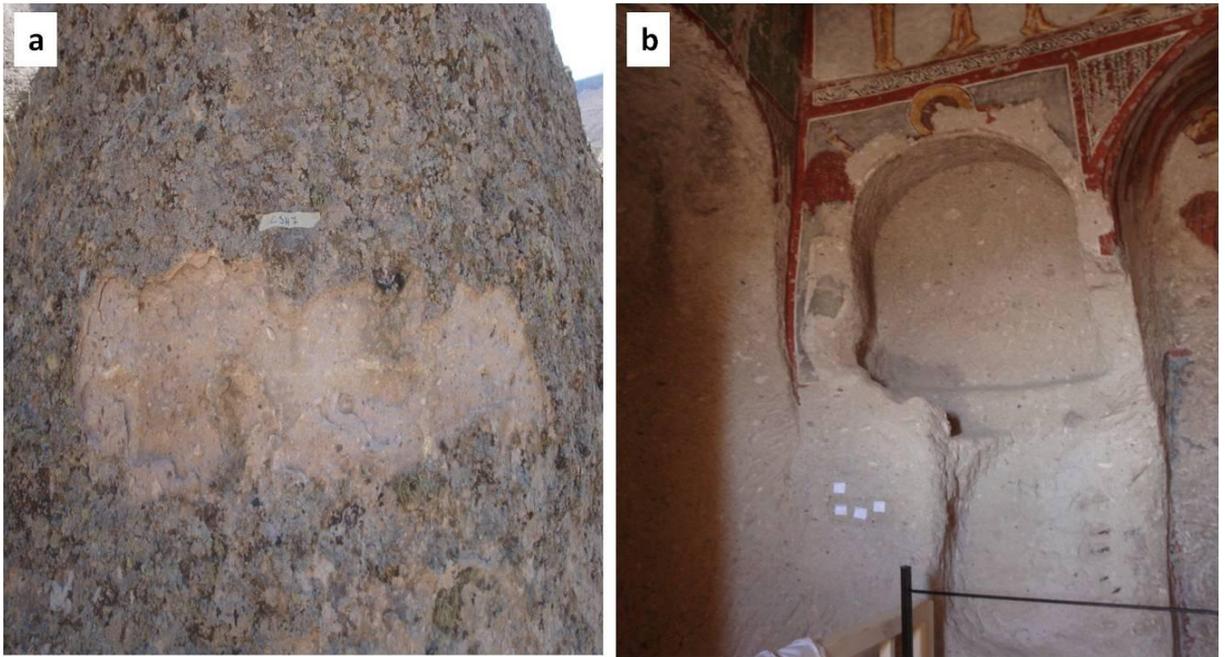
**Fig. 6.44:** *Area CSH1 trattata all'esterno della chiesa (a); dettaglio (b)*



*Fig. 6.45: Punti di applicazione nei pinnacoli del complesso della Chiesa dei Quaranta Martiri*



*Fig. 6.46: Aree consolidate CSH5 (a) e CSH6 (b).*



*Fig. 6.47: Area di applicazione CSH7 (a); Area di applicazione CSH3 all'interno della Chiesa dei Quaranta Martiri (b).*

## Capitolo VII

### IGNIMBRITI DELLA CAPPADOCIA: RISULTATI E DISCUSSIONI

Lo studio sulle ignimbriti dei siti di Göreme e Şahinefendi è stato finalizzato all'individuazione di interventi idonei alla conservazione e alla protezione delle chiese rupestri scavate all'interno dei depositi. Il lavoro è stato articolato in una prima fase di caratterizzazione petrografica e mineralogica delle ignimbriti al fine di individuare le cause ed i fattori più comuni che ne favoriscono i fenomeni di alterazione e degrado.

La seconda fase ha previsto la scelta della tipologia di trattamento più adatta alle problematiche emerse nella fase di caratterizzazione, in particolare sono stati testati in laboratorio diversi prodotti scelti in base alle loro affinità con la composizione delle ignimbriti e alla loro conformità alla Norma 20/85 (Salazar-Hernandez et al., 2010).

Infine, nella terza fase, le prestazioni dei prodotti sono state valutate direttamente in situ e confrontate con i risultati ottenuti in laboratorio precedenza.

#### 7.1 Caratterizzazione Petrografica

##### 7.1.1 Campioni provenienti da Göreme

I campioni relativi all'area di Göreme, provenienti dall'ignimbrite di Kavak, mostrano una struttura porfirica con una pasta di fondo vitrofirica e tessitura da cristalloclastica a vitroclastica (fig. 7.1a).

Dalle osservazioni in sezione sottile è stata stimata l'abbondanza relativa delle componenti principali: vetro 45 vol.%, cristalli 54 vol.%, frammenti litici 1 vol.%.

Le pomici, con diametri massimi di circa 3 mm si presentano in due forme principali: subarrotondata con vescicole sub-sferiche e forma a fiamma con vescicole allungate e schiacciate definita "*slaty fabric*" (Le Pennec et al., 1994) (fig. 7.1b). Alcune mostrano piccoli cristalli di plagioclasio come inclusi.

Plagioclasio e quarzo rappresentano i minerali più abbondanti che compongono la frazione cristallina. Il primo si presenta con habitus tabulare e con dimensioni che variano tra 2 e 0.01 mm; i fenocristalli mostrano comunemente fenomeni di zonatura e

di riassorbimento sia al bordo che al nucleo (fig. 7.1c) con, in alcuni casi vere e proprie tessiture a setaccio. Alcuni cristalli di plagioclasio presentano inclusioni vetrose e di minerali opachi.

I fenocristalli di quarzo sono generalmente anedrali con frequenti golfi di riassorbimento generati dalle reazioni tra i bordi e la pasta di fondo. Le loro dimensioni variano tra 2 e 0,05 mm.

La biotite presente ha generalmente forme euedrali e dimensioni di circa 1mm (fig. 7.1d).

I frammenti litici presentano forme sub-arrotondate con diametri che oscillano intorno a 1,5 mm, sono costituiti, per lo più, da cristalli di plagioclasio e quarzo, di dimensioni variabili, immersi in una pasta di fondo vitrofirica (fig. 7.1e), inoltre sono comunemente interessati sia da fenomeni di ossidazione (fig. 7.3b) che dalla comparsa di minerali argillosi di neoformazione.

Nei campioni provenienti da Göreme vi sono evidenze di processi secondari quali la presenza di calcite autigena soprattutto come filler nei pori della roccia (fig. 7.1f) e la formazione di ossidi di ferro e di alterazioni di tipo argilloso nella pasta di fondo vetrosa (fig. 7.3a).

### **7.1.2 Campioni provenienti da Şahinefendi**

I campioni prelevati da Şahinefendi presentano una struttura porfirica con pasta di fondo vitrofirica e tessitura vitroclastica (fig. 7.2a), con un'abbondanza relativa dei componenti pari a: 70% vetro, 20% cristalli, 10% frammenti litici.

Le pomice variano da 5 mm a 1 cm in diametro e sono caratterizzate da slaty fabric.

Nei campioni sono presenti glass shards di forma cuspidata o piatta (Fisher & Schmincke, 1984) (fig. 7.2b).

L frazione cristallina è costituita da plagioclasio e quarzo, i più abbondanti, seguiti da biotiti e ossidi. I fenocristalli di quarzo sono anedrali e di forma angolare; in alcuni casi presentano golfi di riassorbimento sui bordi (fig. 7.2c); con dimensioni che variano in un range compreso tra 0,05 mm e 1 mm.

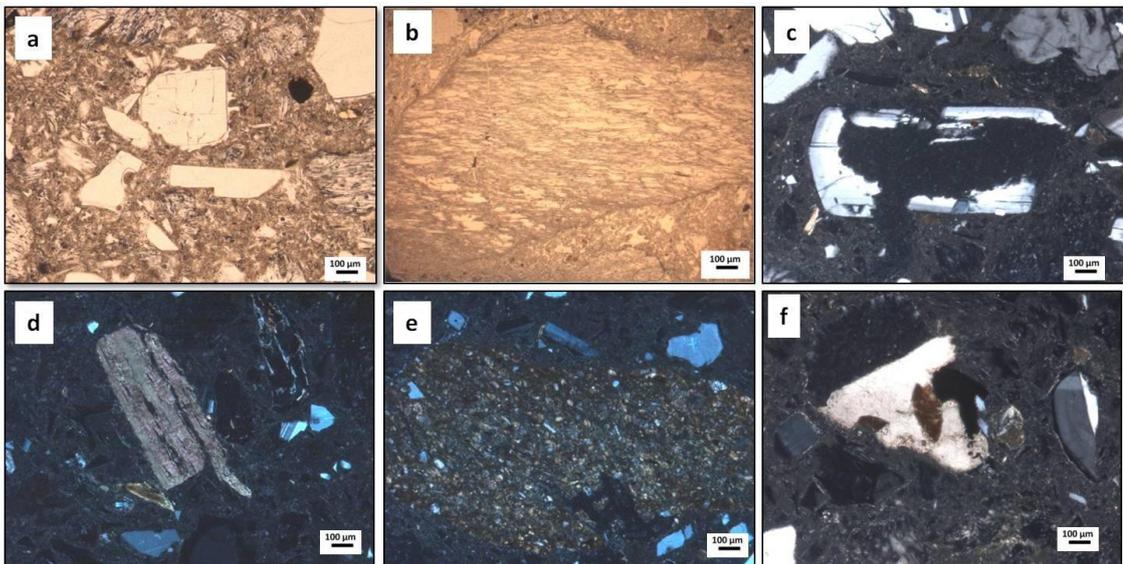
Il plagioclasio (fig. 7.2d), che mostra evidenti fenomeni di zonatura, è comunemente tabulare e raggiunge in lunghezza dimensioni comprese tra 0,01 e 1,5 mm. Alcuni cristalli mostrano fenomeni di riassorbimento o inclusioni vetrose micrometriche (fig. 7.2e).

I cristalli di biotite presentano dimensioni che oscillano tra 0.09 mm e 0.7 mm.

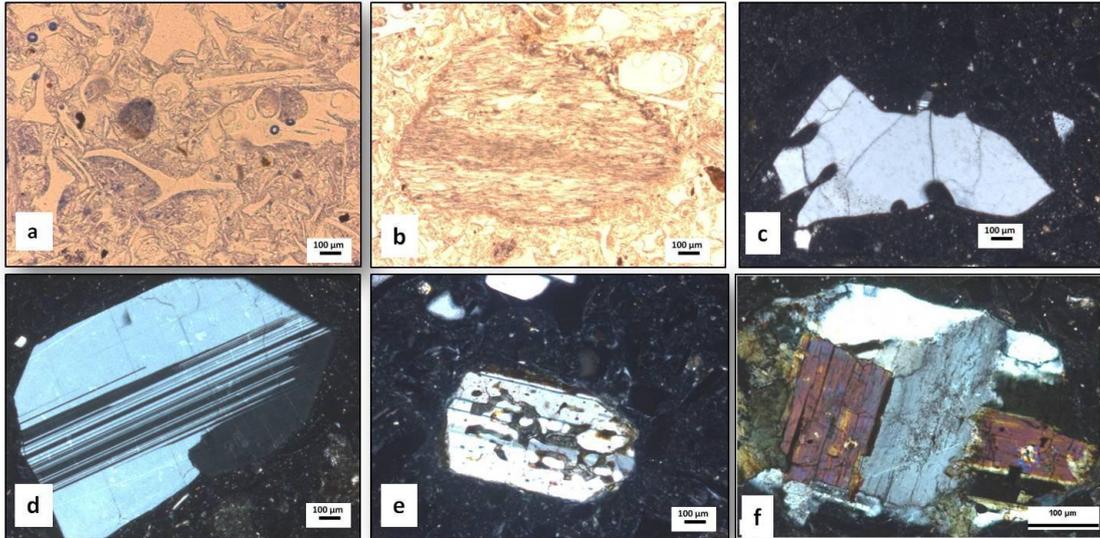
I frammenti litici sono generalmente arrotondati e variano tra 0.85 e 3 mm di diametro. Alcuni sono costituiti da andesiti, gabbri (fig. 7.2f) e pirosseniti, altri sono frammenti con struttura porfirica con pasta di fondo vetrosa e fenocristalli di plagioclasio di varie dimensioni.

La componente litica e la pasta di fondo vetrosa sono soggette a fenomeni di ossidazione.

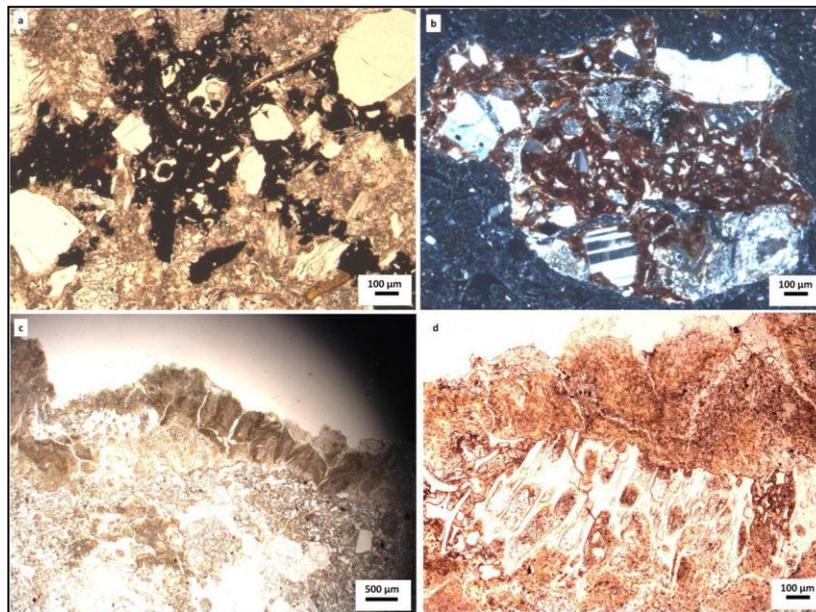
Dallo studio in sezione del campione S2 con colonizzazione lichenica, si evince come i licheni ricoprano in maniera uniforme la superficie lapidea penetrando fino a 5 mm di profondità (fig. 7.3c). In alcuni punti la pasta vetrosa appare ridotta in strutture vacuolari (Garcia-Valles et al., 2002) dall'attività dei rizoidi (fig. 7.3d); tale fenomeno è favorito anche dalla porosità della roccia.



**Fig. 7.1:** Microfoto dei campioni provenienti da Göreme. Dettaglio della struttura porfirica e tessitura da cristalloclastica a vitroclastica (PPL)(a); pomice con slaty fabric (PPL) (b); fenomeni di riassorbimento su plagioclasio zonato (XP) (c); biotite (XP)(d); frammento di vetro alterato con inclusi cristalli di plagioclasio e quarzo (XP) (e); calcite secondaria di riempimento (XP) (f).



*Fig.7.2: Microfoto dei campioni provenienti da Şahinefendi. Tessitura vitroclastica con glass shards piatte e cuspidate in evidenza (PPL) (a); pomici con slaty fabric (PPL) (b); quarzo con golfi di riassorbimento (XP) (c); plagioclasio (XP) (d); fenomeni di riassorbimento su plagioclasio (XP) (e); frammento di gabbro (XP) (f).*



*Fig. 7.3: Microfoto delle forme di alterazione e degrado riscontrate nei campioni provenienti da Göreme e Şahinefendi. Ossidazione della pasta di fondo vetrosa (PPL) (a); ossidazione di un frammento litico (XP)(b); sezione stratigrafica dell'attacco lichenico sul substrato lapideo (PPL) (c); dettaglio della struttura vacuolare creata dalla colonizzazione lichenica nella frazione vetrosa (PPL) (d).*

## 7.2 Analisi diffrattometriche (XRD)

Le analisi diffrattometriche sono state eseguite al fine di individuare le specie mineralogiche presenti nei campioni.

Nelle rocce provenienti da Göreme, gli spettri XRD relativi ai bulk hanno evidenziato la presenza di plagioclasio, la fase più abbondante, seguito da quarzo, biotite, minerali argillosi e in piccola parte calcite e magnetite. Le abbondanze relative stimate sono state inserite in tabella 7.1.

L'analisi eseguita sui campioni orientati e glicolati ha consentito di identificare la componente argillosa ( $< 2 \mu\text{m}$ ) che è risultata essere composta per lo più da smectite e, in quantità subordinate da illite.

Le analisi eseguite sui bulk provenienti da Şahinefendi hanno rilevato il plagioclasio e il quarzo come fasi predominanti, mentre biotite, ematite e frazione argillosa come fasi meno abbondanti (tab. 7.1). Nei campioni sono stati individuate piccole quantità di anfibolo, probabilmente in parte proveniente dai frammenti litici presenti. In particolare, nei campioni S4 ed S5 sono state individuate tracce di gesso, probabilmente legati ai fumi sviluppati grazie all'attività antropica nell'area. La frazione  $< 2 \mu\text{m}$  consiste esclusivamente di smectite (tab. 7.1).

Gli studi riportati in letteratura (Turkmenoglu et al., 1991) suggeriscono che i minerali di neoformazione quali smectite, illite, ematite e magnetite siano frutto dei processi di alterazione del vetro vulcanico e dei frammenti mafici presenti. In particolare, i minerali argillosi possono provocare fenomeni di alterazione cromatica ben visibili macroscopicamente (Topal & Doyuran, 1998). In aggiunta, per quanto concerne le smectiti, godendo di proprietà espandibili, esse possono contribuire alla formazione di fratture all'interno della roccia grazie alle fasi di rigonfiamento e contrazione a cui sono sottoposte una volta a contatto con l'acqua (Topal & Doyuran, 1998).

Samples	Whole rock									< 2 $\mu\text{m}$	
	Pl	Qtz	Bt	Amph	Gp	Mag	Hem	Cal	CM	Sm	Ill
T1	++	+++	+	-	-	+	-	-	++	++	-
T2	++++	++	++	-	-	+	-	-	+	+	+
T3	++++	++	+	-	-	-	-	+	+	+	+
T4	++++	++	+	-	-	+	-	+	+	+	+
S1	++++	++	+	+	-	-	-	-	+	+	-
S2	++++	+	+	+	-	-	+	-	+	+	-
S3	++++	++	+	+	-	-	+	-	+	+	-
S4	++	+++	+	+	++	-	+	-	++	++	-
S5	+++	++	+	+	++	-	-	-	++	++	-

*Tab.7.1: Composizione mineralogica (abbondanza relativa espressa da “+”, scarsa, a “+++++” molto abbondante) dei bulk e della frazione < 2  $\mu\text{m}$  determinati in XRD.*

*Legenda: Pl = plagioclasio; Qtz = quarzo; Bt = biotite; Amph = anfibolo; Gp = gesso; Mag = magnetite; Hem = ematite; Cal = calcite; CM = frazione argillosa totale; Sm = smectite; Ill = illite; – = non determinato.*

### 7.3 Analisi XRF

Delle due tipologie di ignimbriti, sono stati selezionati e analizzati mediante spettrometria XRF, 6 campioni di pomici provenienti da Şahinefendi e 4 da Göreme (Tab.1-2).

Plottando il contenuto in  $\text{SiO}_2$  pari a circa il 70% e quello in alcali totali ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ), che si attesta intorno al 6%, nel diagramma TAS (Le Maitre, 2002) è evidente come entrambe le tipologie ricadano nel campo delle rioliti (Fig. 7.4). Dal punto vista delle composizioni seriali, i campioni analizzati hanno chiare affinità con le serie calcalcaline alte in K riportate nel diagramma di Paccerrillo e Taylor (1976) (Fig. 7.5).

Inoltre confrontando i dati restituiti dall’analisi XRF con quelli di letteratura, è possibile confermare le ipotesi formulate durante le osservazioni di campagna, circa l’appartenenza dei livelli in cui sono state scavate le chiese rupestri alle ignimbriti di Kavak, nel caso di Göreme, e all’ignimbrite di Cemilköy, nel caso di Şahinefendi.

Il differente contenuto in  $\text{SiO}_2$  suggerisce un grado di evoluzione leggermente maggiore nei campioni provenienti da Şahinefendi rispetto a quelli prelevati a Göreme (Tabella dati XRF in allegato).

I diagrammi legati alle variazioni degli elementi maggiori versus  $\text{SiO}_2$  mostrano dei trend abbastanza lineari; in particolare  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}_{\text{tot}}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  presentano una correlazione negativa rispetto a  $\text{SiO}_2$ ; gli alcali, invece, assumono una correlazione positiva, ad eccezione del  $\text{Na}_2\text{O}$  nei campioni provenienti da Göreme. I rapporti  $\text{Ca}/\text{Al}_2\text{O}_3$  versus  $\text{MgO}/\text{FeO}_{\text{tot}}$  indicano anch'essi una correlazione positiva (Fig. 7.6 a-g).

Gli elementi in tracce quali Ba e Rb mostrano una correlazione positiva con  $\text{SiO}_2$ , al contrario dello Sr e del V; Ni, La e Ce, invece, assumono un andamento pressoché costante. Il diagramma Rb vs Sr indica rapporti abbastanza costanti dei due elementi nei due diversi gruppi di campioni (fig. 7.7a-i).

I diagrammi di variazione composizionale suggeriscono sia nel caso degli elementi maggiori, che nelle tracce, una netta differenza tra i campioni provenienti dalle due aree di Şahinefendi e Göreme. Inoltre sono emerse sensibili variazioni anche all'interno delle medesime tipologie: i campioni della serie T4 mostrano un contenuto inferiore in  $\text{SiO}_2$  e  $\text{K}_2\text{O}$  ed uno maggiore in  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ ; dall'altro lato, invece, tenori maggiori sia di  $\text{SiO}_2$  che di alcali e quantitativi minori in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}_{\text{tot}}$  e  $\text{MgO}$  differenziano sensibilmente i campioni della serie S1 dalle altre.

Tali variazioni potrebbero indicare la presenza, all'interno della stessa ignimbrite, di due differenti fasi deposizionali.

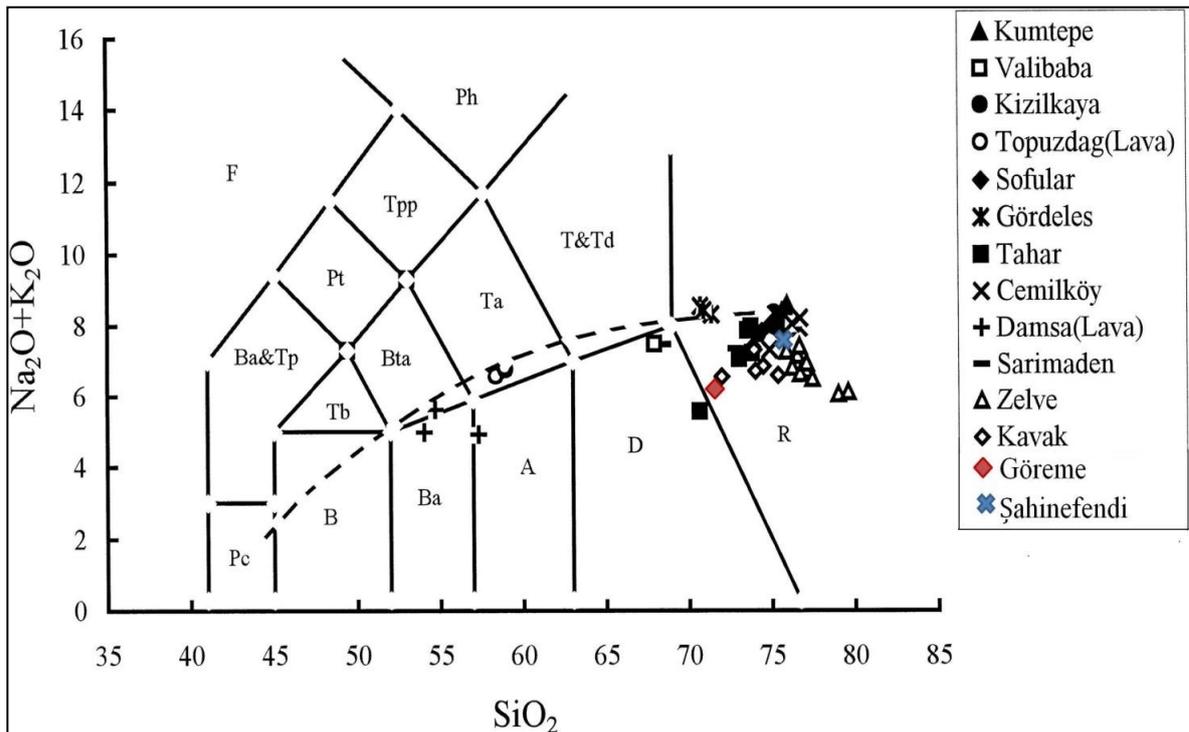


Fig. 7.4: Nel diagramma TAS sono stati plottati i dati relativi alle ignimbriti Cappadoci (Temel, et al.,1998) e ai campioni analizzati nei due siti di studio. La linea tratteggiata discrimina il trend alcalino da quello subcalalino( Miyashiro, 1978).

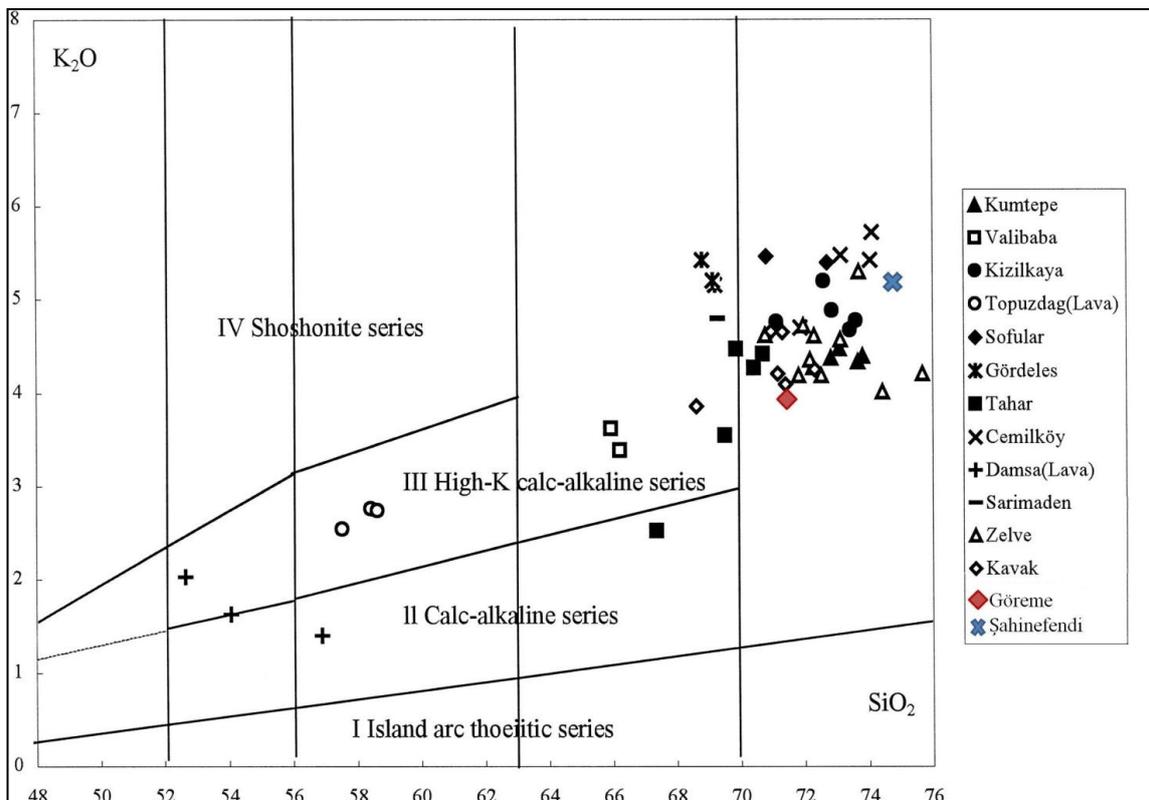


Fig. 7.5: Composizione delle ignimbriti cappadoci e dei campioni provenienti dai due siti di studio nel diagramma K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> (Paccerillo and Taylor, 1976; Temel et al., 1998).

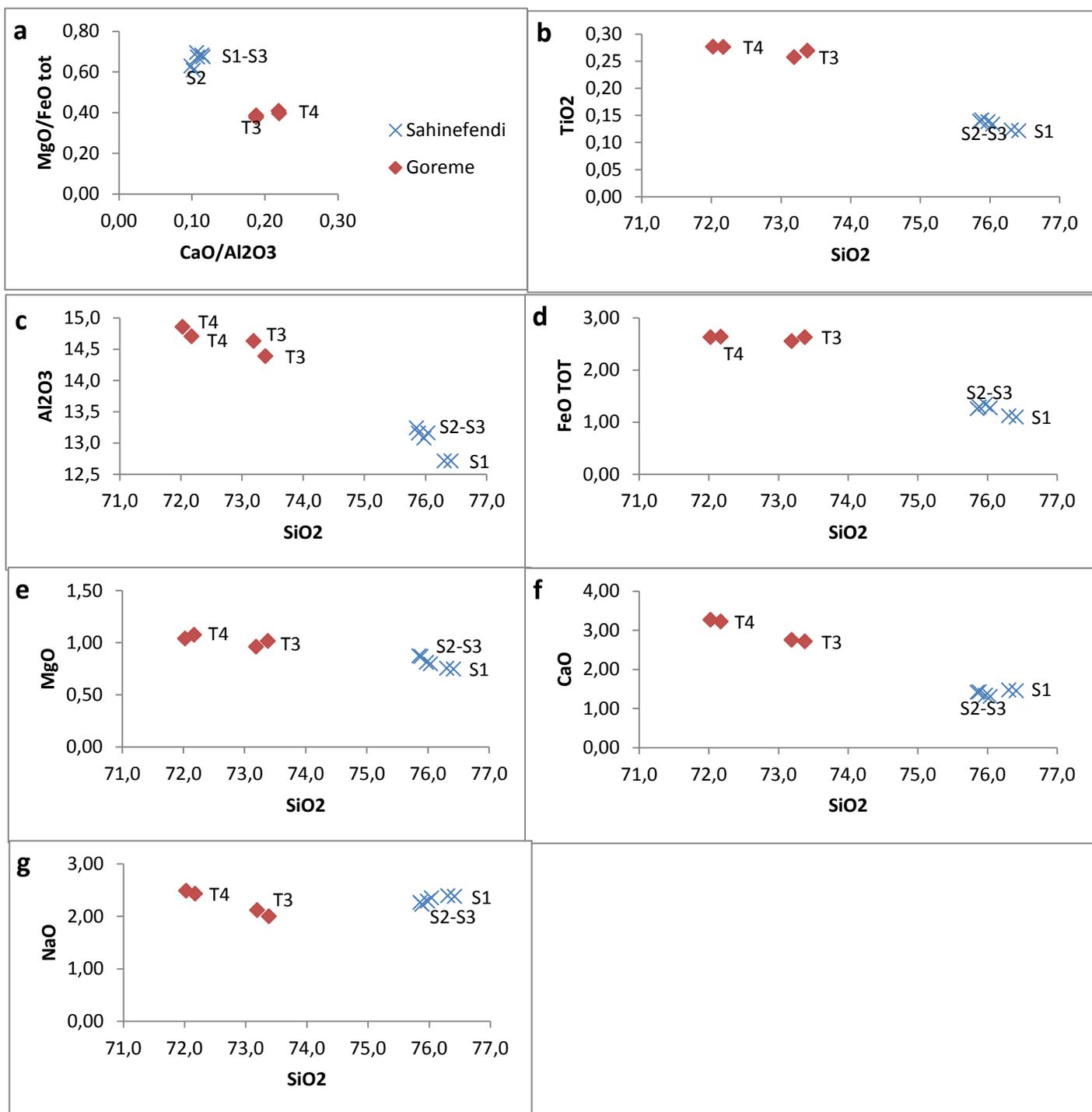


Fig. 7.6: Diagrammi binari relativi alle variazioni degli elementi maggiori versus SiO<sub>2</sub>.

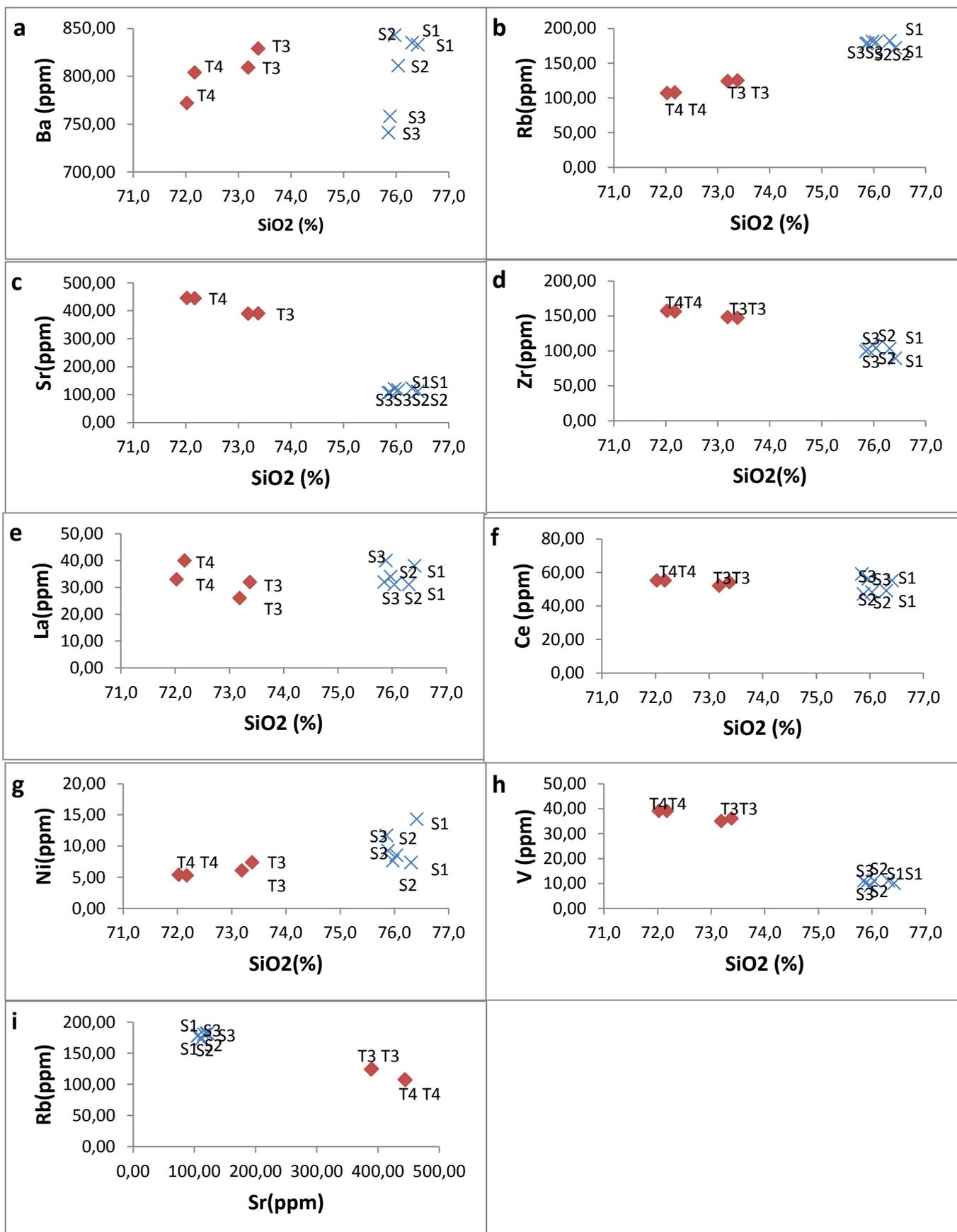


Fig.7.7: Diagrammi binari relativi alle variazioni degli elementi in tracce versus SiO<sub>2</sub>.

## **7.4 ANALISI EFFICACIA TRATTAMENTI**

Lo studio in campo e le analisi di caratterizzazione hanno evidenziato le principali criticità a cui le ignimbriti della Cappadocia sono soggette. Le forme di alterazione e degrado riscontrate sono spesso legate alla composizione della roccia, ma soprattutto alla sua elevata porosità e scarsa resistenza. Alla luce di ciò l'intervento più adatto alla conservazione delle rocce e quindi delle chiese rupestri in esse scavate è il consolidamento. Sono stati, perciò, selezionati dei prodotti con composizione affine a quella delle ignimbriti.

Le prestazioni dei prodotti sono state valutate in laboratorio su provini di roccia al fine di verificarne i requisiti richiesti dal Normal 20/85; Inoltre, su impasti preparati con frammenti di ignimbrite come aggregato e i consolidanti come legante con lo scopo di valutare le capacità riaggregative dei prodotti. La campagna di laboratorio ha consentito di selezionare i prodotti adatti ad essere applicati nella successiva fase di cantiere in cui sono state valutate le modalità di applicazione più idonee e le performance dei consolidanti.

### **7.4.1 ANALISI DI LABORATORIO SU PROVINI DI ROCCIA**

#### **7.4.1.1 Misure colorimetriche (Normal 43/93)**

Le analisi colorimetriche sono state eseguite prima e dopo il trattamento consolidante su 27 campioni T3, provenienti da Göreme di dimensioni standard 5x5x2 cm e su 11 campioni S, provenienti da Şahinefendi. Data l'estrema eterogeneità cromatica della superficie dei campioni, legata alla presenza di frammenti litici di varia natura le misure sono state effettuate nell'area centrale dei campioni sulla pasta di fondo che diversamente dalle altre componenti si presenta di colorazione più omogenea.

##### **7.4.1.1a Colorimetria campioni serie T3 provenienti da Göreme**

Di seguito sono riportati i valori delle analisi colorimetriche effettuate prima e dopo il trattamento.

In tabella 7.2 sono riportate le misure colorimetriche relative al campione T3 prima del trattamento.

Nelle tabelle 7.3.4.5, sono riportati i dati colorimetrici del campione T3 dopo il trattamento con i tre consolidanti alle differenti concentrazioni (10% - 20% - 30%).

<b>CAMPIONI SERIE T3 NON TRATTATI</b>			
<b>Sigla provino</b>	<b>Coordinate colorimetriche</b>		
	<b>L</b>	<b>A</b>	<b>B</b>
T3-1	70,57	3,2	19,72
T3-2	73,53	2,56	17,53
T3-3	70,84	2,89	18,7
T3-4	75,28	3,09	19,16
T3-5	71,72	2,7	18,69
T3-6	70,17	3,21	20,15
T3-7	73,01	3,41	20,33
T3-8	71,09	3,07	17,12
T3-9	72,26	3,08	18,58
T3-10	72,28	2,32	16,83
T3-11	71,66	2,76	18,31
T3-12	74,01	2,41	16,87
T3-13	72,77	3,13	18,78
T3-14	72,46	2,83	17,89
T3-15	70,65	3,56	20,37
T3-16	72,75	2,75	18,11
T3-17	76,57	2,91	16,62
T3-18	72,46	3,07	18,79
T3-19	73,77	2,7	17,58
T3-20	71,01	3,01	18,67
T3-21	67,3	3,77	18,24
T3-22	74,23	2,82	17,99
T3-23	72,6	3,09	19,26
T3-24	71,85	3,31	19,35
T3-25	72,65	2,71	19,18
T3-26	71,79	3,33	19,44
T3-27	71,85	3,01	18,99

*Tab 7.2: Parametri colorimetrici prima del trattamento.*

Campioni trattati con Nano Estel							
SIGLA PROVINO	Coordinate colorimetriche						
	L	A	b	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$
T3-1 (10%)	70,25	2,93	19,18	0,32	0,27	0,54	0,68
T3-2 (10%)	70,31	3,1	19,39	3,22	-0,54	-1,86	3,76
T3-3 (10%)	69,37	3,93	19,12	-1,47	1,04	0,42	1,84
T3-4 (20%)	75,12	3,02	18,44	0,16	0,07	0,72	0,74
T3-5 (20%)	70,75	2,67	17,97	0,97	0,03	0,72	1,21
T3-6 (20%)	69,64	3,38	20,37	0,53	-0,17	-0,22	0,60
T3-7 (30%)	71,06	3,29	18,3	1,95	0,12	2,03	2,82
T3-8 (30%)	72,04	2,56	15,1	-0,95	0,51	2,02	2,29
T3-9 (30%)	72,99	2,31	14,52	-0,73	0,77	4,06	4,20

*Tab. 7.3: Dati colorimetrici dopo trattamento con Nano Estel.*

Campioni trattati con Estel 1000							
Sigla Provino	Coordinate colorimetriche						
	L	A	b	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$
T3-10 (10%)	70,14	3,51	18,46	2,14	-1,19	1,63	2,94
T3-11 (10%)	70,65	3,28	18,13	1,01	-0,52	0,18	1,15
T3-12 (10%)	73,04	3,05	17,52	0,97	-0,64	-0,65	1,33
T3-13 (20%)	72,45	3,02	18,56	0,32	0,11	0,22	0,40
T3-14 (20%)	69,64	3,61	18,55	2,82	-0,78	-0,66	3,00
T3-15 (20%)	70,16	4,2	19,87	0,49	-0,64	0,5	0,95
T3-16 (30%)	69,56	3,31	18,96	-2,71	0,91	-0,04	3,35
T3-17 (30%)	65,76	3,24	17,79	-10,81	0,33	1,17	10,88
T3-18 (30%)	69,75	3,98	18,75	-2,71	0,91	-0,04	2,86

*Tab.7.4: Dati colorimetrici dopo trattamento con Estel 1000.*

Campioni trattati con Estel 1100							
Sigla Provino	Coordinate colorimetriche						
	L	A	b	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$
T3-19 (20%)	68,93	3,36	18,10	-4,84	0,66	0,52	4,91
T3-20 (20%)	67,15	4,00	20,84	-3,86	0,99	2,17	4,54
T3-21 (20%)	64,30	3,77	18,24	-5,45	1,14	0,67	5,61
T3-22 (10%)	71,45	3,53	19,37	-2,78	0,71	1,38	3,18
T3-23 (10%)	69,45	3,79	19,65	-3,15	0,7	0,39	3,25
T3-24 (10%)	69,27	3,8	19,53	-2,58	0,49	0,18	2,63
T3-25 (30%)	69,38	3,15	19,41	-3,27	0,44	0,23	3,31
T3-26 (30%)	67,1	4,26	20,11	-4,69	0,93	0,67	4,83
T3-27 (30%)	66,54	3,83	20,34	-5,31	0,82	1,35	5,54

*Tab. 7.5: Dati colorimetrici dopo trattamento con Estel 1100.*

Confrontando i valori medi di  $\Delta E$  per ogni consolidante e relativa concentrazione (tab. 7.6; fig. 7.8) emerge che Estel 1100 risulta essere il prodotto che apporta una maggiore variazione di cromia rispetto agli altri, a tutte le concentrazioni, con  $\Delta E > 5$  al 10% . Estel 1000, invece, presenta  $\Delta E > 5$  al 30%. Nei tre consolidanti si nota come la concentrazione al 30% sia quella con  $\Delta E$  più alto, ad eccezione del Estel 1100 al 10%.

CONCENTRAZIONI	NANOESTEL	ESTEL 1000	ESTEL 1100
10%	2,09	1,81	5,02
20%	0,85	1,45	3,02
30%	3,10	5,70	4,56

*Tab. 7.6: Valori medi di  $\Delta E$  per ogni prodotto consolidante alle tre diverse concentrazioni.*

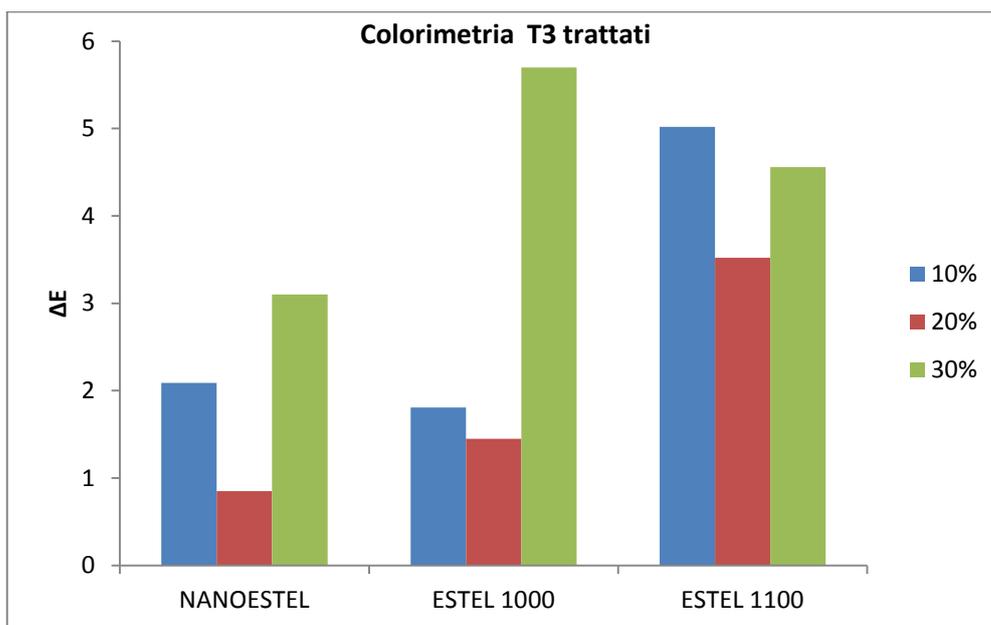


Fig. 7.8: Confronto tra i consolidanti alle tre diverse concentrazioni.

#### 7.4.1.1b Colorimetria campioni serie S provenienti da Şahinefendi

I campioni S data la scarsa compattezza sono stati trattati direttamente alla concentrazione più alta.

Di seguito sono riportate le tabelle con i dati colorimetrici acquisiti prima e dopo il trattamento. In particolare in tab. 7.7 sono riportati i dati dei provini non trattati.

Campioni serie S non trattati			
sigla	L	a	b
S1	66,04	3,69	9,83
S2	67,83	3,6	9,76
S3	58,23	4,19	11,12
S4	69,08	4,3	11,68
S5	68	3,9	11,24
S6	66,72	3,76	10,84
S7	65,18	4,05	11,62
S8	69,18	3,59	10,35
S9	64,47	3,67	10,12
S11	65,72	3,67	10,25
S12	66,83	3,77	10,06

Tab. 7.7: Parametri colorimetrici prima del trattamento.

Nelle tabelle 7.8-7.9-7.10 sono riportati i dati colorimetrici dei campioni S dopo il trattamento:

<b>Campioni trattati con Nano Estel</b>							
<b>Sigla provino</b>	<b>L</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b><math>\Delta L</math></b>	<b><math>\Delta a</math></b>	<b><math>\Delta b</math></b>	<b><math>\Delta E</math></b>
S1 (30%)	64,31	4,24	10,74	-1,73	0,55	0,91	2,03
S2 (30%)	65,72	3,97	10,65	-2,11	0,37	0,89	2,32
S3 (30%)	61,81	4,13	10,85	-3,58	0,06	0,27	3,59
S4 (30%)	67,53	3,7	9,81	-1,55	-0,6	-1,87	2,50
S5 (30%)	64,87	4,67	12,11	3,13	-0,77	-0,87	3,34

*Tab. 7.8: Dati colorimetrici dopo trattamento con Nano Estel.*

<b>Campioni trattati con Estel 1000</b>							
<b>Sigla provino</b>	<b>L</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b><math>\Delta L</math></b>	<b><math>\Delta a</math></b>	<b><math>\Delta b</math></b>	<b><math>\Delta E</math></b>
S6 (30%)	65,21	4,4	11,67	1,51	-0,64	-0,83	1,84
S7 (30%)	65,69	4,22	10,26	-0,51	-0,17	1,36	1,46
S8 (30%)	68,25	3,7	9,19	0,93	-0,11	1,16	1,49

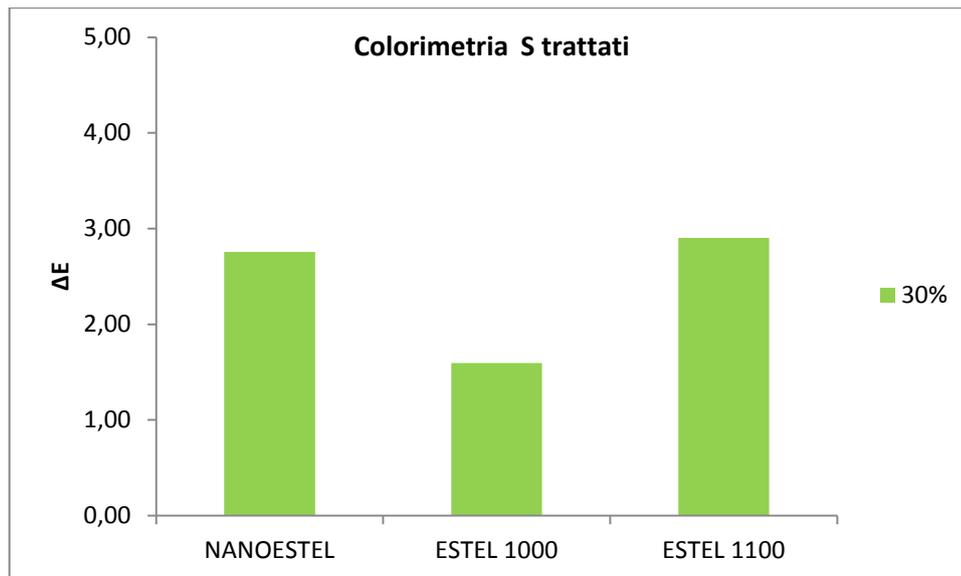
*Tab.7.9: Dati colorimetrici dopo trattamento con Estel 1000.*

<b>Campioni trattati con Estel 1100</b>							
<b>Sigla provino</b>	<b>L</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b><math>\Delta L</math></b>	<b><math>\Delta a</math></b>	<b><math>\Delta b</math></b>	<b><math>\Delta E</math></b>
S9 (30%)	65,35	4,64	10,38	-0,88	-0,97	-0,26	1,34
S11 (30%)	63,05	4,62	12,49	2,67	-0,95	-2,24	3,61
S12 (30%)	63,4	4,54	11,41	-3,43	0,77	1,35	3,76

*Tab. 7.10: Dati colorimetrici dopo trattamento con Estel 1100.*

<b>Concentrazione</b>	<b>NanoEstel</b>	<b>Estel 1000</b>	<b>Estel 1100</b>
30%	2,76	1,60	2,90

*Tab. 7.11: Valori medi di  $\Delta E$  per ogni prodotto consolidante alle tre diverse concentrazioni.*



*Fig.7.9: Valori medi di  $\Delta E$  per ogni prodotto consolidante al 30% applicato sui campioni S.*

Dai dati colorimetrici emergono valori di  $\Delta E < 5$  per tutti e tre i consolidanti. In particolare NanoEstel e Estel 1100 presentano valori medi di  $\Delta E$  molto prossimi a 3, mentre i provini trattati con Estel 1000 mostrano un  $\Delta E$  medio inferiore a 2 (fig. 7.9) (tab. 7.11).

#### **7.4.1.1c Confronto dei dati colorimetrici relativi ai consolidanti applicati su provini in roccia**

Nel complesso, le misure colorimetriche effettuate sia sui provini T3 provenienti da Göreme che sui provini S provenienti da Şahinefendi evidenziano come i tre prodotti consolidanti NanoEstel, Estel 1000 e Estel 1100, a tutte le concentrazioni, presentino valori di  $\Delta E < 5$ ; nonostante ciò, nei campioni T3 è stato possibile apprezzare un sensibile aumento della variazione cromatica nei provini trattati a concentrazione maggiore; tale differenza non è stata rilevata nei provini S, in quanto trattati tutti alla concentrazione maggiore, dato il grado di compattezza estremamente esiguo della roccia. In conclusione, le prove, indicano, che tali trattamenti non comportano variazioni cromatiche percepibili all'occhio umano e che quindi rispondono ai requisiti richiesti dalla Normal 20/85 per l'impiego di un prodotto protettivo nel campo della Conservazione dei Beni Culturali.

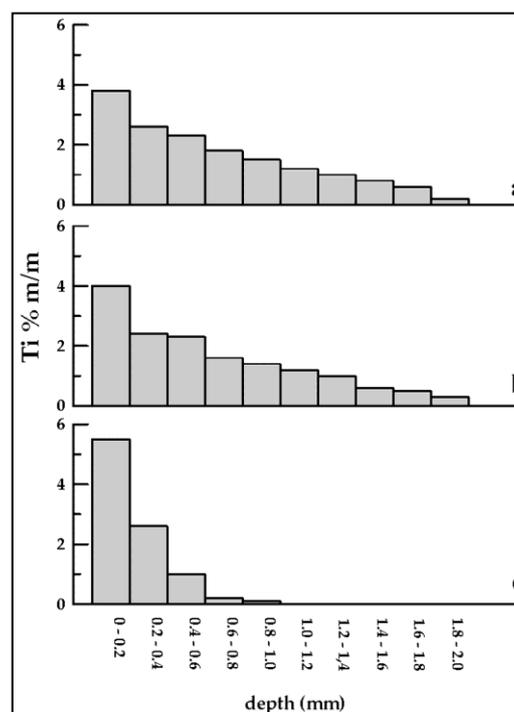
#### **7.4.1.2 Profondità di penetrazione dei trattamenti al SEM-EDS**

La scelta dei prodotti consolidanti è stata operata in base alla loro affinità composizionale con le ignimbriti. Dato che entrambi sono costituiti per lo più da silice,

è stato necessario aggiungere nei prodotti un tracciante, allo scopo di determinare la profondità di penetrazione dei trattamenti all'interno della roccia. Il tracciante scelto è il  $\text{TiO}_2$  sottoforma di nanoparticelle, grazie alla sua non reattività e non interferenza nell'azione dei consolidanti. Dalle analisi XRF, inoltre, è emerso che la quantità di  $\text{TiO}_2$  presente nelle ignimbriti è pari allo 0,1% circa in peso, tale da non inficiare la stima della profondità di penetrazione dei prodotti.

La microanalisi EDS è stata condotta su una sezione dei provini trattati a concentrazione più alta; essa ha rilevato il generale decremento del contenuto in Ti dalla superficie al bulk in tutte e tre le applicazioni (fig. 7.10)

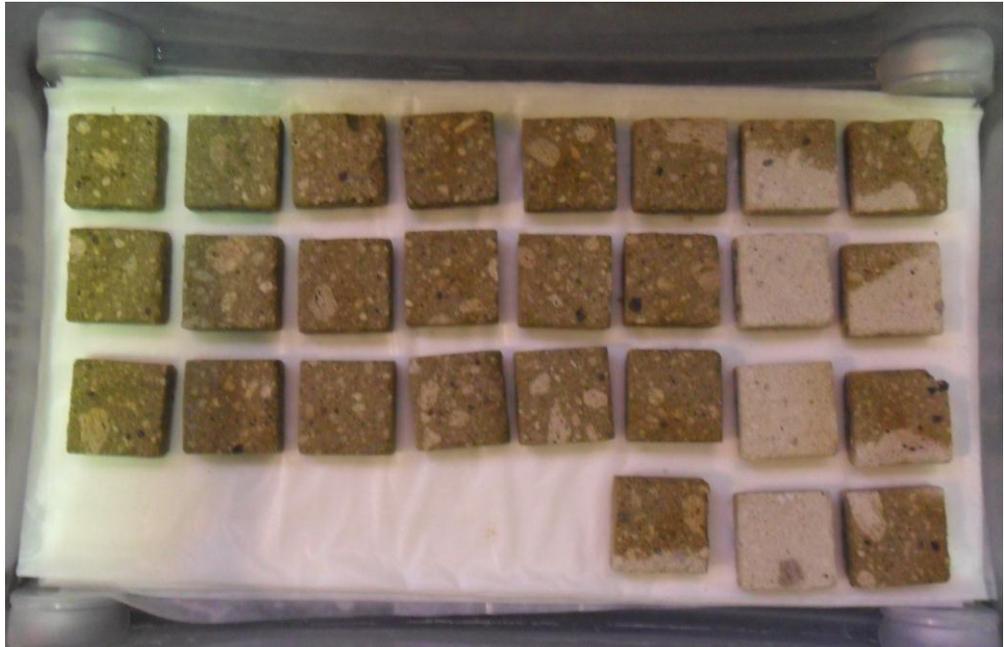
Nei trattamenti a base di Estel 1000 e Estel 1100 la quantità di titanio diminuisce drasticamente dopo circa 200  $\mu\text{m}$  di profondità, sebbene tracce di titanio siano state rilevate fino a 1000  $\mu\text{m}$  (fig. 7.10a-b); al contrario Nano Estel sembra avere una capacità di penetrazione inferiore, dato che il Ti scompare oltre i 600  $\mu\text{m}$  (fig. 7.10c). Tale differenza può essere dovuta alla maggiore bagnabilità del white spirit, presente come solvente negli Estel rispetto all'acqua, utilizzata nel Nano Estel; inoltre, malgrado le dimensioni nanometriche delle particelle presenti nel Nano Estel, il TEOS negli Estel, sembra avere una maggiore facilità di penetrazione.



**Fig. 7.10: Profondità di penetrazione dei trattamenti stimata attraverso la distribuzione del Ti nei campioni trattati a partire dalla superficie. (a) profondità del Estel 1000; (b) profondità del Estel 1100; (c) profondità del Nano Estel.**

#### 7.4.1.3 Prova di assorbimento d'acqua per capillarità (UNI 10859:2001)

La prova di assorbimento d'acqua per capillarità (fig. 7.11) è stata eseguita sui provini T3 prima e dopo i trattamenti.



*Fig.7.11: Prova di assorbimento d'acqua per capillarità.*

Nei grafici successivi sono riportate le curve di assorbimento dei provini trattati confrontati con la curva relativa ai provini tal quali.

Dall'osservazione del grafico riportato in fig. 7.12 si deduce che le applicazioni a base di Nano Estel alle tre diverse concentrazioni abbiano andamenti tra loro simili, nonostante il trattamento al 10 % mostri, nelle prime fasi della prova, un assorbimento minore. Si nota, inoltre che, i provini trattati presentano valori di  $Q_i$  più bassi rispetto ai campioni tal quali nelle prime fasi della prova, differenza che scompare al termine della prova, dove i valori di assorbimento dei trattati e dei tal quali sono del tutto simili.

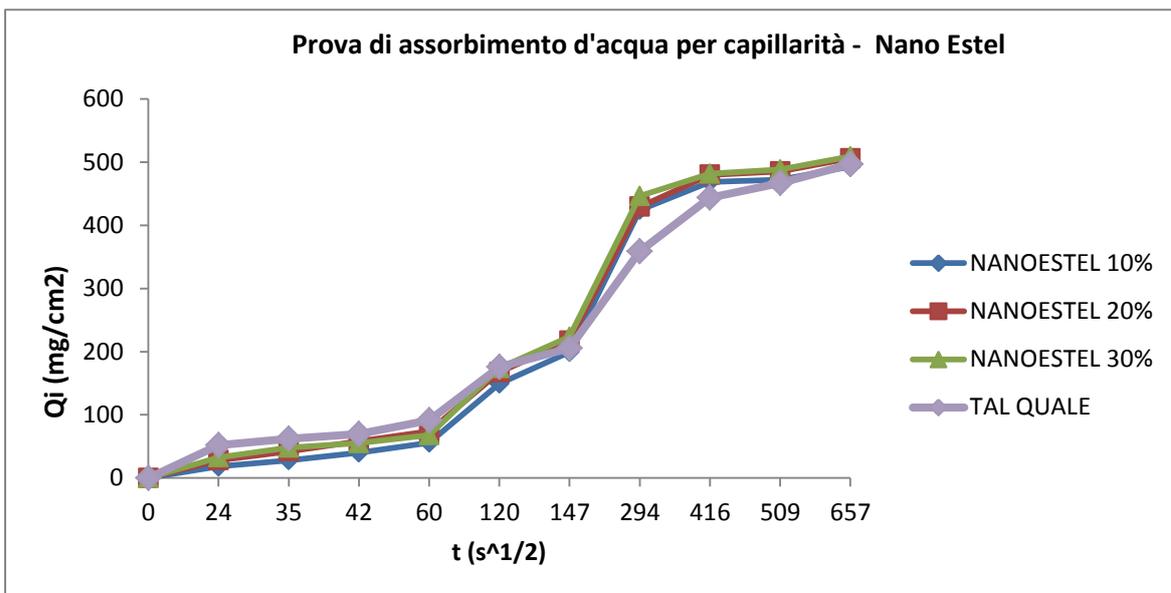


Fig. 7.12: Prova di assorbimento d'acqua per capillarità campioni tal quali e trattati con NanoEstel.

Il grafico in fig. 7.13, relativo alle applicazioni di Estel 1000, mostra come fino a 147 s<sup>1/2</sup> (6 ore dall'inizio della prova) i campioni tal quali assorbono decisamente più acqua rispetto ai trattati che mantengono valori di Qi pressoché simili fino a 60 s<sup>1/2</sup> (1 ora dall'inizio della prova). Oltre questo step le curve di assorbimento delle tre concentrazioni iniziano leggermente a diversificarsi per poi ricongiungersi asintoticamente tra di loro tra loro e con la curva dei tal quali alla fine della prova, indicando dei trend di assorbimento nel complesso analoghi. Ciò suggerisce che l'Estel 1000, costituito solo da silicato d'etile, quindi privo di componente idrofobizzante, altera in modo significativo, la struttura porosa del materiale.

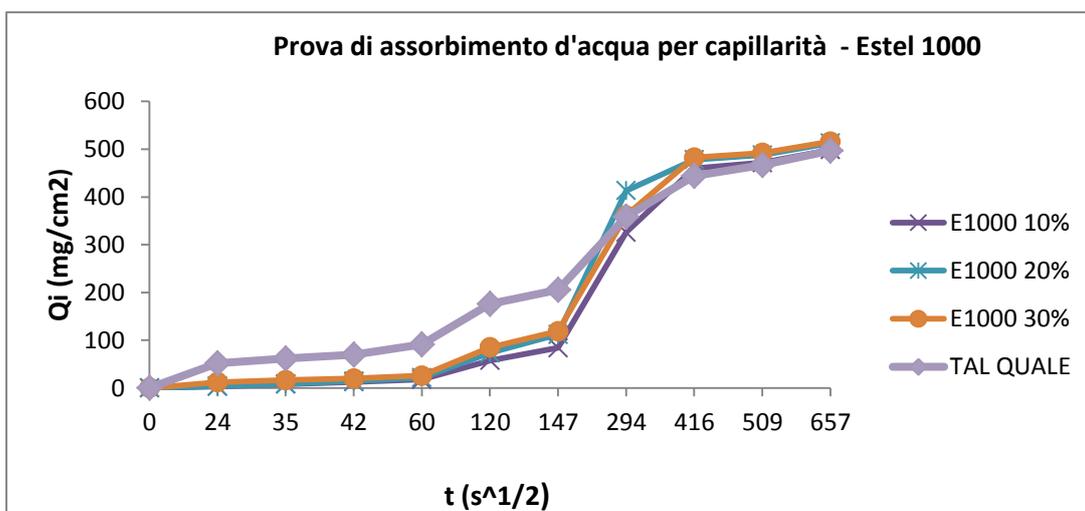
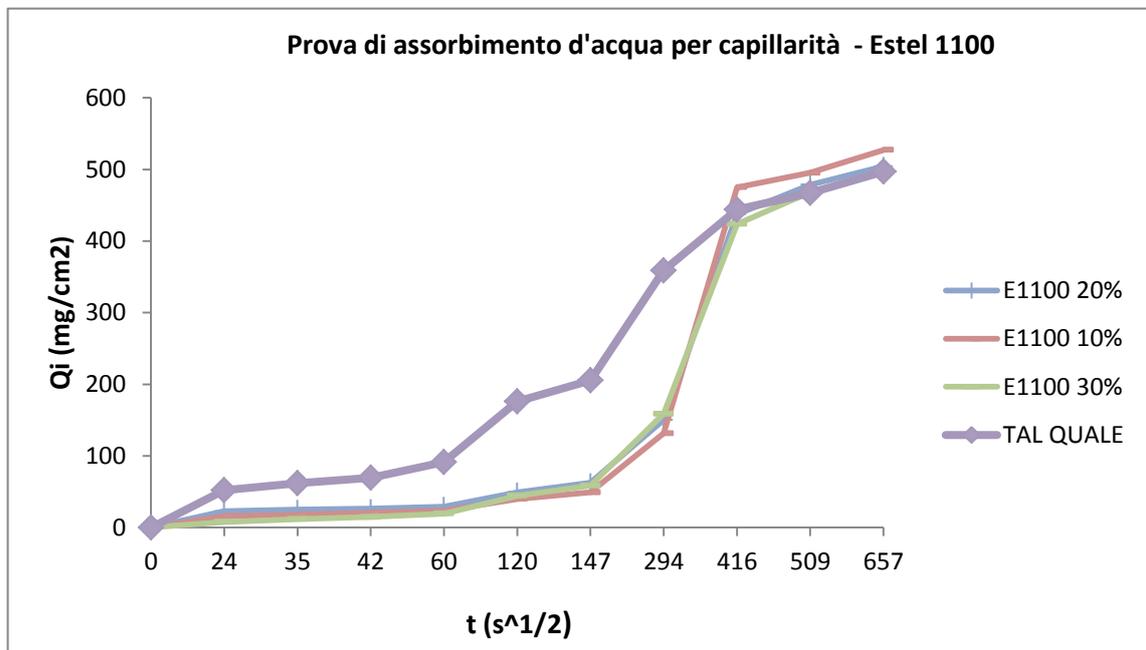


Fig. 7.13: Prova di assorbimento d'acqua per capillarità campioni tal quali e trattati con Estel 1000.

Le curve di assorbimento riportate nel grafico in fig. 7.14 sono relative al consolidamento a base di Estel 1100. I trend delineati nel corso della prova, suggeriscono come i valori di  $Q_i$  relativi ai provini trattati si mantengano decisamente al di sotto di quelli tal quali fino a  $416 \text{ s}^{1/2}$  (48 ore dall'inizio della prova), step dopo il quale, probabilmente, si tende a raggiungere il limite di saturazione proprio del materiale. Inoltre nonostante le tre diverse concentrazioni abbiano trend di assorbimento molto simili, quella al 30% mantiene complessivamente i valori di  $Q_i$  più bassi. Dall'andamento delle curve d'assorbimento si evince che l'effetto idrofobico, presente solo in questo trattamento grazie ai polisilossani oligomeri all'interno del prodotto, si ottiene già a basse concentrazioni del prodotto



*Fig. 7.14: Prova di assorbimento d'acqua per capillarità campioni tal quali e trattati con Estel 1100.*

Il grafico in fig. 7.15 riporta le curve di assorbimento dei provini tal quali e quelle dei trattati con i tre consolidanti alle diverse concentrazioni. È possibile constatare come nel complesso l'andamento delle singole prove sia molto simile; non vi sono, infatti sostanziali differenze tra i valori di  $Q_i$  dei campioni tal quali e di quelli sottoposti a trattamento. In particolare, fino a  $147 \text{ s}^{1/2}$  (6 ore dall'inizio della prova), si osserva come le curve relative ai trattati siano al di sotto di quelle dei tal quali, indicando un grado di assorbimento minore; tale differenza, però scompare sul finire della prova, dove, probabilmente, ci si avvicina al limite di saturazione naturale del materiale.

L'unico prodotto che fornisce valori di assorbimento più bassi rispetto al tal quale fino all'ultimo step è l'Estel 1100 al 20 e 30 %, specie fino a  $416 \text{ s}^{1/2}$  (48 ore dall'inizio della prova). Ciò è dovuto alla presenza del polimetilsilossano un composto idrofobico che conferisce proprietà idrorepellenti al materiale su cui viene applicato.

I campioni su cui è stato applicato NanoEstel sono quelli che assumono il comportamento più prossimo a quello dei tal quali, nonostante fino a  $147 \text{ s}^{1/2}$  (6 ore dall'inizio della prova) mantengano dei valori di  $Q_i$  inferiori specie nel caso del trattamento al 30%. Ciò è indicativo della buona performance del prodotto che mantiene inalterata la porosità originaria della roccia.

I provini trattati con Estel 1000 hanno un comportamento in parte analogo a quello dei trattati con Nano Estel poiché da un lato anch'essi fino a  $147 \text{ s}^{1/2}$  (6 ore dall'inizio della prova) assumono dei valori di  $Q_i$  inferiori ai tal quali; dall'altro, la quantità di acqua assorbita dai trattati con Estel 1000 è inferiore a quella dei trattati con Nano Estel. Ciò suggerisce che, non avendo proprietà idrofobiche, l'Estel 1000 altera la porosità della roccia e che quindi non sia un consolidante indicato per tale tipologia di lapideo.

Nel complesso dai dati si evince che l'andamento delle curve di assorbimento dei provini trattati con NanoEstel sia quello più simile a quello dei tal quali sottolineando come l'applicazione di tale consolidante non alteri le caratteristiche di porosità originarie della roccia rispettando i requisiti indicati dalla Normal 20/85, al contrario invece dell'Estel 1000.

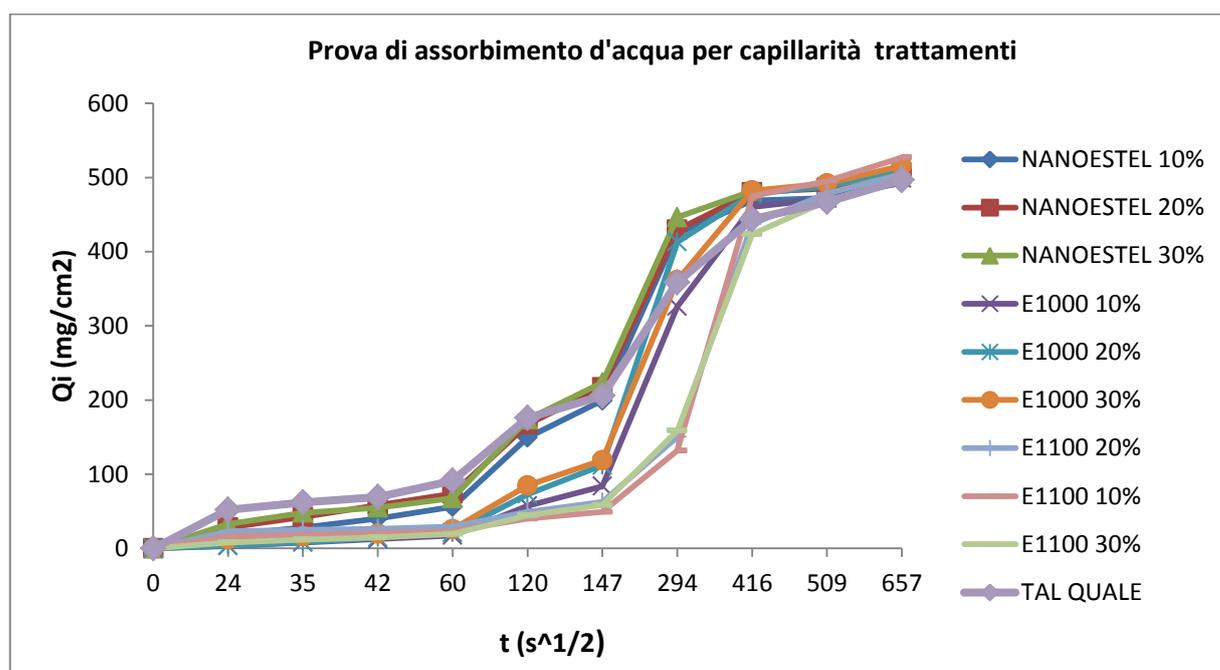


Fig. 7.15: Prova di assorbimento d'acqua per capillarità campioni tal quali e trattati a confronto.

#### 7.4.1.4 Porosimetria

Le analisi porosimetriche sono state condotte sui provini tal quali e poi trattati della serie T4 provenienti da Göreme e sui campioni della serie S di Şahinefendi.

Il grafico in fig. 7.16 mette in evidenza la curva riferita al campione T4 non trattato e quelle riguardanti lo stesso campione trattato con Nano Estel in concentrazioni pari al 10 , 20 e 30%.

La quantità di mercurio intruso nel campione tal quale è pari a 0,4 mL/g/µm, quantità che aumenta nel caso dei campioni trattati raggiungendo valori di circa 2,6 mL/g/µm. Dal grafico si denota che i pori nel campione T4 tal quale sono distribuiti in un intervallo dimensionale compreso tra 0,004 e 3,23 µm, con una maggiore quantità di pori aventi dimensioni di 0,062 µm corrispondenti ad un'intrusione di mercurio pari a 0,44 mL/g/µm e al range della mesoporosità compreso tra 0,0037 µm e 300 µm.

Il trattamento con Nano Estel al 30% evidenzia una leggera riduzione della porosità, infatti l'intervallo dimensionale che nel campione non trattato è compreso tra 0,003 e 3,2 µm si riduce nei campioni dopo il trattamento ad un intervallo compreso tra circa 0,003 e 2 µm. Dal confronto delle curve porosimetriche si desume che la performance migliore di tale prodotto si abbia al 10%, in quanto l'azione consolidante non determina una occlusione di porosità; ciò, invece, si verificherebbe nel trattamento al 30% dove l'eccessiva riduzione della porosità porterebbe alla creazione di microfessure causate dalla pressione del mercurio nella fase d' intrusione.

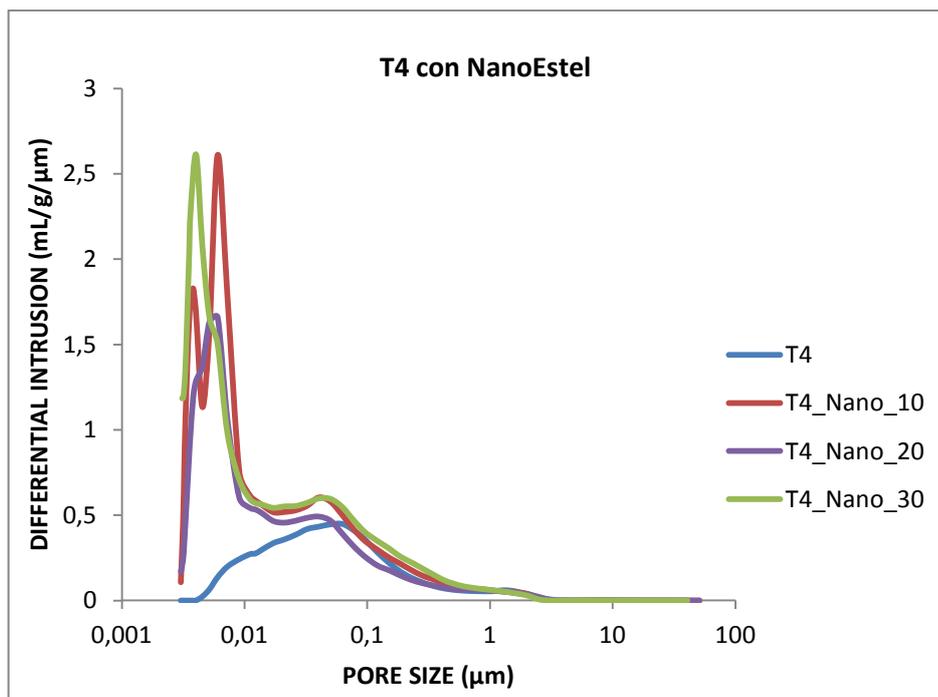
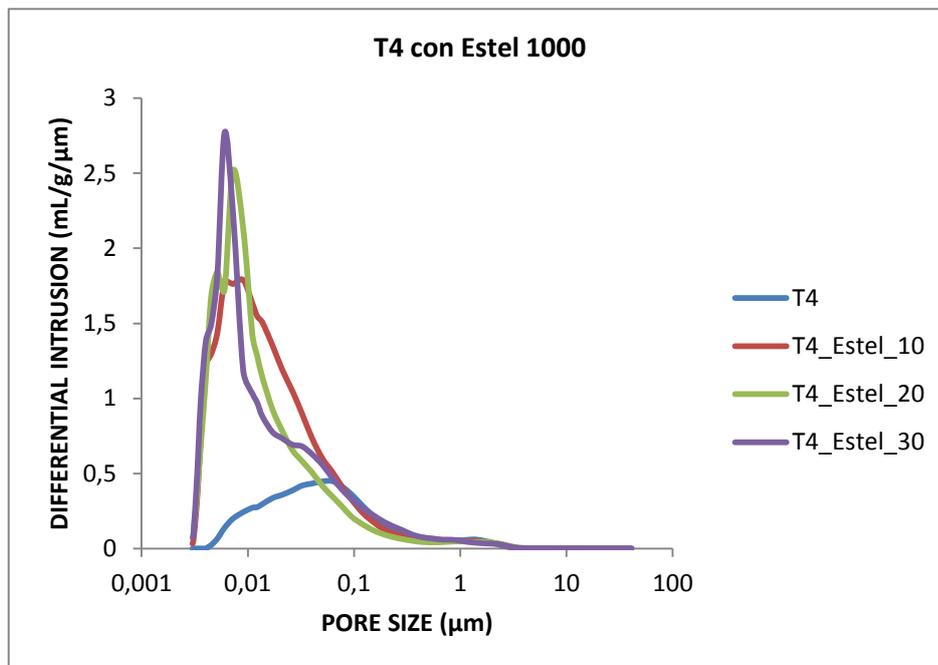


Fig. 7.16: Analisi porosimetrica relativa al trattamento dei campioni T4 con Nano Estel.

Nel grafico in fig. 7.17 sono riportate le curve porosimetriche del campione T4 non trattato e quelle relative allo stesso campione trattato con Estel 1000 concentrato al 10, 20 e 30%.

Confrontando la curva del campione tal quale con quelle dei campioni trattati si evince che, le dimensioni dei pori rimangono inalterate nel caso del trattamento effettuato con Estel 1000 al 10%, nel caso invece di Estel 1000 al 20 e 30% si ha una leggera riduzione dei pori: da un range compreso tra 0,003 e 3,2  $\mu\text{m}$  passa a un range tra 0,003 e 0,2  $\mu\text{m}$  nel caso del trattamento al 20%, e tra 0,003 a 0,6  $\mu\text{m}$  nel caso del 30%.

In conclusione le tre concentrazioni del prodotto sembrano fornire risultati incoraggianti, in particolare, la migliore appare quella intermedia in cui il materiale raggiunge una buona compattezza senza un'eccessiva occlusione della porosità.



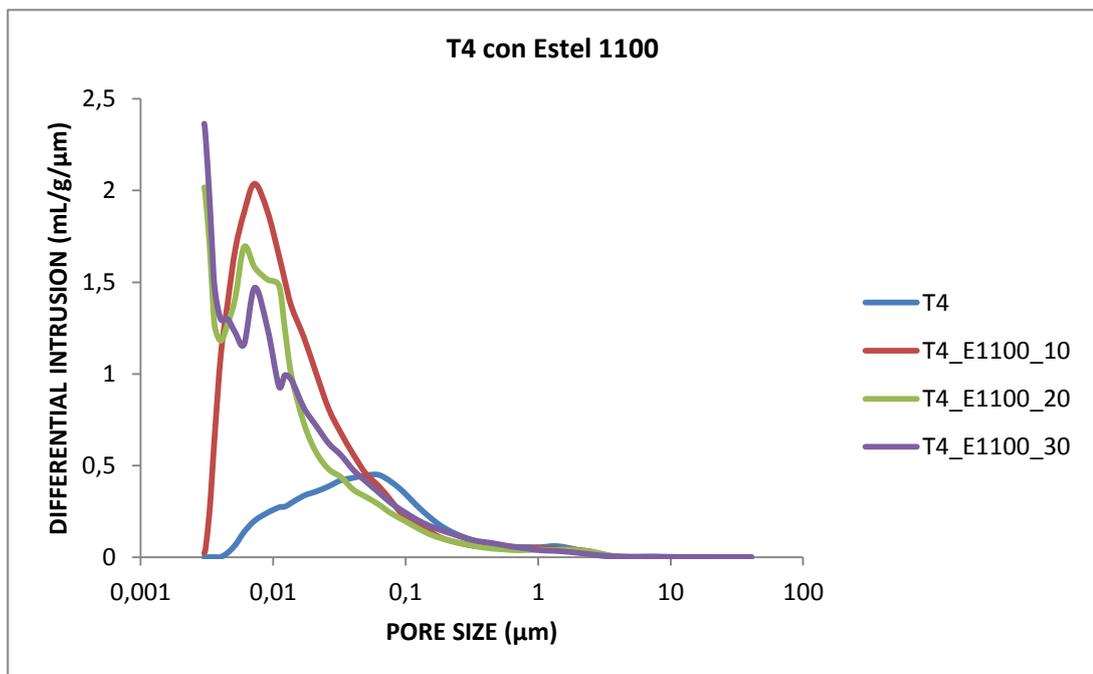
*Fig. 7.17: Analisi porosimetrica relativa al trattamento dei campioni T4 con Estel 1000.*

Il grafico in fig. 7.18 evidenzia la curva del campione T4 tal quale e quelle relative al campione T4 trattato con Estel 1100 in concentrazioni pari a 10, 20 e 30%.

Anche in questo caso come in tutti i precedenti, è possibile notare che, la quantità di mercurio intrusa nel campione tal quale è minore rispetto a quella penetrata nei campioni trattati dove si raggiunge un valore pari a circa 2,3 mL/g/μm.

Inoltre confrontando queste curve è possibile notare una riduzione del range dimensionale che da 0,003-3,2  $\mu\text{m}$  nel caso dei campioni tal quali, passa a circa 0,003-0,5  $\mu\text{m}$  nel caso dei trattati.

La concentrazione al 10% sembra essere la più adatta, in quanto a differenza delle altre due non vi è un' eccessiva occlusione della porosità e né la creazione di microfrazture.



*Fig. 7.18: Analisi porosimetrica relativa al trattamento dei campioni T4 con Estel 1100.*

Le analisi porosimetriche effettuate sui campioni di Şahinefendi non hanno fornito risultati indicativi delle performance dei prodotti a causa dell'elevata friabilità dei campioni. L'intrusione del mercurio, infatti, aumenta il grado di disgregazione della roccia, in quanto la pressione esercitata è tale da rompere le pareti dei pori. A tal proposito, viene riportato, solo a titolo esplicativo il grafico in fig. 7.19 relativo al trattamento con Nano Estel concentrato al 10, 20 e 30%.

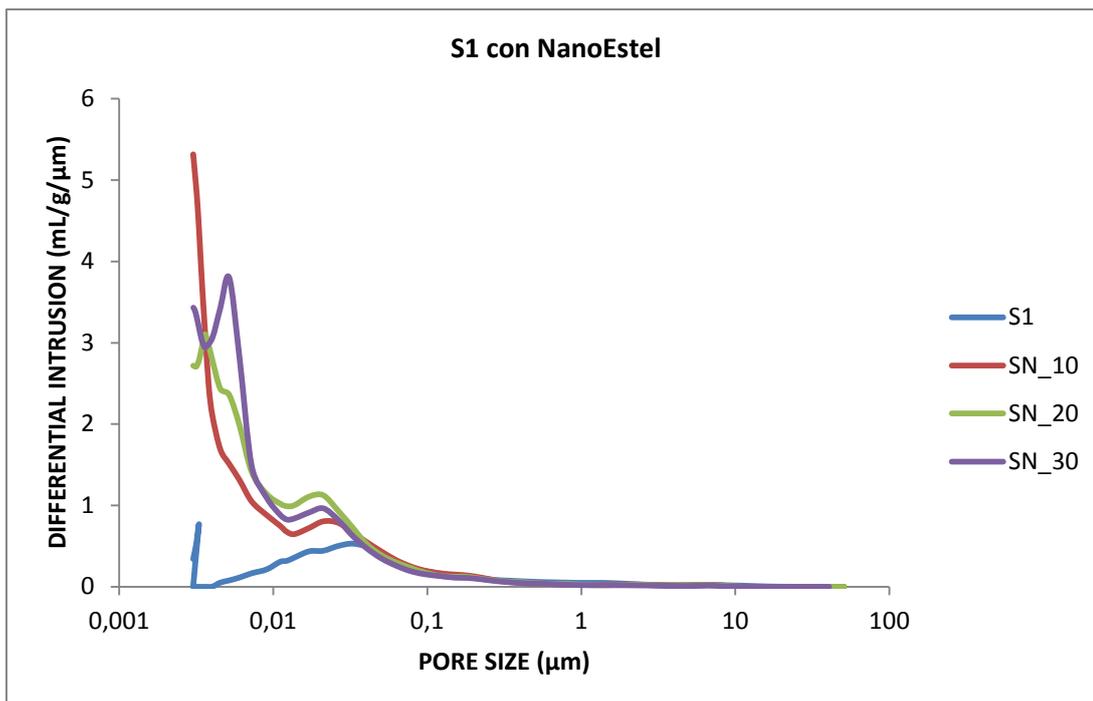


Fig. 7.19: Analisi porosimetrica relativa al trattamento dei campioni S con Nano Estel.

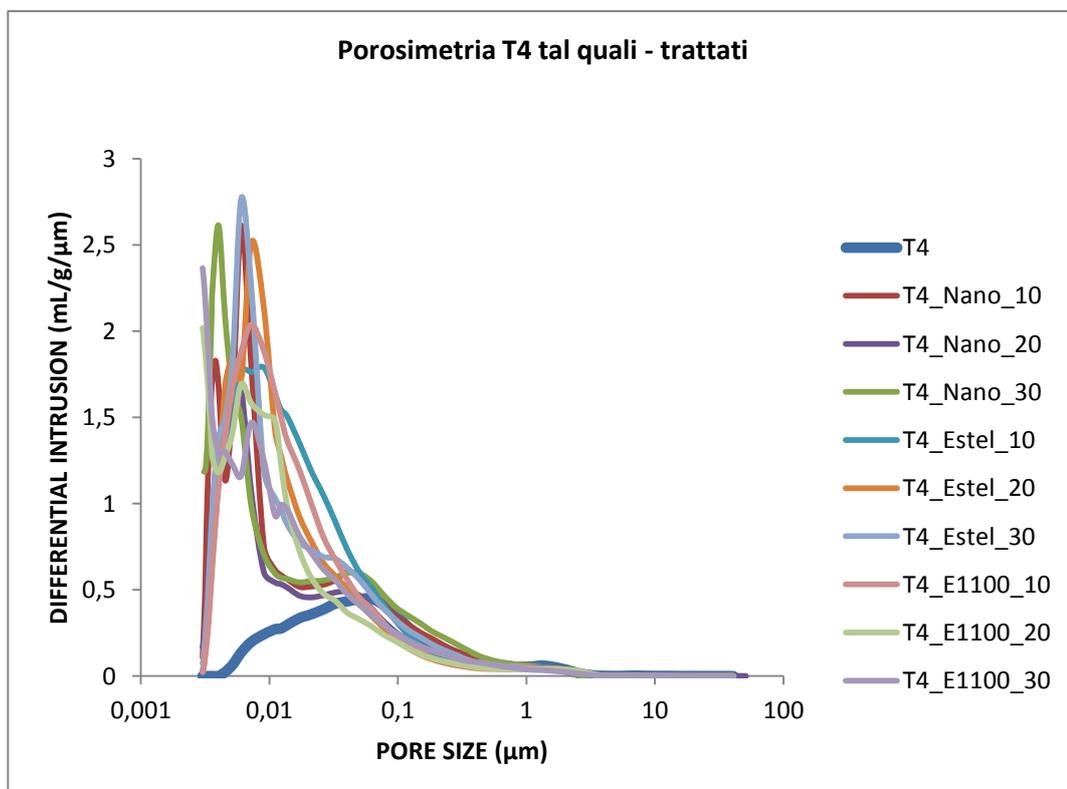


Fig. 7.20: Analisi porosimetriche a confronto dei campioni T4 prima e dopo i trattamenti

Campioni	Porosità (%)
T4 tal quale	31,9446
T4 Nano Estel 10%	25,2703
T4 Nano Estel 20%	30,9402
T4 Nano Estel 30%	33,6640
T4 Estel 1000 10%	32,8175
T4 Estel 1000 20%	32,2715
T4 Estel 1000 30%	34,9331
T4 Estel 1100 10%	34,0951
T4 Estel 1100 20%	29,7731
T4 Estel 1100 30%	30,3587

*Tab. 7.12 Tabella riassuntiva dei valori percentuali di porosità dei campioni della serie T4 prima e dopo trattamento.*

I dati porosimetrici riguardanti la serie T4 non evidenziano nel complesso marcate variazioni di porosità rispetto al tal quale (tab. 7.12), considerando anche l'eterogeneità del materiale; nei campioni trattati, comunque si nota una diminuzione della dimensione dei pori. In tutti i prodotti la concentrazione a cui sono stati constatati buoni risultati è il 20% in quanto consente una buona azione consolidante senza occludere eccessivamente la porosità.

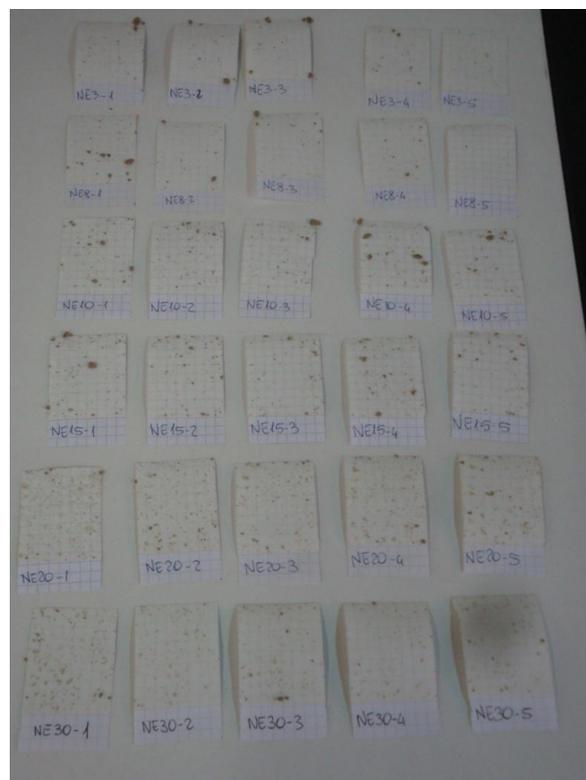
Inoltre le performance migliori che uniscono il potere consolidante ad una non eccessiva occlusione della porosità sono state ottenute utilizzando l'Estel 1000 (fig. 7.20).

#### **7.4.2 SPERIMENTAZIONE CONSOLIDAMENTO IGNIMBRITE**

Al fine di valutare il potere consolidante dei prodotti Nano Estel, Estel 1000, Estel 1100, Syton W30 e Syton X30 sono stati realizzati dei provini aventi come aggregato frammenti d'ignimbrite di dimensioni <10 mm e come legantei consolidanti a diverse concentrazioni (3-8-10-15-20-30%). Nonostante le prove su roccia siano state effettuate su provini 5x5x2 cm, nelle prove di consolidamento sono state aumentate le dimensioni dei provini per valutare al meglio le capacità consolidanti dei prodotti su un volume più rappresentativo, e soprattutto in una roccia completamente degradata, rispetto ad una non degradata.

#### 7.4.2.1 Peeling test

Il peeling test eseguito sugli impasti consolidati ha fornito un valido confronto tra il grado di aggregazione superficiale ottenuto dai vari prodotti alle diverse concentrazioni. Nel caso del Nano Estel la quantità di materiale asportato è scarsa già dai primi strappi alle concentrazioni più basse (fig. 7.21); il peeling test eseguito sui provini consolidati alla concentrazione 30%, mostra sia una quantità di materiale asportato che le dimensioni dei frammenti decisamente inferiori rispetto alle altre. Ciò indica un buon consolidamento superficiale da parte del Nano Estel specie alle concentrazioni più alte.



*Fig. 7.21: Peeling test provini consolidati con Nano Estel.*

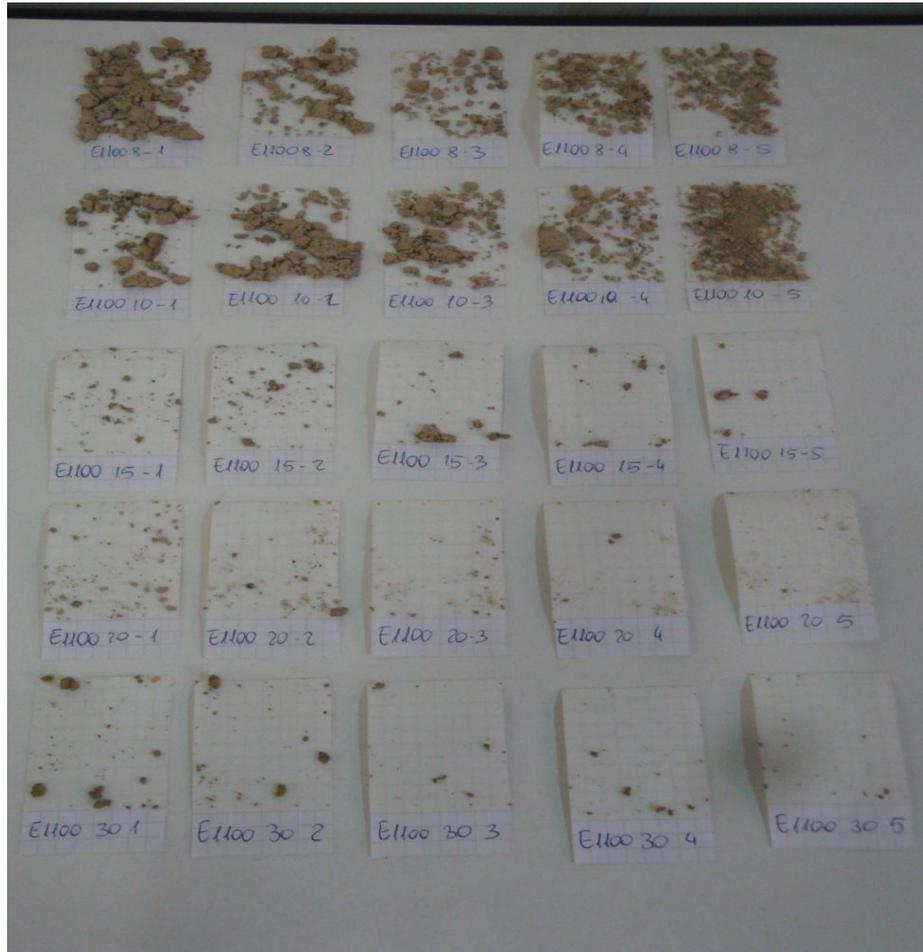
Nel caso del trattamento a base di Estel 1000, è stato possibile eseguire il peeling test solo sui provini consolidati con concentrazioni superiori al 10%, in quanto a concentrazioni minori, una volta rimosso lo stampo, i provini si sono disgregati.

La fig. 7.22 mostra chiaramente come solo il 20 e il 30% forniscano risultati accettabili, anche se la quantità di materiale asportato è maggiore di quella ottenuta dal NanoEstel a parità di concentrazione.



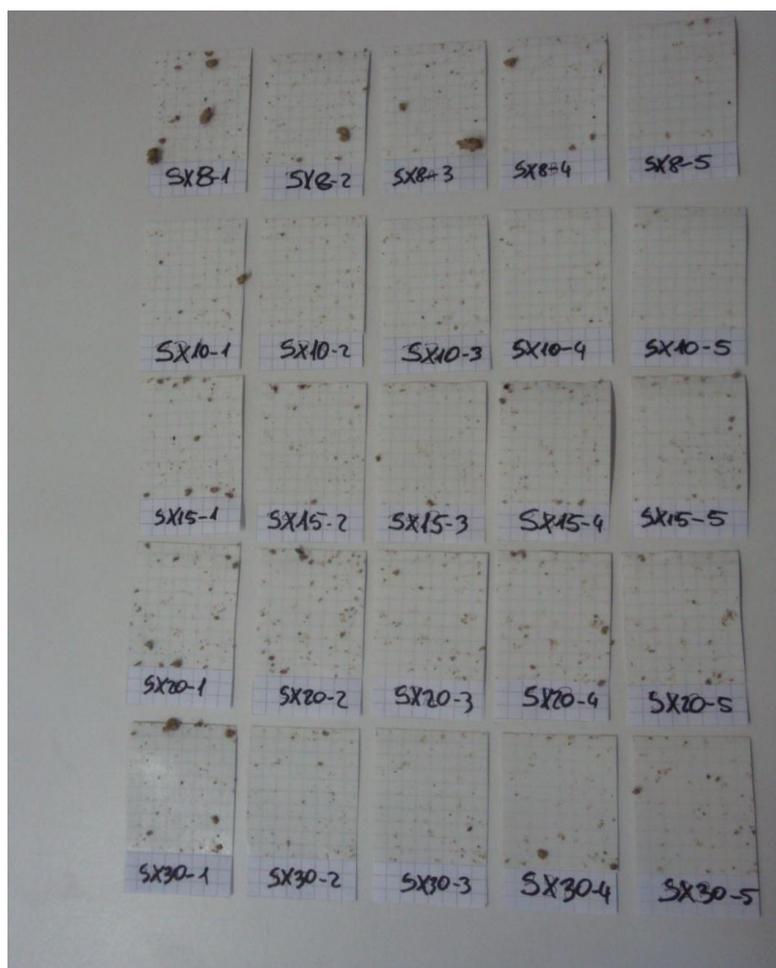
**Fig. 7.22: Peeling test provini consolidati con Estel 1000 .**

Il consolidamento a base di Estel 1100 mostra risultati leggermente più incoraggianti rispetto all'Estel 1000, in quanto i provini non consolidati sono solo quelli con prodotto al 3%. Tuttavia, come è evidente dalla fig. 7.23 il materiale asportato e le dimensioni dei frammenti sono di gran lunga maggiori rispetto a quelli relativi al trattamento con nano Estel anche al 30% di concentrazione.



**Fig. 7.23: Peeling test provini consolidati con Estel 1100 .**

Il peeling test eseguito sui provini consolidati con Syton W30 ha ottenuto discreti risultati già dalle concentrazioni più basse paragonabili a quelle ottenute con il Nano Estel sia in termini quantità di materiale asportato che in dimensioni dei frammenti (fig.7.24).



*Fig. 7.24: Peeling test provini consolidati con Syton W30*

Dai risultati del peeling test emerge che le applicazioni a base di Syton X30 abbiano un potere consolidante poco meno efficace di Nano Estel e Syton W30; infatti nonostante le dimensioni dei frammenti asportati siano leggermente superiori a quelle dei provini con Nano Estel, la quantità di materiale presente sulle strisce, a tutte le concentrazioni, è maggiore rispetto agli altri due trattamenti (fig.7.25).

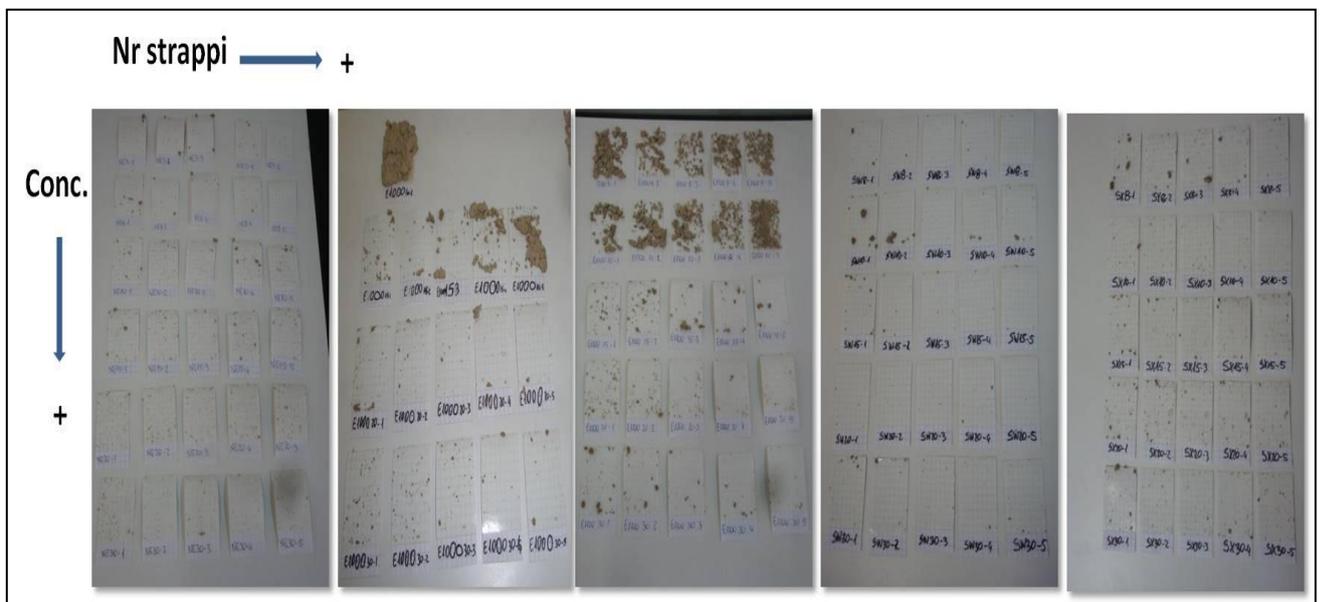


*Fig. 7.25: Peeling test provini consolidati con Syton X30 .*

#### **7.4.2.2 Confronto risultati Peeling test**

Confrontando i risultati ottenuti dal peeling test sui provini consolidati con i cinque prodotti (fig. 7.26), emerge chiaramente che la quantità di materiale asportato dalle strisce sia inversamente proporzionale al numero di strappi eseguiti. Inoltre aumentando la concentrazione dei prodotti, si nota un netto implemento del potere consolidante. Tuttavia confrontando la quantità di materiale asportato e le dimensioni dei frammenti presenti sulle strisce è evidente come Nano Estel e Syton W30 offrano le performance migliori, seguiti dal Syton X30. Estel 1000 e Estel 1100 hanno fornito i risultati peggiori: la capacità consolidante si apprezza solo a concentrazioni superiori al 10%; il materiale asportato e le dimensioni dei frammenti sono di gran lunga superiori a quelli relativi ai primi tre prodotti. Ciò può essere legato alla differente composizione dei consolidanti: Nano Estel, Syton W30 e Syton X30 sono stati miscelati con solventi

acquosi, mentre gli Estel con White Spirit. La presenza dell'acqua può aver incrementato la capacità consolidante dei prodotti, favorendone la coesione con l'aggregato data la sua maggiore tensione superficiale rispetto a quella del White Spirit; tale dato è stato evidente anche nella fase di preparazione, in cui ottenere degli impasti omogenei e compatti è risultato più semplice impiegando i prodotti a solvente acquoso. Dal peeling test emerge, quindi, che nonostante i prodotti con solvente organico penetrino più facilmente nel substrato, le loro capacità consolidanti siano abbastanza limitate a causa della bassa tensione superficiale del solvente che si traduce in una minore capacità legante rispetto all' acqua.



**Fig. 7.26: Confronto tra i risultati del peeling test dei prodotti consolidanti (da sinistra Nano Estel; Estel 1000; Estel 1100; SytonW30; Syton X30). Dall'immagine si nota che aumentando il numero degli strappi e la concentrazione dei prodotti si ha una diminuzione graduale del materiale asportato; tuttavia dal confronto emerge che Nano Estel e Syton W30 risultano essere i prodotti con maggior potere consolidante.**

### 7.4.2.3 Point load test

Il point load test è stato utilizzato per verificare la resistenza a carico puntuale dei provini consolidati, rispetto al peeling test, questa prova è sensibile alla resistenza di “bulk” del materiale, piuttosto che alla coesione superficiale. Esso è stato eseguito su tutti i campioni eccetto quelli realizzati con Estel 1000 e Estel 1100 concentrati al 3% rimasti decoesi dopo il consolidamento. Gli altri impasti preparati al 3% si sono immediatamente disgregati appena posti tra i due cunei; i provini all’ 8%, ad eccezione di quelli a base di Nano Estel e Syton W30 che arrivano a sopportare sollecitazioni fino a 8 bar, si sono frantumati immediatamente all’inizio della prova (fig. 7.27; tab. 7.13).

Il consolidamento a base di Nano Estel aumenta in maniera lineare con la concentrazione sfiorando i 18 bar di pressione di rottura (fig. 7.27; tab. 7.13).

Syton W30 sia al 10 che al 15 % continua a mantenere un comportamento simile all’8% con valori di pressione di rottura pari a 8 bar. La resistenza aumenta proporzionalmente con la concentrazione toccando valori di pressione di rottura pari a 10 bar, al 20%, e a 16 bar, al 30% (fig. 7.27; tab. 7.13).

I provini consolidati con Syton X30 al 3 e 8% si frantumano all’inizio della prova, mentre dal 15% fino al 30 % si ha un incremento graduale della resistenza a rottura coerente con l’aumento della concentrazione raggiungendo i 18 bar di pressione (fig. 7.27; tab. 7.13).

I preparati a base di Estel 1000 alle basse concentrazioni si frantumano immediatamente, mentre per riscontrare un minimo di resistenza, è necessario testare le alte concentrazioni al 20 e 30 % dove si ottengono dei valori di pressione di rottura, rispettivamente, di 8 e 10 bar (fig. 7.27; tab. 7.13).

I risultati conseguiti dall’Estel 1100 sono analoghi a quelli dell’Estel 1000 anche se la resistenza a rottura è leggermente superiore, raggiungendo valori pari a 12 e 14 bar (fig. 7.27; tab. 7.13).

Dal test si evince come i preparati a basse concentrazioni non abbiano una buona compattezza e quindi una buona resistenza; tuttavia prodotti come Nano Estel, Syton W30 e Syton X30 a partire da concentrazioni pari al 8-10 % iniziano a conferire un discreto grado di consolidamento che aumenta proporzionalmente con la concentrazione. In particolare i campioni preparati con Nano Estel e Syton X30 mostrano comportamenti abbastanza simili alle varie percentuali e raggiungono le pressioni di rottura più alte, pari a 18 bar. Syton W30 conferisce proprietà consolidanti ai preparati di poco inferiori a quelli dei due prodotti precedenti (fig. 7.27; tab. 7.13).

I due Estel hanno un comportamento simile e le loro prestazioni sono inferiori rispetto a quelle con Nano Estel e con i due Syton, poiché conferiscono proprietà consolidanti solo al 20 e 30% e le pressioni di rottura restano, anche se di poco, al di sotto degli altri prodotti (fig. 7.27; tab. 7.13).

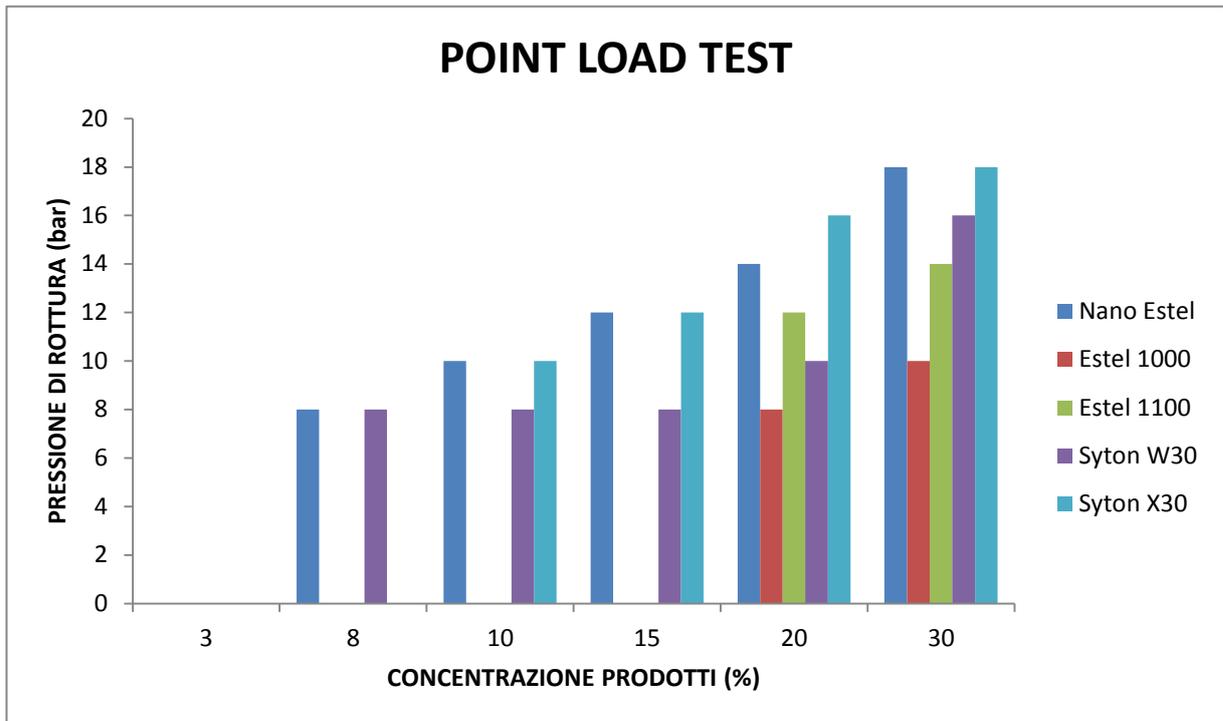


Fig. 7.27: Point Load test sugli impasti consolidati con i cinque prodotti alle diverse concentrazioni.

Concentrazione (%)	3	8	10	15	20	30
Prodotti	PRESSIONE DI ROTTURA (bar)					
Nano Estel	0	8	10	12	14	18
Estel 1000	0	0	0	0	8	10
Estel 1100	0	0	0	0	12	14
Syton W30	0	8	8	8	10	16
Syton X30	0	0	10	12	16	18

Tab.7.13: Pressioni di rottura (bar) ottenute dal Point Load Test sugli impasti consolidati con i cinque prodotti alle diverse concentrazioni.

### 7.4.2.3 Prova di Resistenza al taglio diretto

La prova di resistenza al taglio diretto è stata condotta per testare il possibile utilizzo dei prodotti come legante per stuccature; a tal fine sono stati sottoposti alla prova coppie di provini tenuti insieme tramite impasti realizzati con la frazione d'ignimbrite < 2 mm miscelati con i prodotti al 30% di concentrazione. La finalità della prova, inoltre, prevede di valutare l'impiego di tali impasti come stuccature nella fase di cantiere.

I risultati della prova indicano che il prodotto con prestazioni migliorisia il Nano Estel. Infatti dal grafico si evince come i provini connessi con tale prodotto si disconnettano solo sotto sollecitazioni pari a circa 70 kg di carico (fig. 7.28).

I preparati a base di Syton W30 e Syton X30 mostrano risultati abbastanza simili giungendo a rottura sotto un carico pari a circa 20 kg (fig. 7.28).

I valori di resistenza più bassi sono stati ottenuti da Estel 1000 e Estel 1100; nel primo caso la rottura si è verificata con un carico pari a circa 11 kg, nel secondo a circa 7 kg (fig. 7.28).

I risultati della prova di resistenza al taglio diretto confermano quanto emerso dal Peeling test, dalle analisi porosimetriche e dal Point Load test secondo cui il prodotto con migliori performance è il Nano Estel seguito dai due Syton, mentre gli Estel hanno mostrato scarse proprietà consolidanti.

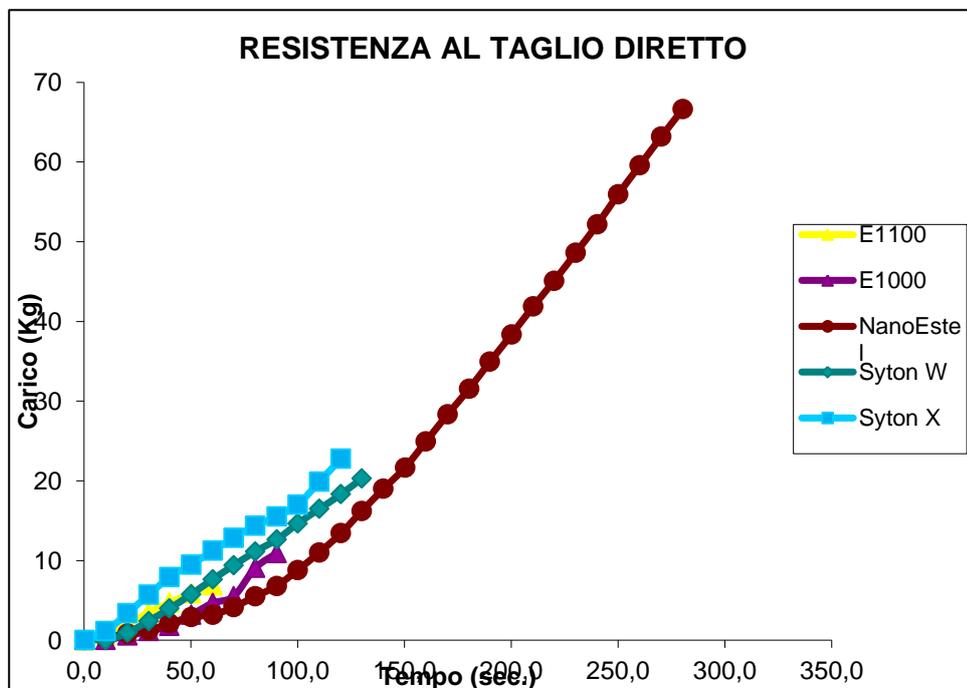


Fig. 7.28: Risultati relativi alle prove di resistenza al taglio diretto eseguite sui provini connessi con malte aventi come aggregato frammenti di ignimbrite < 2mm e come leganti i prodotti concentrati al 30%.

### **7.4.3 SPERIMENTAZIONE IN SITU**

L'applicazione in situ dei prodotti consolidanti è avvenuta in due fasi: nell'ottobre 2012 e nel settembre 2013. La scelta dei prodotti e dei criteri di applicazione da utilizzare è stata operata in base ai risultati ottenuti nelle fasi sperimentali di laboratorio, precedentemente illustrate. I prodotti selezionati sono NanoEstel, Estel 1000 e Syton W30. Estel 1100 e Syton X30 sono stati scartati in quanto con performance abbastanza simili, rispettivamente, a Estel 1000 e Syton W30.

La fase di sperimentazione direttamente in loco si è resa necessaria per testare il comportamento dei consolidanti in condizioni non riproducibili in laboratorio, legate ad esempio, alle variazioni di pressione, temperatura, umidità e irraggiamento solare. Nel corso delle due campagne, sono state scelte le aree di applicazione all'interno e all'esterno delle chiese dei Quaranta Martiri e della Tokali. In particolare quelle all'esterno sono state individuate tenendo in considerazione lo stato di degrado delle superfici e la loro esposizione solare; da quest'ultima dipendono altri parametri come la temperatura e l'umidità superficiale. Le aree relative a ciascun trattamento si estendono per circa 600 cm<sup>2</sup>.

Per valutare le performance dei prodotti sono state eseguite sulle superfici consolidate misure colorimetriche e peeling test confrontati con misure acquisite in aree non trattate. Inoltre nel corso della sperimentazione in situ sono emerse variazioni nella velocità di penetrazione dei consolidanti in base alla presenza o meno di "un agente di veicolazione" in grado di favorire la penetrazione dei prodotti nel substrato lapideo.

Nella campagna 2012 è stato applicato esclusivamente Nano Estel. I risultati sono stati valutati a distanza di un anno tramite colorimetria e peeling test.

## **7.5 Colorimetria**

### **7.5.1 Dati colorimetrici relativi alle applicazioni presso la Tokali Kilise (Göreme).**

#### **Trattamento 2012**

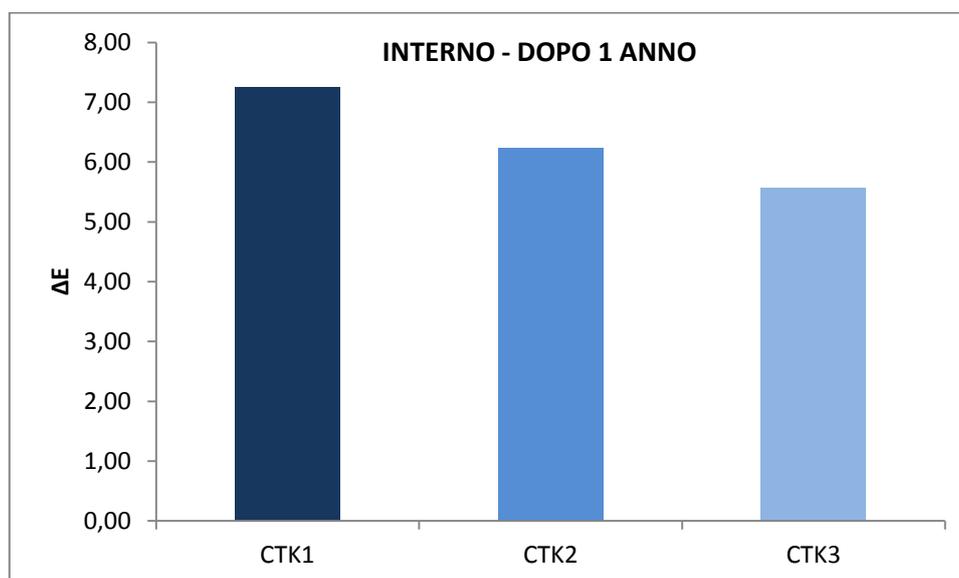
##### **7.5.1.1 Interno Aree CTK1-CTK2-CTK3**

I grafici in fig. 7.29 e i dati in tab. 7.14 sono relativi alle misure colorimetriche eseguite a distanza di un anno sui punti trattati con Nano Estel sia all'interno che all'esterno della chiesa.

I dati colorimetrici relativi ai trattamenti eseguiti in Tokali evidenziano delle leggere variazioni cromatiche, poco visibili, che risentono, anche delle modalità di applicazione del prodotto sulla superficie. Nell'area CTK1 dove il Nano Estel al 20% è stato applicato sulla superficie asciutta si è constatato una maggiore difficoltà di penetrazione che probabilmente ha favorito la stasi di parte del prodotto in superficie, provocando una variazione cromatica pari a  $\Delta E = 7,25$  a fronte di un limite soglia di  $\Delta E < 5$ .

Nell'area CTK2 il NanoEstel al 20% è stato applicato previo inumidimento con acqua della superficie. In questo caso si è osservata una più rapida e profonda penetrazione del prodotto raggiungendo valori di  $\Delta E = 6,23$ , causando perciò variazioni cromatiche appena percettibili.

Il trattamento eseguito su CTK3 è stato condotto in due fasi previo inumidimento sia con acqua che con alcool etilico utilizzando dapprima NanoEstel al 5% e poi NanoEstel al 15% constatando, anche in questo caso, una più agevole penetrazione del prodotto che si è tradotta in una variazione cromatica superficiale ancora più bassa rispetto alle precedenti con  $\Delta E = 5,56$ .

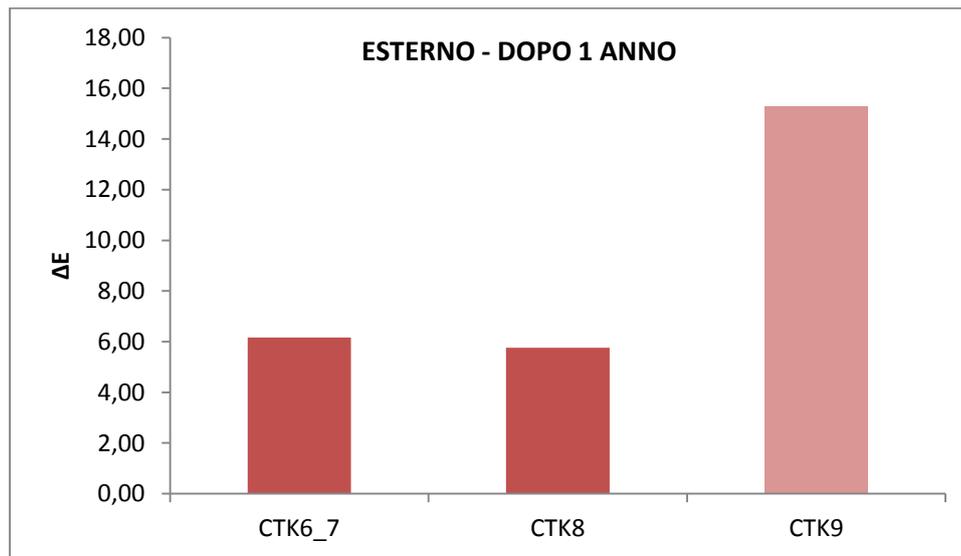


*Fig. 7.29: Dati colorimetrici acquisiti dopo 1anno dal trattamento all'interno della Tokali: CTK1(trattamento con NE 20% a secco); CTK2 (trattamento con NE 20% su superficie pretrattata con acqua); CTK3 (trattamento con NE 5%, NE 15% su superficie pretrattata con acqua e alcool etilico).*

#### **7.5.1.2 Esterno AREE CTK6 7 – CTK8 – CTK9**

I trattamenti eseguiti all'esterno della chiesa della Tokali sono stati eseguiti in zone a diverso irraggiamento solare. L'area CTK6\_7, esposta a SW quindi soggetta ad un'intensa esposizione solare, è stata trattata direttamente con Nano Estel 20%

raggiungendo valori di  $\Delta E = 6,16$ ; l'applicazione su CTK8 è avvenuta nella medesima modalità, ma su una superficie esposta a SE e abbastanza riparata dalla luce solare; le misure colorimetriche effettuate in questo punto sono pari a  $\Delta E = 5,76$ . L'ultimo punto CTK9, posto nelle medesime condizioni di CTK8, è stato trattato con NanoEstel al 30%, rilevando un'intensa variazione cromatica "sbiancando" letteralmente la superficie raggiungendo valori di  $\Delta E = 15,29$ .



*Fig. 7.30: Dati colorimetrici acquisiti dopo l'anno dal trattamento all'esterno della Tokali: CTK6\_7 (trattamento con NE 20% a secco; irraggiato ed esposto a SW); CTK8 (trattamento con NE 20% a secco; non irraggiato; esposto a SE); CTK9 (trattamento con NE 30% a secco; non irraggiato; esposto a SE)*

Le misure colorimetriche eseguite a distanza di un anno hanno evidenziato come le variazioni di cromia siano in parte legate alla concentrazione con cui il prodotto viene applicato ed alle modalità di trattamento in base alla presenza o meno di un agente veicolante. La differenza tra le aree esterne e quelle interne, a parità di modalità di trattamento, può essere legata alle diverse condizioni di temperatura e di coesione superficiale iniziale della roccia; quest'ultima essendo maggiormente esposta agli agenti atmosferici è più soggetta a fenomeni di distacco e dilavamento che la rendono meno compatta rispetto a quella interna e quindi più facile da permeare per il prodotto.

La diversa esposizione delle aree trattate ha consentito di desumere la stabilità del prodotto sotto irraggiamento solare non riscontrando significativi cambiamenti cromatici. Dalle analisi colorimetriche emerge chiaramente la necessità di utilizzare i prodotti a basse concentrazioni in modo da facilitarne la penetrazione all'interno della

roccia ed evitare la formazione di un film superficiale che alteri la cromia del substrato (fig. 7.30; tab. 7.14).

## 7.5.2 Trattamento 2013

### 7.5.2.1 Esterno AREA CTK11

Le applicazioni nel corso della campagna 2013 sono state effettuate in un punto all'esterno (area CTK11) e in due punti all'interno della Tokali (CTK12-CTK13).

L'area esterna è localizzata nella medesima posizione dell'area trattata nel 2012. Dai dati emerge la forte differenza tra le due concentrazioni in tutti i prodotti.

Nel caso di Estel 1000 le variazioni cromatiche non sono visibili all'occhio umano essendo  $\Delta E = 1,65$  nel consolidante al 3%,  $\Delta E = 3,21$  al 6%.

L'area trattata con Nano Estel mostra  $\Delta E = 1,88$  nella concentrazione al 3% per poi aumentare fino a 6,40 al 6%.

Le applicazioni a base di Syton W30 hanno ottenuto i valori di  $\Delta E$  più alti alle due concentrazioni attestandosi a 5,75 al 3% e a 8,50 al 6%.

I trattamenti a base di Syton W30 e di Nano Estel a 6% hanno fornito valori di  $\Delta E > 5$  causando delle sensibili variazioni cromatiche sulla superficie, che tuttavia potrebbero diminuire nel tempo con la maggiore penetrazione dei prodotti nel substrato.

Dai dati, inoltre, emerge come vi sia una notevole differenza di  $\Delta E$  tra le due concentrazioni in tutti i prodotti; ciò può essere indice di un diverso grado di avanzamento dei consolidanti nel substrato lapideo, i quali richiederebbero, a concentrazioni maggiori, più tempo per penetrare all'interno della roccia, visto che in laboratorio, gli stessi prodotti a concentrazioni maggiori non hanno provocato cambiamenti significativi di colore (fig. 7.31; tab. 7.14).

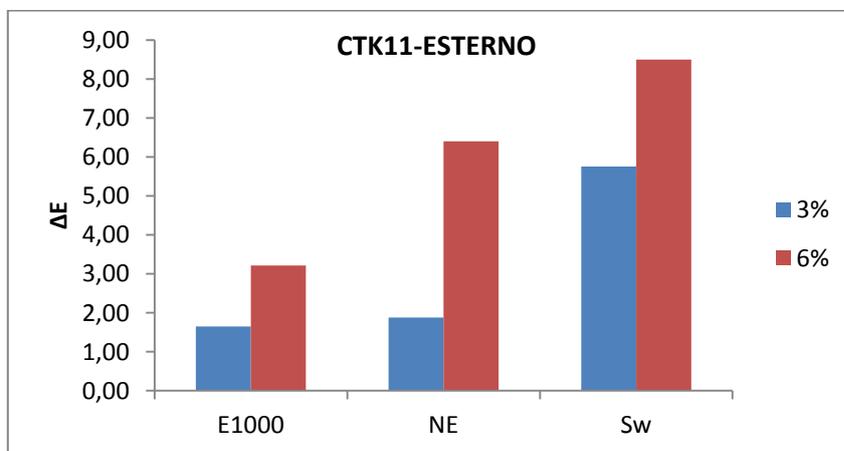


Fig. 7.31: Misure colorimetriche eseguite all'esterno della Tokali sulle aree trattate con Estel 1000, Nano Estel e Syton W30.

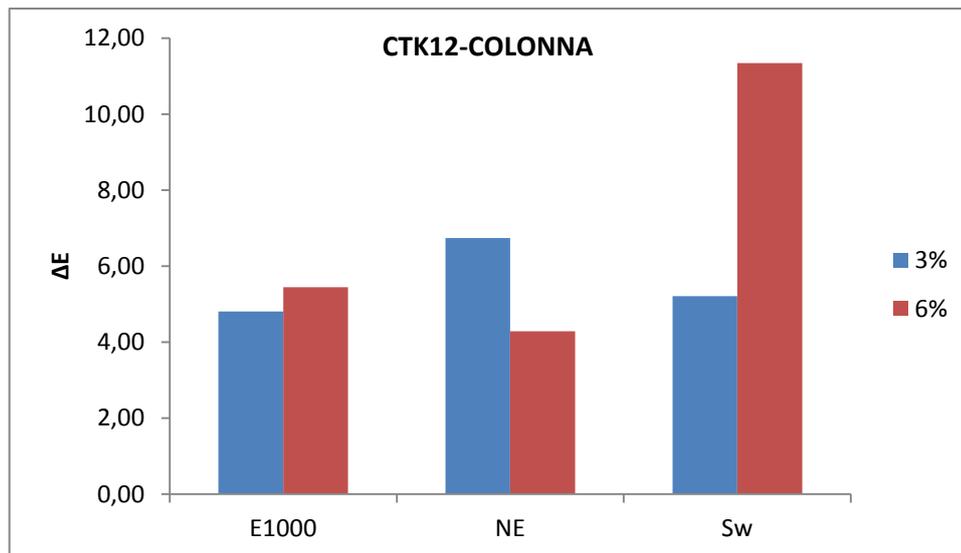
### 7.5.2.2 Interno AREE CTK12-CTK13

Le applicazioni all'interno della Tokali sono state eseguite in due punti nella prima nicchia sulla parete ovest e sulla prima colonna della parete sud, dove la roccia presentava fenomeni incipienti di scagliatura o di decoesione superficiale.

Nell'area trattata CTK12 le porzioni con applicazioni a base di Estel 1000 al 3% e al 6% hanno raggiunto valori di  $\Delta E$  pari, rispettivamente, a 4,80 e 5,44 restando, perciò a cavallo della soglia di 5 (fig. 7.32; tab. 7.14).

Il trattamento con Nano Estel ha provocato variazioni cromatiche con  $\Delta E = 6,73$  nel caso della concentrazione al 3%, e di  $\Delta E = 4,28$  al 6%. In questo caso la bassa concentrazione ha apportato modifiche maggiore rispetto a quella al 6% .

L'area consolidata con Syton W30 subisce sia al 3% che al 6% leggeri cambiamenti nella cromia originaria con  $\Delta E = 5,21$  al 3% e  $\Delta E = 11,34$  al 6% (fig. 7.32; tab. 7.14).

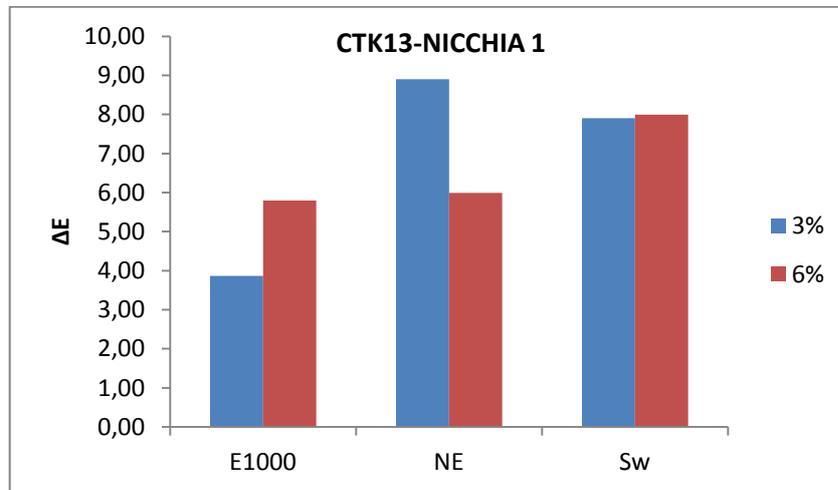


*Fig.7.32: Misure colorimetriche eseguite all'interno della Tokali sulle aree trattate con Estel 1000, NanoEstel e Syton W30.*

Le analisi colorimetriche eseguite nell'area CTK13 sui punti trattati con Estel 1000 hanno rilevato valori di  $\Delta E$  pari a 3,87 al 3%, e 5,80 al 6% restando al di sotto della soglia pari a 5 solo alla bassa concentrazione. I valori di  $\Delta E$  relativi al consolidamento con Nano Estel sono pari a 8,90 al 3% e 5,99 al 6%. Il trattamento a base di Syton W30 ha provocato variazioni cromatiche molto simili in entrambe le concentrazioni essendo  $\Delta E$  pari a 7,91 al 3% e 7,99 al 6%.

Dai dati colorimetrici raccolti all'interno della Tokali si evince come vi siano delle differenze legate alle diverse concentrazioni con cui sono applicati i prodotti; solo nel

caso del Syton W30 applicato in nicchia si hanno valori molto simili. Inoltre solo nei trattamenti con Estel 1000 3% si hanno in entrambi i punti di applicazione  $\Delta E < 5$  (fig. 7.33; tab. 7.14).



*Fig. 7.33: Misure colorimetriche eseguite all'interno della Tokali sulle aree trattate con Estel 1000, NanoEstel e Syton W30.*

### **7.5.3 Dati colorimetrici relativi alle applicazioni presso la Chiesa dei 40 Martiri (Şahinefendi).**

#### **Chiesa dei 40 Martiri trattamento 2012**

##### **7.5.3.1 Esterno punti CSH1 CHS2**

Nel corso della campagna 2012 sono state trattate due aree nei pressi della Chiesa dei 40 Martiri, una al suo interno e una all'esterno.

Il trattamento è stato eseguito utilizzando Nano Estel al 20 % direttamente sulla superficie, senza agenti veicolanti. Ciò ha reso difficoltosa la penetrazione del prodotto in profondità creando dei sottili film superficiali responsabili di variazioni cromatiche visibili e valori di  $\Delta E$  relativamente alti: nel caso dell'area CSH1  $\Delta E = 11,60$ , mentre all'interno  $\Delta E = 9,48$  (fig. 7.34; tab. 7.15).

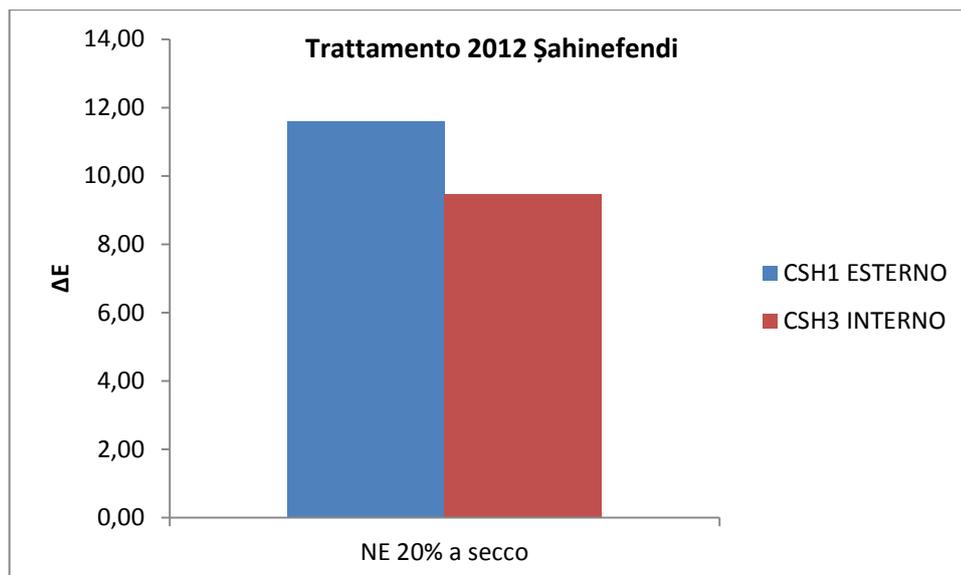


Fig. 7.34: Misure colorimetriche eseguite all'interno e all'esterno della Chiesa dei 40 Martiri dopo un anno dal trattamento.

## Trattamento 2013

### 7.5.3.2 Esterno CSH5 lato nord

I trattamenti del 2013 sono stati effettuati in due coni facenti parte del complesso della Chiesa dei 40 Martiri in differenti condizioni di irraggiamento e esposizione agli agenti atmosferici.

L'area CSH5 è situata in una zona riparata dalla pioggia e con scarsa esposizione solare essendo orientata a nord. Tutti i trattamenti hanno ottenuto valori di  $\Delta E > 5$  con valori sensibilmente più elevati al 6% in concentrazione (fig. 7.35; tab.7.15).

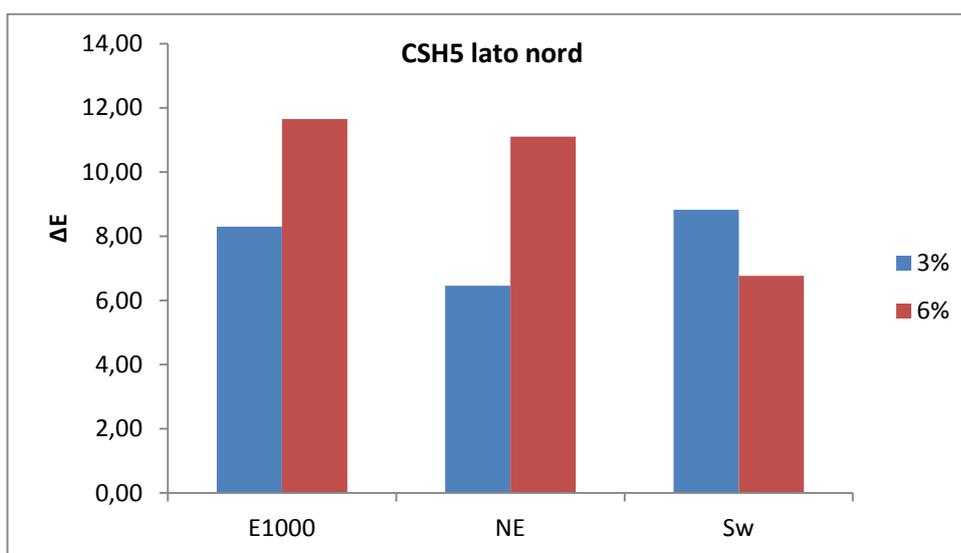
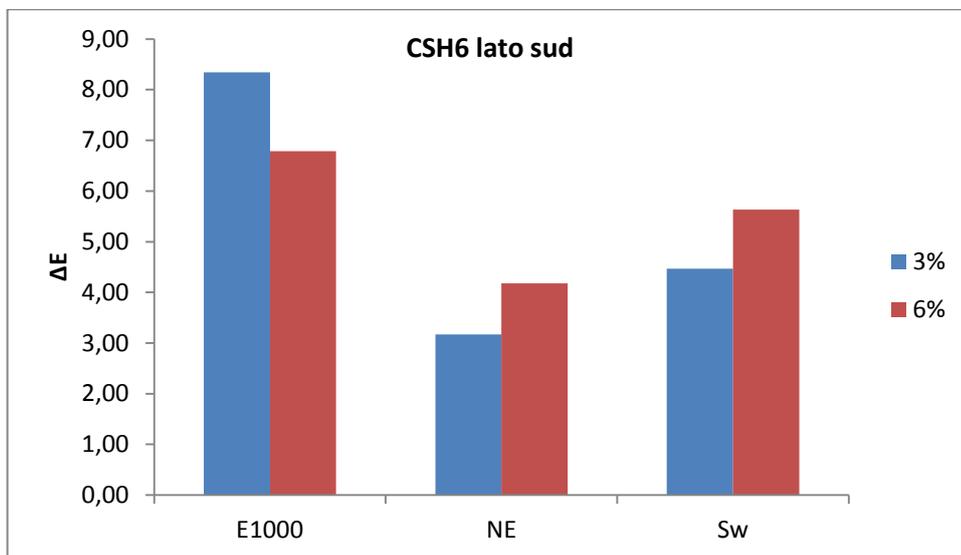


Fig. 7.35: Misure colorimetriche eseguite nell'area CSH5 all'esterno della Chiesa dei 40 Martiri sulle zone trattate con Estel 1000, NanoEstel e Syton W30.

### **7.5.3.3 Esterno CSH6 lato sud**

Le analisi colorimetriche eseguite nell'area CSH6 mostrano risultati differenti a seconda del prodotto applicato. Estel 1000 provoca variazioni di colore con  $\Delta E = 8,34$  al 3% di concentrazione e 6,79 al 6%. Nano Estel non provoca modifiche nella cromia della superficie percepibili all'occhio umano essendo  $\Delta E = 3,17$  al 3% e 4,18 al 6%, con valori, cioè, inferiori a 5.

I valori di  $\Delta E$ , nel caso del Syton W30, risentono sensibilmente dell'aumento della concentrazione raggiungendo  $\Delta E = 4,47$  al 3% e  $\Delta E = 5,63$  al 6%; tuttavia sono valori che comportano variazioni cromatiche abbastanza contenute (fig. 7.36; tab. 7.15)



*Fig.7.36: Misure colorimetriche eseguite nell'area CSH6 all'esterno della Chiesa dei 40 Martiri sulle zone trattate con Estel 1000, NanoEstel e Syton W30.*

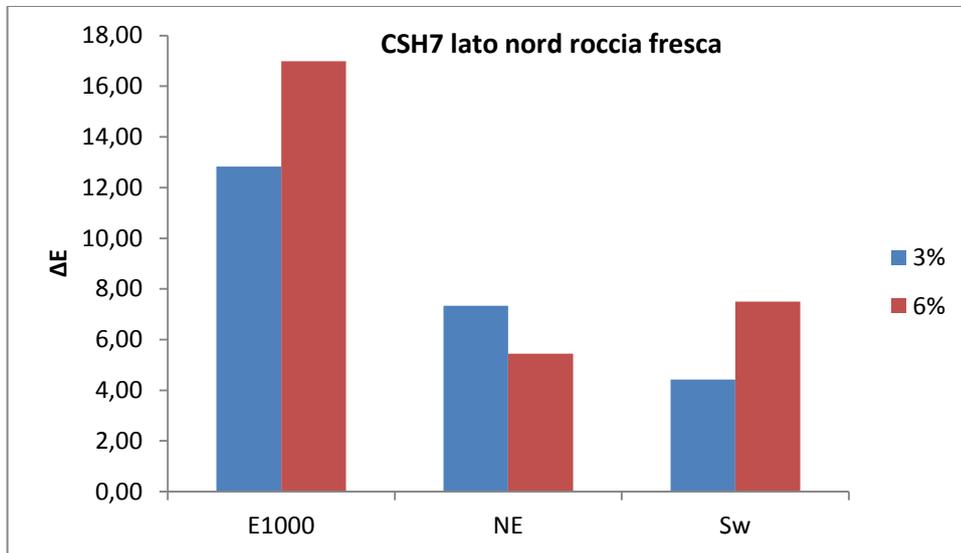
### **7.5.3.4 Esterno lato nord CSH7 (roccia sotto copertura lichenica venuta a giorno)**

La colorimetria eseguita sulle zone trattate nell'area CSH7 ha evidenziato alti valori di  $\Delta E$  nelle applicazioni a base di Estel 1000 causati probabilmente dalla presenza del prodotto "fresco" in superficie. Infatti, le misure colorimetriche sono state effettuate solo dopo 3 giorni dall'applicazione a fronte delle due settimane necessarie alla presa del prodotto.  $\Delta E$  si attesta a valori quali 12,83 al 3% e 16,98 al 6%.

il consolidamento effettuato con Nano Estel raggiunge  $\Delta E > 5$  causando leggere modifiche alla cromia della superficie; infatti al 3%  $\Delta E$  è pari a 7,34, mentre al 6% scende a 5,44.

Syton W30 causa variazioni cromatiche visibili alla concentrazione più alta con valori di  $\Delta E = 7,51$

al contrario del 3% essendo  $\Delta E = 4,42$  quindi  $< 5$  (fig. 7.37; tab. 7.15).



*Fig.7.37: Misure colorimetriche eseguite nell'area CSH7 all'esterno della Chiesa dei 40 Martiri sulle zone trattate con Estel 1000, NanoEstel e Syton W30.*

#### 7.5.4 Confronto analisi colorimetriche

Le analisi colorimetriche eseguite sulle aree trattate nelle due campagne 2012 e 2013 hanno fornito risultati utili anche per future applicazioni. I valori di  $\Delta E$  si mantengono, generalmente, di poco al di sopra della soglia pari a 5 indicando la presenza di variazioni cromatiche in seguito all'applicazione dei trattamenti.

Nei punti analizzati a Şahinefendi il prodotto che provoca maggiori variazioni di colore è l'Estel 1000, anche se ciò potrebbe essere legato ai lunghi tempi di presa, pari ad almeno due settimane, necessari al prodotto; nei pressi della Tokali, invece Syton W30 ha registrato le variazioni di  $\Delta E$  più elevate.

Nel complesso, il prodotto che sembra mostrare in media, i valori di  $\Delta E$  più bassi è il Nano Estel.

Tuttavia nell'interpretazione dei dati colorimetrici, è necessario considerare l'estrema eterogeneità dei componenti all'interno delle ignimbriti avendo cromie molto diverse tra loro. L'oscillazione del  $\Delta E$ , inoltre, date anche le osservazioni fatte direttamente in situ, è correlata alla capacità di penetrazione dei prodotti nel substrato. Dalle applicazioni, infatti, è emerso come le alte concentrazioni, ad esempio nel caso del Nano Estel al 20%, penetrino con più difficoltà nella roccia; è stata constatata, poi, l'importanza della

presenza di un agente di veicolazione quale acqua o white spirit, a seconda del tipo di prodotto, per favorirne l'assorbimento da parte del substrato.

Le misure colorimetriche effettuate nel corso della campagna 2013 sono state eseguite subito dopo tre giorni dall'applicazione, al fine di avviare un monitoraggio delle performance dei consolidanti nel tempo.

Dalle analisi è emersa anche la relazione tra la concentrazione dei prodotti e  $\Delta E$ . Infatti nella maggior parte dei punti trattati le concentrazioni al 3% presentano valori di  $\Delta E$  inferiori rispetto al 6%; ciò potrebbe essere legato ad una più agevole capacità di penetrazione dato il maggior grado di diluizione.

Dalle analisi si nota, inoltre come i trattamenti effettuati in condizioni di irraggiamento solare prolungato, forniscano generalmente valori di  $\Delta E$  inferiore a causa probabilmente della capacità della luce solare di facilitare la polimerizzazione e, con l'aumento della temperatura, favorire l'assorbimento dell'agente veicolante.

Inoltre confrontando i dati colorimetrici relativi ai provini trattati in laboratorio e alle aree consolidate in situ si nota, in quest'ultime, un relativo aumento dei valori di  $\Delta E$ . Ciò potrebbe essere legato alle diverse condizioni ambientali di applicazione dei prodotti che ne rallenterebbero la presa come ad esempio, le escursioni termiche giornaliere, il differente grado di irraggiamento, la differente direzione di applicazione verticale sul provino, orizzontale sulla parete rocciosa, la diversa scabrosità delle due superfici.

Prodotti	CTK1	CTK2	CTK3	CTK6_7	CTK8	CTK9	CTK11		CTK12		CTK13	
	20%	20%	5+15%	20%	20%	30%	3%	6%	3%	6%	3%	6%
E1000	-	-	-	-	-	-	1,65	3,21	4,80	5,44	3,87	5,80
NE	7,25	6,23	5,56	6,16	5,76	15,29	1,88	6,40	6,73	4,28	8,90	5,99
Sw	-	-	-	-	-	-	5,75	8,50	5,21	11,34	7,91	7,99

Tab. 7.14: Valori di  $\Delta E$  medio nei punti consolidati nell'area della Tokali Kilise in Göreme.

Prodotti	CSH1	CSH2	CSH5		CSH6		CSH7	
	20%	20%	3%	6%	3%	6%	3%	6%
E1000	-	-	8,30	11,65	8,34	6,79	12,83	16,98
NE	11,60	9,48	6,46	11,11	3,17	4,18	7,34	5,44
Sw	-	-	8,82	6,76	4,47	5,63	4,42	7,51

Tab. 7.15: Valori di  $\Delta E$  medio nei punti consolidati nell'area della Chiesa dei 40 Martiri in Şahinefendi.

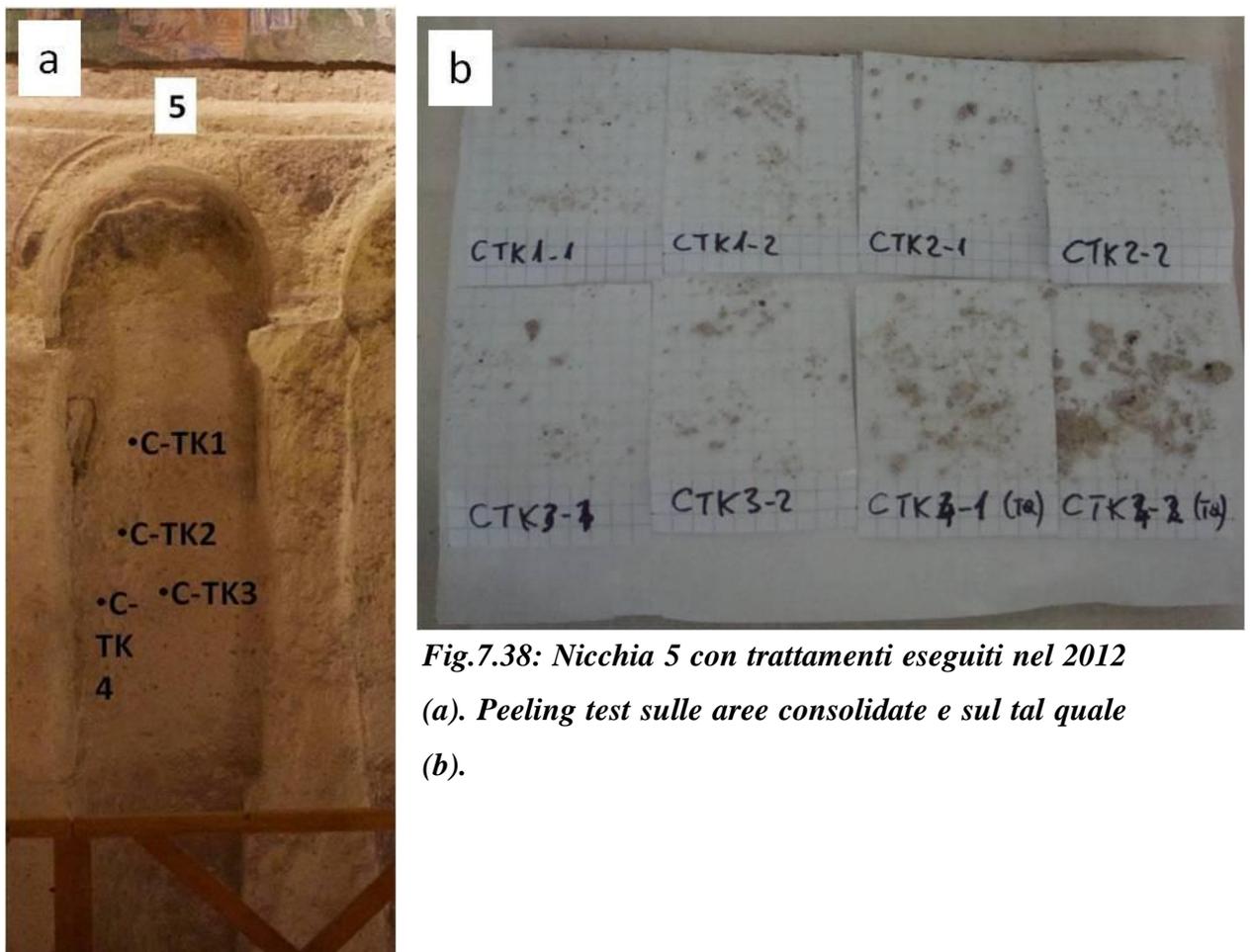
## 7.6 Peeling test

Il peeling test è stato effettuato sia sulle aree trattate nel corso della campagna 2012 sia su quelle trattate durante il 2013.

### 7.6.1 Tokali: Check trattamento 2012

#### 7.6.1a Interno punto nicchia 5 – aree CTK1 CTK2 CTK 3 CTK4

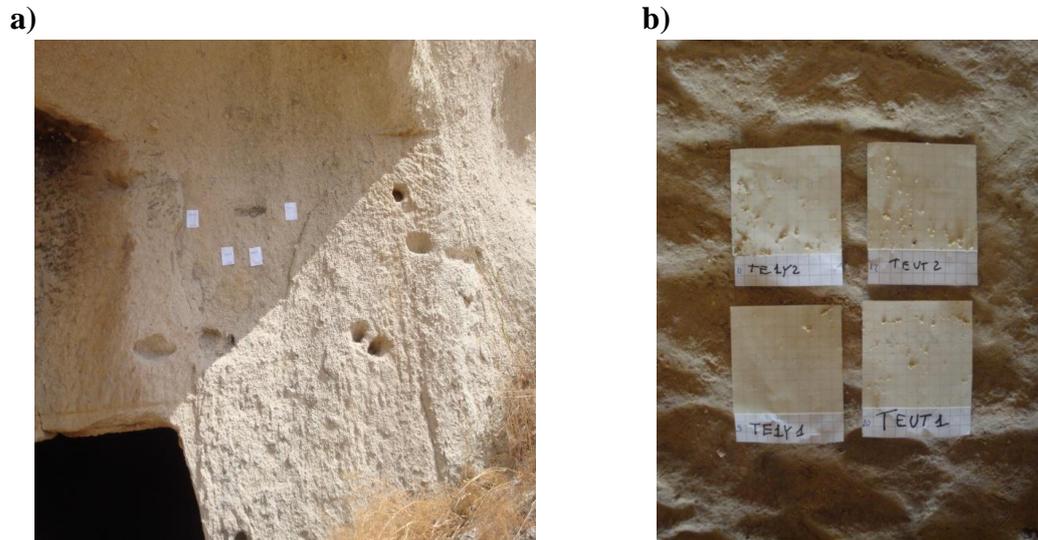
Nella nicchia 5 il peeling test è stato eseguito (fig. 7.38a) dove sono stati eseguiti i tre diversi trattamenti a base di Nano Estel ed ha evidenziato le migliorie apportate in termini di coesione superficiale. Il materiale asportato sulle strisce relative al tal quale (CTK4) è maggiore sia in termini di quantità che di dimensioni granulometriche rispetto alle strisce relative alle aree consolidate (fig. 7.38b). I tre diversi trattamenti conferiscono alle superfici un buon grado di consolidamento superficiale abbastanza simile tra loro.



*Fig.7.38: Nicchia 5 con trattamenti eseguiti nel 2012  
(a). Peeling test sulle aree consolidate e sul tal quale  
(b).*

### 7.6.1b Esterno area CTK6\_7

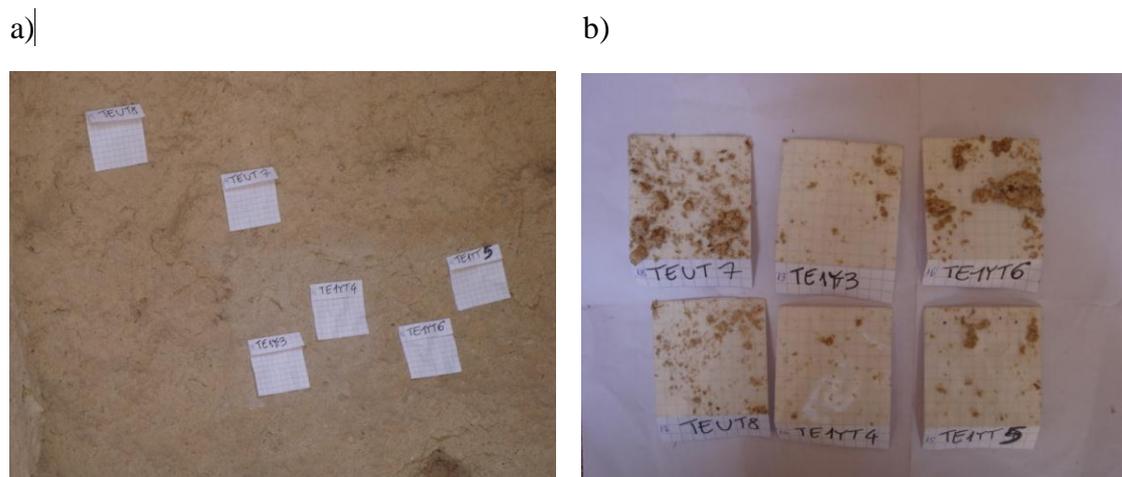
Il peeling test eseguito sull'area trattata con Nano Estel 20% ha mantenuto a distanza di un anno un buon grado di coesione superficiale; confrontando le strisce relative all'area trattata (TE1Y1-2) con quelle non trattate si osserva infatti una quantità minore di materiale asportato su quelle consolidate (fig. 7.39a-b).



**Fig. 7.39:** Area CTK6\_7 con trattamenti eseguiti nel 2012 (a). Peeling test sulle aree consolidate e sul tal quale (b).

### 7.6.1c Esterno CTK 8 E CTK9

Dalle immagini relative al peeling test eseguito nelle due aree CTK8 (TE1YT3-4) e CTK9 (TE1YT5-6) si evince un visibile miglioramento delle condizioni di coesione superficiale rispetto alle aree non trattate (TEUT7-8) (fig. 7.40).



**Fig. 7.40:** Aree CTK8 e CTK9 con trattamenti eseguiti nel 2012 (a). Peeling test sulle aree consolidate e sul tal quale (b).

## 7.6.2 Tokali: Trattamento 2013

### 7.6.2a Esterno CTK11

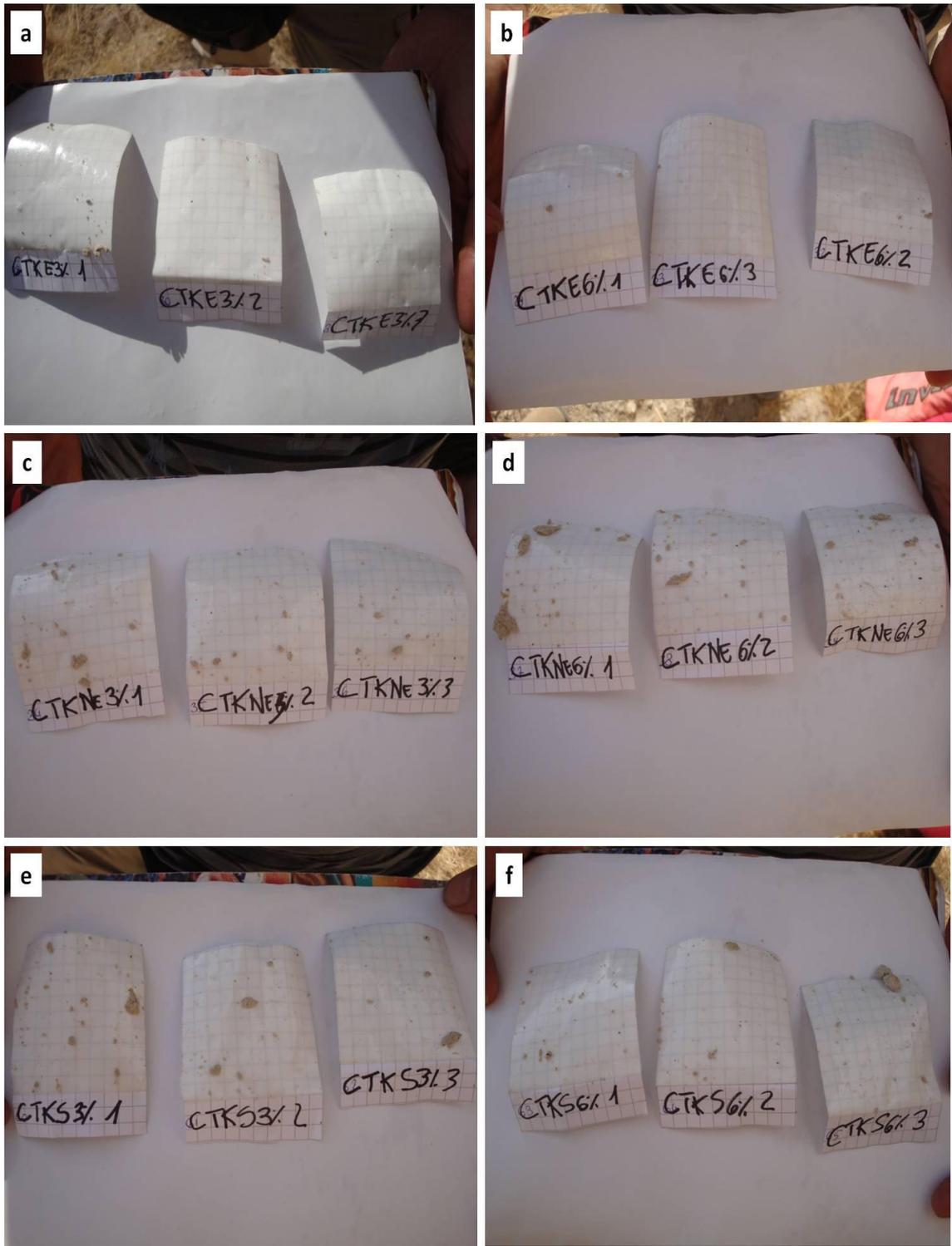
L'area CTK11 si trova nel medesimo punto dell'area CTK6\_7 al fine di mantenere le medesime condizioni ambientali, e, soprattutto, di esposizione solare (Fig.7.41). Confrontando il peeling test eseguito sulla superficie non trattata (TEUT1-2 in fig. 7.39) con quello sulle aree consolidate si nota come i prodotti conferiscano un buon grado di consolidamento superficiale. In particolare i punti trattati con Estel 1000 sia al 3% che al 6% sembrano fornire il grado di coesione migliore, essendovi sulle strisce la più bassa quantità di materiale asportato (fig. 7.42a-b).

Le applicazioni a base di Nano Estel offrono un discreto tasso di consolidamento con risultati sensibilmente migliori nella concentrazione al 3%, giustificato probabilmente da una più agevole penetrazione da parte del prodotto all'interno della roccia (fig. 7.42c-d).

Il Syton W30 fornisce discrete performance ad entrambe le concentrazioni date le quantità simili di materiale asportato durante il test (fig. 7.42e-f).



Fig. 7.41 Area CTK11 con trattamenti eseguiti nel 2013.



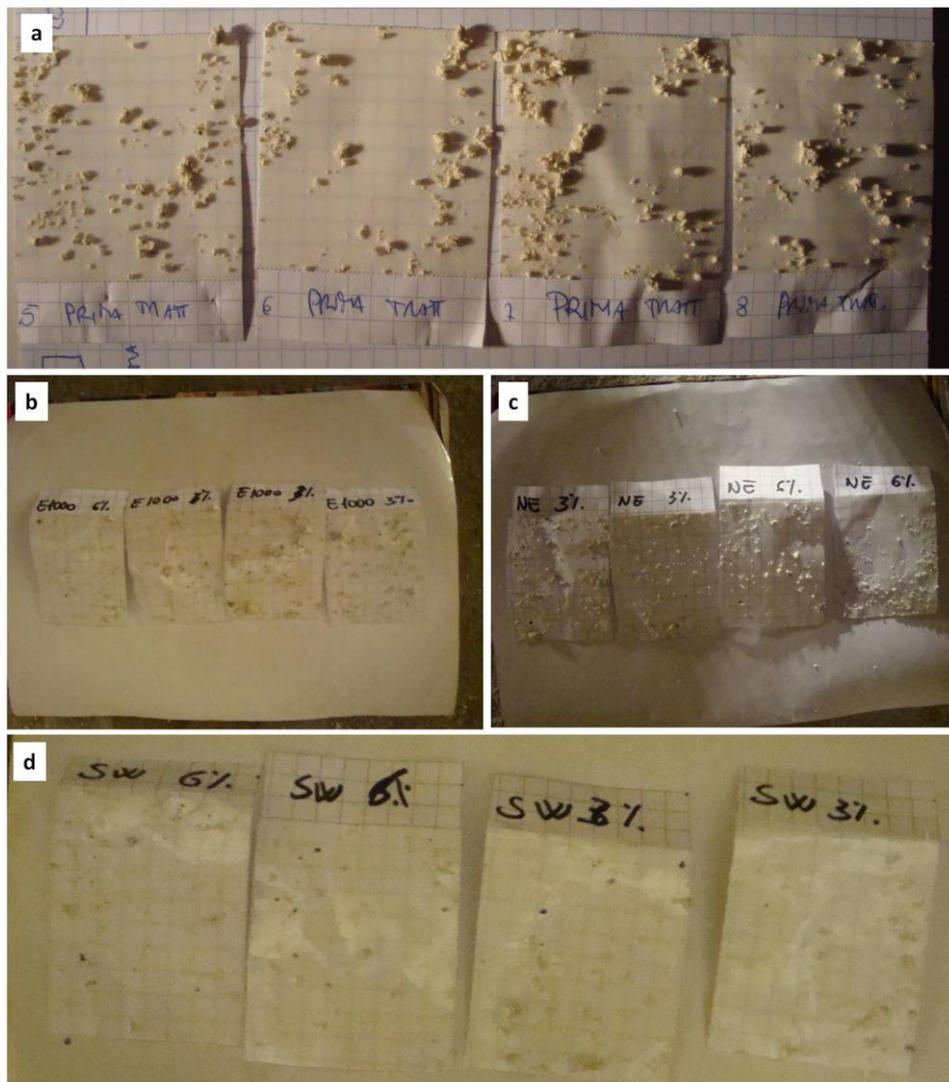
**Fig. 7.42:** Peeling test sulle aree consolidate CTK11 con Estel 1000 3% e 6%(a-b); NanoEstel 3% e 6% (c-d); Syton W30 3% e 6%(e-f).

### 7.6.2b Colonna CTK12

Il peeling test eseguito sui punti trattati sulla colonna della parete sud all'interno della Tokali non ha evidenziato differenze sostanziali con le strisce relative alle medesime aree prima del consolidamento.

Dalle immagini infatti si osserva come la quantità e le dimensioni del materiale asportato nei punti non consolidati sia solo sensibilmente maggiore a quelli relativi alle aree trattate; al contrario, nel caso del Syton W30 si è constatata un'apprezzabile diminuzione del materiale asportato (fig. 7.43).

Ciò potrebbe essere legato alle condizioni iniziali in cui verte la roccia dov'è stata scolpita la colonna; essa infatti presenta uno scarso grado di coesione superficiale che potrebbe influire sui tempi di presa dei prodotti che necessiterebbero, in questo caso, di tempi superiori ai 3 giorni intercorsi tra l'applicazione e le misure di controllo.



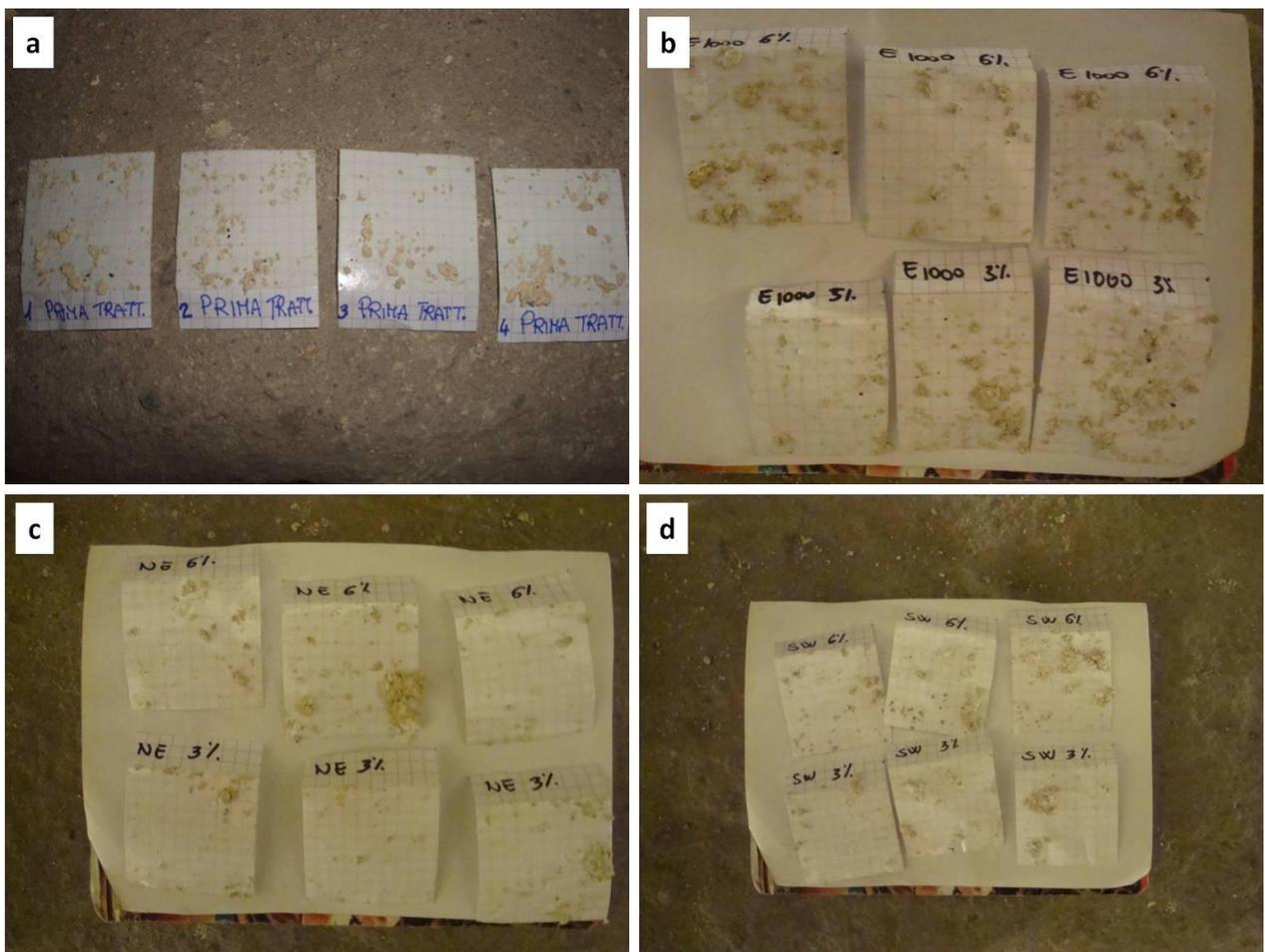
**Fig. 7.43: Peeling test sulle aree non trattate (a) e su quelle consolidate con Estel 1000 3% e 6%(b); NanoEstel 3% e 6% (c); Syton W30 3% e 6%(d).**

### 7.6.2c CTK13 1<sup>a</sup> nicchia

La superficie della 1<sup>a</sup> nicchia prima del consolidamento appare scagliata in più punti con una diffusa decoesione superficiale.

Il peeling test sulle superfici trattate con Estel 1000 non mostra risultati particolarmente differenti dall'area non consolidata (fig. 7.44a), in quanto necessita di tempi di presa pari ad almeno due settimane; dalla fig. 7.44b, comunque, si inizia ad apprezzare la diversa performance del prodotto al 3% e al 6%, dove la prima concentrazione sembra aver ottenuto, una minor quantità di materiale asportato sulle strisce, anche se la differenza non è molto evidente.

Il consolidamento con Nano Estel e Syton W30 sembrano fornire delle discrete migliorie alla superficie della roccia, con risultati abbastanza simili ad entrambe le concentrazioni (fig. 7.44 c-d).

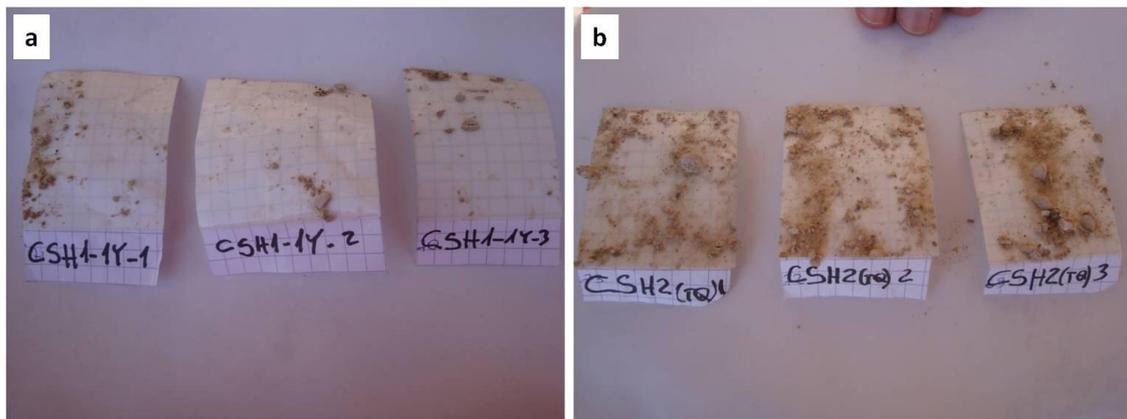


**Fig.:7.44 Peeling test nell'area CTK13 prima dei trattamenti (a) e dopo il consolidamento con Estel 1000 3% e 6%(b); NanoEstel 3% e 6% (c); Syton W30 3% e 6%(d).**

### 7.6.3 Chiesa dei 40 Martiri: trattamento 2012

#### 7.6.3a Esterno punti CSH1 CHS2

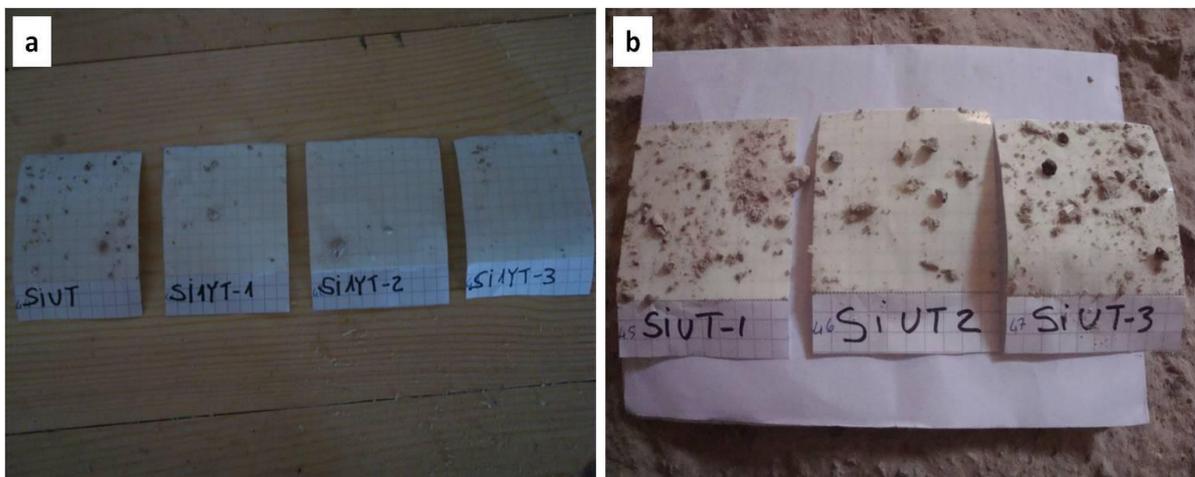
Il peeling test mostra chiaramente la differenza tra la superficie non consolidata e quella consolidata; infatti le strisce relative all'area tal quale presentano una quantità di materiale asportato decisamente maggiore rispetto alle aree sottoposte a consolidamento, ed anche le dimensioni dei frammenti cambiano notevolmente passando da una media di 0,5 cm ad una media di 0,1 cm (fig. 7.45).



*Fig. 7.45: Peeling test nelle aree CSH1 consolidata con Nano Estel al 20% nella campagna 2012 (a) e CSH2 priva di trattamento (b).*

#### 7.6.3b Interno CSH3

Il peeling test nelle aree interne alla Chiesa dei 40 Martiri ha evidenziato l'efficacia consolidante del trattamento a base di Nano Estel 20%, in quanto, come si evince dal confronto tra le strisce del test, è palese la maggiore coesione superficiale delle aree trattate rispetto a quelle tal quali (fig. 7.46).

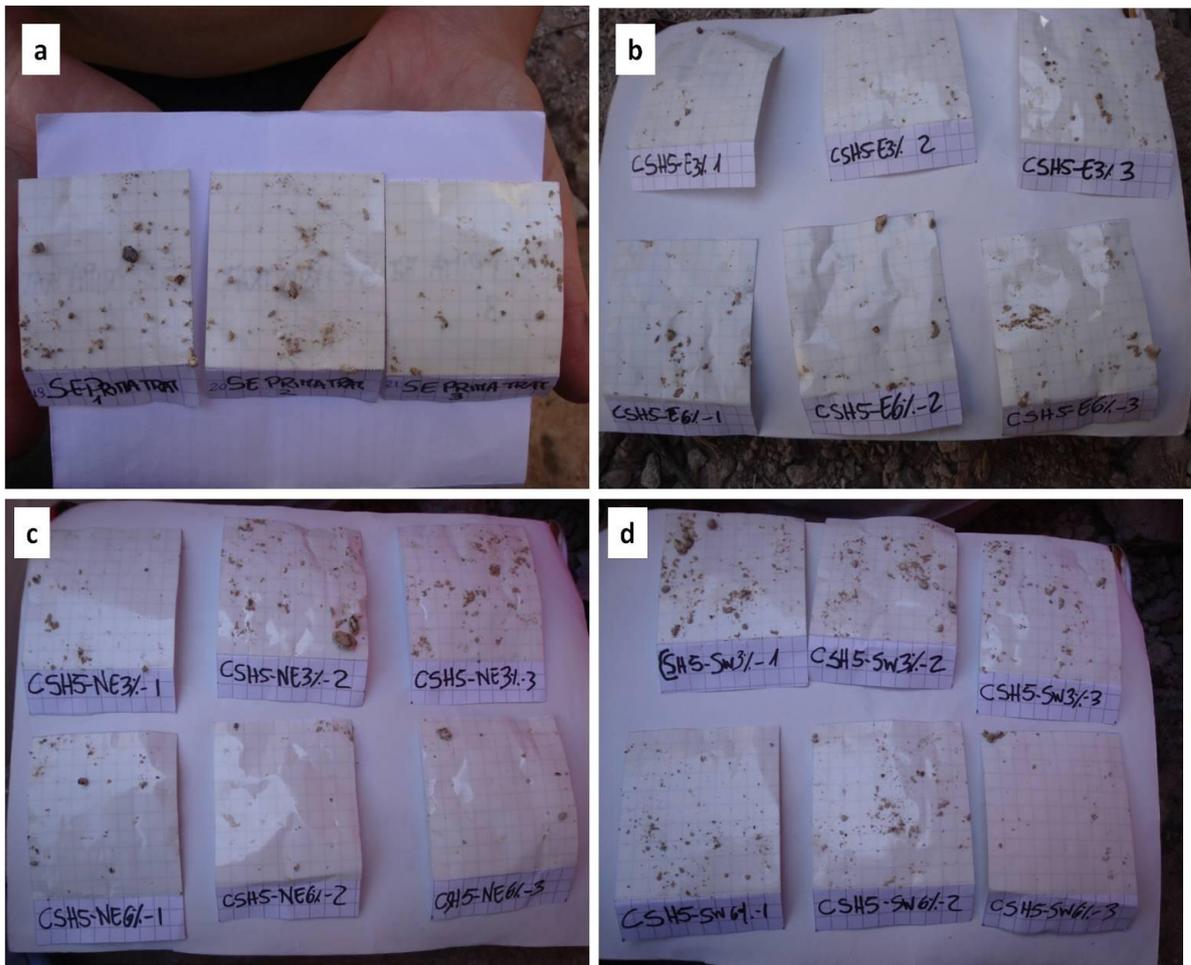


*Fig. 7.46: Peeling test nell'area CSH3. SIIYT indica il peeling test eseguito nella porzione consolidata con Nano Estel al 20% nella campagna 2012; SIUT, SIUT-1-2-3 indicano il peeling test nell'area priva di trattamento (b).*

## 7.6.4 Chiesa dei 40 Martiri:Trattamento 2013

### 7.6.4a Esterno lato nord CSH5

Il peeling test eseguito nell'area CSH5 dopo 3 giorni dall'applicazione, mostra l'efficacia dei prodotti (fig. 7.47). La quantità di materiale asportato dalla superficie è superiore nella porzione priva di trattamento, mentre nei punti consolidati, le strisce sono ricoperte solo da pochi frammenti di roccia molti dei quali inferiori a 0,5 cm; i diversi trattamenti mostrano le medesime performance alle due concentrazioni (fig. 7.47 b-c). L'unico prodotto che riporta risultati leggermente diversi è Syton W30 (fig. 7.47d): l'esito del peeling test della concentrazione al 3% è molto simile a quello dell'area tal quale; mentre il trattamento al 6% evidenzia le migliori apportate rispetto alla zona non trattata.



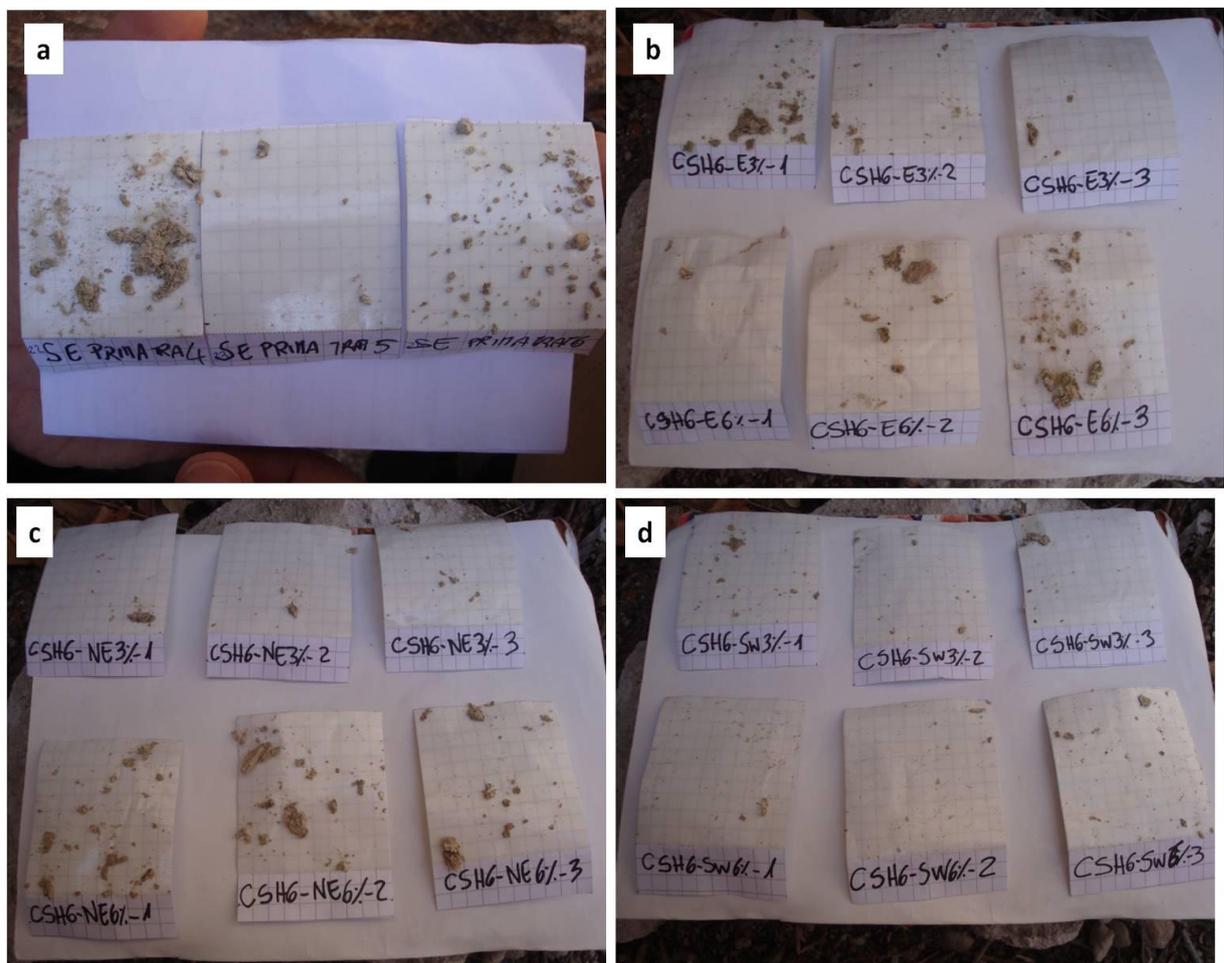
**Fig. 7.47: Peeling test nell' area CSH5: zona priva di trattamento(a); zona trattata con Estel 1000 al 3 e 6% (b); zona trattata con Nano Estel al 3 e 6% (c); zona trattata con Syton W30 al 3 e 6% (d).**

### 7.6.4b Esterno lato sud CSH6

Le zone sottoposte a consolidamento mostrano risultati discreti già dopo tre giorni dall'applicazione. Il trattamento a base di Estel 1000 riporta un esito positivo ad entrambe le concentrazioni nonostante i tempi di presa siano di almeno 2 settimane

Il peeling test effettuato sulle superfici consolidate con Nano Estel suggerisce risultati leggermente divergenti tra la concentrazione al 3% e quella al 6%; la prima infatti sembra conferire una coesione superficiale migliore, probabilmente grazie ad una più agevole penetrazione nel substrato roccioso.

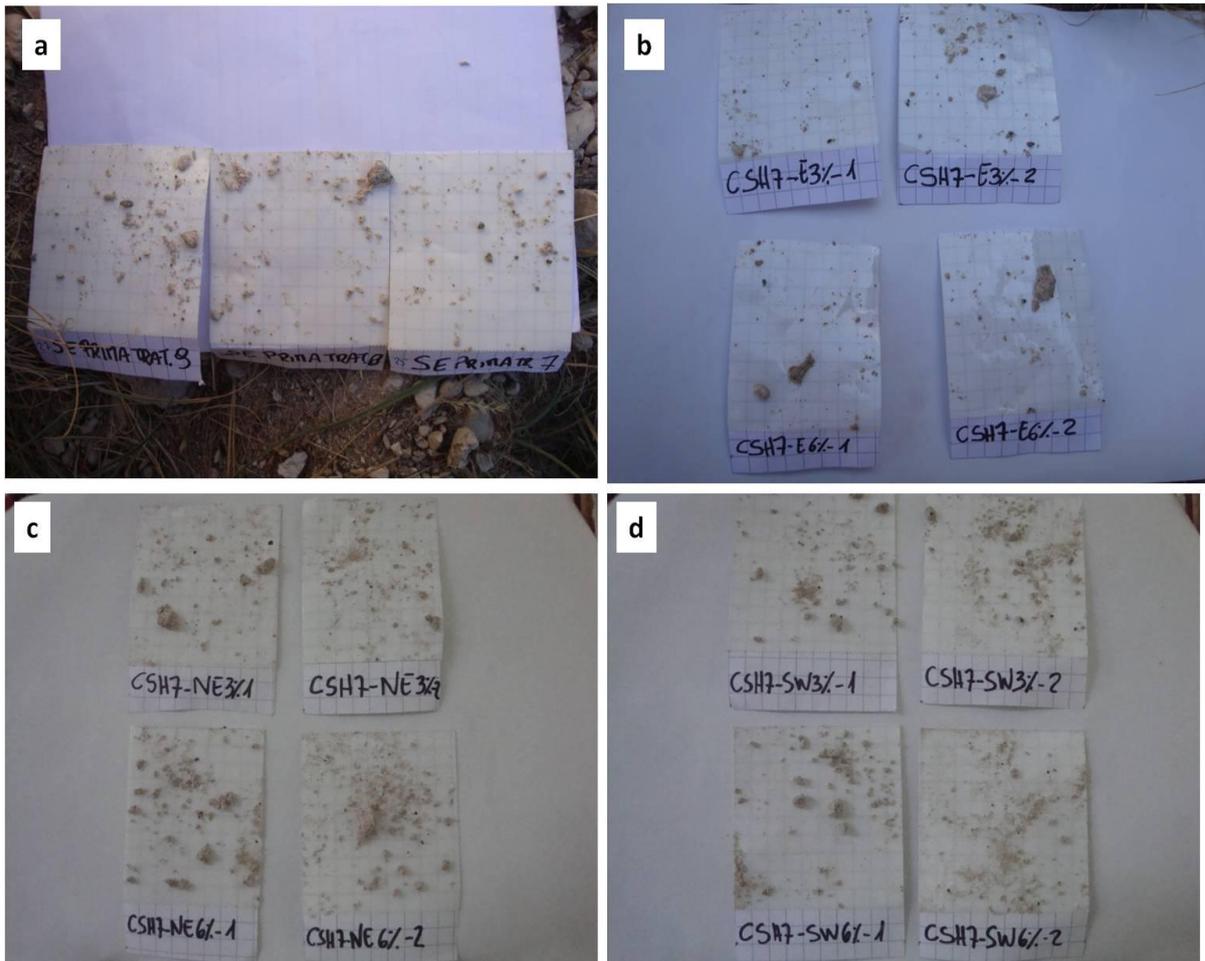
Il trattamento a base di Syton W30 si è rivelato il più efficace, con la quantità minore di materiale asportato dalle strisce con una resa leggermente superiore alla concentrazione più alta (fig. 7.48).



**Fig. 7.48: Peeling test nell' area CSH6: zona priva di trattamento(a); zona trattata con Estel 1000 al 3 e 6% (b); zona trattata con Nano Estel al 3 e 6% (c); zona trattata con Syton W30 al 3 e 6% (d).**

#### 7.6.4c Esterno lato nord CSH7 (roccia sotto copertura lichenica venuta a giorno)

Il punto CSH7 è caratterizzato da una forte decoesione superficiale che provoca fenomeni di distacco di porzioni di roccia. Le immagini relative al peeling test (fig. 7.49) mostrano, a tal proposito, come la quantità di materiale asportato sia prima che dopo i trattamenti sia simile. L'unico prodotto che ottiene risultati discreti è l'Estel 1000, che però necessita di tempi lunghi di presa, quindi tale risultato si può definire solo parziale.



**Fig. 7.49:** Peeling test nell' area CSH7: zona priva di trattamento(a);zona trattata con Estel 1000 al 3 e 6% (b); zona trattata con Nano Estel al 3 e 6% (c); zona trattata con Syton W30 al 3 e 6% (d).

#### 7.6.5 Confronto Peeling test

Il peeling test eseguito sulle aree trattate a Göreme e Şahinefendi ha fornito risultati abbastanza simili. In tutte le prove la quantità di materiale asportato e le dimensioni dei frammenti risultano decisamente inferiori nelle aree trattate rispetto a quelle tal quali sia in ambiente esterno che interno; il test, suggerisce, in aggiunta, che a distanza di un

anno il trattamento consolidante continua a garantire un buon grado di coesione superficiale sia in ambiente esterno che interno.

Le uniche aree dove il peeling test ha fornito risultati mediocri sono la CSH7 e la CTK12. Tale dato può essere giustificato con l'avanzato stato di degrado di queste due superfici caratterizzate da una forte decoesione superficiale e con la conseguente necessità di tempi di presa più lunghi per ottenere una efficace azione consolidante dei prodotti.

## **7.7 CONCLUSIONI**

La caratterizzazione petrografica e mineralogica ha consentito di acquisire importanti informazioni sulla struttura e sulla composizione delle ignimbriti dei due siti di studio Göreme e Şahinefendi. Tali informazioni si sono rivelate utili al fine di identificare alla microscala i fattori intrinseci del materiale lapideo che la rendono incline ai più comuni fenomeni di alterazione e degrado osservati in situ; grazie ad esse, poi, è stato possibile nella fase successiva del lavoro, individuare i prodotti più adatti alla conservazione ed alla protezione della roccia e, di conseguenza, delle chiese rupestri scavate al suo interno.

Dal punto di vista petrografico le due ignimbriti presentano caratteristiche simili con differenze legate all'abbondanza relativa delle varie componenti: 45% frazione vetrosa, 54% frazione cristallina, 1% frazione litica nei depositi di Göreme; 70% vetro, 20% cristalli, 10% litici nei depositi di Şahinefendi.

Dalle osservazioni in sezione sottile è emerso come i fenomeni di ossidazione interessino soprattutto la frazione vetrosa e i frammenti litici.

Con l'ausilio della microscopia ottica è stato possibile definire le interazioni tra la colonizzazione lichenica superficiale e il substrato roccioso: essa si approfondisce fino a 5 mm e attacca, in maniera preferenziale, la frazione vetrosa, conferendole in alcuni punti il tipico aspetto vacuolare.

L'analisi XRD ha rilevato l'abbondanza dei principali componenti dei due depositi e in più la presenza di minerali argillosi quali illite, ma soprattutto smectite la quale, grazie alle sue proprietà espandibili, genera fenomeni di contrazione e dilatazione che contribuiscono alla fratturazione della roccia.

L'analisi XRF ha confermato i dati raccolti nella fase di campagna secondo cui i depositi dove sono scavate le chiese rupestri di Göreme appartengono all'ignimbrite di

Kavak, mentre quelli dove è situata la Chiesa dei 40 Martiri a Şahinefendi fanno parte dell'ignimbrite di Cemilköy.

Dalla prova di assorbimento d'acqua per capillarità è emersa l'elevata quantità di acqua assorbita per unità di superficie passando da valori di  $Q_i$  pari a 81 mg/cm<sup>2</sup> a 479 mg/cm<sup>2</sup> intorno a 720 s<sup>1/2</sup> (240 ore dall'inizio della prova di assorbimento).

La porosimetria ad intrusione di mercurio ha rilevato l'alta porosità del materiale pari a circa il 30% nei depositi di Göreme, mentre in quelli di Şahinefendi la prova fornita risultati non rappresentativi a causa dell'estrema friabilità della roccia che si disgrega ancora di più al passaggio del mercurio; dall'analisi è emerso che la classe di pori predominante sia quella compresa tra 0,003 e 3,2 µm, inferiore quindi a 5 µm, la soglia individuata da Larsen and Cady (1969) sotto la quale l'acqua non può essere drenata dalla roccia esponendo quest'ultima a fenomeni crioclastici molto comuni nelle aree di studio grazie al regime climatico vigente.

Le analisi di caratterizzazione, dunque, hanno permesso di individuare le principali criticità presenti nelle ignimbriti oggetto di studio legate all'alterazione della frazione vetrosa, alla presenza di minerali espandibili quali le smectiti, all'elevata porosità e alle particolari condizioni climatiche.

Tali analisi insieme allo studio condotto direttamente in situ sulle forme di degrado e sullo stato di conservazione in cui vertono i "camini di fata" dove sono scavate le chiese rupestri, hanno permesso di individuare nel consolidamento la forma di intervento più adatta al contesto in esame.

Sono stati, così, selezionati 5 prodotti consolidanti a base di silice compatibili, dunque, con la struttura e la composizione chimica delle ignimbriti: NanoEstel, Estel 1000, Estel 1100, Syton W30, Syton X30.

I prodotti sono stati testati dapprima in laboratorio su provini di roccia e su impasti realizzati con frammenti di ignimbrite come aggregato e i consolidanti come legante; poi in situ.

I test effettuati sui provini in roccia ha consentito di stabilire la conformità dei trattamenti alla Normal 20/85; inoltre condurre la sperimentazione in due diversi contesti ha permesso di confrontare il comportamento dei prodotti sia in cantiere che in laboratorio, considerando variabili come le modalità d'applicazione, le diverse condizioni ambientali, quali temperatura, umidità, esposizione solare e l'eterogeneità della superficie da trattare, in termini di estensione, scabrosità, stato di degrado.

Le applicazioni in laboratorio, infatti, sono solo in parte rappresentative delle complesse interazioni tra ambiente e sistema roccia. In laboratorio le condizioni di temperatura e umidità sono quasi costanti, mentre in situ vi sono sbalzi termici e d'umidità che influenzano la presa dei prodotti. Non solo, ma anche la semplice direzione di applicazione e le dimensioni delle aree da trattare possono influenzare le performance dei consolidanti. A tal proposito le applicazioni su provini avvengono su un materiale praticamente omogeneo, senza fronti di alterazione mentre in situ, generalmente, la roccia si presenta eterogenea con fenomeni di alterazione superficiali che possono influire sul comportamento dei consolidanti.

Le analisi colorimetriche eseguite sui provini in roccia in laboratorio hanno registrato  $\Delta E < 5$  eccetto Estel 1000 al 30% e Estel 1100 al 10% che hanno superato sensibilmente tale soglia. Le misure colorimetriche, invece, effettuate in situ hanno rilevato per lo più  $\Delta E$  di poco superiori a 5 con valori sensibilmente maggiori al 6% di concentrazione rispetto al 3%; ciò probabilmente è legato alla scarsa penetrazione dei prodotti nel substrato al momento della misurazione avvenuta dopo tre giorni dall'applicazione. Inoltre si è notato come l'irraggiamento solare influisca in parte sui valori di  $\Delta E$ , riducendoli; ciò potrebbe essere dovuto probabilmente alla capacità della luce solare di facilitare la polimerizzazione e, con l'aumento della temperatura, di favorire l'assorbimento dell'agente veicolante.

I dati ottenuti dal Point Load Test sono coerenti con quelli relativi alla prova di taglio diretto: da esse si evince come Nano Estel, in primis, seguito da Syton W30 e Syton X30 offrano i valori di resistenza maggiori fornendo così una migliore azione consolidante.

Il peeling test effettuato sugli impasti consolidati e in situ ha avuto esiti differenti: in situ la quantità di materiale asportato dalle strisce è maggiore nei campioni tal quali che in quelli consolidati. Nel primo caso i trattamenti a base di Nano Estel, Estel 1000 e Estel 1100 hanno ottenuto i risultati migliori al 20% di concentrazione. Nel caso degli impasti consolidati i risultati migliori sono stati ottenuti con Nano Estel, Syton W30 e Syton X30 soprattutto alle concentrazioni pari al 15, 20 e 30%, mentre Estel 1000 ed Estel 1100 hanno riportato scarsi risultati.

In cantiere, invece, il peeling test ha mostrato l'efficacia del consolidamento su tutte le superfici esterne, interne e diversamente irraggiate senza particolari differenze legate alle concentrazioni o al tipo di prodotto. Le uniche superfici dove il consolidamento non è sembrato efficace sono quelle maggiormente degradate, quali CSH7 e CTK12 dove,

probabilmente, sarebbe stato necessario del tempo di presa maggiore per garantire un buon consolidamento.

Nonostante le analisi in laboratorio suggeriscano che la migliore concentrazione di applicazione sia il 20%, dalla sperimentazione in cantiere è emersa la difficoltà da parte dei prodotti alle alte concentrazioni di penetrare nel substrato e la necessità di “pretrattare” la superficie con un agente veicolante come l’acqua, nel caso dei prodotti a solvente acquoso, e il White Spirit nel caso degli Estel, in grado di facilitare la penetrazione del trattamento nella roccia.

In laboratorio, infatti, le analisi al SEM-EDX hanno consentito di risalire alla profondità di penetrazione di Nano Estel, Estel 1000 ed Estel 1100 al 30%: il primo non supera i 600  $\mu\text{m}$ , mentre i secondi sono stati ritrovati a 200  $\mu\text{m}$  e in tracce fino a 1000  $\mu\text{m}$ . Tuttavia in cantiere le concentrazioni al 20% hanno mostrato difficoltà di penetrazione rimanendo in superficie e alterandone la cromia.

Confrontando i dati raccolti in laboratorio con quelli relativi al cantiere si evince l’importanza della scelta della concentrazione, della grammatura da utilizzare e la modalità di applicazione legata alla presenza di un agente veicolante; inoltre i tempi di presa dei prodotti potrebbero essere influenzati dalle condizioni ambientali dell’area da trattare legate all’esposizione solare, alle condizioni di temperatura e umidità.

Valutando le prestazioni sia in laboratorio che in cantiere, i prodotti che hanno mostrato le performance migliori in tutti i contesti, sono in primis, Nano Estel seguito da Syton W30 e Syton X30. Estel 1000 e Estel 1100 hanno riportato risultati contrastanti a causa della minore capacità legante del White Spirit rispetto all’acqua presente come solvente negli altri prodotti; tale differenza dipende dalla minore tensione superficiale del white spirit se confrontata con quella dell’acqua. Le limitazioni all’utilizzo degli Estel sono riconducibili, inoltre, ai lunghi tempi di presa, pari ad almeno due settimane, a differenza dei 4 giorni per gli altri prodotti, e alla tossicità del White Spirit all’interno.

## CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

La presente Tesi di Dottorato ha messo in evidenza l'importanza dell' approccio multidisciplinare alle problematiche relative alla Conservazione dei Beni Culturali realizzati in materiali lapidei naturali.

Solo di recente, con il progresso delle conoscenze e delle tecnologie applicate alla tutela del patrimonio storico-artistico, è maturata la consapevolezza che esso non è un'entità a sè stante, ma fa parte di un sistema ambiente con cui interagisce e da cui dipende, in parte, il suo stato di conservazione. In particolare, negli ultimi anni, le condizioni ambientali legate al crescente inquinamento e ai cambiamenti climatici hanno intensificato i fenomeni di alterazione e degrado a cui il Patrimonio dei Beni Culturali è esposto.

In tale contesto si colloca il presente progetto di ricerca che nelle fasi iniziali ha avuto come obiettivo l'individuazione dei materiali lapidei più utilizzati nel campo dei Beni Culturali e maggiormente esposti a fenomeni di alterazione e degrado di tipo fisico, chimico e biologico quali marmi, calcareniti e ignimbriti.

In particolare per il presente studio, sono stati selezionati i marmi di Carrara; le calcareniti siciliane e le ignimbriti cappadoci, materie prime di opere di rilevanza storico-artistico divenute Patrimonio UNESCO.

Lo studio dei fenomeni di alterazione e degrado più frequenti nelle tre litologie e la caratterizzazione della microstruttura dei materiali hanno permesso di individuare dei prodotti potenzialmente in grado di proteggere i lapidei nel tempo.

A tal proposito, sono stati selezionati formulati a base di nanotitanio e nanosilice le cui performance sono ben note in altri ambiti quali l'edilizia, la medicina, etc., ma solo di recente si è avviata la loro sperimentazione nei Beni Culturali.

Su provini di marmo e calcareniti sono state testate le caratteristiche multifunzionali di coatings a base di nanotitanio. In particolare sono state valutate le proprietà biocide, idrofobiche e autopulenti della molecola, presente nel prodotto commerciale Fosbuild FBLE 200 in cui è combinata con un polimero acrilico, e in altri due formulati aventi come binders la resina acrilica Paraloid B72 e la fluorurata Akeogard P.

I risultati ottenuti nelle due litologie sono stati fortemente condizionati dalle caratteristiche strutturali e tessiturali delle rocce, in particolare dalla porosità e rugosità delle superfici.

Le analisi SEM-EDS hanno evidenziato la differente penetrazione dei prodotti nel substrato, i quali hanno ottenuto, così, prestazioni differenti. Il Fosbuild è il formulato con maggiore potere di penetrazione sia nei marmi che nelle calcareniti. In particolare in quest'ultime il prodotto si combina perfettamente con la microstruttura del substrato, mostrando perciò, migliori caratteristiche idrofobiche, rispetto al marmo dove penetra meno. Tuttavia la buona penetrazione conferisce al Fosbuild una certa stabilità nei confronti dell'irraggiamento UV che causa la fotodegradazione dei polimeri e l'effetto superidrofilico del  $\text{TiO}_2$ . Ciò comporta anche buone prestazioni come autopulente, esercitando nelle fasi iniziali della prova di autopulitura, un effetto idrofobico nei confronti del blu di metilene, impedendone, in primo luogo, l'applicazione sulla superficie dei provini e in secondo luogo provocando la sua ossidazione.

La penetrazione del Fosbuild, però, comporta degli svantaggi come biocida, nelle calcareniti. Infatti la penetrazione delle nanoparticelle nel substrato, fa in modo che la loro quantità in superficie non sia sufficiente a contrastare l'attività biologica dei batteri e dei funghi presenti nel terreno di coltura; il loro attecchimento è anche favorito dalla rugosità della roccia.

L'AKP+nano $\text{TiO}_2$  si mantiene piuttosto in superficie, anche se nelle calcareniti grazie alla porosità riesce a penetrare di qualche  $\mu\text{m}$  nel substrato; ciò influisce sulle prestazioni del prodotto. Nelle calcareniti, nelle fasi iniziali delle prove di laboratorio, si osservano buone performance sia idrofobiche che autopulenti che poi tendono a diminuire nel tempo a causa della fotodegradazione del polimero. Nei marmi L'AKP+nano $\text{TiO}_2$  rimanendo in superficie, non riesce ad interagire con il substrato e ciò comporta, scarse proprietà idrofobiche che diminuiscono ancora di più sotto irraggiamento UV; ciò si traduce anche in un basso potere autopulente.

In generale, dunque, il formulato AKP+nano $\text{TiO}_2$  non presenta buone prestazioni né nei marmi né nelle calcareniti, anche se in quest'ultime la leggera penetrazione fornisce parziali proprietà idrofobiche e autopulenti che vengono rapidamente perse.

Il Paraloid+nano $\text{TiO}_2$  è l'unico prodotto a formare un film superficiale spesso circa 15  $\mu\text{m}$  che aderisce al substrato. Ciò comporta una totale esposizione del polimero ai raggi UV che causano la sua totale fotodegradazione e l'innescarsi dell'effetto superidrofilico del  $\text{TiO}_2$ . L'unico aspetto vantaggioso nell'utilizzo di tale formulato è stato rilevato al momento dell'applicazione del blu di metilene, dove la presenza di questo strato superficiale ha provocato una sorta di "effetto anti-aderente" che ha impedito in gran

parte l'applicazione del composto; tale fenomeno è più evidente nei marmi dove lo strato superficiale è più compatto grazie alla scarsa porosità del materiale.

Confrontando le prestazioni dei tre formulati, in entrambe le litologie il più efficace e il più stabile dopo trattamento e invecchiamento è risultato essere il Fosbuild.

Per quanto riguarda la sperimentazione a base di nanosilice è stata scandita in due fasi una di laboratorio e una di cantiere. La prima è stata eseguita su provini di roccia, dove è stata valutata la compatibilità dei prodotti con il substrato e su impasti, dove sono state saggiate le proprietà riaggregative dei consolidanti.

I prodotti maggiormente efficaci sia in laboratorio che in situ alle diverse concentrazioni sono stati, innanzitutto, Nano Estel seguito da Syton W30 e Syton x30; mentre gli Estel hanno riportato i risultati relativamente più scarsi. Questi insieme ai lunghi tempi di presa, pari ad almeno due settimane, a fronte dei 4 giorni necessari agli altri prodotti, e alla tossicità del White Spirit all'interno, ne limitano fortemente l'utilizzo.

Le differenti prestazioni dei consolidanti sono legate al tipo di solvente presente al loro interno: il White Spirit negli Estel è dotato di una tensione superficiale decisamente minore di quella dell'acqua (a 20°C 25,50 dyn/cm il primo, 72 dyn /cm la seconda); ciò comporta una maggiore bagnabilità e dunque una scarsa capacità legante nei confronti dell'aggregato, a differenza invece dell'acqua presente come solvente in NanoEstel, Syton W30 e Syton X30.

Nel corso della sperimentazione in situ sono stati considerati diversi fattori che hanno influito sulle prestazioni dei consolidanti come lo stato di degrado delle superfici, la loro diversa esposizione solare a cui sono legate anche variazioni di temperatura e umidità, la concentrazione dei prodotti e la presenza di un agente veicolante da applicare prima dei consolidanti da testare.

Nonostante in laboratorio le performance migliori si siano ottenute con concentrazioni del 20%, i trattamenti a basse concentrazioni (3% e 6%) in situ si sono mostrati più efficaci, specie previa applicazione di acqua o White Spirit come agente veicolante; inoltre anche l'esposizione solare ha favorito la presa dei prodotti riducendo l'umidità della superficie. Le applicazioni in laboratorio, infatti, sono solo in parte rappresentative delle complesse interazioni tra ambiente e sistema roccia. In laboratorio le condizioni di temperatura e umidità sono quasi costanti, mentre in situ vi sono sbalzi termici e d'umidità che influenzano la presa dei prodotti. Non solo, ma anche la semplice direzione di applicazione e le dimensioni delle aree da trattare possono influenzare le performance dei consolidanti. A tal proposito le applicazioni su provini avvengono su

un materiale praticamente omogeneo, senza fronti di alterazione mentre in situ, generalmente, la roccia si presenta eterogenea con fenomeni di alterazione superficiali che possono influire sul comportamento dei consolidanti.

In generale l'impiego innovativo di nanoprodotti nel campo dei Beni Culturali, ha avuto esiti abbastanza incoraggianti, in particolare Sono emerse, preziose informazioni circa le eventuali variazioni nelle performance dei prodotti da applicare legate alle condizioni ambientali a contorno; alle caratteristiche del materiale da trattare quali struttura, porosità, rugosità superficiale e composizione; ai principali fenomeni di alterazione e degrado a cui esso è esposto; alle modalità e alle quantità di applicazione dei prodotti.

## BIBLIOGRAFIA

Angeli M., Benavente D., Bigas J.P., Menendez B., Hebert R.C.D. (2008). “Modification of the porous network by salt crystallization in experimentally weathered sedimentary stones”. *Materials and Structures*, 41, 1091–1108.

ASTM D 5731 – 02 Standard Test Method for Determination of the Point Load Strength Index of Rock and Application to Rock Strength Classifications.

Attanasio D., Brilli M., Ogle N. (2006). “The isotopic signature of classical marbles”. L’Erma Editore, Roma, 69-72.

Aydan O. & Ulusay R. (2003). “Geotechnical and geoenvironmental characteristics of man-made underground structures in Cappadocia, Turkey”. *Engineering Geology*, 69, 245–272.

Aydar E., Schmitt A. K., Çubukçu H. E., Akin L., Ersoy O., Sen E., Duncan R.A., Atici G. (2012). “Correlation of ignimbrites in the central Anatolian volcanic province using zircon and plagioclase ages and zircon compositions”. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 213-214, 83–97

Barbera G., Mazzoleni P., Critelli S, Pappalardo A., Lo Giudice A.,Cirrincione R. (2006). “Provenance of shales and sedimentary history of the Monte Soro Unit, Sicily”. *Periodico di Mineralogia* 75, 2-3, 313-330.

Benavente D., Garcia Del Cura M.A., Garcia-Guinea J., Sanchez-Moral S., Ordonez S. (2004a). “Role of pore structure in salt crystallisation in unsaturated porous stone”. *Journal of Crystal Growth*, 260, 532–544.

Bianchi F., Carbone S., Grasso M., Invernizzi G., Lentini F., Longaretti G., Merlini S., Mostardini F. (1987). “Sicilia orientale: profilo geologico Nebrodi-Iblei.” *Memorie della Società Geologica Italiana*, 38, 429-458.

Bland W. & Rolls D. (1998). "Weathering: an introduction to the scientific principles". Arnold, London.

Borgia A., Ferrari L., Pasquarè G. (1994). "Rifting and spreading of the Cappadocia volcanic plateau, Turkey". (abstract). International Volcanology Congress, IAVCEL, Ankara.

Boscarino S. (1981). "Sicilia barocca. Architettura e città (1610-1760)", MR Nobile, Roma.

Bovo G., Tesi di Laurea. (2009) "Materiali per superfici autopulenti", 15-21.

Broadbent A.D. (2010). "Colorimetry". Methods Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Quebec, Canada & Elsevier Ltd., 372-379

Camuffo D., Del Monte M., Sabbioni C. (1983). "Origin and Growth Mechanisms of the Sulphated Crusts on Urban Limestone." Water, Air and Soil Pollution, 18, 351-359.

D'Arienzo L., Scarfato P., Incarnato L. (2008). "New polymeric nanocomposites for improving the protective and consolidating efficiency of tuff stone". Journal of Cultural Heritage, 9, 253-260.

Debret M., Sebag D., Desmet M., Balsam W., Copard Y., Mourier B., Susperregui A.-S., Arnaud F., Bentaleb I., Chapron E., Lallier-Vergès E., Winiarski T. (2011). "[Spectrocolorimetric interpretation of sedimentary dynamics: The new "Q7/4 diagram"](#)". Earth-Science Reviews, 109, 1-19.

Dhont D., Chorowicz J., Yürür T., Froger J.-L., Köse O., Gündoğdu N.M. (1998). "Emplacement of volcanic vents and geodynamics of Central Anatolia Turkey". Journal of Volcanology and Geothermal Research, 85, 33– 54.

Di Grande A., Grasso M., Romeo M. (1977). "Stratigrafia dei terreni affioranti nei dintorni di Ragusa." Rivista Italiana di Paleontologia, 83, 137-178.

Dogan U. (2010). “Fluvial response to climate change during and after the Last Glacial Maximum in Central Anatolia, Turkey”. *Quaternary International*, 222, 221–229.

Dogan U. (2011). “Climate-controlled river terrace formation in the Kızılırmak Valley, Cappadocia section, Turkey: Inferred from Ar–Ar dating of Quaternary basalts and terraces stratigraphy”. *Geomorphology*, 126, 66–81.

Drdàcky M., Lesàk J., Rescic S., Slizková 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, 505–520.

Dunham R. J.(1962). “Classification of carbonate rocks according to depositional texture”. In: Ham, W.E.(ed.), *Classification of carbonate rocks*. American Association of Petroleum Geologists Memoir, 108-121.

Emre Ö. & Güner Y. (1985) Ürgüp-Avanos-Üçhisar (Nevşehir) arasının uygulamalı jeomorfolojisi, MTA Derleme Rapor no 7677, 60.

Erguler A. (2009). “Field-based experimental determination of the weathering rates of the Cappadocian tuffs”. *Engineering Geology*, 105, 186–199.

Ergüler Z.A. & Ulusay R. (2009). “Water-induced variations in mechanical properties of clay -bearing Rocks”. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 46, 355–370.

Fisher R.V. & Schmincke H.U. (1984). “*Pyroclastic Rocks*”. Springer ed., Berlin Heidelberg NewYork.

Flatt R.J. (2002). “Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated”. *Journal of Crystal Growth*, 242, 435–454.

Folk R.L. (1962). “Spectral subdivision of limestone types”. In W. E. Ham (ed.), *Classification of carbonate rocks*. American Association of Petroleum Geologists Memoir, 1, 62-84.

Froger J.L., Lenat J.F., Chorowicz J., Le Pennec J.L., Bourdier J.L., Kosed O., Zimitoglu O., Gundogdu N.M., Gourgaud A. (1998). "Hidden calderas evidenced by multisource geophysical data; example of Cappadocian Calderas, Central Anatolia". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 185, 99–128.

Garcia-Valles M., Topal T., Vendrell-Saz M. (2003). "Lichenic growth as a factor in the physical deterioration or protection of Cappadocian monuments". *Environmental Geology*, 43, 776–781.

Gasparoli P. (2002). "Le superfici esterne degli edifici: Degradi, Criteri di progetto, Tecniche di Manutenzione". Editrice Alinea, Firenze, 204-213.

Genc Y. & Yurur M.T. (2010). "Coeval extension and compression in Late Mesozoic - Recent thin-skinned extensional tectonics in central Anatolia, Turkey". *Journal of Structural Geology*, 32, 623-640.

Gencalioglu-Kuscu G., Atilla C., Cas R.A.F., Kuscu I., (2007). "Base surge deposits, eruption history, and depositional processes of a wet phreatomagmatic volcano in Central Anatolia (Cora Maar)". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 159, 198–209.

Giovanni L. (1971). "The Rock Settlements. Arts Of Cappadocia". Nagel Publishers, Geneva.

Grasso M., Lentini F., Pedley H.M. (1982). "Late Tortonian-lower Messinian (Miocene) paleogeography of S.E. Sicily: information from two new formation of the Sortino Group." *Sedimentary Geology*, 32, 279.

Hurum D.C., Agrios A.G., Gray K. A., Rajh T., Thurnauer M. C. (2003). "Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> Using EPR". *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 4545-4549 .

Innocenti, F., Manetti, P., Mazzuoli, R., Pasquare`, G., Villari, L. (1982b). “Anatolia and north-western Iran”. In Thorpe R.S. ed., Milton Keynes, Andesites, Orogenic Andesites and Related Rocks, 327–349.

Jroundi F., Fernández-Vivas A., Rodriguez-Navarro C., Bedmar E.J., González-Muñoz M.T. (2010). “Bioconservation of Deteriorated Monumental Calcarenite Stone and Identification of Bacteria with Carbonatogenic Activity”. *Environmental Microbiology*, 60, 39–54.

Kapridaki C. & Maravelaki-Kalaitzaki P. (2013). “[TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection](#)”. *Progress in Organic Coatings*, 76, 400-410.

Kaşmer Ö., Ulusay R., Melih G. (2013). “Assessments on the stability of natural slopes prone to toe erosion, and man-made historical semi-underground openings carved in soft tuffs at Zelve Open-Air Museum (Cappadocia, Turkey)”. *Engineering Geology*, 158, 135-158.

Kawahara T., Ozawa T., Iwasaki M., Tada H., Ito S. (2003). “Photocatalytic activity of rutile-anatase coupled TiO<sub>2</sub> particles prepared by a dissolution–reprecipitation method”. *Journal of Colloid and Interface Science*, 267, 377–381.

Kocig A. & Beyhan A. (1999). “Reply to comment on ‘A new intracontinental transcurrent structure: the Central Anatolian Fault Zone’, Turkey”. *Tectonophysics*, 314, 481-496.

Koralay T., Kadioglu Y.K., Davis P. (2011). “Weak compositional zonation in a silicic magmatic system: Incesu ignimbrite, Central Anatolian Volcanic Province (Kayseri – Turkey)”. *Journal of Asian Earth Sciences*, 40, 371–393.

La Russa M.F., Ruffolo S.A., Malagodi M., Barca D., Cirrincione R., Pezzino A., Crisci G.M., Miriello D. (2010). “Petrographic, biological, and chemical techniques used to characterize two tombs in the Protestant Cemetery of Rome (Italy)”. *Applied Physics A*, 100, 865-872.

La Russa M.F., Ruffolo S.A., Rovella N., Belfiore C.M. , Palermo A.M., Guzzi M.T., Crisci G.M. (2012). “Multifunctional TiO<sub>2</sub> coatings for Cultural Heritage”. *Progress in Organic Coatings*, 74, 186– 191.

La Russa M.F., Belfiore C.M., Comite V., Barca D., Bonazza A., Ruffolo S.A., Crisci G.M., Pezzino A. (2013). “Geochemical study of black crusts as a diagnostic tool in cultural heritage”. *Applied Physics A*, DOI 10.1007/s00339-013-7912-z.

Larsen T.D. & Cady P.D. (1969). “Identification of frost susceptible particles in concrete Aggregates”. Highway Research Board, National Cooperative Research Program, Report 66.

Le Maitre R.W., Streckeisen A., Zanettin B., Le Bas M. J., Bonin B., Bateman P., Bellieni 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, Subcommission of the Systematics of Igneous Rocks”. Cambridge University Press, 2002.

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, 59–87.

Le Pennec J.L., Temel A., Froger J.L., Sen S., Gourgaud A., Bourdier J.L. (2005). “Stratigraphy and age of the Cappadocia ignimbrites, Turkey reconciling field constraints with paleontologic, radiochronologic, geochemical and paleomagnetic data”. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 141, 45–64.

Lobeck A. K. (1939). *Geomorphology*, McGraw-Hill Book Company, New York, London, 1939.

Menichella A. “Sicilia Barocca” ed. Jaca Book (2002).

Miyashiro A. (1978). "Nature of alkalic volcanic rock series". *Contributes Mineralogy Petrology* 66, 91–104.

Molli G., Cortecchi G., Vaselli L., Ottria G., Cortopassi A., Dinelli E., Mussi M., Barbieri M. (2010). "Fault zone structure and fluid–rock interaction of a high angle normal fault in Carrara marble (NW Tuscany, Italy)". *Journal of Structural Geology*, 32, 1334–1348.

Montana G., Ontiveros M.A.C , Polito A.M., Azzaro E. (2011). "Characterisation of clayey raw materials for ceramic manufacture in ancient Sicily". *Applied Clay Science*, 53, 476–488.

Mosquera M., Pozo J, Esquivias L., Rivas T., Silva B. (2002). " Application of mercury porosimetry to the study of xerogels used as stone consolidants". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 311, 185–194.

Moropoulou A., Bisbikou K., Torfs K., Van Grieken R., Zezza F., Macri F. (1998). "Origin and growth of weathering crusts on ancient marbles in industrial atmosphere". *Atmospheric Environment*, 32(6), 967-982.

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](#), 6(10), 29 -38.

Normal 20/85 "Interventi conservativi: progettazione, esecuzione, valutazione preventiva."

NORMAL 33/89 "Beni Culturali - Misura dell'Angolo di Contatto".

NORMAL 43/93 "Beni Culturali - Misure colorimetriche di Superfici opache."

Paccerillo A. & Taylor J.R. (1976). "Geochemistry of upper Cretaceous volcanic rocks Pontic chain, northern Turkey". *Bulletin of Volcanology*, Rome 39, 557–569.

Pasquarè G. (1968). "Geology of the Cenozoic volcanic area of Central Anatolia". *Atti Accademia Nazionale dei Lincei Memorie*, 9, 55–204.

Pasquarè G., Poli S., Vezzoli L., Zanchi A. (1988). "Continental arc volcanism and tectonics setting in Central Anatolia, Turkey". *Tectonophysics*, 146, 217–230.

Pasquarè G., Ferrari L. (1993). "Rifting and spreading of Cappadocia volcanic plateau, Turkey". *American Geophysical Union Fall Meeting, San Francisco*, V22F-10.

Pedna A., Giuntoli G., Frediani M., Frediani P., Rosi L. (2013). "Synthesis of functionalized polyolefins with novel applications as protective coatings for stone Cultural Heritage". *Progress in Organic Coatings*, 76, 1600–1607.

Piper J.D.A., Gürsoy H., Tatar O. (2002): "Paleomagnetism and magnetic properties of the Cappadocian ignimbrite succession, central Turkey and Neogene tectonics of the Anatolian collage". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 117, 237–262.

Pires V., Silva Z.S.G., Simão J.A.R., Galhano C., Amaral P.M. "Bianco di Asiago limestone pavement – Degradation and alteration study". *Construction and Building Materials*, vol. 24, 686–694 (2010)

Quagliarini E., Bondioli F., Goffredo G.B., Cordoni C., Munafò P. (2012). "Self-cleaning and de-polluting stone surfaces: TiO<sub>2</sub> nanoparticles for limestone." *Construction and Building Materials*, 37, 51–57.

Rodriguez-Navarro C. & Doehne E. (1999). "Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern". *Earth Surface Processes and Landforms*, 24, 191-209.

Russo L. G. (2004). Studio petrografico, geochimico e dei meccanismi di degrado delle rocce carbonatiche utilizzate nell'architettura monumentale della Sicilia Sud-orientale. Tesi di Dottorato

Salazar-Hernandez C., Puy Alquiza M.J., Salgado P., Cervantes J. (2010). "TEOS–colloidal silica–PDMS-OH hybrid formulation used for stone consolidation." Wiley Interscience, DOI 10.1002/aoc.1646.

Senkul C. & Dogan U. (2012). "Vegetation and climate of Anatolia and adjacent regions during the Last Glacial period". Quaternary International, doi:10.1016/j.quaint.2012.04.006.

Scherer G. (2004). "Stress from crystallization of salt". Cement and Concrete Research, 34, 1613–1624.

Steiger M. (2005a). "Crystal growth in porous materials — I: the crystallization pressure of large crystals". Journal of Crystal Growth, 282, 455–469.

Steindlber E. (2004). "Volcanic tuffs from Hesse (Germany) and their weathering behavior". Environmental Geology., 46, 378–390.

Suiting I. & Schmincke H.U. (2010). Iblean diatremes 2: shallow marine volcanism in the Central Mediterranean at the onset of the Messinian Salinity Crisis (Iblean Mountains, SE-Sicily)—a multidisciplinary approach. International Journal of Earth Sciences, 99, 1917–1940.

Sür Ö. (1972) Türkiye'nin özellikle İç Anadolu'nun genç volkanik alanlarının Jeomorfolojisi, DTCF Yayın, 223, 119.

Temel A. (1992). "Kapadokya eksplosif volkanizmasının petrolojik ve jeokimyasal özellikleri". Ph.D. Thesis, Hacettepe University, Ankara, 209.

Temel A., Gundogdu M.N. (1996). "Zeolite occurrences and erionite-mesothelioma relationship in Cappadocia region, Central Anatolia, Turkey". Mineralium Deposita, 31, 539–547.

Temel A., Gundogdu M.N., Gourgaud A., Le Pennec J-L. (1998). "Ignimbrites of Cappadocia (Central Anatolia, Turkey): petrology and geochemistry". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 85, 447-471.

Topal T. (1995). "Formation and deterioration of fairy chimneys of the Kavak tuff in Ürgüp-Göreme area (Nevşehir-Turkey)". PhD thesis, METU, Ankara, 250.

Topal T. & Doyuran V. (1995). "Effects of Discontinuities on the Development of Fairy Chimneys in the Cappadocia Region (Central Anatolia-Turkey)". *TÜBİTAK Turkish Journal of Earth Sciences*, 4, 49-54.

Topal T. & Doyuran V. (1997). "Engineering geological properties and durability assessment of the Cappadocian tuff". *Engineering Geology*, 47, 175–187.

Topal T. & Doyuran V. (1998). "Analyses of deterioration of the Cappadocian tuff, Turkey". *Engineering Geology*, 34, 5–20.

Topal T. (2002). Quantification of weathering depths in slightly weathered tuffs. *Engineering Geology*, 42, 632–641.

Toprak V. (1998). "Vent distribution and its relation to regional tectonics, Cappadocian Volcanics, Turkey". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 85, 55–67.

Tsakalof A., Manoudis P., Karapanagiotis I. Chryssoulakis I., Panayiotoun C. (2007). "Assessment of synthetic polymeric coatings for the protection and preservation of stone monuments". *Journal of Cultural Heritage* 8 (2007) 69-72.

Türkeş A. & Akgündüz A.S. (2011). "Assessment of the desertification vulnerability of the Cappadocian district (Central Anatolia, Turkey) based on aridity and climate-process system". *International Journal of Human Sciences*, 8, 1234-1268.

Turkmenoglu A.G., Gokturk E.H., Caner E.N. (1991). "The deterioration of tuffs from the Cappadocia region of Turkey". *Archaeometry*, 33, 231-238.

Vigliano G. (2002). "Graffiti and Antigraffiti Project". <http://www.icr.beniculturali.it>.

UNI 10859 (2000), “Beni culturali, Materiali lapidei naturali ed artificiali – Determinazione dell’assorbimento d’acqua per capillarità (sostituisce NORMAL 11/85).

UNI 11182 (2006) Beni culturali - Materiali lapidei naturali ed artificiali - Descrizione della forma di alterazione – Termini e definizioni.

UNI CEN ISO/TS 17892 (2005). Indagini e prove geotecniche - Prove di laboratorio sui terreni - Parte 4: Determinazione della distribuzione granulometrica.

Urzi C. & Realini C. (1998). “Colour changes of Noto’s calcareous sandstone as related to its colonisation by microorganisms”. *International Biodeterioration e Biodegradation*, 42, 45–54.

Urzi C., De Leo F., Salamone P., Criseo G. (2001). “Airborne fungal spores colonising marbles exposed in the terrace of Messina Museum, Sicily”. *Aerobiologia*, 17, 11–17.

Vacchiano C.D., Incarnato L., Scarfato P., Acierno D. (2008). “Conservation of tuff-stone with polymeric resins.” *Construction and Building Materials*, 22 , 855–865.

Zorlu K., Tunusluoglu C.M., Gorum T., Nefeslioglu H.A., Yalcin A., Turer D., Gokceoglu C. (2011). “Landform effect on rockfall and hazard mapping in Cappadocia (Turkey)”. *Environmental Earth Sciences* (2011), 62, 1685–1693.

# ALLEGATI

### DATI XRF

SAMPLES										
	S1_1	S1_2	S2_1	S2_2	S3_1	S3_2	T3_1	T3_2	T4_1	T4_2
<b>Elements</b>										
<b>SiO<sub>2</sub></b>	73,5	73,3	73,1	72,9	72,7	72,7	69,8	69,6	68,2	68,1
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,12	0,12	0,13	0,13	0,14	0,13	0,26	0,24	0,26	0,26
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	12,2	12,2	12,6	12,6	12,6	12,7	13,7	13,9	13,9	14,1
<b>FeOtot</b>	1,05	1,07	1,22	1,28	1,23	1,20	2,50	2,42	2,49	2,48
<b>MnO</b>	0,07	0,07	0,06	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08
<b>MgO</b>	0,72	0,72	0,77	0,78	0,83	0,83	0,96	0,91	1,02	0,98
<b>CaO</b>	1,39	1,41	1,25	1,28	1,36	1,35	2,58	2,62	3,04	3,09
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2,29	2,30	2,25	2,20	2,13	2,17	1,90	2,01	2,29	2,35
<b>K<sub>2</sub>O</b>	4,80	4,84	4,67	4,74	4,71	4,67	3,30	3,24	3,15	3,09
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,06	0,06	0,07	0,07
<b>LOI</b>	3,88	3,92	3,90	4,03	4,22	4,16	4,92	4,91	5,46	5,39
<b>Tot</b>	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
<b>Ba</b>	833,00	835,00	811,00	843,00	758,00	741,00	829,00	809,00	804,00	772,00
<b>Rb</b>	172,00	182,00	180,00	181,00	179,00	178,00	125,00	124,00	108,00	107,00
<b>Sr</b>	111,00	122,00	116,00	120,00	107,00	106,00	390,00	389,00	444,00	445,00
<b>Zr</b>	89,00	103,00	104,00	108,00	102,00	99,00	147,00	148,00	156,00	157,00
<b>La</b>	38,00	31,00	31,00	34,00	40,00	32,00	32,00	26,00	40,00	33,00
<b>Ce</b>	55,00	49,00	48,00	56,00	47,00	59,00	54,00	52,00	55,00	55,00
<b>Ni</b>	14,31	7,33	8,49	7,63	9,27	11,70	7,38	6,08	5,28	5,39
<b>V</b>	10,00	11,00	11,00	9,00	10,00	11,00	36,00	35,00	39,00	39,00

Elementi maggiori (wt %) ed elementi in tracce (ppm) delle due tipologie di ignimbrite (serie S = Şahinefendi; serie T = Göreme) analizzati

# 2.4

## PRODOTTI SYREMONT SYREMONT PRODUCTS PRODUITS SYREMONT PRODUCTOS SYREMONT



### AKEOGARD® P

Protettivo superficiale per materiali lapidei a bassa porosità, appartenente alla classe dei Perfluoropolietteri, in emulsione idroalcolica.

#### CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE:

Contenuto materia attiva: 10% Perfluoropolietteri  
Aspetto: emulsione leggermente lattiginosa  
Densità: 1 kg/l a 20°C  
pH: 7 - 8

CONFEZIONI: 1 kg 15 kg

### AKEOGARD® CO

Aggregante-protettivo elastomerico per materiali lapidei ad alta porosità, appartenente alla classe dei copolimeri fluorurati, in soluzione organica. **Akeogard® CO** può essere rimosso mediante impacchi utilizzando lo stesso solvente impiegato per l'applicazione.

#### CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE:

Contenuto materia attiva: 3% copolimeri fluorurati  
Aspetto: liquido incolore  
Densità: 0,84 kg/l a 20°C  
Solubilità in acqua: non solubile

CONFEZIONI: 1 l 15 kg

### AKEOGARD® LTX

Aggregante-protettivo elastomerico per materiali lapidei ad alta porosità, appartenente alla classe dei copolimeri fluorurati, in emulsione acquosa. **Akeogard® LTX** può essere rimosso mediante impacchi utilizzando acetone o butile acetato.

#### CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE:

Contenuto materia attiva: 5% copolimeri fluorurati  
Aspetto: emulsione lattescente  
Densità: 1,1 kg/l a 20°C  
pH: 8 - 9

CONFEZIONI: 1 kg 15 kg



### AKEOGARD® P

Protecteur de surface pour matériaux pierreux à basse porosité, appartenant à la classe des Perfluoropoléthères, en émulsion hydroalcoolique.

#### CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES:

Contenu matière active: 10% Perfluoropoléthères  
Aspect: émulsion légèrement laiteuse  
Densité: 1 kg/l à 20°C  
pH: 7 - 8

CONDITIONNEMENTS: 1 kg 15 kg

### AKEOGARD® CO

Réagréant-protecteur élastomère pour matériaux pierreux à haute porosité, appartenant à la classe des copolymères fluorés, en solution organique. **Akeogard® CO** peut être retiré à l'aide de compresses de même solvant que celui employé pour l'application.

#### CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES:

Contenu matière active: 3% copolymères fluorés  
Aspect: liquide incolore  
Densité: 0,84 kg/l à 20°C  
Solubilité dans l'eau: non soluble

CONDITIONNEMENTS: 1 l 15 kg

### AKEOGARD® LTX

Réagréant-protecteur élastomère pour matériaux pierreux à haute porosité, appartenant à la classe des copolymères fluorés, en émulsion aqueuse. **Akeogard® LTX** peut être retiré à l'aide de compresses d'acétone ou d'acétate de butyle.

#### CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES:

Contenu matière active: 5% copolymères fluorés  
Aspect: émulsion lactescente  
Densité: 1,1 kg/l à 20°C  
pH: 8 - 9

CONDITIONNEMENTS: 1 kg 15 kg



### AKEOGARD® P

A superficial protective agent for low-porosity stone materials, classified as a perfluoropolyether, in hydroalcoholic emulsion.

#### PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES:

Active material content: 10% Perfluoropolyethers  
Appearance: slightly milky emulsion  
Density: 1 kg/l at 20°C  
pH: 7 - 8

PACK SIZE: 1 kg 15 kg

### AKEOGARD® CO

An aggregating, elastomeric protective agent for high-porosity stone materials, classified as a fluorinated copolymer, in organic solution. **Akeogard® CO** can be removed with poultices containing the same solvent used during the treatment.

#### PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES:

Active material content: 3% fluorinated copolymers  
Appearance: colourless liquid  
Density: 0.84 kg/l at 20°C  
Water solubility: not soluble

PACK SIZE: 1 l 15 kg

### AKEOGARD® LTX

An aggregating, elastomeric protective agent for high-porosity stone materials, classified as a fluorinated copolymer, in aqueous solution. **Akeogard® LTX** can be removed with poultices containing acetone or butyl acetate.

#### PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES:

Active material content: 5% fluorinated copolymers  
Appearance: lactescent emulsion  
Density: 1.1 kg/l at 20°C  
pH: 8 - 9

PACK SIZE: 1 kg 15 kg



### AKEOGARD® P

Protector superficial para materiales pétreos de baja porosidad, perteneciente a la clase de los Perfluoropolieteres, en emulsión hidroalcohólica.

#### CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS:

Contenido materia activa: 10% Perfluoropolieteres  
Aspecto: emulsión ligeramente lechosa  
Densidad: 1 kg/l a 20°C  
pH: 7 - 8

CONFECCIONES: 1 kg 15 kg

### AKEOGARD® CO

Agregante protector elastómero para materiales pétreos de alta porosidad, perteneciente a la clase de los copolimeros fluorurados, en solución orgánica. **Akeogard® CO** puede ser eliminado mediante papetas utilizando el mismo disolvente empleado para la aplicación.

#### CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS:

Contenido materia activa: 3% copolímeros fluorurados  
Aspecto: líquido incoloro  
Densidad: 0,84 kg/l a 20°C  
Solubilidad en agua: no soluble

CONFECCIONES: 1 l 15 kg

### AKEOGARD® LTX

Agregante protector elastómero para materiales pétreos de alta porosidad, perteneciente a la clase de los copolimeros fluorurados, en emulsión acuosa. **Akeogard® LTX** puede ser eliminado mediante papetas utilizando acetona ó acetato de butilo.

#### CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS:

Contenido materia activa: 5% copolimeros fluorurados  
Aspecto: emulsión lechosa  
Densidad: 1,1 kg/l a 20°C  
pH: 8 - 9

CONFECCIONES: 1 kg 15 kg

# PARALOID B72

**SCHEMA**

**RESINA ACRILICA 100%**  
Copolimero di metilacrilato ed etilmetacrilato

**CARATTERISTICHE  
CHIMICO-FISICHE**

**ASPETTO:** Solido in grani, semolato, emulsionato  
**COLORE:** Incolore, trasparente  
**ODORE:** Di acrilato  
**SOLUBILITA':** Solubile in toluene, acetone, trichloroetilene  
Dilubile in xilene, Shellsol A, isopropanolo, PM Cellosolve.  
**INSOLUBILE:** in White Spirit, V.M.&P Naphta  
**TEMPERATURA VETRIFICAZIONE:** Circa 40°C  
**PUNTO DI RAMMOLLIMENTO:** Circa 70°C  
**PUNTO DI FUSIONE:** Circa 150°C  
**VISCOSITA':** soluzione al 40% a 25°C: in acetone circa 200cP  
In toluene circa 600cP  
In xilene circa 800cP  
**CONSERVAZIONE:** Il prodotto disciolto nel solvente si conserva illimitatamente se tenuto ben chiuso  
**RESISTENZA:** E' ampiamente resistente alle condizioni climatiche più dure. Buona resistenza agli acidi principali, agli alcali, lubrificanti, detersivi

**INDICAZIONI**

Resina acrilica termoplastica medio dura, resistente alla luce e all'invecchiamento.

**CAMPI DI UTILIZZO:**

Utilizzato nella maggioranza dei casi come protettivo di metalli e materiali compatti e per il consolidamento, mediante impregnazione, dei più vari tipi di materiali porosi come tufo, legno, intonaci, superfici assorbenti ecc.

**MODALITA' DI APPLICAZIONE:**

Il Paraloid B-72 si può applicare allo stato trasparente, caricato di inerti, oppure ancora pigmentato con pigmenti compatibili con i solventi usati per la sua diluizione.

Il prodotto può essere applicato a spruzzo, a pennello o per immersione e asciuga all'aria o al calore. Fra i vari solventi utilizzabili il più indicato è il trichloroetilene, la cui sperimentata qualità lo rende adatto agli usi più delicati ed impegnativi. Infatti, a seconda delle condizioni d'uso (per esempio umidità relativa piuttosto elevata) e del tipo di utilizzazione, ogni solvente ha una sua specificità che va opportunamente valutata. In particolare è da sottolineare che il trichloroetilene non dà effetti di "nebbia" durante la stesura del prodotto ed è ininfiammabile.

Pur essendo difficile stabilire una resa sul prodotto secco, a titolo puramente indicativo, possiamo fornire questo dato:  
resa 10 - 30 mq/100g

**ESEMPI DI APPLICAZIONE DEL PRODOTTO:**

**PITTURE MURALI**

Per il consolidamento e l'impregnazione di pitture murali (affreschi), pitture ai silicati, intonaci friabili, ecc., viene usata una soluzione massima del 5% in toluene/isopropanolo. Viene applicata in numerosi strati fino al raggiungimento della saturazione richiesta.

**PITTURE AD OLIO**

Per la conservazione ed il consolidamento di strati pittorici su supporti di legno o tela, viene usata una soluzione al 5 - 10% in toluene oppure in toluene/isopropanolo. Dopo l'essiccazione, le eventuali imperfezioni possono essere appiattite con una spatola calda. Quando il prodotto viene usato come vernice, è opportuna una soluzione al 10% in toluene/xilene. Mentre il primo strato può essere applicato con una spazzola, ogni strato successivo dovrebbe essere dato a spruzzo. In certi casi, a seconda della temperatura ambientale potrebbero formarsi vapori. Per ovviare a questo problema è bene aggiungere alla soluzione spray una soluzione al 10% di Shellsol A oppure PM Cellosolve.

ANTICHTA' BELSITO s.r.l.  
Via Prisolano, 22/a  
00198 Roma  
Tel. 06.35.451.599  
Fax. 178.233.7800  
E-mail: info@antichtabelsito.it  
Web: www.antichtabelsito.it

Le informazioni contenute in questa scheda si basano sulle nostre attuali conoscenze e sono riferite unicamente al prodotto indicato. L'utilizzatore è tenuto ad accertare l'adeguatezza di tali informazioni in relazione all'utilizzo specifico del prodotto.

## SCHEMA TECNICA

# PARALOID B72

### SCHEMA

**RESINA ACRILICA 100%**  
Copolimero di metilacrilato ed etilmetacrilato

### INDICAZIONI

#### LEGGNO

Per il consolidamento del legno è consigliabile usare soluzioni al 5% - 10% in toluene o in tricloroetilene. Le impregnazioni devono essere fatte con la tecnica "a bagnato" fino alla completa saturazione. Per penetrazioni più lente e profonde sono preferibili soluzioni in toluene/xilene oppure toluene/Shellsol A.

#### VETRO E CERAMICA

Il Paraloid B 72 si è dimostrato molto utile come adesivo per vetro e ceramica. La soluzione in acetone, acetone/alcool e tricloroetilene asciuga molto velocemente.

A seconda della porosità dei frammenti, i bordi dovrebbero essere isolati con una soluzione al 10% per assicurare una buona adesione. Applicare poi una soluzione al 20% - 40% lungo i bordi ed i frammenti uniti.

Un altro metodo consiste nel riattivare l'adesivo secco con solvente prima dell'unione dei frammenti.

#### CONSOLIDAMENTO DEL MARMO

La soluzione viene generalmente preparata ad una concentrazione oscillante dal 5% al 10% in solvente (5/10 di Paraloid B-72 + 95/90 di solvente) tramite un agitatore meccanico. Mettere il solvente per primo nel recipiente di diluizione e successivamente, mentre viene tenuto sotto agitazione, aggiungere gradualmente la resina fino a perfetta soluzione. I solventi generalmente usati sono diluente nitro, acetone, acetato di cellosolve, tricloroetilene.

L'applicazione di tale soluzione di Paraloid B-72 sugli oggetti in marmo deteriorati può essere fatta con i normali sistemi usati nel settore delle vernici e cioè con acrografo o a pennello, anche se i migliori risultati si ottengono per immersione lenta del supporto nella soluzione. In tal modo la vernice viene assorbita per capillarità dal supporto poroso penetrando anche nelle parti più interne, consolidando l'oggetto in modo più completo ed uniforme.

#### FISSATIVO

Il Paraloid B 72 è anche molto indicato come fissativo per disegni a matita, gessetto, carboncino, pastello, ecc. Sono consigliate applicazioni spray con una soluzione al 2%-4% in toluene/isopropanolo.

ANTICHITA' BELSITO s.r.l.  
Via Prisolano, 22/a  
00138 Roma  
Tel. 06.56.461.806  
Fax. 178.220.7800  
E-mail: info@antichitabelsito.it  
Web: www.antichitabelsito.it

Le informazioni contenute in questa scheda si basano sulle nostre attuali conoscenze e sono riferite unicamente al prodotto indicato. L'utilizzatore è tenuto ad accertare l'idoneità di tali informazioni in relazione all'utilizzo specifico del prodotto.

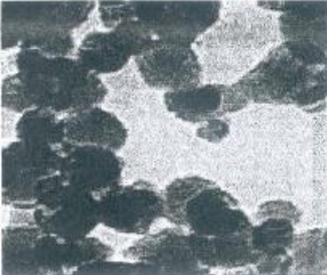
Schede tecniche dei prodotti impiegati



**TECNAN**  
NAVARRANANOPRODUCTS TECHNOLOGY

---

**NANO-TITANIUM OXIDE**

CHEMICAL FORMULA:	TiO <sub>2</sub>	
COLOUR:	White	
MORPHOLOGY:	Spherical	
CRYSTAL PHASE:	78.8% Anatasa 21.2% Rutile	
AVERAGE PARTICLE SIZE:	10-15 nm.	
SPECIFIC SURFACE AREA (SSA):	100-150 m <sup>2</sup> /g	
TRUE DENSITY:	3.84 g/cc	
PORE VOLUME:	0,303 cm <sup>3</sup> /g	
AVERAGE PORE SIZE:	114,5 Å	

TEM (University of Alicante, Research Support Services)  
Equipment: JEOL, Mod. JEM-2010

**CHARACTERIZATION (\*)**

• BET (by Luxadera Technology Centre)

Equipment: Tristar II 3020 multi-sample specific surface analyser

SSA= 120 m<sup>2</sup>/g which corresponded to a diameter d(BET) of around 13 nm.

BET Surface Area Report		
BET Surface Area: 120.253 ± 1.3202 m <sup>2</sup> /g		
Slope: 0.023951 ± 0.000382 g/cm <sup>3</sup> STP		
Y-Intercept: 0.000000 ± 0.000000 g/cm <sup>3</sup> STP		
C: 07.100000		
Date: 27/04/11 09:10:51		
Correction Coefficient: 0.999118		
Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm <sup>2</sup>		
Relative Pressure (P/P <sub>0</sub> )	Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> STP)	V <sub>0</sub> (P/P <sub>0</sub> - 1)
0.04928009	23.0020	0.002166
0.103918971	26.5962	0.004307
0.159059887	31.2016	0.007370
0.19875216	32.4461	0.007550
0.245710061	35.1528	0.008268



**TECNAN**  
 NAVARRAN NANOPRODUCTS TECHNOLOGY

**NANO-TITANIUM OXIDE**

Inductive Coupled Plasma-Mass Spectroscopy / ICP-MS (University of Alicante, Research Support Services)

Equipment: THERMO ELEMENTAL VG PQ-ExCell

The elemental analysis of the product is performed by ICP-MS technique. The purity of Titanium nano-Oxide calculated with this technique is 99.986 %

Components	Contents (%)
Al	0,0012440%
Fe	0,0085020%
Cu	0,0007320%
Si	0,0000000%
Ag	0,0000000%
Hg	0,0000000%
Sb	0,0000155%
Pb	0,0002130%
Zn	0,0027060%
As	0,0009220%

(\*)Analysis have been carried out, according to the standard testing procedures of University of Alicante and Luredora Technology Centre which guarantee the accuracy of the results.

## fosbuild FBLE 200

pagina 1 di 4

### Scheda di sicurezza del 14/01/2009, revisione 1

#### 1. IDENTIFICAZIONE DELLA SOSTANZA/PREPARATO E DELLA SOCIETÀ/IMPRESA

Nome commerciale: fosbuild FBLE 200

Tipo di prodotto ed impiego: Finitura liquida trasparente fotocatalitica, anti inquinamento, (anatasio in sospensione nano particelle)

Fornitore:

STEIKOS S.R.L. - Nucleo Tagliata, 43 - 12035 Racconigi  
Tel. (+39) 0172 1795014

Numero telefonico di chiamata urgente della società e/o di un organismo ufficiale di consultazione:  
STEIKOS S.R.L. (+39) 0172 1795014

Centro Antiveleni - Ospedale di Niguarda - Milano - Tel. (+39) 0266101029

Persona competente responsabile della scheda di dati di sicurezza  
info@steikos.com

#### 2. IDENTIFICAZIONE DEI PERICOLI

#### 3. COMPOSIZIONE/INFORMAZIONE SUGLI INGREDIENTI

Sostanze contenute pericolose per la salute ai sensi della Direttiva 67/548/CEE e successivi adeguamenti, o per le quali esistono limiti di esposizione riconosciuti:  
NESSUNA

#### 4. INTERVENTI DI PRIMO SOCCORSO

Contatto con la pelle:

Lavare abbondantemente con acqua e sapone.

Contatto con gli occhi:

Lavare immediatamente con acqua per almeno 10 minuti.

Ingestione:

RICORRERE IMMEDIATAMENTE A VISITA MEDICA, mostrando la scheda di sicurezza.  
Pulire bene la bocca e bere molta acqua. Nel caso sopravvengano disturbi consultare immediatamente un medico, mostrando questa scheda di sicurezza.

Inalazione:

Aerare l'ambiente. Rimuovere subito il paziente dall'ambiente contaminato e tenerlo a riposo in ambiente ben areato. In caso di malessere consultare un medico.

#### 5. MISURE ANTINCENDIO

Il prodotto non presenta rischio d'incendio

Estintori vietati:

Nessuno in particolare.

I fumi che si sprigionano durante un incendio possono contenere gli ingredienti tal quali o composti tossici e/o irritanti non identificati  
Evitare di respirare i fumi.

#### 6. PROVVEDIMENTI IN CASO DI DISPERSIONE ACCIDENTALE

Precauzioni individuali:

Indossare guanti e mascherina DPI per le vie respiratorie

Precauzioni ambientali:

## fosbuild FBLE 200

Nessuna in particolare

pagina 2 di 4

### Metodi di pulizia:

Contenere lo spandimento e raccogliere meccanicamente, evitando di sollevare eccessiva polvere.  
Successivamente alla raccolta, lavare con acqua la zona ed i materiali interessati.

### 7. MANIPOLAZIONE E IMMAGAZZINAMENTO

#### Precauzioni manipolazione:

Evitare il contatto con occhi e pelle e l'esposizione a forti concentrazioni di polvere.

#### Materie incompatibili:

Evitare il contatto con alimenti e bevande.

#### Condizioni di stoccaggio:

Mantenere sempre ben chiusi i contenitori.

#### Indicazione per i locali:

Locali adeguatamente areati.

### 8. PROTEZIONE PERSONALE/CONTROLLO DELL'ESPOSIZIONE

#### Misure precauzionali:

Areare adeguatamente i locali dove il prodotto viene stoccato e/o manipolato.

#### Protezione respiratoria:

E' consigliato l'uso di una maschera DPI durante i travasi.

#### Protezione delle mani:

Usare guanti in gomma impermeabili. Osservare le buone norme di igiene personale.

#### Protezione degli occhi:

Evitare il contatto con gli occhi.

#### Protezione della pelle:

Nessuna precauzione particolare deve essere adottata per l'utilizzo normale. L'uso di indumenti di protezione è consigliato durante i travasi.

Tutti i dispositivi di protezione individuale devono essere conformi agli standard CE relativi (come EN 374 per i guanti e EN 166 per gli occhiali), mantenuti efficienti e conservati in modo appropriato.

La durata d'uso dei dispositivi di protezione contro gli agenti chimici dipende da diversi fattori (tipologia di impiego, fattori climatici e modalità di conservazione), che possono ridurre anche notevolmente il tempo di utilizzabilità previsto dagli standard CE.

Consultare sempre il fornitore dei dispositivi di protezione.

Istruire il lavoratore all'uso dei dispositivi in dotazione.

#### Limiti di esposizione delle sostanze contenute:

Biossido di Titanio (13463-67-7)

TLV-TWA 10mg/mc polveri inalabili

TLV-TWA 4mg/mc frazione respirabile

### 9. PROPRIETÀ FISICHE E CHIMICHE

Aspetto:	LIQUIDO
Colore:	lattiginoso
Odore:	caratteristico
pH:	≠ 10,5
Contenuto COV (Dir. 2004/42CE):	Pittura per pareti esterne di supporto minerale-cat. A Valori limiti UE per sotto categoria c tipo BA 40G/LT (2010) Questo prodotto rientra nei limiti massimi
Punto di ebollizione:	N.A.
Punto di infiammabilità:	N.A.
Infiammabilità solidi/gas:	N.A.

## fosbuild FBLE 200

Limiti di infiammabilità in aria (% in vol.):	N.A.	pagina 3 di 4
Resistenza al lavaggio (UNI 10560):	alta resistenza >5.000 cicli	
Resistenza alle muffe (UNI 9805):	idoneo ad impedire lo sviluppo	
Densità:	1,065 g/cm <sup>3</sup> (± 0,050)	
Permeabilità all'acqua liquida (UNI EN 1062-3):	Classe III (bassa) W= 0,03 kg (m <sup>2</sup> ·h) <sup>1/2</sup>	
Permeabilità al vapore (UNI EN ISO 7783-2):	Classe I (alta) V= 300 g/(m <sup>2</sup> d) Sd= 0,10m	

### 10. STABILITÀ E REATTIVITÀ

Condizioni da evitare:  
Stabile in condizioni normali.

### 11. INFORMAZIONI TOSSICOLOGICHE

Vie di penetrazione:

Informazioni tossicologiche relative al preparato:

Non sono disponibili informazioni specifiche sul preparato in quanto tale.

Nella valutazione della tossicità del preparato tenere sempre ben presente la concentrazione dei singoli componenti indicate nel paragrafo 3.

Non sono disponibili informazioni tossicologiche sulle sostanze. Si faccia, comunque, riferimento al paragrafo 3.

Corrosività/Potere irritante:

Cute:

Ripetuti contatti diretti possono causare una temporanea irritazione.

Occhio:

Il contatto diretto può causare una lieve irritazione temporanea.

Potere sensibilizzante:

Non applicabile.

Cancerogenesi:

Non applicabile.

Mutagenesi:

Non applicabile.

Teratogenesi:

Non applicabile.

### 12. INFORMAZIONI ECOLOGICHE

Biodegradabilità: dati non disponibili sul preparato.

Tossicità acquatica: preparato non classificabile come pericoloso per l'ambiente acquatico sulla base dei componenti.

LC50>100mg/l (calcolato secondo Dir. 1989/45/CE).

Utilizzare secondo le buone pratiche lavorative, evitando di disperdere il prodotto nell'ambiente.

### 13. OSSERVAZIONI SULLO SMALTIMENTO

Recuperare se possibile. Operare secondo le vigenti disposizioni locali e nazionali e secondo il DL 152 del 2006.

### 14. INFORMAZIONI SUL TRASPORTO

Numero ONU: ==

RID/ADR: merce non pericolosa

IMO/MDG: merce non pericolosa

MAR/POL 73/78 Allegato III: no

Trasporto aereo (ICAO/IATA): merce non pericolosa

---

## fosbuild FBLE 200

---

pagina 4 di 4

### 15. INFORMAZIONI SULLA NORMATIVA

D.Lgs. 3/2/1997 n. 52 (Classificazione, imballaggio ed etichettatura sostanze pericolose). D.Lgs. 14/3/2003 n. 65 (Classificazione, imballaggio ed etichettatura preparati pericolosi). D.Lgs. 2/2/2002 n. 25 (Rischi derivanti da agenti chimici durante il lavoro). D.M. Lavoro 26/02/2004 (Limiti di esposizione professionali), D.M. 28/02/2006 (recepimento Direttiva 2004/73/CE, 29<sup>a</sup> ATP), Direttiva 2006/8/CE (modifica della direttiva 1999/45/CE sui preparati pericolosi). Regolamento (CE) n. 1907/2006 (REACH).

Il preparato non è da considerarsi pericoloso ai sensi della direttiva 99/45/CEE e successivi adeguamenti.

FRASI S:

S23 Non respirare i vapori/aerosoli

S51 Usare solo in luoghi ben ventilati

Disposizioni speciali:

ATTENZIONE, IL FORMULATO TEME IL GELO.

---

### 16. ALTRE INFORMAZIONI

Le informazioni ivi contenute si basano sulle nostre conoscenze alla data sopra riportata. Sono riferite unicamente al prodotto indicato e non costituiscono garanzia di particolari qualità.

L'utente è tenuto ad assicurarsi della idoneità e completezza di tali informazioni in relazione all'utilizzo specifico che ne deve fare.

Questa scheda annulla e sostituisce ogni edizione precedente.



**C.T.S. S.R.L.**  
VIA PIAVE, 20/22 - 36077 **ALTAVILLA VICENTINA (VICENZA)**  
TEL. +39 0444 349000 (4 linee r.a.) - FAX +39 0444 349039  
www.ctseurope.com - E-mail: cts-italia@ctseurope.com - P. IVA IT024403640240



**FILIALI:**  
VIA G. FANTOLI, 26 - 00149 **ROMA** - TEL. 06 55301779 (2 linee r.a.) - FAX 06 5592801  
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 67493239  
VIA A. GRAMSCI, 3/A - 95039 **GRAVINA DI CATANIA (CT)** - TEL. 095 7441565 - FAX 095 7442054

## 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 349086 (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, 120 - 80026 **CASORIA (NA)** - TEL. 081 5846604 (2 linee r.a.) - FAX 081 5844805  
VIA POPOLO, 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 - 95039 **GRAVINA DI CATANIA (CT)** - TEL. 095 7441955 - FAX 095 7442524

**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 asportare 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 <sup>3</sup> a 20°C)	1,1-1,3
Tensione di vapore (hPa a 25°C)	32
Dimensione delle particelle (nm)	<20
Superficie specifica (m <sup>2</sup> /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.

## **Ringraziamenti**

*Alla fine di questo lungo percorso, di cui è frutto la presente tesi, voglio ringraziare di cuore innanzi tutto il prof. Gino Mirocle Crisci che ha creduto in me e mi ha dato l'opportunità di vivere quest'esperienza; il dr. Mauro Francesco La Russa che mi ha guidato con costanza e dedizione in questi tre anni, spronandomi a dare sempre il meglio e contribuendo alla mia crescita professionale; il dr. Silvestro Antonio Ruffolo per i preziosi consigli e il supporto nella mia attività di ricerca.*

*Ringrazio le persone che hanno contribuito alla parte analitica: il dr. Marco Viccaro dell'Università degli Studi di Catania per la consulenza sulle tematiche inerenti la geochimica e la petrografia delle ignimbriti; la dott.ssa Cristina Belfiore per le analisi diffrattometriche; la dott.ssa Annamaria Palermo per le analisi biologiche; il geol. Stefano Marabini per il suo fondamentale contributo al rilevamento geologico delle aree di studio di Goreme e Sahinefendi.*

*Ringrazio i tecnici di laboratorio che con la loro professionalità hanno contribuito al mio lavoro di tesi: il dott. Mariano Davoli, la dott.ssa Maria Cuscino, il dott. Marco Bocci.*

*Un pensiero affettuoso e particolare va ai miei colleghi Piergiorgio, Michela e Valeria che hanno condiviso con me questo lungo e a volte non facile percorso, dando quel pizzico di brio in più alle mie giornate.*

*Ringrazio, inoltre, la dott.ssa Barca per i suoi consigli e la sua disponibilità.*

*Dulcis in fundo non ci sono parole per esprimere la mia immensa gratitudine alle persone che più di tutte mi hanno supportato e sopportato in questi tre anni condividendo con me gioie, stress e ansie: i miei genitori con la loro presenza discreta e attenta e la loro saggezza; Paola con la sua concretezza, comprensione e risolutezza; Emilio la mia boccata d'aria fresca, con la sua bontà d'animo, sempre disponibile ad aiutarmi e con la capacità di strapparmi un sorriso anche nei momenti più bui; la mia migliore amica Ilaria per la sua immancabile vicinanza, il suo prezioso sostegno, la sua sincerità e i suoi consigli; Luigi "il mio pronto soccorso informatico" sempre paziente e disponibile a raccogliere le mie richieste d'aiuto.*