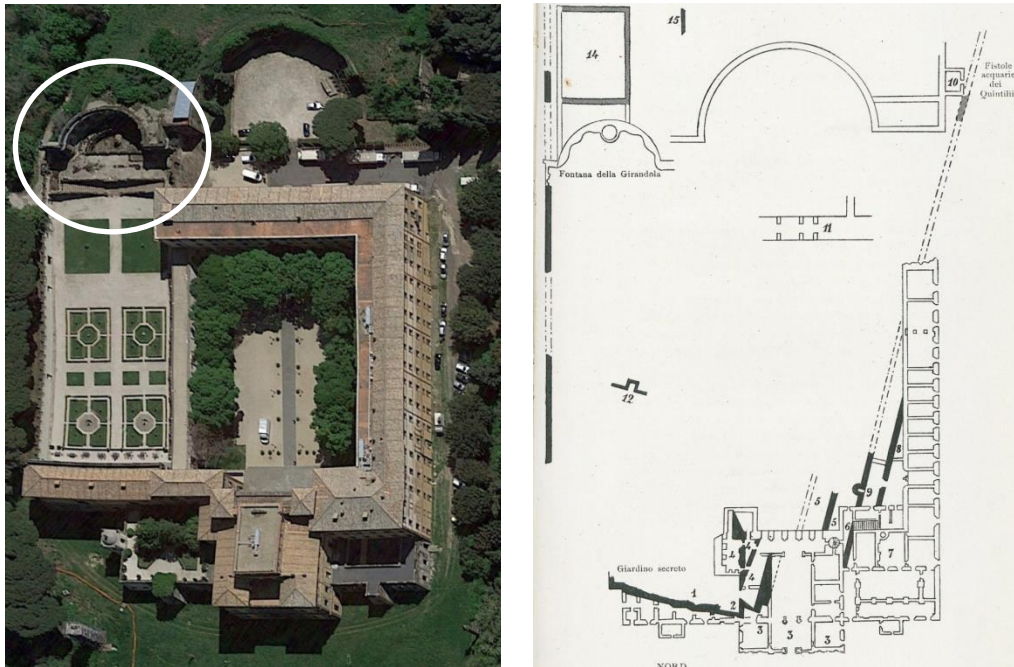


## Test di verifica di trattamenti protettivi per la pietra Sperone di Villa Mondragone: prima parte (Task 5.1)

Claudia Pelosi, Luca Lanteri, Giorgia Agresti, Gianluca Rubino, Giuseppe Bonifazi, Silvia Serranti, Giuseppe Capobianco, Franca Persia

Dopo un primo sopralluogo presso Villa Mondragone, a novembre 2018, si è proceduto con il campionamento di frammenti di pietra, denominata Sperone, al fine di ottenere i campioni per i test di laboratorio. Il campionamento è avvenuto il 27 febbraio 2019.

I frammenti informi prelevati presso il giardino della Girandola (Fig. 1), sono stati tagliati in modo da ottenere provini di dimensione 5x5x2 cm sulla base della normativa EN16581:2014.



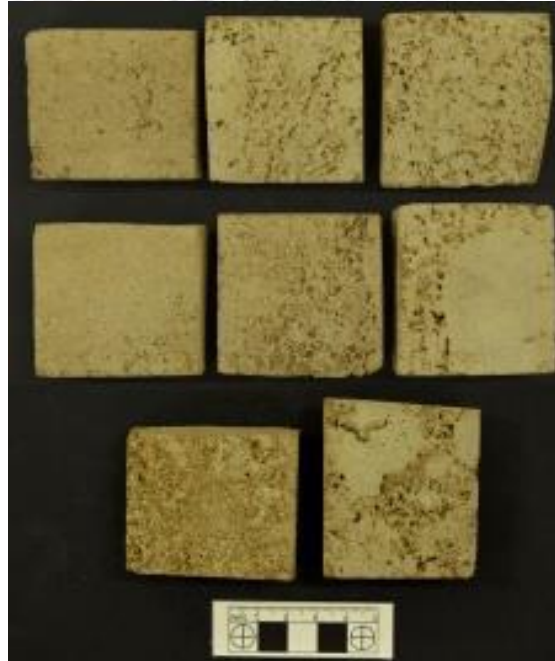
**Fig. 1.** Vista dall'alto di Villa Mondragone con evidenziata la zona di campionamento (cerchio bianco). La villa rinascimentale fu costruita su una villa romana (Villa dei Quintilii, II secolo D.C.) della quale sono visibili solo pochi resti mostrati in figura (Grossi Gondi, 1898).

La scelta e l'applicazione dei protettivi da testare è stata eseguita sulla base della normativa EN 17114:2019. Per ogni tipologia di trattamento sono perciò stati preparati 3 campioni, per un totale di 24 campioni: 12 sono stati scelti per le prove di invecchiamento artificiale in Solar Box (EN 17036:2018) e 12 per quelle con cicli di umidità relativa e temperatura controllata (Fig. 2). 8 campioni sono inoltre stati preparati come riserva.

Parallelamente all'applicazione dei prodotti protettivi, è stata caratterizzata la pietra tramite studio petrografico della sezione sottile e mapping XRF.

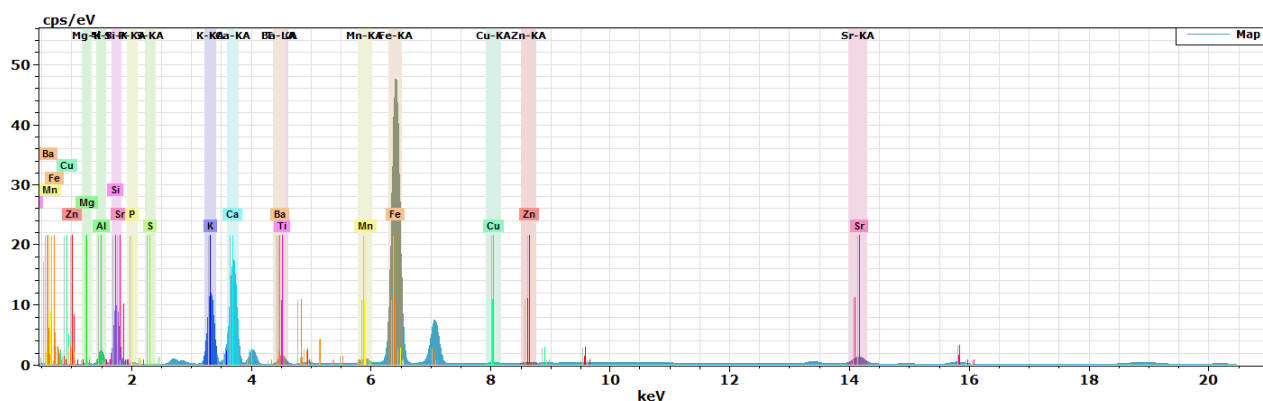
Lo studio minero-petrografico della sezione sottile ha mostrato una pietra tufacea di origine vulcanica caratterizzata da scorie arrotondate, subcentimetriche, scarsamente vescicolari, che la portano ad assomigliare ad una lava scoriacea piuttosto che a un flusso piroclastico o a un giacimento idromagmatico.

Infatti, Sperone è un deposito di clasti, cui manca la matrice di ceneri fini che si trova tipicamente nei cosiddetti peperini (Farr et al., 2015).



**Fig. 2.** Foto dei provini non trattati. Oltre i 6 da utilizzare per i test di invecchiamento, sono stati preparati anche due provini come riserva, per ogni tipologia.

Il mapping XRF ha mostrato la presenza di elementi tipici delle pietre tufacee di origine vulcanica (Fig. 3).



**Fig. 3.** Risultato della mappatura XRF con evidenza di tutti gli elementi determinati.

Una parte rilevante del lavoro è stata quella che ha portato alla scelta dei protettivi da testare. A tal fine è stata eseguita un'approfondita ricerca di letteratura che ha evidenziato l'uso di tre categorie di protettivi per pietre con caratteristiche analoghe alla Sperone (Tab. 1):

- 1) **Elastomeri fluorurati**
- 2) **Polisilossani**
- 3) **Emulsioni basati su nano-protettivi**

Tabella 1. Sintesi degli articoli scientifici trovati in letteratura circa l'applicazione di prodotti protettivi su pietre tufacee.

Riferimento	Prodotto commerciale	Pietra
<b>Fluorinated elastomers</b>		
D. Colangiuli et al, 2015	Fuoline PE (CTS): water dispersion (10% w/w) of low molecular weight perfluoropolyether	Trani's rock
C. D. Vacchiano et al, 2008	Kimistone Antismog (KIMIA): modified fluorinated polymers in water solution	Yellow and grey tuff
<b>Siloxanes in organic solvent</b>		
C. D. Vacchiano et al, 2008	Antipluvio S (MAPEI): siloxanes in organic solvent (aromatic hydrocarbons)	Yellow and grey tuff
C. D. Vacchiano et al, 2008	Kimistone Idrorep (KIMIA): siloxanes in organic solvent	Yellow and grey tuff
C. D. Vacchiano et al, 2008	Sikagard 700S (SIKA): alkyl-alkoxy-siloxanes in organic solvent	Yellow and grey tuff
G. Cappelletti et al, 2015	Alpha@SI30 (SIKKENS): oligomeric poly-siloxane with 0.1M of $Ti(OC_3H_7)_4$ in 100 mL ethanol	Marble "botticino", Carrara, Angera (dolomitic marble)
<b>Siloxanes in water solution</b>		
C. D. Vacchiano et al, 2008	Kimistone Ibasil (KIMIA): siloxanes in water solution	Yellow and grey tuff
L. de Ferri et al, 2011	Glymo [3-(2,3-epoxy-propoxy)-poly-trimethoxy-silane] or 3-glycidoxypropyl-trimethoxysilane, $C_9H_{20}O_5Si$	Marmo botticino, Formazione Macigno (La Spezia), granito bianco (Montorfano)
<b>Emulsions with nano-structured materials</b>		
L. D'Orazio, A. Grippo (2016)	Idrocap 994: linear aliphatic poly-carbonate urethane (ICAP-SIRA) with addition of $TiO_2$ (5, 10, and 15% w/v) nanoparticles.	Yellow and grey tuff
L. de Ferri et al, 2011	Aeroxide LE1 [1,1,1-Trimethyl-N-(trimethylsilyl)-silanamine], particle dimension about 14 nm (DEGIUSSA-EVONIK) mixed with Dynasilan 40 (DEGIUSSA-EVONIK). The solutions are prepared in ethanol and catalysed with HCl. Aeroxide LE1 [1,1,1-Trimethyl-N-(trimethylsilyl)silanamine], particle dimension about 14 nm (DEGIUSSA-EVONIK) mixed with Glymo [3-(2,3-epoxy-propoxy)-poly-trimethoxy-silane] or 3-glycidoxypropyl-trimethoxysilane ( $C_9H_{20}O_5Si$ ) (DEGIUSSA-EVONIK) in ethanol as solvent.	Marble "botticino", "Formazione Macigno" (La Spezia, Italy), white granite (Montorfano)
<b>Other products</b>		
Lucia D'Arienzo et al (2008)	Fluormet CP, vinyliden fluoride acrylic polymer (CTS); Cloisite 30B, stratified montmorillonite modified through N,methyl-N,tallow-N,N0,2-hydroxyethyl-ammoniumchloride (90 meq/100g clay) (SOUTHERN CLAY PRODUCTS). Tests were executed with Fluormet CP 3,7% in acetone alone and also by dispersing Cloisite 30B in Fluormet CP (1, 2, 4% )	Yellow and grey tuff

Inoltre, sono stati intervistati i docenti restauratori del percorso PFP1 del corso LMR/02 dell'Università della Tuscia, in particolare Maria Grazia Chiosi e Mark Gittins che si ringraziano per l'aiuto.

Sulla base della ricerca di letteratura e dell'intervista ai restauratori, sono stati selezionati tre prodotti nelle tre categorie sopra elencate.

Tra i protettivi disponibili in commercio sono stati scelti: **Fuoline HY** (un elastomero fluorurato fornito dal CTS) e **Rhodorsil H224** (un polisilossano fornito da Siliconi Padova sas).

Per quanto riguarda il protettivo nanostrutturato, il dott. Borgioli del CTS è stato disponibile a fornire un prodotto non ancora in commercio a base di nanosilice funzionalizzata denominato Silo N7.

I tre prodotti sono stati preliminarmente caratterizzati tramite spettroscopia FT-IR lavorando in DRIFT. Gli spettri ottenuti confermano la presenza di un polisilossano, nel caso del Rhodorsil H224, una nanosilice funzionalizzata con un polimero alifatico probabilmente a base polisilossanica, nel caso del Silo N7, mentre per quanto riguarda l'elastomero fluorurato i confronti di letteratura non hanno permesso di trovare corrispondenza con polimeri già inseriti in banche dati.

Prima di applicare i prodotti scelti, su tutti i campioni è stata eseguita la misura di colore tramite spettrofotometro di riflettanza e l'acquisizione tramite imaging iperspettrale (Bonifazi et al., 2019).

I 3 protettivi sono stati applicati seguendo le indicazioni fornite nelle schede tecniche, fino a rifiuto del prodotto. Per valutare la quantità di protettivo assorbita i provini trattati sono stati pesati dopo l'applicazione fino a valore costante del peso.

La maggiore quantità di prodotto assorbito è stata misurata per il Silo N7 e per Fluoline HY che sono anche i prodotti che si applicano con più facilità e si distribuiscono omogeneamente sulla superficie dei provini.

La misura del colore prima e dopo l'applicazione ha mostrato che in tutti i casi si verifica una variazione significativa e percepibile ad occhio nudo. La maggiore variazione si riscontra per il Rhodorsil H224 con un valore di  $\Delta E$  pari a 13.1, mentre per gli altri due protettivi la variazione è uguale e pari a 9.97. Il valore calcolato del  $\Delta E$  in tutti i casi è determinato soprattutto da una variazione del parametro  $L^*$  (diminuzione) che indica la luminosità. La diminuzione di  $L^*$  indica che in tutti i casi, la superficie dei provini trattati scurisce.

Le acquisizioni tramite imaging iperspettrale nelle regioni VIS-NIR e SWIR (Short Wave Infrared) sono state fino ad ora eseguite solo per i campioni trattati con Silo N7. L'analisi PCA e il confronto degli spettri medi dimostrano che il prodotto altera in maniera significativa le caratteristiche superficiali della pietra (Figs. 4-5).

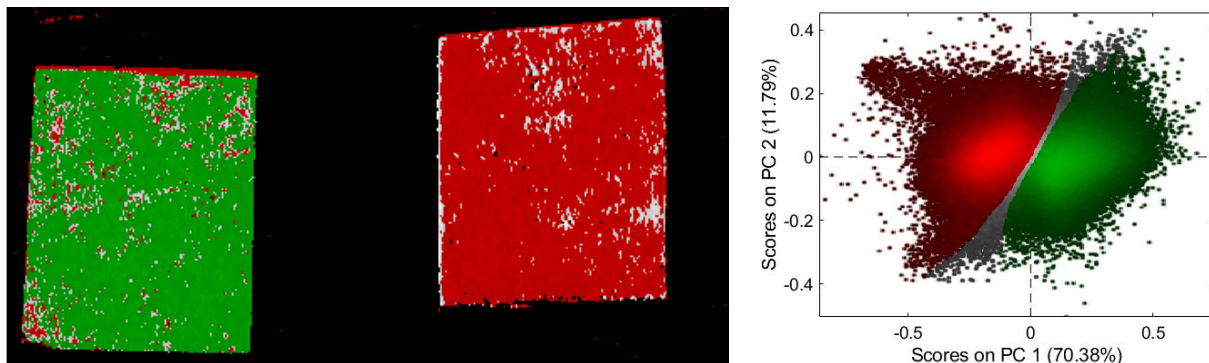


Fig. 4. Risultato dell'analisi HSI nella regione VIS-NIR che evidenzia la separazione tra il campione non trattato (rosso) e trattato con Silo N7 (verde).

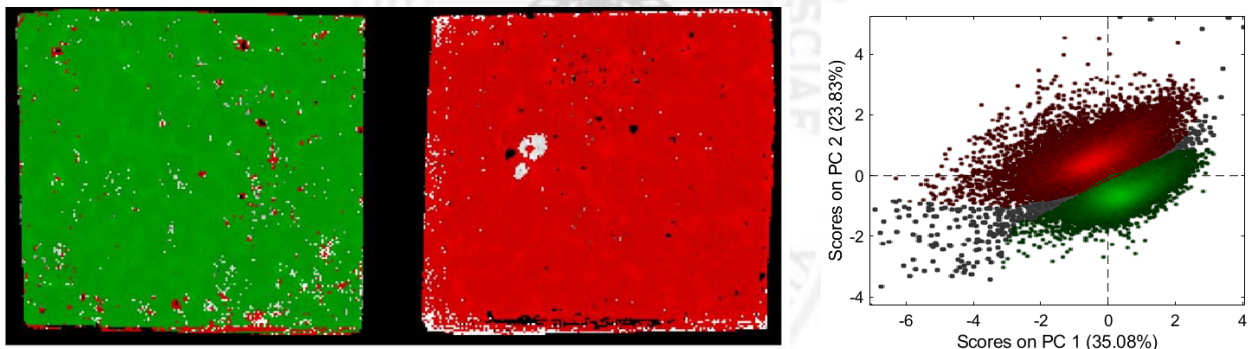


Fig. 5. Risultato dell'analisi HSI nella regione SWIR che evidenzia la separazione tra il campione non trattato (rosso) e trattato con Silo N7 (verde).

### Conclusioni e proseguimento del lavoro

I risultati preliminari dopo i trattamenti hanno dimostrato che Silo N7 e Fluoline HY hanno causato i più bassi cambiamenti di colore sulla superficie della pietra. Inoltre sembrano più adatti a Sperone in termini di applicabilità e omogeneità delle superfici trattate.

Come proseguimento del lavoro saranno eseguiti test standard sulla base di quanto indicato dalla normativa EN 17114:2019, quali capillarità, drying index, misura dell'angolo di contatto, scratch test.

I provini saranno poi invecchiati in Solar Box per simulare l'irraggiamento solare e in camera climatica per simulare cicli termo-igrometrici.

Dopo gli invecchiamenti, saranno eseguiti nuovamente tutti i test appena elencati, le misure di colore e le acquisizioni tramite HSI.

### Riferimenti

1. J. Farr, F. Marra, R. Terrenato, Geochemical identification criteria for “peperino” stones employed in ancient Roman buildings: A Lapis Gabinus case study, *J. Archaeol. Sci.: Reports* 3 (2015) 41–51.
2. F. Grossi Gondi, Di una villa dei Quintili nel Tuscolano. *Bullettino della Commissione Archeologica Comunale di Roma*, 1898
3. G. Bonifazi, G. Capobianco, C. Pelosi, S. Serranti, Hyperspectral Imaging as Powerful Technique for Investigating the Stability of Painting Samples, *Journal of Imaging*, 5(8), 2019, 1-19, doi:10.3390/jimaging5010008