

# La conservazione del Partenone

## Nuove frontiere per chimici e ingegneri chimici

di Carlo Giavarini

Dal 1975 un'équipe di ingegneri chimici guidata da Teodoro Skoulikidis dell'Università Tecnica Nazionale di Atene, ha in cura il Partenone e gli altri monumenti dell'Acropoli. È stato proposto un originale modello per spiegare la solfatazione dei marmi e sono stati sperimentati protettivi di nuova concezione. La fase di consolidazione, iniziata nel 1988 e tuttora in corso, prevede la sostituzione dei giunti metallici con l'impiego di titanio, l'eliminazione dei materiali usati nei precedenti restauri e l'impiego di malte studiate espressamente.



Figura 1 - Il Partenone come appare oggi

Il Partenone, considerato l'archeotipo e al tempo stesso il massimo esempio di tempio greco, fu il risultato di un lungo processo iniziato con Solone nel 594 a.C. e conclusosi negli anni 447-438 a.C. con la costruzione del tempio le cui rovine vediamo oggi nell'Acropoli di Atene (Figura 1).

Il monumento subì nel seguito numerose vicissitudini [1]. Particolarmente grave fu l'incendio del 267 d.C., provocato da un'invasione di barbari, che distrusse la cella e il tetto. Per la ricostruzione delle parti esterne furono usate colonne di recupero (più piccole delle originali), mentre per il tetto ci si limitò ad una ricostruzione parziale, tale da coprire solo la cella. La restante parte del tempio restò da allora scoperta. Nel sesto secolo d.C. il tempio fu convertito in chiesa cristiana, poi rinnovata nel dodicesimo secolo.

Nel 1687, durante l'assedio dei Veneziani, una bomba fece esplodere il deposito di polveri creato dai Turchi all'interno del Partenone e distrusse la parte centrale del monumento. Nel 1802 Lord Elgin asportò buona parte delle sculture, che oggi possiamo vedere al British Museum di Londra.

I Turchi completarono l'opera demolendo buona parte delle murature rimaste. Il restauro architettonico (anastilosi) fu deciso dopo la fondazione del moderno stato greco; iniziato con alterne vicende negli anni Quaranta del XIX secolo, tale restauro oggi continua. Altri eventi, in particolare il terremoto del 1981, provocarono ulteriori crolli.

I danni più insidiosi però sono legati alla moderna civiltà industriale e all'uso dei combustibili fossili. La particolare conformazione morfologica del territorio in cui sorge Atene, lo sviluppo delle industrie e dell'autotrazione, il massiccio inurbamento, hanno contribuito, soprattutto negli anni Cinquanta e Sessanta del secolo scorso, ad aggravare notevolmente i fenomeni di degrado dei materiali.

C. Giavarini, CISTeC, Centro Interdipartimentale di Scienza e Tecnica per la Conservazione del Patrimonio Storico e Archeologico de "La Sapienza" di Roma. carlo.giavarini@uniroma1.it

### Il degrado dei materiali del Partenone

Il degrado dei monumenti antichi è dovuto ai vari fattori di tipo meccanico, chimico e biologico che interessano i materiali. Nel caso del Partenone, il materiale principale è il marmo pentelico, avente porosità estremamente bassa e buone caratteristiche meccaniche. Escludendo eventi traumatici come quelli sopra citati, problemi di tipo meccanico possono essere indotti dall'uomo, sia in fase di costruzione sia (ahimè) in fase di restauro. Le giunzioni tra i blocchi marmorei del Partenone furono realizzate con staffe di acciaio sapientemente lavorate alla forgia e ricoperte di uno strato di piombo (Figura 2).

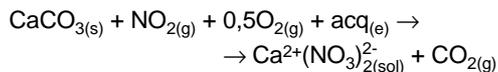
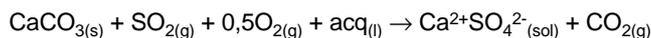
Agli antichi Greci, infatti, era già noto il problema della corrosione del ferro e della dilatazione provocata dalla ruggine. Me-



Figura 2 - Inserimento nel marmo delle originarie staffe di acciaio

no consci, o quantomeno più noncuranti del fenomeno, furono i restauratori degli anni 1837-1843 e 1898-1940, che professero con piombo solo le estremità esposte dei giunti. Il risultato è stato che nel 90% dei casi i "nuovi" giunti hanno portato alla frattura del marmo, fenomeno che ha invece interessato solo il 20% dei giunti antichi.

Relativamente al degrado di tipo chimico, il fenomeno più esteso e macroscopico è dovuto all'attacco delle piogge acide [2]:

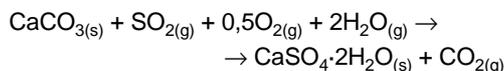


Le prime due reazioni, che risultano le più distruttive, sono praticamente dovute all'attacco degli acidi solforico e nitrico, formati per ossidazione catalitica e fotochimica nell'atmosfera, seguita da solubilizzazione in acqua. La terza reazione, che porta (per successiva perdita di  $\text{CO}_2$ ) alla ricristallizzazione del marmo sotto forma di aragonite, è lenta e meno dannosa.

L'attacco acido di questo tipo inizia all'interfaccia dei grani cristallini del marmo e privilegia le zone più esposte alla pioggia e ad alta superficie specifica (bassorilievi, dettagli delle sculture ecc.), fino ad arrivare a rotture e vistosi distacchi (Figura 3).

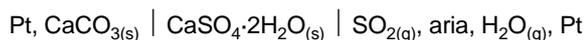
Il confronto tra lo stato attuale della cariatide Cecrope e la copia del British Museum presa circa sessant'anni fa, era impressionante già negli anni Ottanta. In pratica il maggior degrado si è manifestato negli anni tra il 1955 e il 1965.

L'attacco della  $\text{SO}_2$ , però, interessa anche le superfici marmoree non esposte direttamente alla pioggia, che spesso risultano abbondantemente "solfatate" e cioè ricoperte di uno strato di gesso. Per spiegare questo fenomeno, Skoulikidis (di cui si dirà più avanti) ha elaborato una "teoria elettrochimica", presentata per la prima volta nel 1979 a Venezia [3]. Il meccanismo della solforazione secondo la reazione:



viene spiegato attraverso la formazione di una cella galvanica conforme alla legge di Nernst, analogamente a quanto avviene per la corrosione dell'acciaio.

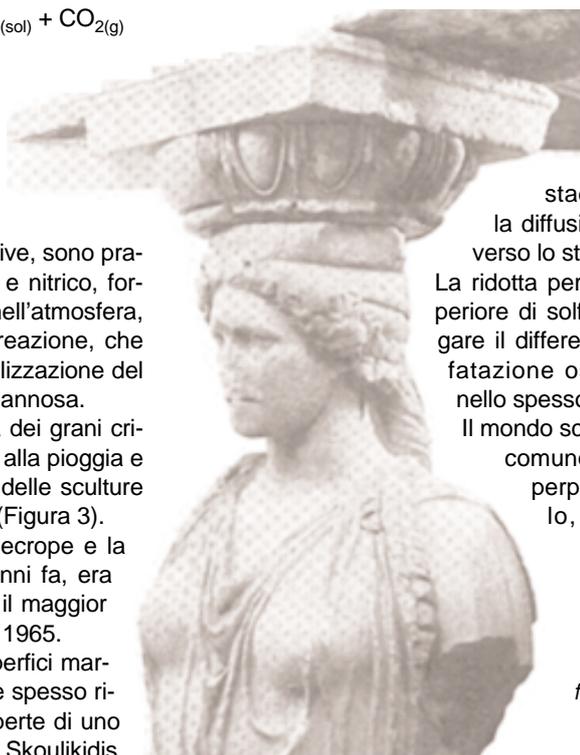
L'ipotetica cella può essere così schematizzata:



L'acqua proviene in questo caso dall'umidità dell'aria. Skoulikidis ha sperimentalmente misurato che l'evoluzione della solfa-



Figura 4 - Formazione di patine nere sulle superfici meno esposte e "croste rosse" localizzate su alcune colonne



tazione del marmo è lineare fino ad uno spessore del gesso di 300 Å, per poi diventare parabolica. In questa seconda fase, lo stadio controllante sarebbe la diffusione degli ioni  $\text{Ca}^{2+}$  attraverso lo strato di solfato biidrato.

La ridotta permeabilità dello strato superiore di solfato, potrebbe forse spiegare il differente andamento della solforazione osservata da Skoulikidis nello spessore superficiale.

Il mondo scientifico internazionale ha comunque manifestato qualche perplessità su questo modello, non riuscendo a com-

Figura 3 - Una cariatide dell'Eretteo che ha perso il naso e altri particolari frontali, per dilavamento da parte delle piogge acide

prendere come si possa realizzare il trasferimento di elettroni (caratteristico delle celle elettrochimiche) nel marmo. Altri ricercatori [4, 5] sostengono essere  $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  il prodotto iniziale di reazione, che si trasforma poi in gesso biidrato (in presenza di umidità e ossigeno). Un altro fenomeno che interessa, oltre che il Partenone, molti altri monumenti in tutto il mondo è quello delle patine o "croste" nere che si formano nelle zone non soggette al lavaggio diretto della pioggia, ma che sono raggiunte dalla condensazione notturna (Figura 4). Tali patine sono composte da gesso, da carbonato di calcio ricristallizzato, da particolato carbonioso e da sporcizia di vario tipo. Esse contribuiscono a deturpare l'estetica dei monumenti e sono considerate (almeno in Italia) un potenziale pericolo per il marmo a causa del loro contenuto in gesso, che può dar luogo a fenomeni distruttivi di cristallizzazione [6].

Il degrado microbiologico interessa, per taluni aspetti, anche i chimici: il gradevole e delicato colore bruno-rossiccio tipico di molti marmi antichi (candidi in origine) è dovuto all'azione di una microflora, soprattutto licheni, che secerne (fra l'altro) acidi organici, creando una sottile patina di ossalati di calcio e di altri elementi, come il ferro.

Il ferro, che subisce varie trasformazioni ad ossido e idrossido, è responsabile della loro colorazione [7, 10]. Secondo alcuni Autori [9, 10], l'acido ossalico potrebbe essersi formato anche dalla decomposizione biologica di materiali organici, come polisaccaridi e proteine, in condizioni acide. È per questo che esiste ancor oggi una certa cautela nel definire l'origine e la "responsabilità" della formazione delle patine di ossalati sui monumenti antichi: i protettivi organici e le pitture, usate sui marmi nell'antichità [1], potrebbero essere una concausa. Quando si presentano lisce, omogenee e ben distribuite, le patine di ossalati hanno un effetto protettivo sul marmo [8]. A conferma di ciò il fatto che sono stati messi a punto metodi passivanti di protezione basati sulla formazione di  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  mediante trattamento delle superfici calcaree con ossalato ammonico [11].

Oltre agli strati sottili e compatti di ossalati, esistono anche patine o croste rossicce più spugnose e localizzate in varie zone del Partenone (Figura 4). Sulla loro origine e sul perché sono diverse dalle patine lisce di cui si è detto, ancora si indaga [12]. In aggiunta a quanto detto, la microflora può provocare danni attraverso vari meccanismi, esercitando minute pressioni sul marmo, estendendo il reticolo delle microfessure e creando porosità e cavità, che poi facilitano l'attacco chimico. Tra le cause di degrado del Partenone, non parliamo in questa sede degli effetti dovuti all'erosione, ai piccioni e ai visitatori.

### I problemi causati dai restauri precedenti

I problemi conservativi attuali sono ulteriormente aggravati dall'impiego di materiali non idonei nei restauri precedenti (1898-1940; 1940-1960; 1960-1975) [1]. Tali restauri sono serviti a sigillare lesioni, ad effettuare ripristini, a "riattaccare" frammenti staccati, anche ai fini di parziali ricostruzioni.

È stato usato calcestruzzo di cemento, armato con tondini di ferro, per ricostruzioni o ripristini (Figura 5). A parte il problema della corrosione del ferro superficiale in un ambiente non lontano dal mare quale è quello di Atene, il cemento non è generalmente ritenuto adatto al restauro dei monumenti antichi, avendo caratteristiche meccaniche e chimiche diverse dai materiali usati nell'antichità. Fra l'altro, si deteriora più velocemente del marmo. Molto usato come collante universale e per le integrazioni (sia per il suo potere adesivo sia per l'aspetto simile al marmo pentelico) è stato il cemento ossicloromagnesiaco, detto anche "colla Meyer" (Figura 6); per idratazione, tale materiale forma  $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O$  [10].

La lenta carbonatazione dell'idrossido di magnesio porta poi alla formazione di idromagnesite; resta il problema della presenza del cloruro, con tutto il suo potenziale corrosivo. Considerando che i materiali usati come armatura e rinforzi del cemento Meyer erano tondini di rame (fino al 1960) e ottone, i problemi di corrosione si sono presto fatti sentire (attacco dello zinco nell'ottone). Altri inconvenienti mostrati dal cemento Meyer sono l'espansione e la solubilità in acqua.

### La Commissione per la conservazione dell'Acropoli

Sotto la pressione dell'opinione pubblica, conscio del degrado causato dall'inquinamento nella zona di Atene, il Ministro della Cultura e delle Scienze K. Tripanis creò nel 1975 una speciale Commissione CPAM (o ΕΣΜΑ in greco) per la conservazione dell'Acropoli. Sotto la guida di un eminente archeologo (già responsabile dell'Acropoli) e con la partecipazione di un direttore generale del Ministero della Cultura e Scienza, la Commissione comprendeva all'origine: uno strutturista, uno storico dell'architettura e un chimico-fisico specialista di elettrochimica applicata (T. Skoulikidis), tutti provenienti dall'Università Nazionale Tecnica di Atene (NTUA). Il nucleo originario della Commissione, poi ampliato e integrato, comprendeva anche l'attuale direttore dell'Acropoli e un architetto-archeologo.

Skoulikidis, ingegnere chimico e tuttora attivo come Professore Emerito, è risultato essere la personalità di maggior spicco e spessore scientifico, grazie ai suoi studi e alla sua longevità fisica e scientifica. La sua autorevolezza e l'importanza dei problemi di sua competenza gli hanno permesso di coinvolgere un folto gruppo di collaboratori ingegneri chimici nelle ricerche



Figura 5 - Rocco di colonna ricostruito in calcestruzzo

e nei lavori del Partenone. La Vassiliou prosegue attivamente il lavoro, insieme ad altri colleghi. Un attrezzato laboratorio nell'Acropoli, a un passo dal Partenone, lavora in collaborazione con la NTUA, sotto la direzione di Evi Papakonstantinou-Zioti, pure lei ingegnere chimico. Tesi di dottorato e collaborazioni internazionali fanno capo a questa struttura [12, 14].

### Il programma di conservazione

La conservazione dei monumenti comporta in genere tre fasi: consolidamento, pulizia, protezione. Il lavoro sull'Acropoli, iniziato nel 1988 e tuttora in corso, è soprattutto relativo al consolidamento. Chi ha avuto la ventura di salire sull'Acropoli negli ultimi tempi, si è trovato all'interno di un immenso cantiere, sparso di pezzi di marmo e di porzioni di colonne, sia all'interno sia all'esterno del Partenone.

Una grande gru, semi-nascosta quando non in funzione, movimentava il materiale sul lato est. Il lavoro in corso è complesso e ambizioso: molte porzioni vengono letteralmente "smontate", sottoposte agli interventi ritenuti necessari, e rimesse al loro posto con sistemi (grappe metalliche e malte) più idonei dei precedenti. Questa sorte è già toccata all'Eretteo, che è stato smontato e ricostruito sostituendo i giunti metallici, togliendo le antiestetiche barre metalliche di sostegno e mettendo copie al posto delle Cariatidi originali. Trascurando i pur importanti aspetti strutturali e architettonici, citiamo nel seguito solo le soluzioni, spesso innovative, suggerite da Skoulikidis e dalla sua équipe di ingegneri chimici. Tali soluzioni hanno avuto e stanno avendo pratica attuazione:

- 1) creazione di una zona di rispetto ampia il più possibile intorno all'Acropoli, senza circolazione di vetture, per diminuire l'impatto ambientale;
- 2) dopo consolidamento, sostituzione con copie delle sculture e rilievi più pregiati, conservando gli originali nel museo, sotto gas inerte;
- 3) sostituzione di tutte le parti metalliche (soprattutto di quelle aggiunte dopo la costruzione) con titanio. È stato scartato l'uso dell'acciaio inossidabile, data la presenza di ioni cloro nell'ambiente prossimo al mare di Atene; anche la protezione con piombo dell'acciaio non è stata considerata, essen-



Figura 6 - Cemento magnesiaco applicato su una trave di marmo

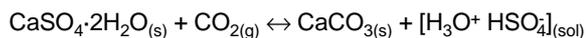
do il piombo sensibile agli ossidi di azoto. Il titanio (Astm B265 e B348, grado 2) ha un'elevata resistenza alla corrosione, un'alta resistenza meccanica e un coefficiente di espansione termica che si avvicina a quello del marmo pentelico. Il comportamento, la forma, la posizione dei rinforzi in titanio sono stati studiati sperimentalmente e "modellizzati", anche sulla base delle resistenze del marmo nei vari punti interessati. In tal modo si sono potute usare barrette e lamine molto sottili e in numero limitato, rispetto a quelle usate nel passato;

- 4) sostituzione di tutte le integrazioni fatte con cemento Meyer e con calcestruzzo cementizio, impiegando leganti e materiali appositamente studiati (vedi paragrafo successivo);
- 5) pulizia delle superfici, soprattutto delle patine nere, con la tecnica del laser termico, che sublima i componenti delle patine senza limitare il film di gesso sottostante. Particolari studi hanno controllato l'influenza delle lunghezze d'onda e delle modalità di applicazione. La pulizia con acqua nebulizzata, la sabbiatura, gli ultrasuoni devono essere limitati a zone particolari, comunque non scolpite. In alternativa sono previsti impacchi con sostanze adsorbenti (attapulgit, bentonite) sospese in soluzioni sature di solfato. La pulizia estesa dipende comunque dalla definizione di un efficace e affidabile sistema di protezione (vedi altro paragrafo);
- 6) ricarbonatazione, per quanto possibile delle superfici solfatate.

#### La ricarbonatazione del gesso e il problema dei materiali leganti

Gli studi dell'équipe di Skoulikidis hanno anche affrontato la definizione di adatti e compatibili materiali leganti e il complesso problema della riconversione del gesso a carbonato.

Il concetto di non asportare gli strati di solfato con azioni meccaniche o con lavaggi, risulta chiaro da questo esempio: se si togliesse lo strato di gesso dalle cariatidi, queste perderebbero la folta chioma e resterebbero completamente calve. La trasformazione del solfato in carbonato rappresenta la soluzione ideale per non perdere i dettagli scultorei del marmo. Lavorando tra due e otto bar e a 30-80 °C [15], è possibile spostare verso destra l'equilibrio:



Si afferma anche che la stessa inversione può essere ottenuta in condizioni normali "in situ", spruzzando una soluzione di  $\text{K}_2\text{CO}_3$  contenente  $\text{CaCO}_3$  [16]. Skoulikidis, quindi, sembra applicare un metodo più diretto rispetto a quello ideato da Enzo Ferroni e perfezionato da Matteini e collaboratori [11], basato sull'uso di  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (o di resine a scambio ionico) e poi di idrossido di bario per insolubilizzare il solfato di ammonio (formatosi per reazione tra gesso e carbonato di ammonio).

Un cenno meritano anche le esperienze volte ad ottimizzare la composizione delle malte usate quali adesivi e rinforzanti. La calce idrata è il tradizionale materiale legante usato fin dall'antichità; sotto l'azione della  $\text{CO}_2$  atmosferica, la calce si carbonata a  $\text{CaCO}_3$ . La conversione è però molto lenta e le resistenze meccaniche (già non eccezionali) restano a lungo molto basse. La formazione lenta di grandi cristalli di carbonato limita le resistenze anche dopo che la conversione è avvenuta. Da qui l'esteso utilizzo di grappe metalliche per fissare i blocchi di marmo e collegare meglio i vari settori e le decorazioni. Una serie di esperienze fatte presso la NTUA hanno mostrato che le resistenze massime sono ottenute con l'aggiunta del 6% di  $\text{CaCO}_3$  alla calce [17]. Il carbonato accelera la reazione di carbonatazione della calce, con formazione di cristalli più piccoli e conseguente aumento delle resistenze meccaniche. Le proprietà meccaniche della calce vengono aumentate anche mediante l'aggiunta di cemento bianco; in tal caso l'effetto della solfatazione è ridotto e non provoca la caduta dei pezzi di marmo saldati con la malta. Il rapporto calce/cemento dipende dal tipo di lavoro e dalle resistenze richieste, così come l'aggiunta di sabbia quarzifera. L'armonizzazione dei colori, onde rendere le nuove malte simili alle patine createsi sul marmo, viene ottenuto con soluzioni di solfato ferrico o con ossidi di ferro dispersi in un mezzo acrilico (vedi paragrafo successivo).

#### Gli studi per la protezione

Fino ad oggi, la protezione è stata fatta soprattutto indirettamente, trasferendo nel museo dell'Acropoli le sculture più esposte e preziose. Prima di applicare un programma generale di pulizia, si attende di avere le idee chiare sulla tipologia di protettivo da applicare; questo deve offrire garanzie di efficacia e durabilità nonché, possibilmente, di facile reversibilità. In effetti, il problema dei protettivi per gli intonaci e le pietre, siano essi inorganici od organici, è tuttora non risolto: in molti casi essi hanno creato più danni che benefici.

Gli studi dell'équipe della NTUA si sono riallacciati alla teoria elettrochimica di Skoulikidis, proponendo un sistema di protezione simile a quello impiegato per l'acciaio. In pratica si aggiungono semiconduttori di tipo n ("negative type") come  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (eventualmente drogato),  $\text{TiO}_2$  e ossidi come  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ad un mezzo polimerico (per esempio resina acrilica reticolata) [18, 19]. Gli ossidi metallici funzionano da accettori di elettroni e da anti UV, ritardando la rottura del film polimerico. Lo spunto è venuto dall'esperienza industriale, dove ossidi di questo tipo sono impiegati come catalizzatori e nel trasferimento di elettroni. Le sperimentazioni nel marmo hanno dato fino ad ora (dopo 6 anni) buoni risultati; l'impiego dell'ossido di ferro risolve anche il problema della colorazione del marmo. Nonostante vari riconoscimenti internazionali, il lancio di uno specifico programma europeo (Eureka, EU 595 Eurolith) e gli incoraggiamenti

risultati delle prove, esiste ancora una certa riluttanza (e qualche scetticismo a livello internazionale) ad accettare questo sistema "rivoluzionario" di protezione dei marmi dell'Acropoli. In effetti la posta in gioco è molto importante e non è permesso fare errori, anche se questi emergessero dopo molti anni.

### Bibliografia

- [1] M. Korres *et al.*, The Parthenon, Architecture and Conservation, Hellenic Foundation for Culture, Atene, 1999.
- [2] T. Skoulikidis, The Deterioration and Conservation of Monuments, in Conservation of the Surface of the Acropolis Monuments, CPAM, Atene 1994, 13.
- [3] T. Skoulikidis *et al.*, Le mécanisme de la sulfatation des marbres par action de SO<sub>2</sub>, Proc. 3<sup>me</sup> Congrès Intern. Sur la Détérioration et la Préservation des Pierres en Œuvre, Venezia 1979, 439.
- [4] K.L. Gauri *et al.*, *Durability of Building Materials*, 1982/1983, **1**, 209.
- [5] K.L. Gauri, J.A. Gwinn, *ibid.*, 217.
- [6] R. Bugini *et al.*, *J. Cultural Heritage*, 2000, **1**, 111.
- [7] M. Del Monte *et al.*, *Sci. Total Environm.*, 1987, **67**, 17.
- [8] M.R.D. Sea Ward *et al.*, *Int. Biodeterioration*, 1989, **25**, 49.
- [9] P. Adamo, V. Violante, *Applied Clay Sci.*, 2000, **16**, 229.
- [10] J. Chen *et al.*, *Catena*, 2000, **39**, 121.
- [11] M. Matteini, *Chimica e Industria*, 2002, **84**, 33.
- [12] C. Samaras, Il problema delle patine del Partenone, tesi di dottorato in Ingegneria Chimica NTUA.
- [13] A. Moraitou, Meyer Cement and Its Effect on the Propylaea Marble, in T. Tanoulas, M. Ioannidou, M. Moraitou, Study for the Restoration of the Propylaea, Hypourgeio Politismou, Atene, 1994, 475 e 483.
- [14] Faber Fabbris, Problemi e ricerche per la conservazione del partenone, tesi di laurea in Ingegneria Chimica, Università di Roma "La Sapienza".
- [15] T. Skoulikidis *et al.*, Restauration d'anciens objets d'art en marbre détérioré: inversion de la sulfatation. Utilization de CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O et transformation en CaCO<sub>3</sub>, Proc. 2<sup>me</sup> Colloque Int. Suer la Détérioration des Pierres en Œuvre, Atene, 1976, 171.
- [16] T. Skoulikidis *et al.*, Oriented Inversion of Gypsum on the Surface of Ancient Monuments back into Calcium Carbonate, 2<sup>nd</sup> ASMOSIA Meeting, Lovanio, Belgio, 1990.
- [17] T. Skoulikidis *et al.*, Ways to Increase the Mechanical Resistance of Lime Used for Conservation and Restoration of Ancient Monuments, Proc. Int. Symposium on the Deterioration of Building Materials, ASESIMO, La Rochelle, 1991, 177.
- [18] T. Skoulikidis, E. Kritikou, Protective Coatings for Marbles and Stones Using Polymers Pigmented with Doped n-Semiconductors, Proc. 7<sup>th</sup> Int. Congress on Deterioration and Consolidation of Stones, Lisbona, 1992.
- [19] T. Skoulikidis, P. Vassiliou, *Corrosion Reviews*, 1999, **17** (5-6), 295.

**Ringraziamenti:** L'Autore ringrazia G. Torraca (CISTeC) e P. Beltrame (Università di Milano) per gli utili suggerimenti.