

UNIVERSITA' DELLA CALABRIA

FACOLTA' DI SCIENZE MATEMATICHE , FISICHE E NATURALI

DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA TERRA

DOTTORATO DI RICERCA IN

SCIENZE DELLA TERRA

XXII CICLO

DOTT. SILVESTRO ANTONIO RUFFOLO

Indagini diagnostiche finalizzate alla caratterizzazione dei materiali costitutivi e dei prodotti di degrado di beni monumentali: alcuni casi studio e formulazione di nuovi prodotti per la loro conservazione.

TESI SPERIMENTALE DI DOTTORATO GEO/09

Tutor

Prof. Gino Mirocle Crisci

Co-Tutor

Dott. Mauro Francesco La Russa

Coordinatore del Dottorato

Prof. Franco Russo

Rende 2009

Premessa	1
Capitolo 1. Metodologie analitiche	2
1.1 Microscopia ottica	2
1.2 Analisi SEM/EDS	3
1.3 Spettroscopia FT-IR	3
1.4 Microspettroscopia FT-IR	4
1.5 LA-ICP-MS	4
1.6 Analisi degli isotopi stabili	5
1.7 Analisi Colorimetriche	6
1.8 Assorbimento d'acqua per capillarità	7
1.9 Invecchiamento accelerato	8
1.10 Misura dell'angolo di contatto	8
1.11 Analisi Colturali	9
1.12 Valutazione dell'efficacia biocida	10
Capitolo 2. Caratterizzazione dei materiali costitutivi e dei prodotti di degrado di tre monumenti funerari collocati all'interno del Cimitero Acattolico di Roma	12
2.1 Introduzione	12
2.2 I monumenti funerari oggetto di studio	15
2.3 Descrizione dei materiali, campionamento e tecniche analitiche utilizzate	17
2.4 Risultati e discussioni	19
2.4.1 <i>Petrografia</i>	19
2.4.1.1 <i>Marmi e travertino</i>	19
2.4.1.2 <i>Weathering degli strati superficiali</i>	21
2.4.1.3 <i>Caratterizzazione delle malte</i>	21
2.4.2 <i>Analisi isotopiche e geochimiche</i>	22
2.4.3 <i>Analisi FT-IR</i>	24
2.4.4 <i>Analisi morfologiche attraverso osservazioni al SEM</i>	26
2.4.5 <i>Analisi colturali</i>	27
2.5 Conclusioni	28

Capitolo 3. Studio dei materiali costitutivi e delle forme di alterazione e degrado di un sarcofago marmoreo romano ubicato nel chiostro medievale del vecchio convento di San Cosimato, ora nuovo “Ospedale Regina Margherita” (Roma)	30
3.1 Introduzione	30
3.2 Analisi macroscopica e campionamento	32
3.3 Risultati e discussioni	34
3.3.1 <i>FT-IR</i>	34
3.3.2 <i>Petrografia</i>	35
3.3.3 <i>Analisi isotopica e geochimica</i>	36
3.3.4 <i>Micro FT-IR</i>	38
3.3.5 <i>SEM-EDS</i>	39
3.4 Conclusioni	41
Capitolo 4 Caratterizzazione dei materiali costitutivi e dei prodotti di degrado della chiesa di S. Giuseppe in Ortigia (Siracusa)	42
4.1 Il Barocco siciliano	42
4.2 Cenni storici della Chiesa S.Giuseppe	44
4.3 Analisi Macroscopica	45
4.4 Campionamento	46
4.5 Risultati e discussioni	49
4.5.1 <i>Microscopia ottica</i>	49
4.5.2 <i>FT-IR</i>	53
4.5.3 <i>SEM</i>	54
4.5.4 <i>Micro FT-IR</i>	54
4.6 Conclusioni	56
Capitolo 5. Descrizione e caratterizzazione dei protettivi e dei biocidi organici utilizzati	57
5.1 I protettivi	57
5.2 Prodotti consolidanti/protettivi selezionati	59
5.2.1 <i>Paraloid B72</i>	59
5.2.2 <i>Hydrophase</i>	60
5.2.3 <i>Acriloid 33</i>	60

5.2.4	<i>Akeogard P</i>	60
5.2.5	<i>Akeogard CO</i>	61
5.3	I Biocidi	61
5.4	Prodotti biocidi selezionati	62
5.4.1	<i>Preventol R80</i>	62
5.4.2	<i>Biotin R</i>	63
5.4.3	<i>Biotin T</i>	63
5.4.4	<i>Algophase</i>	63
5.5	Prove di invecchiamento dei polimeri	64
5.6	Prove di invecchiamento dei biocidi	66

Capitolo 6. Protettivi multifunzionali ottenuti mediante formulazione con biocidi organici

		69
6.1	Applicazione dei polimeri e valutazione delle proprietà prestazionali	69
6.1.1	<i>Misure di assorbimento capillare</i>	70
6.1.2	<i>Misure di colore</i>	71
6.2	Formulazione, caratterizzazione e selezione delle miscele polimero/biocida	71
6.3	Applicazione dei formulati diretti e valutazione delle proprietà prestazionali	73
6.3.1	<i>Misure di assorbimento capillare</i>	73
6.3.2	<i>Misure di colore</i>	74
6.4	Formulazione, caratterizzazione e selezione delle miscele polimero biocida ottenute mediante inglobamento dei principi attivi in xerogel	74
6.4.1	<i>preparazione degli xerogel e dei formulati</i>	75
6.5	Applicazione dei formulati xerogel e valutazione delle proprietà prestazionali	76
6.5.1	<i>Misure di assorbimento capillare</i>	76
6.5.2	<i>Misure di colore</i>	77
6.6	Valutazione dell'efficacia biocida	78
6.6.1	<i>Monitoraggio</i>	79
6.7	Conclusioni	82

Capitolo 7. Nanopolveri di ZnO e ZnTiO₃ per la formulazione di protettivi ad azione biocida

7.1	Introduzione	84
-----	--------------	----

7.2 Risultati e discussioni	89
7.2.1 <i>Efficacia biocida</i>	89
7.2.2 <i>Variazioni cromatiche e proprietà idrofobiche</i>	91
7.3 Conclusioni	95
Considerazioni conclusive	96
Bibliografia	97
Allegati	106

Premessa

In questi ultimi anni si è assistito ad un maggiore interesse verso il recupero del patrimonio artistico – architettonico mirando sempre più a restauri di tipo conservativo. In quest’ottica ha assunto una rilevante importanza l’indagine diagnostica finalizzata alla raccolta di informazioni che riguardano la composizione e la tipologia dei materiali lapidei utilizzati, i processi e le forme di degrado.

Il recupero dei beni culturali passa anche attraverso l’uso di alcuni prodotti, estranei alla composizione iniziale dei materiali, ma il cui utilizzo è finalizzato a ripristinare le caratteristiche iniziali del materiale degradato, nonché di conferire alcune proprietà, ad esempio l’idrofobicità, che conduce ad un incremento in termini di resistenza al degrado.

La presente tesi rappresenta un contributo scientifico allo studio diagnostico, ed all’elaborazione di soluzioni innovative per la conservazione, di alcuni monumenti di particolare pregio storico-artistico appartenenti al patrimonio culturale italiano.

In particolare sono state oggetto di studio alcuni monumenti funerari presenti all’interno del cimitero Acattolico di Roma, un sarcofago romano locato presso l’ex Convento di San Cosimato, struttura situata nel quartiere Trastevere a Roma, ed infine, la Chiesa di S. Giuseppe in Ortigia (Siracusa).

La prima parte del lavoro è stata incentrata sull’indagine diagnostica dei materiali, eseguita mediante tecniche tipicamente utilizzate nel campo della petrografia, della chimica e della biologia, in modo da ottenere un quadro “diagnostico” il più possibile completo ed esaustivo. In particolare sono stati condotti studi minero-petrografici dei materiali lapidei naturali ed artificiali, sono state individuate le principali forme e processi di alterazione e degrado; sono state ottenute informazioni su precedenti interventi di restauro non documentati.

La seconda parte della ricerca è stata focalizzata sulla formulazione di prodotti con proprietà sia idrofobizzanti, che di inibizione nei confronti del degrado di tipo biologico, riscontrato negli studi diagnostici condotti nella prima parte della tesi.

I risultati ottenuti hanno evidenziato l’importanza dell’approccio diagnostico applicato alle problematiche inerenti l’alterazione ed il degrado dei materiali lapidei, inoltre essi hanno permesso di formulare alcuni prodotti aventi interessanti caratteristiche prestazionali, che mostrano un potenziale utilizzo in futuri interventi di restauro.

Capitolo 1

Metodologie Analitiche

I materiali analizzati nel presente lavoro sono: marmi, calcari, prodotti di alterazione e degrado quali biofilm e patine di diversa origine e composizione.

Al fine di ottenere una completa caratterizzazione dei materiali sono state condotte analisi petrografiche, chimiche e biologiche.

In particolare sono state effettuate analisi petrografiche su sezioni sottili e stratigrafiche con osservazione a luce trasmessa e riflessa, analisi micromorfologiche e chimiche al microscopio elettronico a scansione (SEM), analisi in spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR) e micro FT-IR, finalizzate sia alla caratterizzazione dei materiali che dei prodotti di alterazione e degrado. Per l'identificazione di patine biologiche sono state utilizzate le colture cellulari, mentre per ottenere informazioni circa la provenienza dei marmi sono state condotte analisi di ICP-MS ed analisi degli isotopi stabili del carbonio e dell'ossigeno.

Nella seconda parte del lavoro sono stati caratterizzati prodotti biocidi, consolidanti e protettivi di natura organica; inoltre sono state caratterizzate miscele di protettivi e biocidi. Questi prodotti sono stati poi applicati su provini di marmo, per cui sono state valutate le loro caratteristiche prestazionali. Le tecniche utilizzate sono la spettroscopia FT-IR, la misura dell'assorbimento d'acqua per capillarità, la misura dell'angolo di contatto, l'invecchiamento accelerato, misure di colore e valutazione dell'efficacia biocida.

1.1 Microscopia ottica

L'applicazione della microscopia ottica finalizzata allo studio dei materiali da costruzione, alle diverse forme di alterazione e degrado ha avuto in quest'ultimi tre decenni un notevole incremento in tutto il mondo. (Larbi, 2004)

La microscopia ottica in luce trasmessa e riflessa, infatti, costituisce un importante tecnica di indagine scientifica nel campo della diagnostica e restauro dei beni culturali.

La strumentazione utilizzata in questo lavoro è un microscopio ottico AxioLab (ottica da 4x a 100x) con sorgente UV (Hg 100 W) in assetto riflesso, con filtro di eccitazione a 366 nm

e filtro di sbarramento a 446 nm. Il Software di acquisizione ed elaborazione immagine è stato IM500 Leica.

1.2 Analisi SEM/EDS

L'analisi SEM/EDS è stata effettuata al fine di acquisire informazioni sia morfologiche che chimiche dei vari campioni analizzati.

Tale metodologia permette di determinare sia prodotti secondari di degrado come per esempio croste microstromatolitiche non visibili ad occhio nudo (Garcia-Valles *et al*, 2000) che esplicitare la presenza di biofilm legati all'attività di microrganismi.

Lo strumento utilizzato è un ESEM QUANTA 200 della Fei/Philips . Le misure sono state eseguite in condizioni di basso vuoto (10^{-5} mbar) sia su sezioni lucide che su frammenti preventivamente preparati.

1.3 Spettroscopia FT-IR

L'utilizzo della spettroscopia infrarossa è una tecnica analitica che viene impiegata per ottenere informazioni sia sulla componente organica che inorganica dei materiali ed è estremamente utile nello studio riguardante la diagnostica dei beni culturali, in particolare per rivelare la presenza di prodotti protettivi. (Domenech Carbò *et al*, 1996)

In questo lavoro è stato utilizzato uno spettrometro FT-IR Spectrum 100 (Pelkin Elmer) corredato di ATR universale. La risoluzione degli spettri è di 4 cm^{-1} e sono state effettuate 32 scansioni. Il grande vantaggio di questa tecnica è che permette di eseguire l'analisi utilizzando quantità limitate di campione.

L'analisi FT-IR è stata generalmente condotta su campioni ridotti in polvere. In alcuni casi per separare la componente organica da quella inorganica, alcuni campioni sono stati dispersi in acetone. Le dispersioni sono state poi tenute sotto agitazione per un'ora. Una volta fermata l'agitazione e sedimentata la frazione insolubile, alcune gocce del surnatante sono state poste su sul cristallo dello spettrometro e asciugate con flusso d'azoto; in seguito sono stati acquisiti gli spettri.

1.4 Microspettroscopia FT-IR

Recentemente la microscopia microFT-IR ha acquisito un maggior rilievo nell'analisi riguardanti la diagnostica dei beni culturali (Ruffolo *et al*, 2009b) (La Russa *et al*, 2009). Grazie a questa tecnica è possibile ottenere informazioni riguardanti materiali organici ed inorganici con una risoluzione spaziale. Di fatto questa tecnica può essere considerata come complementare ad altre tecniche microscopiche come la microscopia ottica e il SEM.

Le mappe qualitative di distribuzione delle fasi mineralogiche, effettuate su sezioni sottili, sono state ottenute mediante l'uso di un microscopio microFT-IR Spotlight 200 (Perkin Elmer) equipaggiato con un detector MCT raffreddato con azoto liquido, un micro cristallo ATR in germanio ed uno stage programmabile movibile nelle direzioni x, y e z.

La mappatura spettrale delle sezioni sottili è stata effettuata acquisendo gli spettri secondo un *pattern* di punti controllati dallo *stage* del microscopio. Ogni spettro è stato acquisito tra il 4000 e 700 cm^{-1} con una risoluzione spettrale di 4 cm^{-1} . ogni spettro appartenente alla mappa è stato raccolto accumulando 4 scansioni. Le mappe hanno una risoluzione di 625 punti e una risoluzione spaziale pari a 100 micron. Il contrasto delle mappe è basato sui valori di correlazione tra gli spettri acquisiti e quelli di riferimento, ciò significa che una maggiore luminosità del punto indica una maggiore correlazione, e quindi, una maggiore concentrazione del componente in esame.

1.5 LA-ICP-MS

Il sistema LA-ICP-MS (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) consente di realizzare analisi multielemento di campioni solidi. È uno strumento altamente sensibile, infatti riesce a rivelare tutti gli elementi di cui è costituito il materiale sotto test anche se presenti in piccolissime quantità. In questo tipo di spettrometro il campione è inserito direttamente allo stato solido, ciò è un vantaggio in molte applicazioni, tra cui quella relativa ai beni culturali (Barca *et al*, 2007)(Barba *et al*, 2009).

Il campione, grazie al fenomeno dell'ablazione, viene vaporizzato attraverso il laser, e successivamente è trasportato da un gas inerte (generalmente una miscela di He e Ar) nella camera di ionizzazione nella quale interagendo con il plasma viene ionizzato. In seguito gli

ioni vengono separati dallo spettrometro di massa, che discrimina le specie cariche in base al loro rapporto massa/carica.

In questo lavoro questa tecnica è utilizzata soprattutto per l'analisi quantitativa del manganese che costituisce un potenziale elemento discriminante per determinare la provenienza dei marmi (Moens *et al*, 1988).

Lo spettrometro di massa utilizzato è il modello ELAN DRC-e (PERKIN ELMER SCIEX), il sistema di ablazione laser è il modello UP-213 (NEW WAVE RESEARCH) munito di laser allo stato solido Nd: YAG con frequenza nell'ultravioletto (213 nm), adatto soprattutto per analisi di tracce e ultra tracce. Per le analisi effettuate è stato utilizzato uno spot di 50 µm con una potenza del 60%.

1.6 Analisi degli isotopi stabili

L'analisi isotopica è una tecnica utilizzata per l'identificazione e la determinazione della provenienza dei marmi cristallini.

La strumentazione necessaria è costituita da uno spettrometro di massa, apparecchio in grado di frammentare le molecole di un composto mediante bombardamento elettronico (ionizzazione) e capace successivamente di separare gli ioni isotopici che ne derivano in base al loro rapporto massa/carica elettrica.

Grazie ad un analizzatore delle masse e ad un rilevatore multicanale, lo spettrometro opera la separazione dei vari isotopi del carbonio e dell'ossigeno consentendo così di calcolarne i rapporti. I dati ottenuti sono espressi in unità δ , che rappresenta la deviazione dei rapporti isotopici del carbonio ($\delta^{13}\text{C}$) e dell'ossigeno ($\delta^{18}\text{O}$) misurati nel campione rispetto agli stessi rapporti calcolati per lo standard internazionale PDB (Pee Dee Belemnite: fossile carbonatico del South Carolina) secondo l'equazione:

$$\delta = \left(\frac{R(\text{campione})}{R(\text{std})} \cdot 1000 \right) \quad \text{dove} \quad R = \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \quad \text{o} \quad \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}$$

Partendo dal presupposto che nelle rocce carbonatiche i rapporti isotopici $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ variano come risultato del frazionamento geochimico avvenuto durante i loro processi genetici, si può ritenere che rocce formatesi in una stessa regione e tempo geologico, siano

caratterizzate da una composizione isotopica comune. Questo metodo, introdotto dai coniugi Craig, e praticamente non distruttivo viste le ridotte quantità di campione necessarie (10mg), e tale caratteristica ha permesso la creazione di una banca dati riguardante tutti i marmi più utilizzati in antichità (Moens *et al*, 1988).

Il numero elevato di cave indagate e di analisi eseguite ha portato nel tempo ad una graduale e parziale sovrapposizione dei vari campi isotopici di riferimento e per questo attualmente si sta valutando il potere discriminante di altri rapporti isotopici come $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

Ad ogni modo, l'indeterminazione derivante dalla sovrapposizione dei campi isotopici di alcuni marmi di origine diversa può essere facilmente risolta utilizzando le informazioni ottenute dallo studio petrografico in sezione sottile degli stessi.

Le analisi isotopiche sono state condotte presso gli *Stable Isotope Laboratories* della *Queen's University* (Canada).

I campioni sono stati fatti reagire con BrF_5 a circa 650 °C seguendo la procedura descritta da Kyser *et al* (Kyser *et al*, 1981).

Le analisi isotopiche dell'ossigeno sono state condotte attraverso lo spettrometro di massa DeltaplusXP, mentre il rapporto degli isotopi stabili del carbonio sono stati determinati attraverso lo strumento Carlo Erba Elemental Analyser accoppiato con uno spettrometro Finnigan Mat 252.

1.7 Analisi Colorimetriche

La colorimetria è la scienza che studia il colore e permette la sua identificazione in modo univoco.

Si tratta di una tecnica non distruttiva che trova ampia applicazione nelle fasi del pre- e post restauro poiché grazie ad essa possono individuarsi le variazioni cromatiche di un pigmento o di un materiale in seguito all'applicazione di un protettivo.

L'analisi consiste in misure di riflettanza (percentuale dell'intensità della radiazione riflessa rispetto a quella incidente) che esprimono il colore in termini numerici mediante una terna di coordinate spaziali corrispondenti ad un particolare colore dello spettro visibile.

Sono diversi gli spazi di colore definiti; tra questi i fondamentali sono il CIE XYZ e il CIELAB, rappresentato dalle coordinate L^* , a^* , b^* , di più facile interpretazione in quanto

rappresenta uno spazio euclideo tridimensionale in cui le distanze fra due punti corrispondono realmente alle differenze di colore percepite visivamente.

La coordinata L^* in questo sistema indica la luminosità, ha valore sempre positivo ed è convenzionalmente riportata sull'asse verticale z ; a^* e b^* che possono al contrario assumere valori sia positivi sia negativi, indicano la tinta e sono riportati sul piano xy ortogonale a L^* . (Botta e Rinaudo, 2004)

Valori positivi di a^* e b^* indicano rispettivamente i rossi e i gialli, mentre valori negativi di a^* e b^* i verdi e i blu . A questi si aggiunge il parametro YI, Indice di Giallo e il ΔE^* , ovvero il calcolo della differenza di colore determinati sui campioni prima e dopo un trattamento protettivo. Il valore di ΔE^* si calcola mediante la seguente formula:

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

Lo strumento utilizzato è uno spettrofotometro portatile MINOLTA CM 2600d .

1.8 Assorbimento d'acqua per capillarità

La prova di assorbimento d'acqua per capillarità è stata eseguita seguendo le procedure indicate nella rispettiva norma UNI (UNI NorMaL 10859), al fine di valutare l'efficacia dei protettivi impiegati.

Questa prova permette di misurare, in funzione del tempo, la quantità d'acqua assorbita per unità di superficie da parte di un campione di materiale lapideo avente una superficie a contatto con acqua deionizzata.

I parametri che sono stati determinati sono: quantità d'acqua assorbita per unità di superficie Q_i (espressa in mg/cm^2) al tempo t_i ($\text{s}^{1/2}$), secondo la seguente formula:

$$Q_i = \frac{(m_i - m_0)}{A} \cdot 1000$$

dove:

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

m_0 = massa in grammi del provino essiccato;

A = superficie (cm²) del provino a contatto con il multistrato.

e l'indice di assorbimento relativo IC_{rel} , definito come il rapporto tra l'area sottesa dalla curva di assorbimento del campione trattato (Q_t) rispetto a quella del corrispondente tale quale (Q_u):

$$IC_{rel} = \frac{\int_{t_0}^{t_f} f(Q_t) dt}{\int_{t_0}^{t_f} f(Q_u) dt}$$

Questo parametro è molto importante poiché esplicita le capacità idrofobiche di un dato prodotto, precisamente:

$IC_{rel} < 1$ indica una relativa diminuzione di assorbimento d'acqua $IC_{rel} > 1$ indica un relativo aumento di assorbimento d'acqua (Peruzzi *et al*, 2003)

1.9 Invecchiamento accelerato

La disponibilità di metodiche atte a simulare nei materiali processi di alterazione simili a quelli che si verificano nella realtà è diventata un'esigenza in molteplici settori della scienza della conservazione. (Matteini e Moles, 2003)

L'invecchiamento è un fenomeno estremamente complesso che provoca una serie di alterazioni a livello chimico, strutturale ed ottico.

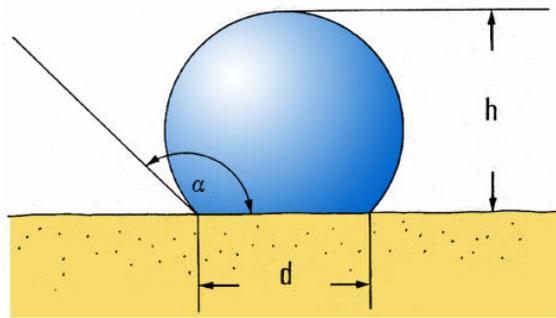
I prodotti protettivi utilizzati per la conservazione dei materiali lapidei sono spesso soggetti a fenomeni di alterazione a causa dei raggi UV che determinano spesso fenomeni di scissione dei legami chimici. (Melo *et al*, 1999)

Per tale motivo, in questo lavoro sono stati effettuati test di invecchiamento accelerato mediante lampada OSRAM Ultravitalux da 300 W con componente UV-A; i campioni sono stati posti ad una distanza di 15 cm dalla sorgente luminosa, la temperatura è stata mantenuta costante mediante un sistema di ventilazione.

1.10 Misura dell'angolo di contatto

La determinazione dell'idrorepellenza della superficie, effettuata misurando il valore dell'angolo di contatto, viene condotta secondo la metodica descritta nel documento NORMAL 33/89.

L'angolo di contatto è definito dalla relazione di Young per una superficie ideale, ossia liscia ed omogenea, come l'angolo compreso tra la tangente alla tensione superficiale solido-liquido e la tangente alla tensione liquido-vapore lungo la linea trifase, e corrisponde alla grandezza termodinamica che minimizza l'energia libera del sistema.



$$\alpha = 2 \cdot \arctg\left(\frac{2h}{d}\right)$$

La misura dell'angolo di contatto su una superficie reale, è invece molto più complessa a causa della rugosità, dell'eterogeneità e anche dalla modalità con cui è condotta la misura. Su una superficie reale lapidea vi è un susseguirsi di equilibri metastabili ai quali corrispondono diversi possibili valori di angolo di contatto. Quando si mette una goccia su una superficie, inizia un processo di avanzamento del menisco liquido sulla superficie stessa, e nella pratica si ottiene che l'angolo misurato in modo statico coincide o si avvicina all'angolo di avanzamento.

E' importante ricordare che tale misura consente di verificare solo se sulla superficie è presente materiale idrofobico, ma non di determinare se la superficie lapidea è effettivamente protetta (UNI NorMal 33/89).

1.11 Analisi Colturali

L'identificazione di microrganismi avviene tramite procedure diverse, a seconda del gruppo considerato e del livello di identificazione che si vuole ottenere. Possono essere utilizzate: a) tecniche molecolari, basate sull'estrazione del DNA o RNA; b) misura di attività microbica, attraverso la quantificazione dell'ATP; c) tecniche colturali che prevedono la

crescita di microrganismi su idonei terreni di coltura, che tengano conto delle esigenze nutrizionali delle specie in esame, mantenuti in determinate condizioni ambientali (pH, temperatura, luce), attraverso questa tecnica possono essere effettuate analisi sia qualitative che quali-quantitative.

Per l'identificazione di specie sia autotrofe che eterotrofe presenti sulle superfici lapidee dei monumenti analizzati sono state utilizzate tecniche colturali.

Le analisi sono state condotte in ambiente sterile con condizioni controllate, in accordo con le rispettive norme (UNI Normal 25/87, 1987) (UNI Normal-9/88, 1988). In particolare, le specie sono state fatte crescere in substrati sia liquidi che solidi e l'identificazione è stata condotta mediante osservazione al microscopio ottico in luce trasmessa (UNI-10923).

1.12 Valutazione dell'efficacia biocida

L'*Aspergillus niger* è la specie eterotrofa selezionata per le prove di efficacia biocida dei formulati preparati tramite il metodo di diffusione in agar, in quanto presenta un veloce sviluppo nella colonizzazione dei materiali e consente quindi di determinare in modo chiaro l'efficacia biocida dei formulati attraverso una comparazione diretta dell'alone di inibizione.

La specie è stata fornita in pellet di microrganismi liofilizzati, vitali e stabilizzati, derivati dalla collezione dell'American Type of Culture Collection (ATCC 16404).

La preparazione del pellet ha seguito il protocollo fornito dalla ditta, che prevede l'immersione del pellet in terreno di coltura liquido (Tryptic Soy Broth) e la successiva incubazione in bagno termostato a $36 \pm 1^\circ\text{C}$ per 5-10 minuti.

Si è ottenuta così la sospensione madre. Al fine di determinare la corretta carica fungina da utilizzare per l'inoculo sono state effettuate delle diluizioni decimali scalari della sospensione madre, le quali sono state contemporaneamente inoculate in piastre con terreno solido Sabouraud Dextrose Agar.

Contemporaneamente è stato effettuato l'inoculo delle sospensioni fungine diluite sulle piastre di prova, al fine di scegliere la diluizione opportuna per la valutazione dell'efficacia biocida.

Da ogni singola diluizione sono stati prelevati 10 μl per volta e pipettati per goccia (3 volte) sui terreni di coltura solidi ottenendo così le piastre di prova.

Dopo 3 giorni di incubazione a T ambiente, valutando la crescita nelle diverse piastre di prova, è stata scelta la diluizione 10^{-1} per la quale era evidente una corretta ed idonea crescita delle colonie fungine.

La valutazione sperimentale dell'attività biocida del formulato è stata eseguita secondo il metodo di diffusione in agar esposto nella NorMaL 38/93 (Normal 38/93, 1993)

Il metodo prevede il posizionamento di un dischetto di cellulosa al centro della piastra, imbevuto della soluzione di prova e mette in relazione in modo direttamente proporzionale l'efficacia biocida con la dimensione dell'alone di inibizione che si crea intorno al dischetto.

Sulla superficie di ogni piastra contenente terreno solido (Sabouraud Dextrose Agar) sono stati disseminati, mediante spatola, 100 μ l della sospensione fungina scelta in precedenza e al centro è stato posizionato il dischetto di cellulosa opportunamente trattato.

Per consentire una buona diffusione dei formulati, le piastre sono state tenute in frigo per due ore a +4C°. Tutte le fasi della sperimentazione sono state effettuate sotto cappa a flusso laminare e tutte le prove sono state effettuate in triplo.

Capitolo 2

Caratterizzazione dei materiali costitutivi e dei prodotti di degrado di tre monumenti funerari collocati all'interno del Cimitero Acattolico di Roma.

2.1 Introduzione

Il “Cimitero dei protestanti” in Roma è da molti considerato uno dei più belli e suggestivi del mondo. Un tempo fu detto “Cimitero acattolico” o “Cimitero degli acattolici al Testaccio”; talvolta persino “Cimitero degli artisti e dei poeti”. Testaccio è il nome del colle adiacente formatosi, come dice il nome stesso (testa = anfora) con l'accumularsi dei cocci di anfore vinarie e olearie provenienti dal porto di Roma. Secondo lo statuto del 1921 il Cimitero ha lo scopo di assicurare l'inumazione ad un certo numero di cittadini stranieri di confessione protestante o greco-scismatica. Nel 1953 si introdusse la dicitura “cittadini acattolici” per permettere una più ampia interpretazione delle norme statutarie, ed oggi, è permessa anche ai cattolici l'inumazione in tombe appartenenti a familiari di diversa confessione. Quasi quattromila persone dormono qui l'ultimo sonno, per lo più inglesi e tedeschi, ma anche molti americani, scandinavi, russi e greci, persino qualche cinese e qualche rappresentante di altri paesi orientali, numerosi sono anche gli italiani. La cosiddetta Piramide di Caio Cestio (figura 2.1), incorporata poi nelle mura aureliane nel 275 d.C., fu edificata, secondo un'iscrizione, in 330 giorni in memoria del noto pretore e tribuno Caio Cestio Epulo che visse nella seconda metà del I sec. a.C.

Prima che si potesse utilizzare la zona intorno alla Piramide, non si sa come e dove esattamente fossero inumati gli acattolici. Nel Settecento e fino ai primi dell'Ottocento la zona, dove è ora il Cimitero, fra Porta S. Paolo e il Testaccio, faceva ancora parte dell'Agro ed era chiamata “I prati del popolo romano”. La prima persona di cui si ha notizia certa che fu sepolta nel Cimitero nel 1738, è uno studente venticinquenne di Oxford a nome Langton. Quando nel 1928 ebbero inizio gli scavi presso la Piramide, fu rinvenuta lì vicino la sua spoglia, con sopra una targa di piombo recante l'iscrizione che oggi è riportata sulla sua pietra tombale.

È probabile che il primo documento ufficiale indicante il luogo dell'attuale Cimitero dei protestanti, sia una carta del 1748 a firma di un certo Nolli. Secondo la legislazione ecclesiastica dello Stato pontificio nessun acattolico poteva essere inumato in chiesa cattolica o in terra benedetta, e le inumazioni non potevano aver luogo se non di notte. E

ignota l'origine di tali disposizioni, ma è probabile che servissero allo scopo di non suscitare l'avversione e il fanatismo religioso del popolo illetterato e turbolento, e di garantire l'incolumità dei partecipanti alle cerimonie funebri.



Figura 2.1. La piramide di Caio Cestio.

Ancora nel 1810 si legge in opere di memorialisti inglesi che le tombe venivano talvolta profanate da fanatici e da ubriachi, essendo quella una zona di divertimenti popolari, e si faceva sentire il bisogno di recingere e proteggere il Cimitero. Solo nel 1822, dopo l'intervento di un principe danese e le aspre critiche del parlamento inglese, il Cardinal Consalvi, allora segretario di Stato pontificio, che fino ad allora si era opposto alla recinzione della zona con il pretesto che avrebbe reso più difficile l'accesso alla Piramide e ne avrebbe impedito la vista, concesse la zona confinante dei prati del popolo romano. Tale area fu recinta a spese delle Autorità pontificie ed è quella che oggi è chiamata "zona vecchia", mentre la zona primitiva è detta "parte antica". Nel 1824, Leone XII acconsentì a far recingere la parte più antica con una specie di fossato, riempito poi con l'andar degli anni e oggi in piccola parte ancora visibile, mentre il muro che circonda la parte antica sembra sia stato eretto intorno al 1870. Durante lo scavo del fossato si trovarono i resti di una via romana, la Via Ostiense, ancora visibile in quella depressione del terreno che si trova tra la Piramide e la parte antica, mai appartenuta al Cimitero e oggi

sistemata. Negli ultimi anni del XIX secolo l'intera area cimiteriale venne suddivisa in zona prima, zona seconda e zona terza (figura 2.2).

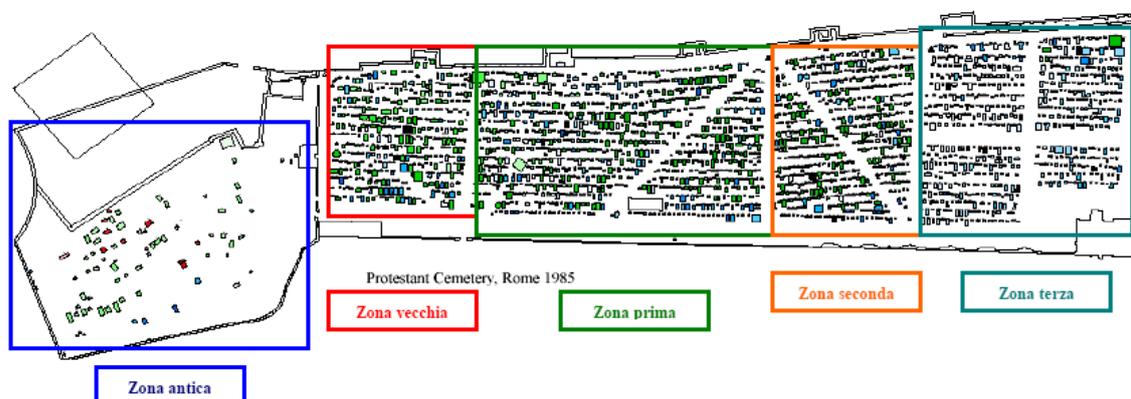


Fig 2.2. Planimetria del Cimitero acattolico di Roma.

Nell'agosto del 1822 si cessò di inumare nella zona primitiva, e nel novembre di quel anno si passò alla nuova (forse dopo tale data solo una decina di persone sono state sepolte nella parte antica) e oggi, a norma delle disposizioni emanate dalla Commissione generale del Cimitero, solo poche eminenti persone hanno diritto di venir sepolte lì. Nel 1918 fu proibito di eseguire inumazioni e tutti i progetti di monumenti dovevano avere l'approvazione della Direzione; per quelli di maggiore importanza occorreva l'approvazione di tre esperti, cioè dei direttori dell'Accademia britannica, tedesca e americana. Non è facile, anzi spesso è addirittura impossibile avere notizie esatte sulle persone sepolte nel Cimitero. Il registro che si trova all'ingresso principale con indicazione del nome e del numero di tomba del defunto, non fornisce informazioni né sulla professione né sulla nazionalità. Ma dal 1916 il direttore Piermattei ha curato un elenco contenente, oltre queste, molte altre notizie interessanti; e per i sepolti dopo il 1871 alcune se ne possono avere dalle Autorità comunali. Da tempo il Cimitero ospita Tombe Nazionali Comuni: una Tedesca, una Greca e una Svedese; inoltre vi è una Tomba Comune per i Romeni Ortodossi Apolidi e tre Tombe Comuni della Chiesa Ortodossa Russa, destinate tutte ai non abbienti o agli inumati in tombe a carattere non permanente. Molti gli artisti che qui riposano tra cui Keats, Shelly e lo scultore americano Story che riposa sotto la sua opera "The Angel of Grief". Fra gli altri sepolti si possono ricordare inoltre il figlio di Goethe, Augusto e Antonio Gramsci (Beck-Friis, 1963).

Dal 2005 il cimitero è stato incluso nella lista dei 100 monumenti più a rischio al mondo, data la condizione di forte degrado dei materiali costitutivi.

2.2 I monumenti funerari oggetto di studio.

Uno studio dei materiali costitutivi, delle fasi di degrado e di eventuali evidenze di precedenti fasi di restauro è stato focalizzato su tre tombe: la tomba di Lady Elisa Temple (figura 2.3), collocata nella zona antica del cimitero; la tomba di Charles Brjullov (figura 2.4) (Barone *et al*, 2009), collocata nella zona vecchia e la tomba di Thomas Jefferson Page (figura 2.5) (Miriello *et al*, 2009), collocata nella zona prima.

Lady Elizabeth (Elisa) Temple (morta nel 1809), moglie di Sir Grenville Temple, nono Baronetto, era famoso per la sua bellezza. La sua tomba, con base di grandi dimensioni, è stato costruita nel 1810 dallo scultore svedese Erik Gustaf Göthe, ed è stato uno dei primi monumenti ad essere situato nel cimitero (Beck-Friis, 1963).



Figura 2.3. La tomba di Lady Elisa Temple

Karl Pavlovich Brjullov (1799-1852), chiamato “Grande Karl” dai suoi amici, è stato il primo pittore russo di fama internazionale. Egli è considerato come una figura chiave nel passaggio dal Neoclassicismo al Romanticismo russo. Il suo lavoro più noto, “L'ultimo giorno di Pompei” (1830-1833), è una vasta composizione considerata di importanza

paragonabile alle migliori opere di Rubens e Van Dyck. Egli è considerato come uno dei migliori pittori europei del suo tempo.

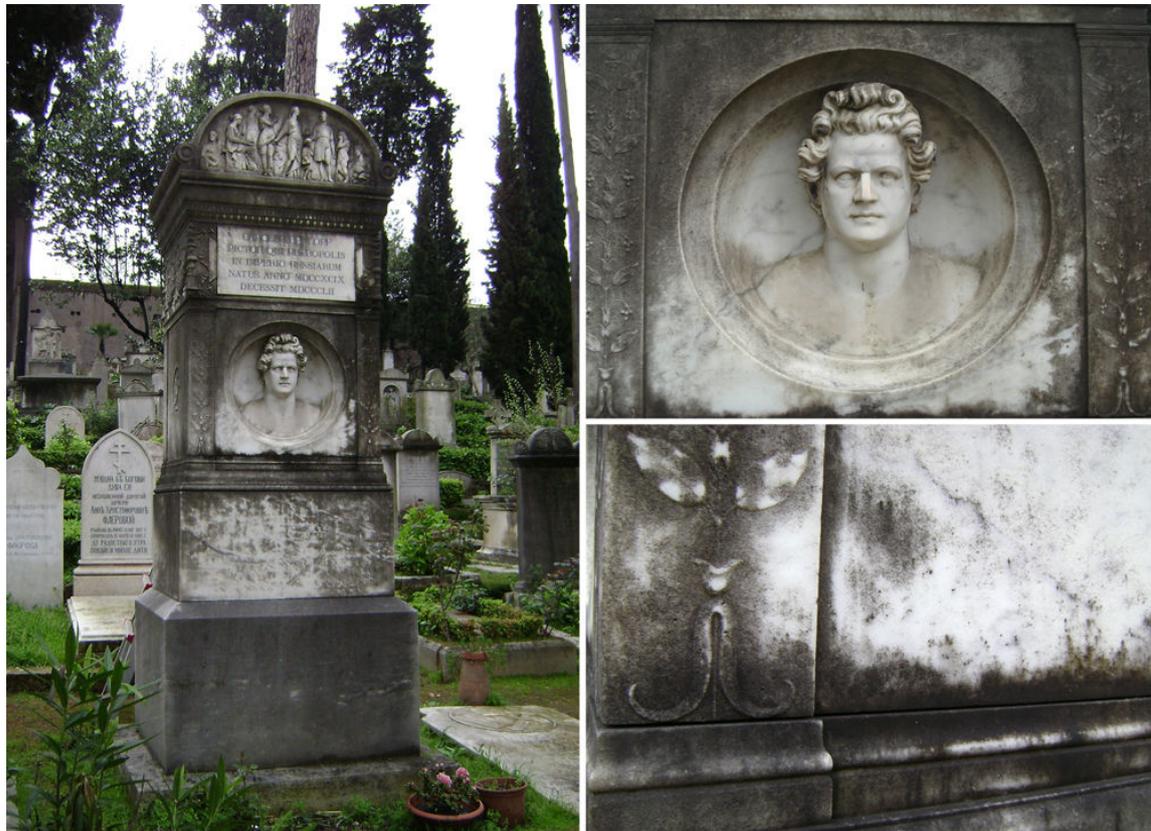


Figura 2.4. La tomba di Charles Brjullov

Thomas Jefferson Page (1808-1899), ufficiale navale ed esploratore americano della Marina Federale, e a servizio della Marina Confederata durante la Guerra Civile, era il nipote di Thomas Nelson Junior firmatario della Dichiarazione dell'Indipendenza del 1776, e di John Page, una figura minore della rivoluzione Americana e amico di Jefferson. Thomas Jefferson Page è famoso per aver realizzato diverse mappe dell'Argentina e del Paraguay (1853-1856) ed aver tracciato su carta i corsi fluviali del Paraguay (1859-1860).

Il suo monumento funerario si trova nella zona prima è opera dello scultore palermitano Ettore Ximenes (Palermo 1855- Roma 1926). Ximenes esprime la tendenza celebrativa del suo tempo in forme eclettiche, composite, in cui tenta la fusione dell'ideale con il reale, di quello che sente con quello che vuole o deve fare. Lo stile descrittivo rivela influenze barocche non sempre nascoste dal forte plasticismo, non sempre superate dalla tipica propensione veristica meridionale.



Figura 2.5. La tomba di Thomas Jefferson Page

Nonostante l'importanza del Cimitero e i vari processi di conservazione e restauro effettuati in passato, le tombe mostrano diverse forme di degrado: (a) alterazioni cromatiche di colore bruno-arancio, probabilmente causate da applicazione di prodotti protettivi; (b) depositi coerenti di colore nero, dovuto probabilmente ad attività biologica che coprono diverse porzioni delle tombe.

2.3 Descrizione dei materiali, campionamento e tecniche analitiche utilizzate.

Le tre tombe sono costituite di marmo, solo nel caso del basamento della tomba di Lady Temple il materiale utilizzato è il travertino. Macroscopicamente, il travertino mostra una grande ed irregolare porosità, essa è parallela al piano di messa in posa e spesso contiene frammenti vegetali calcificati.

Nella tomba Brjullov sono stati osservati due tipi di marmo: uno mostra macroscopicamente le stesse caratteristiche del marmo utilizzato per il corpo principale delle altre due tombe, mentre un marmo foliato è stato utilizzato per il basamento. Il

marmo foliato mostra un colore variabile dal grigio chiaro al grigio, ed è caratterizzato da una forte anisotropia, a causa dei livelli di calcite a diversa granulometria.

Il marmo, comune alle tre tombe, mostra una cromia abbastanza omogenea, che va dal bianco al grigio. In alcuni casi sono presenti isolate venature di colore grigiastro limitate in lunghezza. In particolare, le tombe di Lady Temple e di Thomas Jefferson Page mostrano evidenze di interventi di restauro, in particolare sono presenti malte di riempimento applicate in alcuni punti del monumento.

Al fine di caratterizzare i materiali costitutivi e le evidenti fasi di degrado le tre tombe sono state oggetto di campionamento delle porzioni ritenuti più significative (tabella 2.1).

Tomba di Brjullov		Tomba di Lady Temple		Tomba di Jefferson Page	
Campione	Descrizione	Campione	Descrizione	Campione	Descrizione
CM1	Marmo	CM16	Marmo	CM31	Stucco
CM2	Marmo	CM17	Travertino	CM32	Marmo
CM3	Marmo	CM18	Marmo con alterazione cromatica	CM33	Marmo
CM4	Marmo foliato	CM19	Marmo con alterazione cromatica	CM34	Marmo
CM5	Marmo	CM20	Marmo con alterazione cromatica	CM35	Patina biologica
CM6	Marmo	CM21	Marmo con alterazione cromatica	CM36	Patina biologica
CM7	Patina biologica	CM22	Marmo		
CM8	Marmo con alterazione cromatica	CM23	Marmo		
CM9	Marmo con alterazione cromatica	CM24	Patina biologica		
CM10	Stucco	CM25	Marmo		
CM11	Stucco	CM26	Marmo		
CM12	Patina biologica	CM27	Marmo		
CM13	Malta	CM28	Marmo		
CM14	Malta	CM29	Marmo		
CM15	Malta	CM30	Crosta nera		

Tabella 2.1. Tipologia dei campioni prelevati nelle tre tombe

In seguito i campioni sono stati analizzati attraverso una serie di tecniche analitiche. In particolare sono state condotte osservazioni di sezioni sottili in microscopia ottica, caratterizzazioni morfologiche attraverso la microscopia elettronica a scansione (SEM) e microanalisi (SEM/EDS), analisi degli isotopi stabili del carbonio e dell'ossigeno, Laser ablation ICP-MS, spettroscopia infrarossa (FT-IR) e analisi culturali. Attraverso queste tecniche è stato possibile: caratterizzare i materiali utilizzati per la costruzione dei tre monumenti funerari, ottenere informazioni riguardo la provenienza, identificare prodotti protettivi usati in passato durante operazioni di restauro e l'identificazione dei microrganismi che costituiscono le colonizzazioni biologiche.

2.4 Risultati e discussioni

2.4.1 Petrografia

L'analisi petrografica è stata effettuata al fine di:

- a) determinare le caratteristiche tessiturali del materiale lapideo, formulare ipotesi circa la provenienza dei marmi, valutare il *maximum grain size* (MGS), l'orientamento e la forma preferenziale (SPO) dei grani di calcite;
- b) stabilire l'entità del *weathering* degli strati superficiali;
- c) per caratterizzare la malta utilizzata nei precedenti interventi di restauro non documentati.

2.4.1.1 Marmi e travertino

Dall'osservazioni delle sezioni sottili è emerso che tutti i campioni di travertino sono composte sostanzialmente di calcite, con cemento poroso a grana fine (figura 2.6a). I cristalli romboedrici di calcite di neoformazione mostrano un'evidente geminazione.

Tutti i campioni di marmo mostrano una tessitura granoblastica poligonale, sono costituiti da cristalli di calcite, con MGS di circa 0,7 mm; i cui contatti formano angoli di 120 gradi. Non si osservano isoorientazioni di tali minerali mentre sono evidenti cristalli con geminazione polisintetica, attribuibili probabilmente a meccanismi di deformazione. sono

Solo nel campione CM4 è evidente una porzione costituita da piccoli cristalli di calcite (5-20 micron), che rappresentano una direzione preferenziale attribuibile a processi di tipo deformativo. (figura 2.6b).

Tra i minerali accessori sono presenti: Ossidi opachi, muscovite e quarzo Sulla base delle caratteristiche petrografiche (MGS e SPO), tutti i campioni mostrano i tipici elementi del marmo di Carrara (Moens *et al*, (1988)) (figura 2.7).

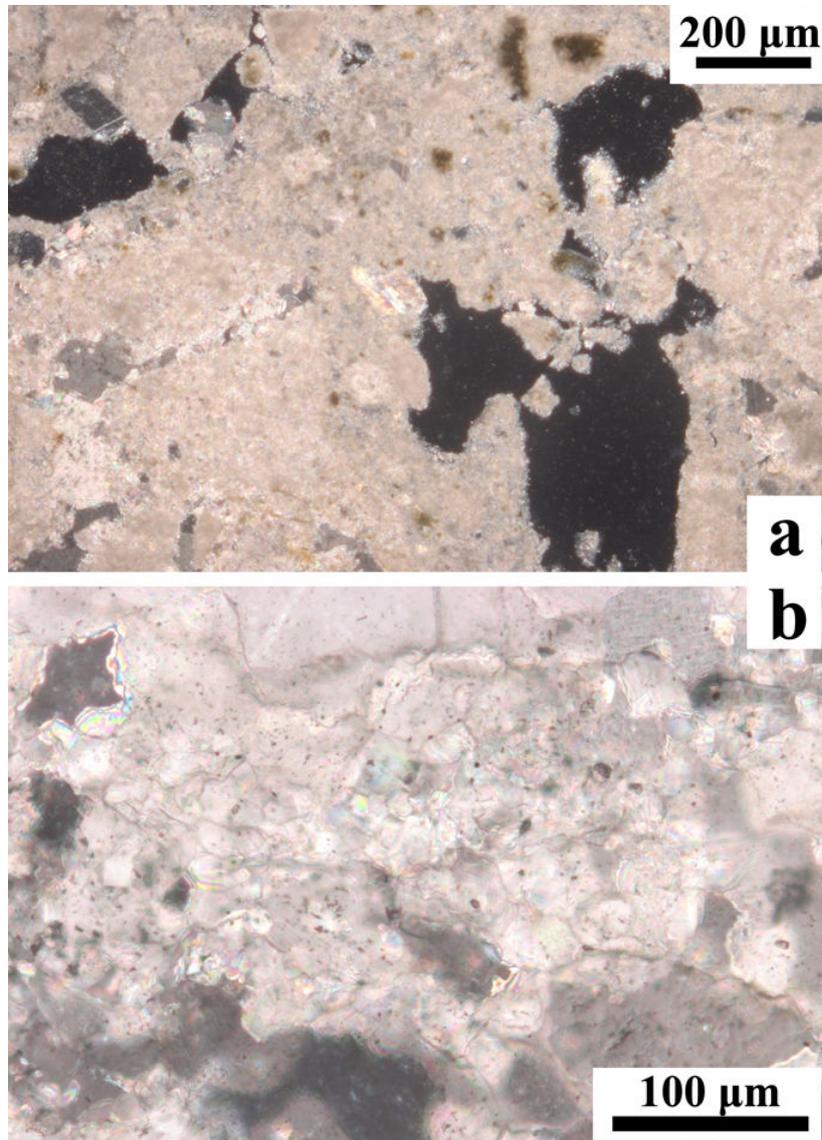


Figura 2.6. Sezioni sottili di: a) travertino; b) marmo foliato.

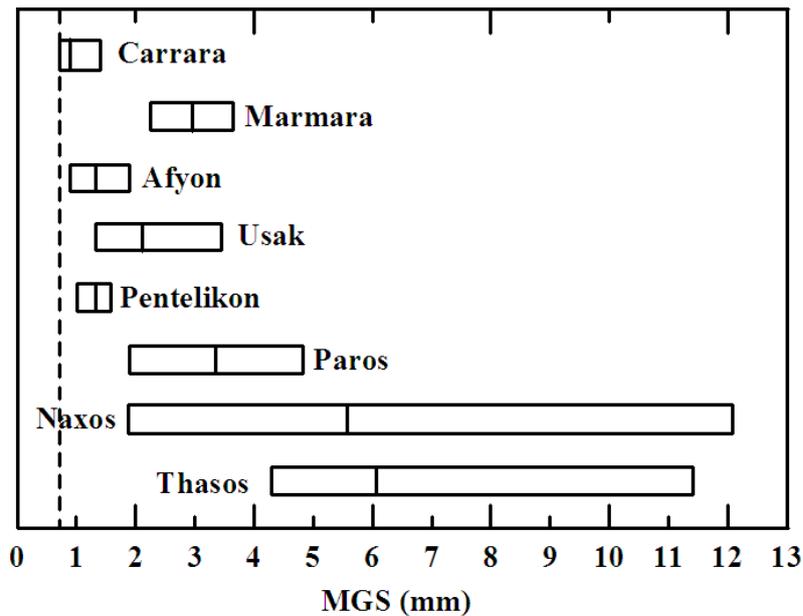


Figura 2.7. Valore del MGS medio riportato nel diagramma dei marmi bianchi storici (Moens et. al, 1988)

2.4.1.2 Weathering degli strati superficiali

Le osservazioni al microscopio si sono rivelate utili, inoltre, per comprendere i meccanismi di alterazione e valutare l'entità dei processi di degrado. In particolare sono stati individuate varie micro-fratture nel substrato lapideo formati a causa della presenza di patine biologiche (figura 2.8a). che penetrano all'interno del substrato attraverso i piani di contatto dei cristalli di calcite

L'esame al microscopio ottico ha rivelato inoltre, che il campione CM30 presenta una patina superficiale composta da un singolo strato con colore che va dal marrone chiaro al nero, con spessore compreso tra i 10 e 20 micron (figura 2.8b).

2.4.1.3 Caratterizzazione delle malte

I campioni di malta prelevati dalla tomba di Lady Temple mostrano le medesime caratteristiche petrografiche. In particolare, presentano frequenti fratture e sono costituite da un legante di natura micriticoa (30% in volume), interessato in diversi punti da zone di dissoluzione. Inoltre si apprezza un'elevata porosità sia primaria che secondaria., quest'ultima legata a processi di degrado. L'aggregato è composto da frammenti di rocce magmatiche, metamorfiche e sedimentarie, e da diverse fasi mineralogiche (quarzo, pirosseno, plagioclasio e calcite).

La distribuzione dell'aggregato è simile in tutti i campioni, la granulometria varia tra i 45 e 600 μm , mentre la dimensione media è di circa 400 μm . La forma ellittica della clasti suggerisce una provenienza fluviale dell'aggregato.

Questi risultati suggeriscono che le malte campionate da diversi punti della tomba, siano state applicate durante il medesimo intervento di restauro (figura 2.8c).

Il campione CM31 mostra un'assenza di microstruttura tipica dei materiali lapidei naturali (figura 2.8d), il colore biancastro e la presenza di micropori di forma tondeggiate suggerisce la natura artificiale del materiale.

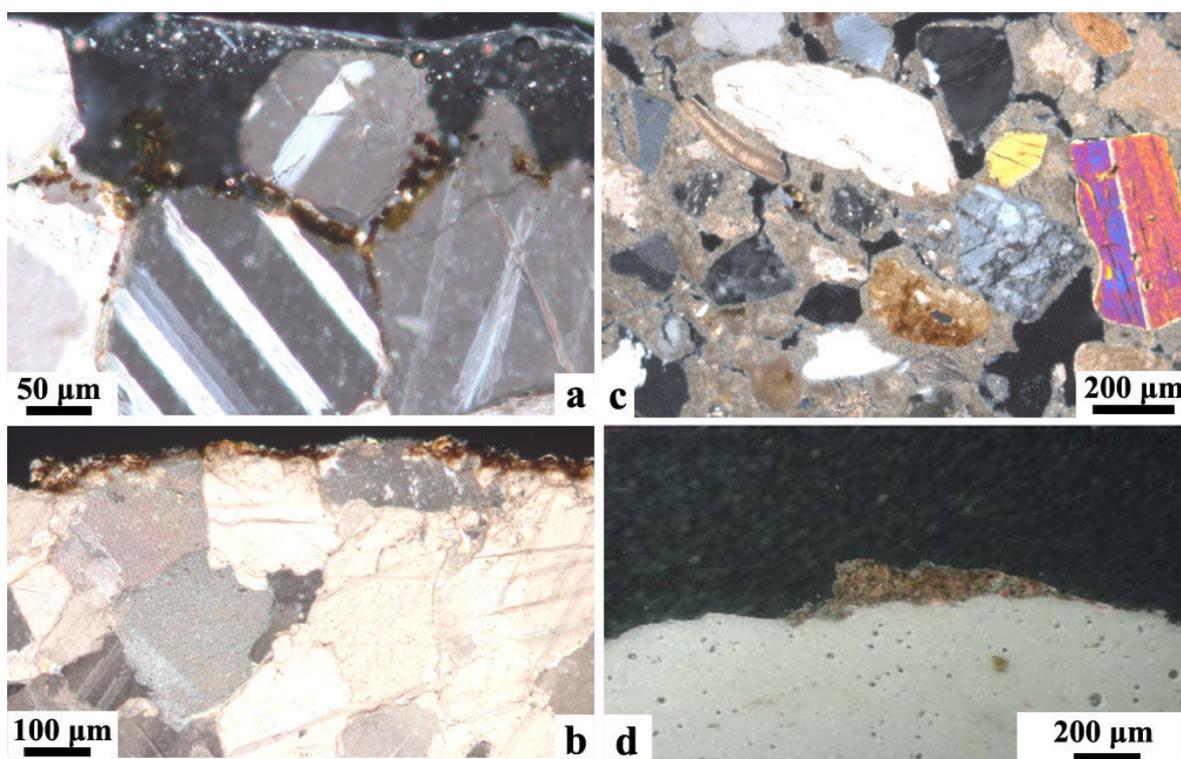


Figura 2.8. Sezioni sottili dei campioni, osservati in luce trasmessa con polarizzatori incrociati, di (a)-(b) marmo con patina scura in superficie, (c) dettaglio dell'aggregato e del legante della malta, (d) del campione CM31 (solo quest'ultima immagine è stata ottenuta in luce riflessa)

2.4.2 Analisi isotopiche e geochimiche

Le indagini microscopiche dei vari marmi raramente forniscono informazioni univoche riguardo la loro provenienza, in quanto molti marmi si presentano eterogenei, anche se prelevati dalla stessa cava. Pertanto, al fine di individuare l'esatta provenienza del marmo, sono state effettuate analisi degli isotopi stabili del carbonio e dell'ossigeno. Sono stati misurati i rapporti isotopici di $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ nei campioni esprimendo i risultati in

termini di deviazione da uno standard convenzionale: il Belemnite Pee Dee, un carbonato fossile.

I campioni di marmo prelevati dalle tre tombe mostrano i valori tipici osservati per il marmo di Carrara. (tabella 2.2) (figura 2.9)

Come riportato in letteratura (Capedri *et al*, 2004) i valori di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ variano in modo significativo anche all'interno della stessa cava, per questo motivo è stato necessario ricorrere ad analisi geochimiche, in particolare è stato misurato il contenuto di manganese. Ad esempio, il marmo dalla Turchia (Marmara) è paragonabile in termini di rapporto isotopico del carbonio e dell'ossigeno, ma differiscono significativamente per quanto concerne il contenuto di Mn.

Il contenuto di manganese sembra essere utile per identificare la provenienza dei marmi, ancora una volta si l'ipotesi della provenienza dalle cave di Carrara sembra essere quella più verosimile (figura 2.10) (Moens *et al*, 1988).

Campione	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (PDB)}$
CM4	2,7	-1,1
CM5	2,8	-1,3
CM16	1,8	-1,7
CM22	2,2	-1,6
CM33	2,9	-1,1
CM34	2,9	-1,1

Tabella 2.2. Valori dei rapporti isotopici del carbonio e dell'ossigeno

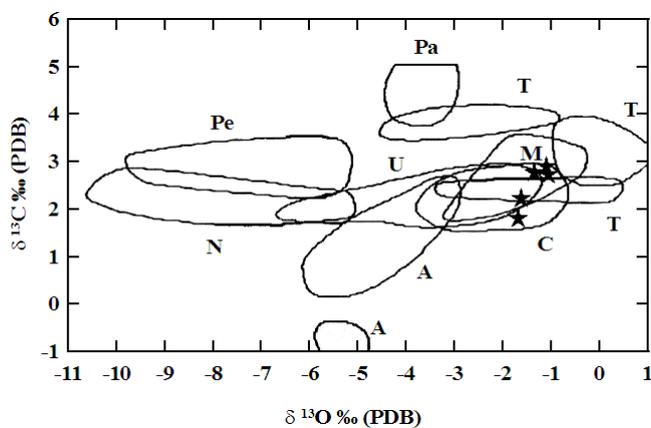


Figura 2.9. Valori dei rapporti isotopici di C ed O riportati nel diagramma discriminante in cui sono riportati le aree relative ai marmi provenienti da: Carrara (C), Afyon (Aph), Marmara (M), Usak (U), Pentelikon (Pe), Paros (Pa), Naxos (N), Thasos (T) (modificato da Moens et al. 1988)

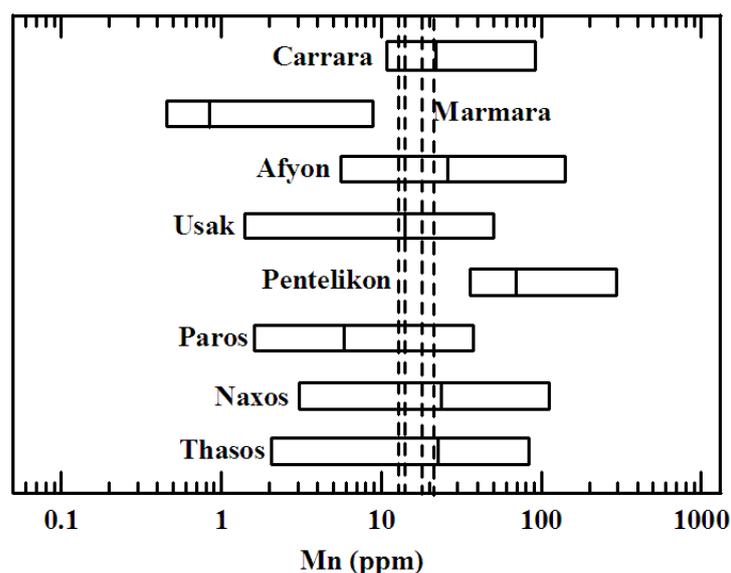


Figura 2.10. Contenuto di manganese misurato per i campioni CM4, CM5, CM16 and CM33

2.4.3 Analisi FT-IR

L'analisi dei campioni attraverso la spettroscopia FT-IR è stata essenzialmente finalizzata alla caratterizzazione di fasi mineralogiche e soprattutto all'identificazione di prodotti protettivi applicati in precedenti fasi di restauro. In tutti i campioni di materiale lapideo naturale, trattandosi di marmo e travertino, è stato identificato il carbonato di calcio CaCO_3 (figura 2.11), con i picchi centrati a 1409, 705 e 611 cm^{-1} .

Lo spettro FT-IR del campione CM30 mostra la presenza delle bande vibrazionali tipiche del solfato di calcio idrato, comunemente chiamato gesso ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$), centrate a 1.109, 669 e 596 cm^{-1} , così come gli assorbimenti dovuti agli *stretching* e ai *bending* dell'acqua di idratazione centrati a 3525, 3492, 3401, 1692 e 1627 cm^{-1} (figura 2.11). Il gesso nasce dalla trasformazione della calcite in presenza di ossidi di zolfo (fenomeno della solfatazione) (Maravelaki-Kalaitzaki, 2005).

Da un'analisi visiva risultava evidente la presenza di sostanze organiche applicate probabilmente come protettivi o, come nel caso degli stucchi di riempimento, come legante del materiale stesso. Al fine di identificare tali sostanze e di eliminare le interferenze delle fasi minerali negli spettri, alcuni campioni che non mostravano segni di colonizzazione biologica sono stati sottoposti ad estrazione mediante acetone. Le fasi estratte sono state quindi lasciate asciugare per eliminare il solvente, in seguito sono stati sottoposti ad analisi. Gli spettri relativi ai campioni CM8, CM9, CM18, CM20, CM21 e CM31 mostrato

le bande di assorbimento tipiche di un prodotto polimerico riconducibile a poliestere (figura 2.12).

In particolare, le bande centrate a 2922 e 2851 cm^{-1} sono attribuibili agli *stretching* dei gruppi CH_3 e CH_2 , il picco di assorbanza a 1724 cm^{-1} è dato dallo *stretching* del gruppo funzionale $\text{C} = \text{O}$. Le bande centrate a 1070 e il 1119 cm^{-1} sono un'evidenza della presenza di gruppi aromatici (*bending* del legame C-H aromatico), mentre i segnali a 1602 e il 1580 cm^{-1} corrispondono agli *stretching* del legame $\text{C} = \text{C}$ in un gruppo benzenico disostituito. Invece, la presenza di un polimero acrilico nel campione CM11 è stata evidenziata dalla forma tipica dello spettro (figura 2.12), con i picchi centrati a 2922 e 2851 cm^{-1} (gruppi CH_2 e CH_3), 1740 cm^{-1} ($\text{C} = \text{O}$) e 1100 cm^{-1} (C-O-C).

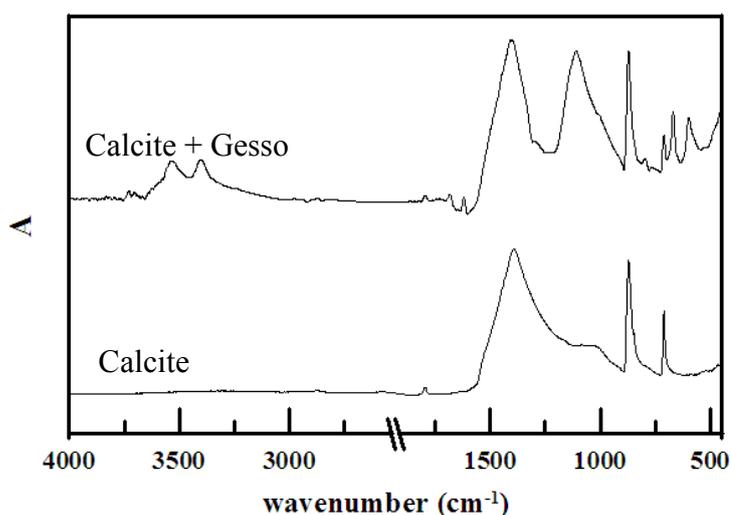


Figura 2.11. Spettro FT-IR del campione CM30 (in alto) e del campione CM12 (in basso)

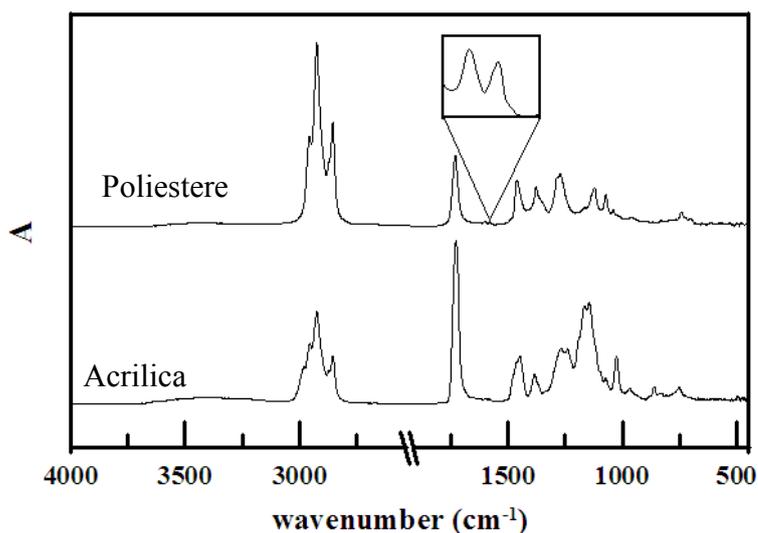


Figura 2.12. Spettro FT-IR delle fasi estratte in acetone.

2.4.4 Analisi morfologiche attraverso osservazioni al SEM

Le analisi al SEM hanno fornito informazioni più dettagliate riguardo ai processi di degrado di natura chimica. Le Osservazioni morfologiche, infatti, hanno messo in evidenza che quasi tutti i campioni analizzati sono interessati da fenomeni di dissoluzione della calcite (figura 2.13a), che si verifica preferenzialmente negli spazi intergranulari e lungo i piani di frattura .

Sono evidenti, inoltre, colonizzazione biologica che rendono le le superfici di colore grigio nerastro, ed inoltre determinano fenomeni di *biopitting* a cui si associano il deterioramento osservabile soprattutto nel marmo della tomba Brjullov.

Le osservazioni al SEM hanno mostrato inoltre fenomeni di biocorrosione (figura 2.13b) dei cristalli di calcite, con numerosi microfori tondeggianti che interessano in particolare i cristalli di calcite.

Per quanto concerne la tomba di Jefferson Page (CM33 e CM34) le osservazioni morfologiche hanno evidenziato la presenza di un biofilm stratificato costituito da una matrice mucillaginosa che ricopre interamente la superficie lapidea (figura 2.13c).

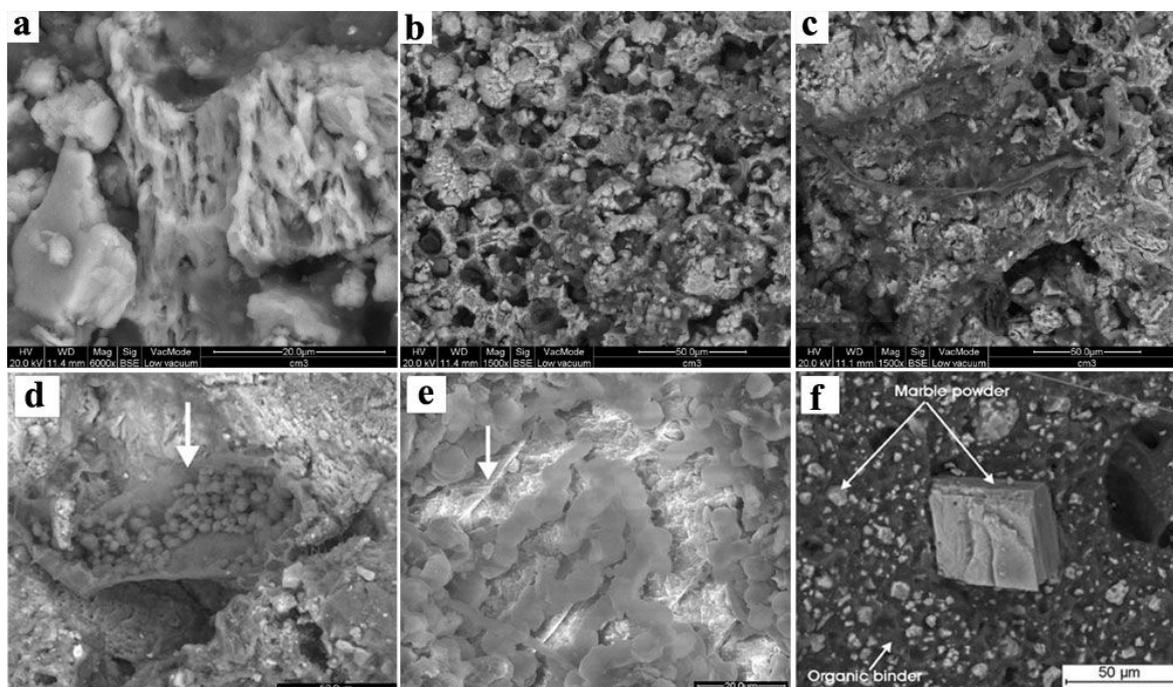


Figura 2.13. Campioni di marmo osservati mediante BSE-SEM, dettagli di: (a) dissoluzione chimica della superficie, (b) degrado biologico, (c) colonizzazione fungina, (d) colonie di strutture unicellulari, (e) colonie di strutture unicellulari nel quale sono distinguibili le ife. (f) Il campione CM31 nel quale è distinguibile il legante organico e le particelle di marmo disperse.

Immagini a più alto ingrandimento hanno rivelato una colonizzazione diffusa da parte di strutture cellulari (figura 2.13d), concentrati in diversi punti della superficie. Esse sono state identificate con strutture fungine avente un diametro di circa 5 μm , associate a miceli con alcune ife localizzate sul substrato lapideo sottostante (figura 2.13e), anche se non può essere esclusa la presenza di strutture unicellulari cianobatteriche.

Infine, le osservazioni al SEM hanno confermato la natura artificiale del campione CM31, poiché si distingue chiaramente (figura 2.13f) che risulta composto da una matrice organica in cui è dispersa della polvere di marmo, a diversa granulometria, per cui riconducibile ad un intervento di restauro.

2.4.5 Analisi colturali

I campioni CM7, CM12, CM24, CM29, CM35 e CM36 sono stati inoculati in terreni di coltura liquidi, in seguito un'aliquota del terreno liquido è stato strisciato, mediante tampone sterile, su un terreno di coltura solido contenuto in una piastra di Petri (Pitt *et al* 1999), per evidenziare la crescita delle colonie biologiche (figura 2.14a). A partire dal terreno solido, sono stati effettuati dei prelievi di materiale da ciascuna colonia che è stata trasferita poi su vetrini per l'analisi mediante microscopia ottica in luce trasmessa, con un ingrandimento fino a 40x.

In relazione alla patina biologica presente sulle superfici in marmo della tomba di Brjullov, la morfologia dei cloroplasti e delle pareti cellulari è chiara e sono state identificate come alghe verdi unicellulari (della classe delle *Cianoficee*) (figura 2.14b), con cellule di forma oblunga e di varie dimensioni (dai 5 ai 20 micron di diametro). Le cellule, collegate alla guaina gelatinosa da filamenti sottili, costituiscono un film omogeneo sulla superfici umide. La mucillagine risulta fine ed inconsistente. Ogni cellula presenta un solo cloroplasto parietale a forma di coppa con un singolo pirenoide.

I campioni prelevati dalla tomba di Miss Temple hanno consentito la coltura in laboratorio di colonie a rapida crescita di colore bruno-olivastro e di consistenza flocculosa. Ad un'analisi al microscopio biologico risultano evidenti diverse catene ramificate di conidi multicellulari prodotti da conidiofori allungati (figura 2.14c). Le conidi risultano claviformi, con corti becchi conidiali, di colore marrone chiaro e con parete liscia. Vengono identificati funghi ascomiceti del genere dell'*Alternaria*.

L'*Alternaria* è un comune saprofita e risulta endofitica su molte piante. Il fungo è normalmente isolato dagli steli e dalle foglie giovani e vecchie. È particolarmente frequente su vecchie foglie e presenta un'elevata sporulazione.

I campioni relativi alla tomba di Page mostrano delle efflorescenze che risultano essere dovute ad un diffuso micelio fungino (figura 2.14d). È stata inoltre identificata la morfologia di un'ifa fungina che indica la presenza della specie xerofila del genere dell'*Aspergillus*.

La diffusa colonizzazione può essere correlata alle condizioni microclimatiche, ma anche alla presenza di polimero poliestere presenta sulla superficie lapidea. In letteratura è stata dimostrata una maggiore crescita fungina su lapidei trattati con polimeri a base di polimero poliestere (Warscheid *et al*, 2000). Questo fenomeno può essere spiegato attraverso la presenza di monomeri non polimerizzati che quindi servono da nutrienti per i microrganismi (Domaslowski *et al*, 1986).

L'attacco microbico dipende dalla struttura molecolare del polimero usato per il restauro, i polimeri poliesteri sono più suscettibili di quelli acrilici (Seal, 1985).

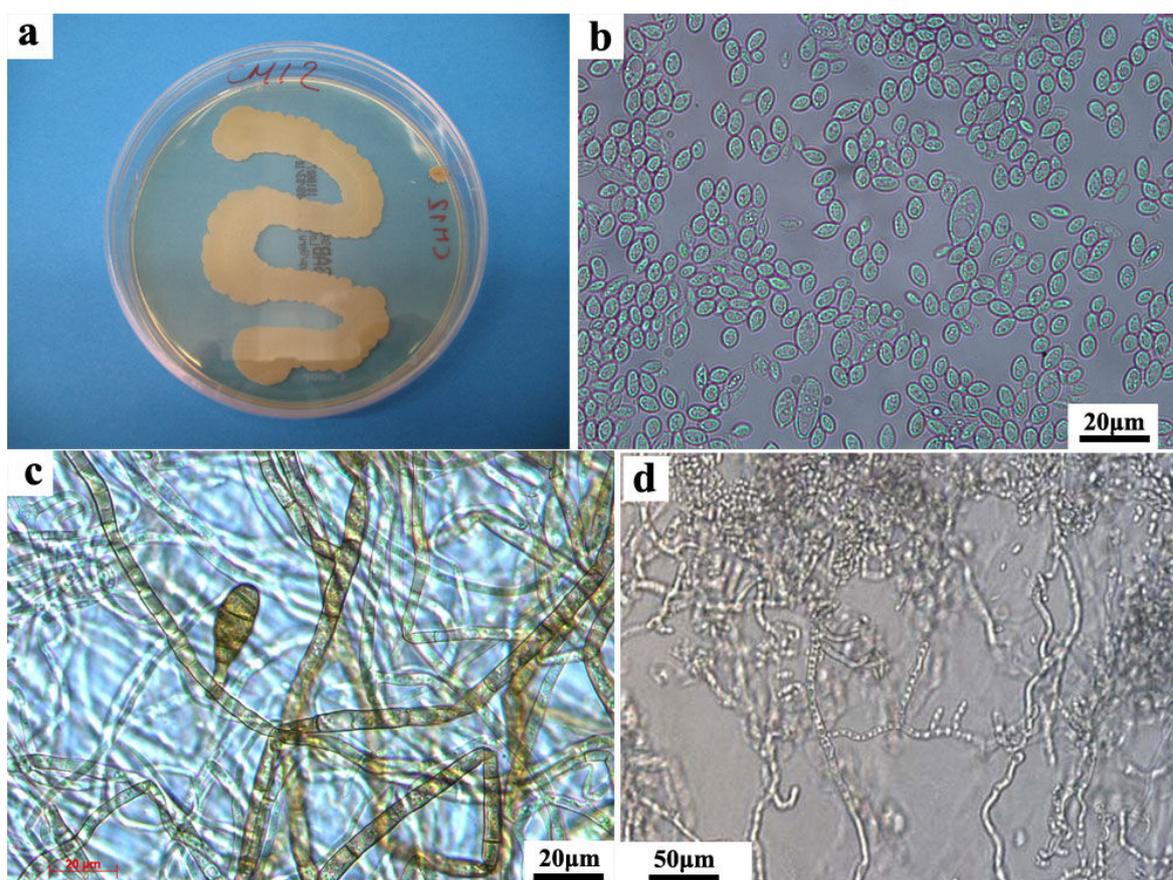


Figura 2.14. (a) Capsula di Petri contenenti crescite cellulari. Colonie di (b) *Chlorophyceae*, (c) *Alternaria* e (d) specie fungine.

2.5 Conclusioni

Le analisi condotte hanno fornito informazioni sulle caratteristiche chimico petrografiche dei materiali lapidei e sulle loro forme di alterazione. In particolare, le analisi petrografiche, geochimiche e isotopiche hanno confermato che il marmo di Carrara è stato utilizzato per la costruzione dei tre monumenti funerari. Inoltre tutti i materiali mostrano una diffusa colonizzazione biologica che induce, oltre ad evidenti alterazioni cromatiche, anche a processi di microfratturazione del substrato lapideo.

La tomba *Brjullov* risulta essere ampiamente colonizzata da alghe verdi della classe delle *Cianoficee*, probabilmente a causa di alti livelli di umidità riscontrati all'interno dell'area del cimiero; non vi è evidenza di colonizzazione da parte di microrganismi eterotrofi. Sulle superfici, inoltre, è stata riscontrata la presenza di polimero poliestere utilizzato in precedenti fasi di restauro.

Sulla tomba di *Page* è stata riscontrata la presenza dell'*Aspergillus*. Vi sono inoltre evidenze di interventi di restauro. In particolare è stata identificata una resina poliestere applicata come consolidante/protettivo, inoltre sono presenti stucchi di riempimento costituiti da polvere di marmo e resina poliestere e/o epossidica utilizzata come legante.

Sulla tomba di *Lady Temple* è stata riscontrata la presenza di colonizzazione algale analoga a quella osservata sulla tomba di Brullov. È stata anche confermata la presenza di organismi eterotrofi, attraverso l'identificazione della specie fungina dell'*Alternaria*.

Anche in questo caso è stato identificato un prodotto polimerico di sintesi applicato sulle superfici in un precedente intervento conservativo.

Sulle superfici della tomba è stata inoltre riscontrata, la presenza di fenomeni solfatazione, ed è interessante notare come questo fenomeno si verifichi solo su questo monumento, ciò potrebbe essere imputato alla sua diversa esposizione, infatti, mentre le altre tombe sono esposte in un area relativamente più protetta dall'inquinamento cittadino, data la presenza delle mura di cinta e di una folta vegetazione, la zona antica, dov'è collocata la tomba di *Lady Temple*, risulta essere una zona più aperta, e quindi, più esposta ad alcuni processi di degrado.

Capitolo 3

Studio dei materiali costitutivi e delle forme di alterazione e degrado di un sarcofago marmoreo romano ubicato nel chiostro medievale del vecchio convento di San Cosimato, ora nuovo “Ospedale Regina Margherita” (Roma)

3.1 Introduzione

Da un documento del *Regesto Farfense* sappiamo che il nobile romano Benedetto Campagna fondò, verso la metà del X secolo, un monastero dedicato ai SS. Cosma e Damiano *in mica aurea* (perché costruito sulla sabbia presente sulle pendici del Gianicolo, dal colore lievemente dorato), più noto come S.Cosimato, appellativo derivato successivamente dalla contrazione dei due nomi. I lavori terminarono nel 1069 e nello stesso anno Alessandro II consacrò la chiesa. Nel 1230 Gregorio IX affidò il monastero ai Camaldolesi, costretti, dopo appena quattro anni, ad abbandonarlo per il loro comportamento scorretto. Passò quindi all'ordine delle Clarisse che nel 1246 fecero ristrutturare la chiesa e l'edificio conventuale. Nonostante altri interventi di restauro nei due secoli successivi l'intero complesso si trovava, nel 1475, in uno stato di totale fatiscenza che per scongiurarne la definitiva rovina intervenne papa Sisto IV, il quale fece riedificare la chiesa e parte del monastero dalle fondamenta.

La chiesa ha una semplice facciata in laterizi, adornata di un bel portale quattrocentesco, scolpito da qualche allievo di Andrea Bregno. L'interno, ad una navata, ha un bel soffitto ligneo e conserva alcune opere d'arte di un certo interesse, tra cui una "*Madonna col bambino tra S.Francesco e S.Chiara*", opera di Antonio del Massaro, detto il Pastura, allievo del Pinturicchio.

Nel 1643, durante la costruzione delle mura Gianicolensi, il monastero rischiò seriamente di essere demolito, ma il pericolo venne scongiurato grazie anche alla fermezza delle suore che si opposero con tutte le loro forze. Dopo il 1870 venne espropriato dalle autorità italiane e adibito ad ospizio per anziani. Attualmente ospita alcuni reparti dell'Ospedale Nuovo Regina Margherita, progettato negli anni Sessanta dall'architetto Alegiani e dall'ingegnere Secchi ed inaugurato nel 1970.

Oggi l'unico segno della presenza dell'antico monastero sull'omonima piazza di S.Cosimato è il protiro d'ingresso del XII secolo che permetteva un tempo l'accesso al complesso monastico.

Degni di nota sono i due chiostri del monastero, uno medioevale, realizzato nei primi trenta anni del Duecento, l'altro risalente al restauro dell'epoca di Sisto IV. Il primo è uno dei più grandi della Roma medioevale: quadrangolare e porticato su tutti i lati, con colonnine binate che sostengono stretti archetti di mattoni a doppia ghiera (nella foto a sinistra). L'interno è occupato da un giardinetto, con alcuni resti antichi sparsi qua e là. Interessanti anche i frammenti di iscrizioni, epigrafi, sarcofagi e lastre tombali di diversa provenienza murati nelle pareti interne del chiostro. Dal lato sinistro del chiostro, attraverso una breve scala, si giunge al secondo chiostro, quello realizzato da Sisto IV. Di minore ampiezza, è a pianta quadrata, con nove arcate per lato rette da pilastri ottagonali in travertino, arricchiti da bei capitelli a motivi vegetali. Nel cortile interno, tenuto a giardino, è posta una cisterna risalente ai tempi di Pio IX (1846-78).

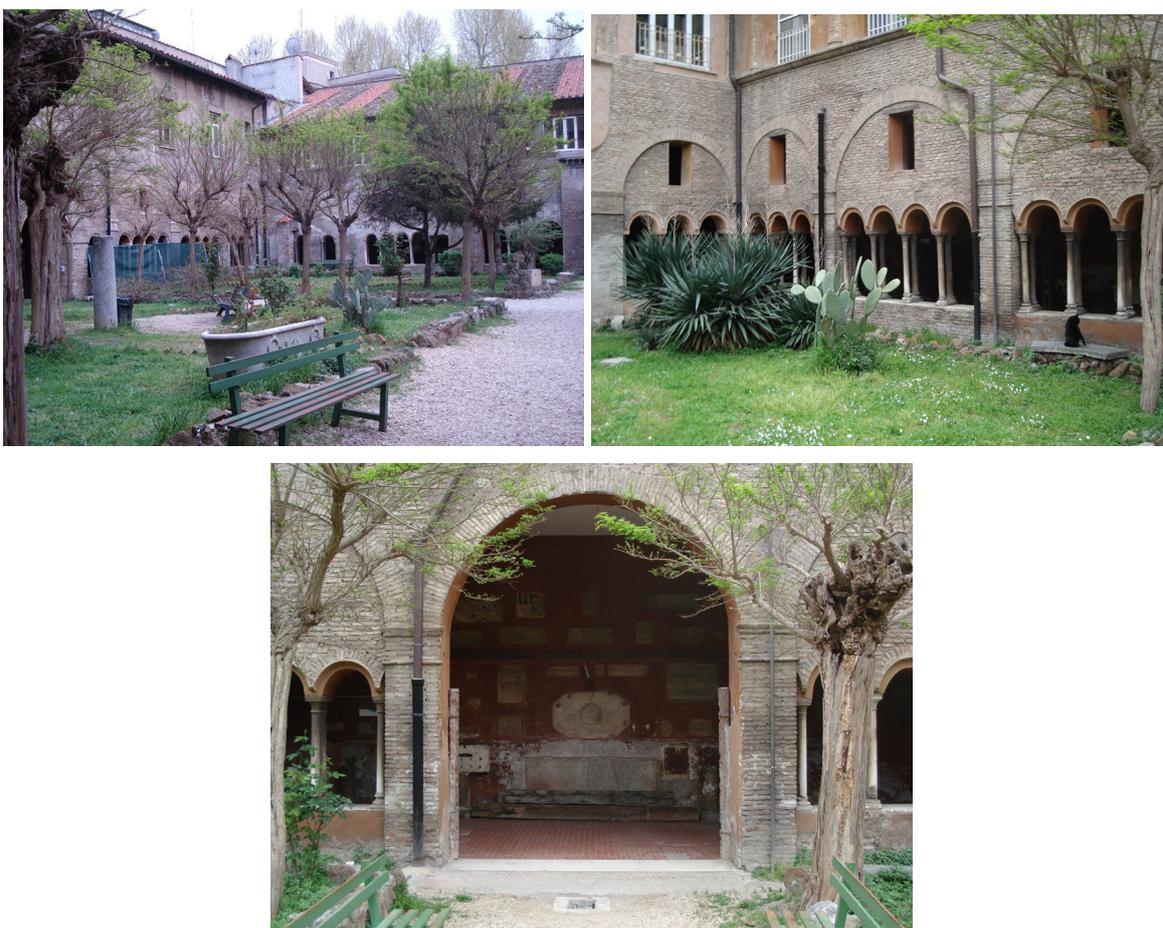


Figura 3.1. Particolari del chiostro

Sotto il porticato del chiostro medioevale (figura 3.1) è collocato un sarcofago romano in marmo. Il manufatto è stato oggetto di studio per quanto concerne la caratterizzazione del materiale costitutivo e dei prodotti di degrado presenti.

Per eseguire lo studio, prima che fossero condotti i lavori di restauro, sono state eseguite indagini microscopiche, sia ottiche che elettroniche (SEM/EDS), analisi spettroscopiche all'infrarosso in trasformata di Fourier (FT-IR) e micro-FTIR.

Tale indagine scientifica è stata effettuata al fine di confermare le ipotesi avanzate da parte del restauratore riguardo lo stato di conservazione del sarcofago.

Al fine di avanzare delle ipotesi riguardo la provenienza del materiale marmoreo, sono state effettuate analisi isotopiche.

I risultati ottenuti mediante l'indagine diagnostica, hanno permesso di giungere ad importanti conclusioni circa lo stato di degrado di tale manufatto. In particolare, le principali componenti riscontrate all'interno dei campioni analizzati sono state: gesso, ossalato di calcio, materia organica, riconducibile probabilmente a recenti trattamenti protettivi, calcite, ossidi di ferro e terre colorate.

L'uso combinato di tecniche petrografiche e analisi μ FT-IR hanno fornito inoltre utili indicazioni riguardo gli interventi da eseguire sia in merito alla pulitura, che al consolidamento del sarcofago.

3.2 Analisi macroscopica e campionamento

Il sarcofago oggetto di analisi è collocato sotto il porticato del chiostro medioevale. Esso è di piccole dimensioni, ed è ricavato da un unico blocco in marmo di sezione verticale leggermente trapezoidale recante le seguenti dimensioni: lunghezza 124 cm, larghezza 37 cm e profondità 55 cm.

Il fronte esterno è ornato con scanalature a strigile e presenta un clipeo centrale in cui, al momento non si leggono decorazioni incise. L'interno ha un basso cuscino nella parte destra. Il sarcofago presenta un foro centrale che suggerisce un precedente uso come bacile.

Il marmo appare a grana fine e compatta, ricoperta da una spessa patina rosata (figura 3.2).



Figura 3.2. Sarcofago romano ubicato nel chiostro del convento di San Cosimato

Il campionamento è stato eseguito in seguito all'analisi macroscopica effettuata sul sarcofago . Le principali forme di alterazione sono riportate in tabella 3.1.

Cause principali delle alterazioni	Aree interessate dall'alterazione	Effetti visibili macroscopicamente
Risalita d'acqua per capillarità sia lungo il sarcofago che sulla parete su cui quest'ultimo è poggiato	Porzioni inferiori del sarcofago	Disgregazione differenziale lungo piani preferenziali, alterazioni cromatiche, polverizzazioni degli intonaci presenti sulle murature , deposizione di tale strato sul sarcofago
Degrado antropico	Intera superficie interna	Piccoli distacchi, decoesione del materiale, mancanze, macchie (sigarette, grasso)
Restauri precedenti eseguiti mediante l'utilizzo di malte e prodotti protettivi	Lungo la porzione inferiore del sarcofago e vicino ai supporti	Stress meccanici, migrazione di Sali solubili dal cemento o dalle malte, alterazione degli strati

Tabella 3.1. Analisi Macroscopica

Il campionamento del sarcofago è stato eseguito sulle aree più degradate da cui sono stati prelevati sei campioni (tabella 3.2).

Campioni	Punto di campionamento
Sar1	<i>Clipeo centrale</i> , lato destro
Sar 2	sesto strigile, a destra della parte alta del clipeo.
Sar 3	Porzione in basso a destra , concrezione
Sar 4	Porzione superiore a sinistra
Sar 5a	Porzione interna a sinistra
Sar 5b	Porzione interna a sinistra

Tabella 3.2. Elenco dei campioni prelevati e punto di campionamento

3.3 Risultati e discussioni

3.3.1 FT-IR

L'indagine spettroscopica è stata finalizzata essenzialmente alla caratterizzazione delle principali componenti che costituiscono la patina superficiale presente sul marmo.

In tutti i campioni analizzati sono state identificate le vibrazioni caratteristiche del carbonato di calcio con picchi centrati a 1409, 705 and 611 cm^{-1} derivanti dal substrato marmoreo.

Gli spettri IR mostrano inoltre le tipiche bande vibrazionali del solfato di calcio idrato, ovvero del gesso, centrate a 1109, 669 and 596 cm^{-1} così come sono evidenti i segnali attribuibili alle vibrazioni delle molecole di acqua centrate rispettivamente a 3525, 3492, 3401 cm^{-1} and at 1692 and 1627 cm^{-1} , (figura 3.3).

In tutti i campioni sono presenti le bande relative ai silicati, precisamente a 1032 e 1006 cm^{-1} . Il gesso deriva dalla reazione della calcite con l'anidride solforica, mentre i silicati vengono intrappolati all'interno della crosta in seguito alla deposizione di particolato atmosferico (Maravelaki-Kalaitzaki, 2005).

Molto evidente è la banda dell'ossalato di calcio ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) con picchi centrati a 1324 e 780 cm^{-1} (Rampazzi *et al*, 2004) (figura 3.3). In particolare, la presenza della banda a 1324 cm^{-1} , tipica della wewhellite, rappresenta lo stretching C = O (Biscontin e Volpin, 1989). Gli ossalati di calcio, inoltre presentano bande tra 1640–1620 cm^{-1} , ma poiché c'è la

concomitante presenza del gesso, le cui bande ricadono nella stessa regione, non si può stabilire una corretta attribuzione (Liuveras *et al*, 2008).

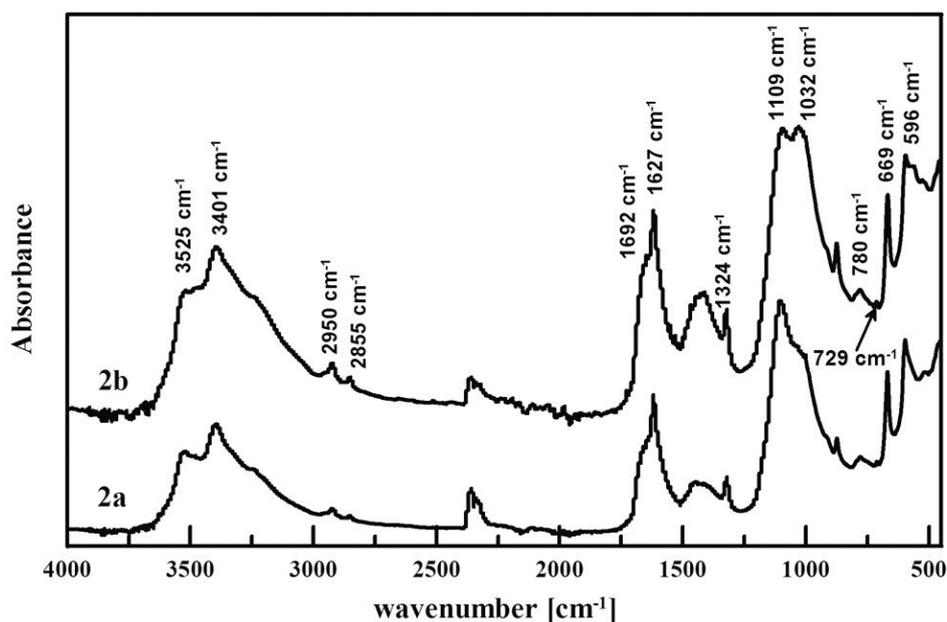


Figura 3.3. Spettro FT-IR dei campioni Sar 1 (2a) e Sar 4 (2b)

La presenza di materia organica è stata messa in evidenza dalla presenza delle bande a 2950 cm^{-1} , 2919 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} attribuite allo stretching dei gruppi CH_3 e CH_2 . Il picco di assorbimento a 729 cm^{-1} può essere assegnato al rocking del gruppo CH_2 ($-(\text{CH}_2)_n$ con $n \geq 4$) (fig. 2). Inoltre, poiché non è stata determinata la presenza dei gruppi carbonilici (presenti nel range compreso tra $1700\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$), si può presumere che composti idrocarburici alifatici, come ad esempio le paraffine (Derrick *et al*, 1999), siano stati utilizzati come prodotti protettivi.

Dai risultati ottenuti si può dedurre che, in questo caso, i composti organici determinati non dovrebbero più essere utilizzati per il trattamento protettivo di tale manufatto. Infatti, le aree in cui tali composti sono stati riscontrati mostrano una alterazione cromatica che potrebbe essere connessa al processo di degradazione del protettivo utilizzato in precedenti restauri.

3.3.2 Petrografia

Le sezioni ultra sottili dei campioni ricoperti da patina superficiale sono state studiate mediante microscopia ottica. L'analisi è stata finalizzata soprattutto allo studio delle patine

superficiali presenti sul substrato lapideo. Le osservazioni petrografiche, hanno confermato, innanzitutto che i campioni del sarcofago sono costituiti da marmo.

Studi bibliografici (Borghini, 1990) hanno dimostrato che in epoca romana i sarcofagi venivano costruiti a partire da marmi di origine turca.

Il marmo è costituito da una tessitura granoblastica poligonale costituita da cristalli di calcite con forme irregolari (figura 3.4a). Su tutti i campioni prelevati sono presenti patine superficiali. L'osservazione microscopica eseguita ha messo in evidenza inoltre, che in molti casi il contatto patina substrato è netto mentre in altri casi si osservano tra loro fessure, e discontinuità (figura 3.4b). Si osservano, inoltre, porzioni in cui la patina è assente, eterogenea, spesso recante diversi strati. Gli strati superficiali sono costituiti da crosta nera con spessori variabili e struttura mammellonare (Vazquez-Calvo *et al*, 2007).

All'interno della patina, inoltre è presente anche ossalato., è evidente, infatti, una tipica tessitura con aggregato microcristallina e struttura fibrosa, propria di tale minerale. Questo livello è caratterizzata da particelle ocracee di diversa dimensione e distribuzione disomogenea (figura 3.4c). Tali particelle compongono l'intonaco del chiostro di San Cosimato in cui si trova ubicato il sarcofago da cui ne deriva la colorazione rossastra.

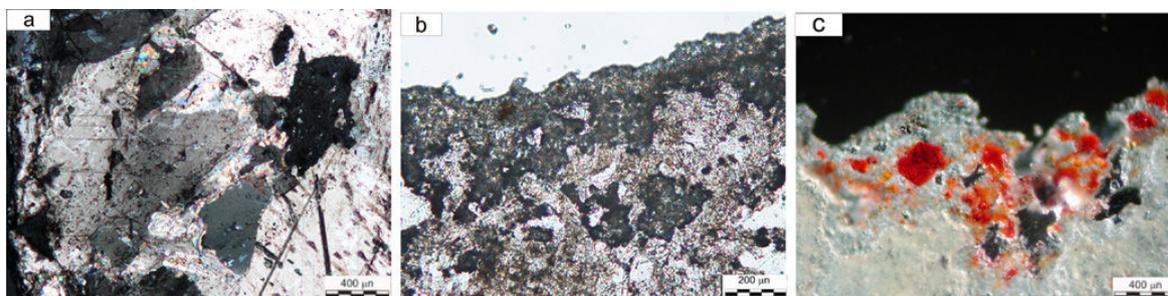


Figura 3.4. Caratteristiche petrografiche in sezione sottile di : a) Particolare del substrato marmoreo.-b) strato composto da crosta nera (Nicols //); c) strato costituito da particelle ocracee (osservazione eseguita in luce riflessa)

3.3.3 Analisi isotopica e geochimica

Al fine di individuare la provenienza del marmo, sono state effettate analisi degli isotopi stabili del carbonio e dell'ossigeno.

I campioni sottoposti ad analisi sono stati preventivamente privati dei prodotti di degrado presenti prevalentemente sulla superficie.

Sono stati misurati i rapporti isotopici di $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ nei campioni esprimendo i risultati in termini di deviazione da uno standard convenzionale: il Belemnite Pee Dee, un carbonato fossile.

I campioni di marmo analizzati (Sar2, Sar4) mostrano un'abbondanza isotopica (figura 3.5) (tabella 3.3) compatibile con valori tipici del marmo di Marmara.

Come riportato in letteratura (Capedri *et al*, 2004) i valori di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ variano in modo significativo anche all'interno della stessa cava, per questo motivo è stato necessario ricorrere ad analisi geochimiche, in particolare è stato misurato il contenuto di manganese che conferma ulteriormente la provenienza dalle cave di Marmara (figura 3.6) (Moens *et al*, 1988).

Campione	$\delta^{13}\text{C}$ ‰ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ ‰ (PDB)
Sar 2	2,9	-2,1
Sar 4	3,1	-1,9

Tabella 3.3. Valori dei rapporti isotopici del carbonio e dell'ossigeno

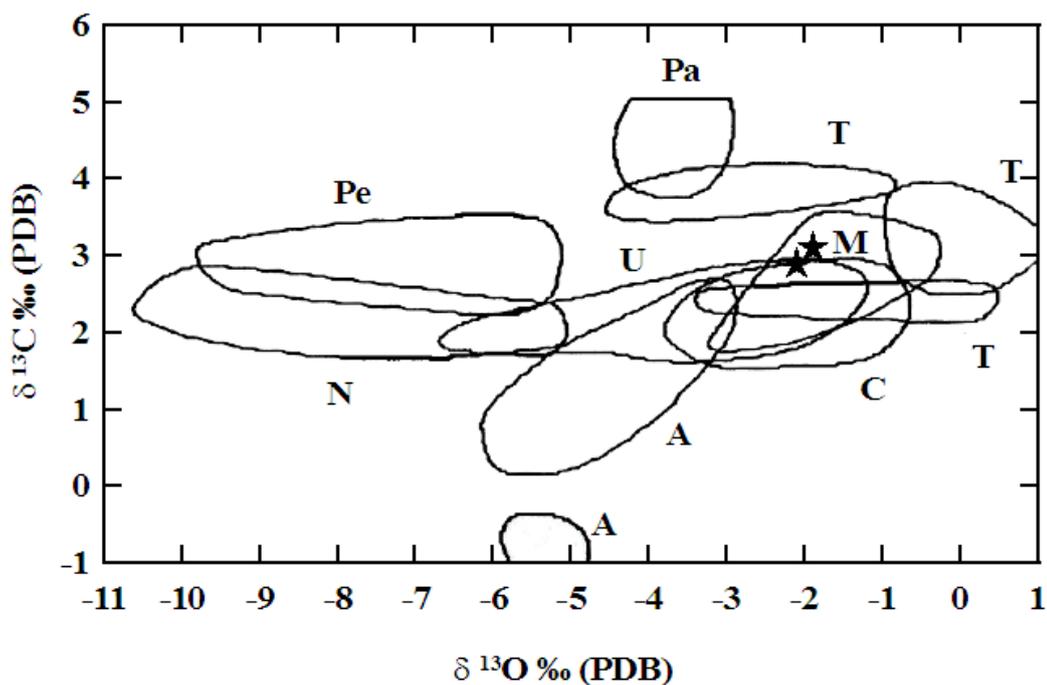


Figura 3.5. Valori dei rapporti isotopici di C ed O riportati nel diagramma discriminante in cui sono riportati le aree relative ai marmi provenienti da: Carrara (C), Afyon (Aph), Marmara (M), Usak (U), Pentelikon (Pe), Paros (Pa), Naxos (N), Thasos (T) (modificato da Moens *et al*. 1988)

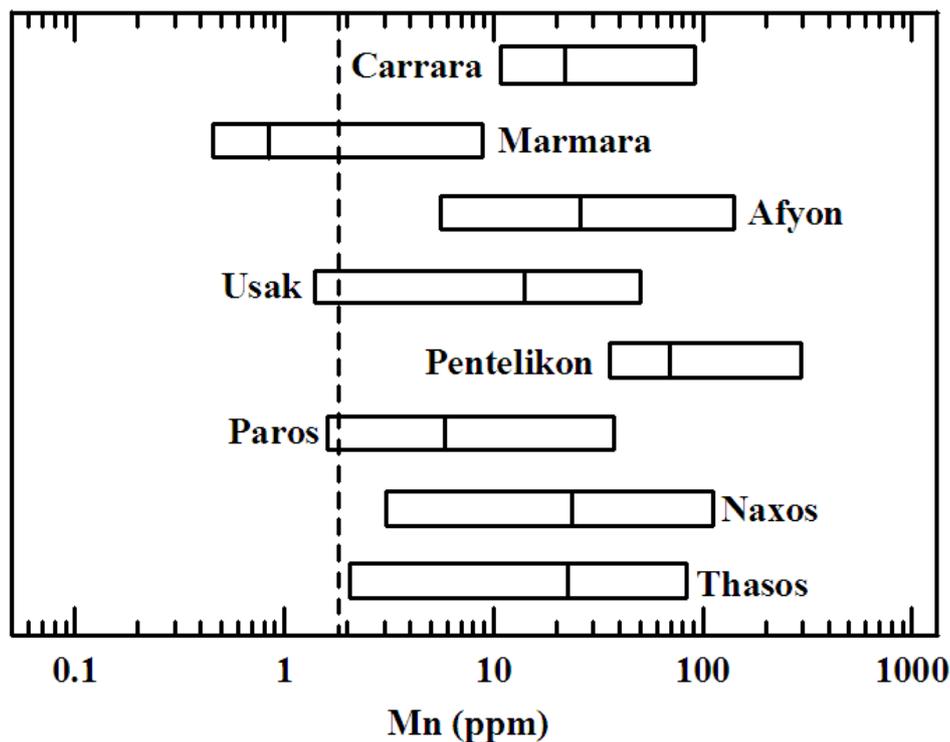


Figura 3.6. Contenuto di manganese misurato per I campioni Sar2 e Sar4.

3.3.4 Micro FT-IR

La distribuzione qualitativa della calcite, del gesso e della whewellite (figura 3.7) è stata ottenuta usando un microscopio μ FT-IR.

Le mappe realizzate hanno una risoluzione di 620 punti e si basano sulla correlazione degli spettri ottenuti con quelli di riferimento della calcite, gesso e whewellite. Le aree chiare indicano regioni ad alta correlazione (e quindi ad alta concentrazione), mentre le aree scure indicano una bassa concentrazione. Tali mappe confermano la presenza di gesso e whewellite, come mostrato mediante le analisi petrografiche, e hanno anche rivelato la profondità di penetrazione del gesso nella maggior parte del campione (c). Questo processo rappresenta la principale causa della disgregazione del substrato. Come già riportato in letteratura (Apollonia *et al*, 1996), la whewellite è più localizzato all'interno del campione (d), e spesso si trova combinata con la crosta nera.

Questa tecnica analitica ha fornito informazioni utili riguardo il processo di pulitura del manufatto. L'ipotesi di eliminare l'intera crosta, inizialmente proposta dal restauratore, è stata infatti scartata durante la fase di restauro, preservando il sottile strato di ossalato situata sotto la crosta di gesso.

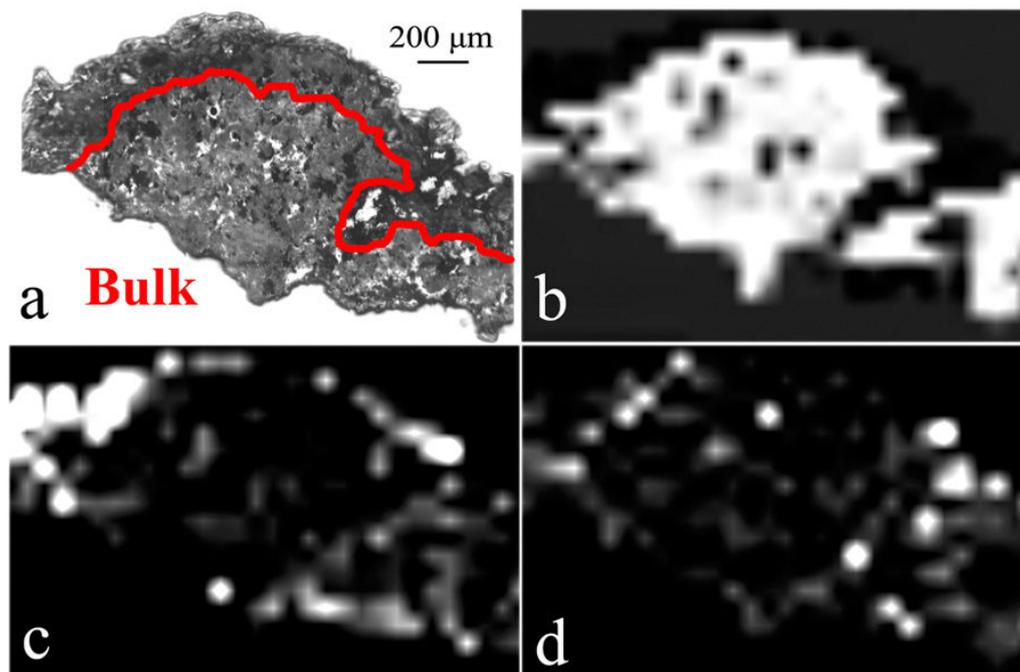


Figura 3.7. a) Sezione ultrasottile analizzata (b) mappa di distribuzione della calcite, (c) del gesso e (d) della whewellite ottenuta mediante spettroscopia μ FTIR ATR. Le aree chiare indicano regioni ad alta correlazione (e quindi ad alta concentrazione), mentre le aree scure indicano una bassa concentrazione

Tale patina è considerata utile ai fini della protezione del substrato lapideo (Matteini *et al.*, 1994), infatti gli strati superficiali, in cui è presente, non risentono assolutamente dei processi di degrado. Inoltre, la presenza di tale patina non implica cambiamenti riguardo le caratteristiche di assorbimento del substrato, determinano una diminuzione di porosità ma ciò non interferisce con il passaggio dell' acqua sotto forma liquida per cui ve deriva un aumento di resistenza verso le sostanze di natura acida.

3.3.5 SEM-EDS

Le analisi morfologiche al SEM sono state effettuate su campioni in sezione ultrasottile. Anche quest'ultime hanno evidenziato la presenza di patine (figura 3.7) confermando le osservazioni eseguite mediante le precedenti tecniche analitiche.

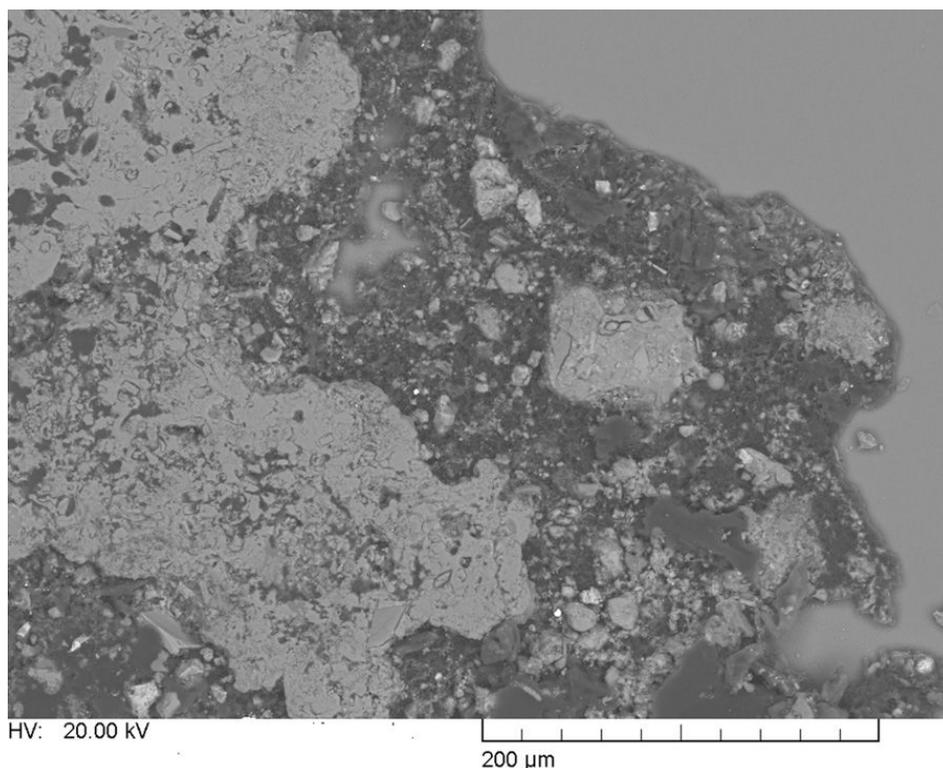


Figura 3.7. Immagine SEM della superficie alterata

La microanalisi, eseguita mediante l'EDS, è stata effettuata a sugli strati contenenti le particelle ocracee; i risultati hanno mostrato la presenza di minerali argillosi associati ad ossidi di ferro (tabella 3.4). L'alta abbondanza di ferro nei campioni è probabilmente legata alla dispersione di ossidi ed idrossidi di ferro, che sono le principali cause del colore rossastro che presentano gli strati superficiali dei campioni. La composizione di tali minerali (tabella 3) è stata comparata con microanalisi elementare presenti in letteratura, da cui risulta evidente una correlazione tra terre naturali, utilizzate come pigmenti (Genestar e Pons, 2005), ed i campioni analizzati. Come affermato in precedenza, tali terre sono state utilizzate per la pigmentazione degli intonaci del chiostro dove è collocato il sarcofago.

Ca	Si	Al	Na	Mg	S	Ti	Fe	P	K	Cl
26,59	37,53	8,96	0,14	10,88	-	1,15	14,74	-	-	-
5,71	7,43	1,20	0,47	9,52	5,39	0,68	69,61	-	-	-
19,62	2,14	0,35	0,21	0,26	14,90	0,26	61,77	0,50	-	-
4,29	9,98	0,61	0,40	0,55	0,84	0,18	81,23	1,70	0,21	-
4,93	19,24	0,86	0,26	0,48	0,66	0,23	71,73	0,94	0,47	0,21

Tabella 3.4. Risultati delle micro-analisi elementari (SEM-EDS) relative alle particelle ocracee. I risultati sono espressi in % m/m.

3.4 Conclusioni

I risultati ottenuti, utilizzando diverse tecniche analitiche, hanno permesso di caratterizzare ed indicare la provenienza del materiale costitutivo, determinarne lo stato conservazione, identificare i prodotti di degrado e del marmo.

Il marmo risulta essere di provenienza turca (Marmara), questo dato è in accordo con quanto riportato in letteratura riguardo l'utilizzo di questa tipologia di marmi per la costruzione di sarcofagi romani.

Lo studio diagnostico ha permesso di confermare alcune proposte di intervento, inizialmente avanzate dal restauratore, mentre altre sono state scartate. In particolare, l'utilizzo combinato di tecniche petrografiche e micro-FT-IR ha fornito utili indicazioni riguardo le fasi di pulitura e di consolidamento da utilizzare sul manufatto. Tali indicazioni sono risultate contrastanti rispetto alla pianificazione di intervento proposta dal restauratore, infatti anziché rimuovere completamente la patina superficiale sono stati preservati gli strati di ossalato di calcio.

Inoltre, dopo il restauro, a causa dell'alto livello di umidità, il sarcofago è stato collocato lontano dalle pareti intonacate, al fine di evitare la migrazione delle particelle ocree, che possono determinare nuovamente alterazioni cromatiche della superficie del sarcofago.

I risultati ottenuti, confermano ulteriormente, che qualora un'indagine diagnostica non viene eseguita in maniera corretta, il successivo intervento di restauro può compromettere le condizioni di conservazione di una data opera d'arte.

Capitolo 4

Caratterizzazione dei materiali costitutivi e dei prodotti di degrado della chiesa di S. Giuseppe in Ortigia (Siracusa).

4.1 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, 2005).

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 emerge 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, 1997).

Una delle peculiarità del barocco della Sicilia orientale è l'uso sapiente delle pietre locali, sia per le sue cromie che per le sue caratteristiche fisico-meccaniche. In particolare si fece largo uso di materiali carbonatici provenienti dall'area iblea e materiali vulcanici provenienti sia dall'area catanese che iblea.

Larghissima 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.

4.2 Cenni storici della Chiesa S. Giuseppe

Posta sulla piazza omonima, fu costruita per volere dei Confratelli Falegnami nel sito ove sorgeva la vecchia chiesa di S. Fantino di rito greco nella seconda metà del 1700. Per poterla costruire, i Confrati vendettero alla Congregazione dei Cocchieri e Staffieri la loro vecchia chiesa, posta nel vicolo S. Anna, "S. Giuseppe il vecchio" che verrà poi demolita. I lavori furono diretti dal capomastro Carmelo Bonaiuto, detto Carancino, e si concluderanno intorno al 1773. Nelle pareti esterne i portali, i finestroni e le nicchie sono contornati da decorazioni. Sormonta in prospetto la cella campanaria. L'interno della Chiesa, a pianta ottagonale è ad unica navata; nelle pareti laterali sono presenti nicchie e due organi.



Figura 4.1. Facciata principale e nicchia della chiesa di S. Giuseppe

Nella parete di fondo, in una nicchia la riproduzione del seppellimento di S. Lucia del Caravaggio, opera del pittore Mario Minniti. La Chiesa è stata oggetto di furti e manomissioni notevoli in questi ultimi anni, attualmente è chiusa al culto per lavori di restauro che si stanno protrahendo da moltissimo tempo. Essa è di forma quadrangolare ed è attornata da palazzi di epoca diversa: alcuni di origine settecentesca, altri ricostruiti negli ultimi decenni come il moderno palazzo posto sul lato Ovest della piazza. La chiesa sorge su di un alto podio

rettangolare, preceduto su tre lati da scalinate. Le pareti esterne sono caratterizzate da due ordini di paraste sovrapposte. Nell'ordine inferiore le cornici dei portali modellano delicatamente le pareti; compito svolto nell'ordine superiore dai finestroni e dalle nicchie. Le sculture naturalmente, si richiamano al gusto barocco e rococò del tempo.

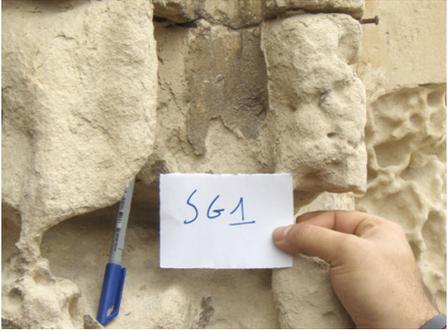
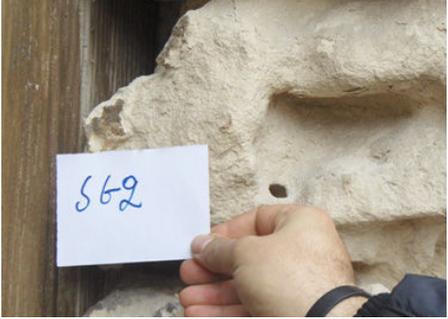
La struttura interna è a pianta ottagonale con profonda abside semicircolare in cui trova spazio l'altare maggiore a ovest. La chiesa è a navata unica con nicchie laterali che si alternano a vani d'ingresso. Anche le pareti sono adornate da stucchi barocchi. In alto sulla fascia superiore, si imposta una pseudo volta che si eleva sopra la cornice e nella quale si aprono i finestroni. Nel pavimento sottostante l'ingresso anteriore si ricavò un locale sotterraneo (ipogeo) con volta semi circolare con destinazione funeraria. Nel 1877 fu proposta la distruzione della chiesa, che per fortuna non ebbe luogo (Acerra, 1995).

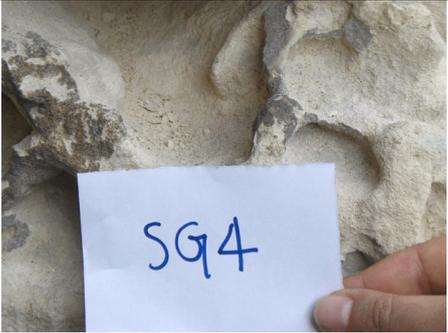
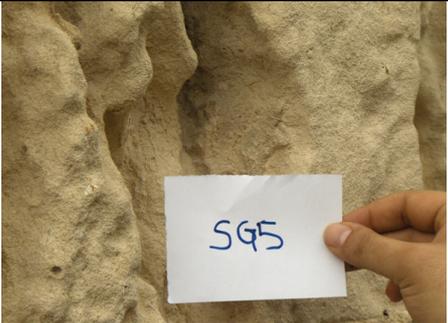
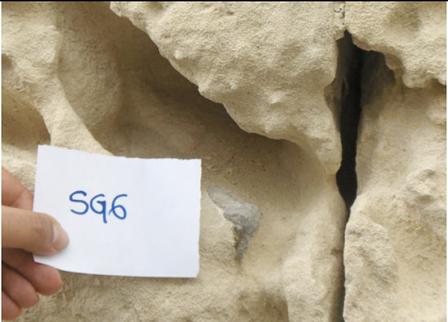
4.3 Analisi Macroscopica

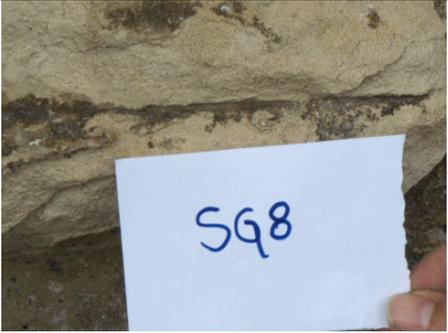
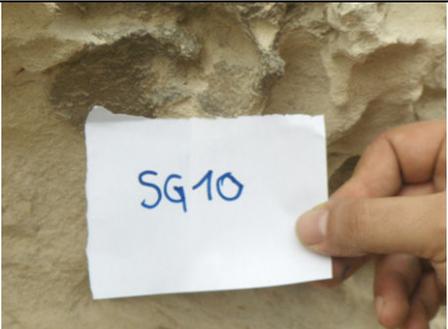
Per potere eseguire un corretto e rappresentativo campionamento è stata eseguita una preliminare analisi macroscopica delle forme di alterazione e degrado presenti sulla facciata. Da tale indagine sono risultati evidenti: Fenomeni di alveolizzazione che interessano i lati sia destro che sinistro del portale spesso associati a polverizzazioni; diffuse croste nere localizzate sull'architrave della facciata, nelle porzioni in cui vi è uno scarso dilavamento; alterazione cromatica; infine è stata riscontrata anche la presenza, sebbene limitata, di guano localizzato principalmente sulla parte inferiore della facciata.

4.4 Campionamento

Al fine di caratterizzare i materiali e definire lo stato di conservazione del monumento sono stati prelevati diversi campioni rappresentativi delle diverse forme di alterazione e degrado osservate macroscopicamente. Di seguito vengono riportati i punti di prelievo dei diversi campioni (tabella 4.1).

Campione	Descrizione	
SG1	Crosta scura sull'estrema destra del lato a destra della porta d'ingresso alla chiesa.	
SG2	Crosta scura sull'estrema sinistra del lato a destra della porta d'ingresso della chiesa.	
SG3	Crosta marroncino-arancione, sull'estrema sinistra in alto al lato destro, della porta d'ingresso della chiesa.	

<p>SG4</p>	<p>Disgregazione all'interno di un calcare alveolizzato. A destra del lato destro della porta d'ingresso.</p>	
<p>SG5</p>	<p>Facciata destra del prospetto.</p>	
<p>SG6</p>	<p>Disgregazione all'interno di un calcare alveolizzato. Parete a destra della porta d'ingresso alla chiesa.</p>	
<p>SG7</p>	<p>Crosta scura in basso, sulla facciata destra del prospetto.</p>	

<p>SG8</p>	<p>Crosta scura in basso sulla facciata destra del prospetto.</p>	
<p>SG9</p>	<p>Disgregazione all'interno di un calcare alveolizzato. All'estrema sinistra del lato a destra della porta d'ingresso.</p>	
<p>SG10</p>	<p>Crosta nera sulla facciata sinistra del prospetto.</p>	
<p>SG11</p>	<p>Crosta nera al di sotto della nicchia della parete a sinistra del prospetto.</p>	

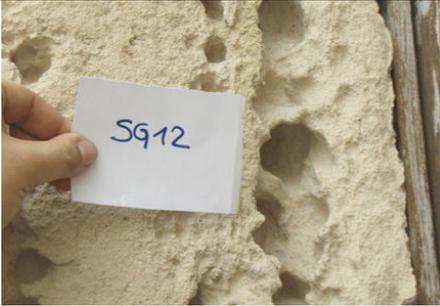
<p>SG12</p>	<p>Parete a sinistra della porta d'ingresso.</p>	
--------------------	--	--

Tabella 4.1. Schema riassuntivo di campionamento.

4.5 Risultati e discussioni

4.5.1 Microscopia ottica

Le osservazioni microscopiche sono state eseguite su sezioni colorate con blu di metilene al fine di determinare meglio la porosità

Dall'osservazione sono stati ottenuti i seguenti risultati:

Il materiale lapideo può essere classificato come oosparite, con piccole percentuali di cemento micritico. Il cemento è costituito da cristalli di calcite che presentano un aspetto cristallino, sono biancastri, hanno un certo rilievo e hanno morfologia particellare (a mosaico) che è stato possibile osservare inserendo un ingrandimento più grande.

La tessitura è del tipo *grain supported* e i grani sono esclusivamente costituiti da ooidi. Gli ooidi mostrano un'abbondanza tra il 60 e l'80%, la porosità totale è compresa tra il 40% ed il 50 %.

-Sezione Sc2 : Si tratta di un calcare oolitico con evidente porosità secondaria da impronta (moldic porosity) originata dalla dissoluzione dei granuli oolitici.

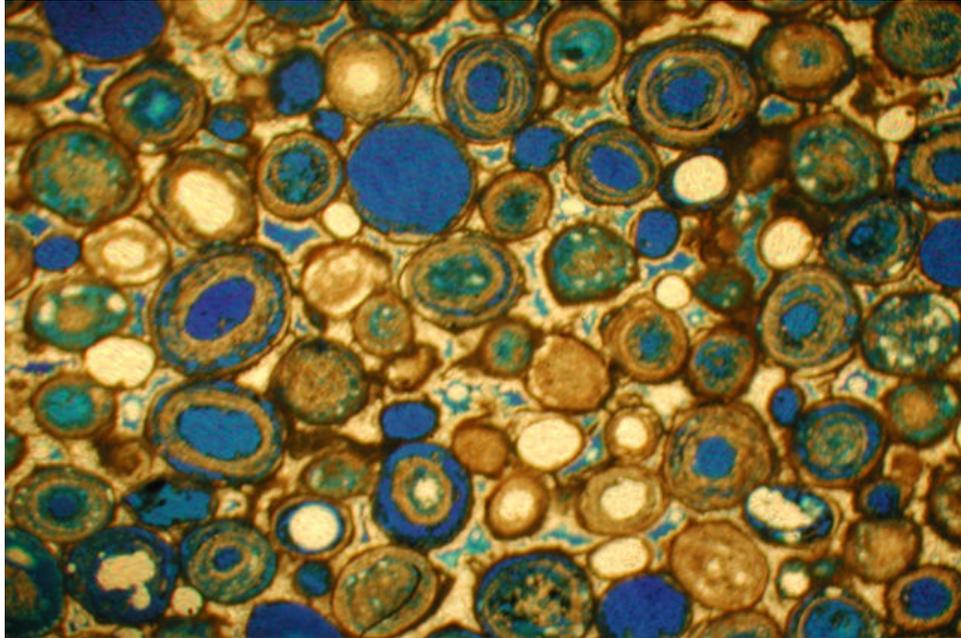


Figura 4.2. Campione Sc2- ingrandimento 2,5x

-Sezione Sc2 a: Dettaglio di cemento sparitico e matrice micritica.

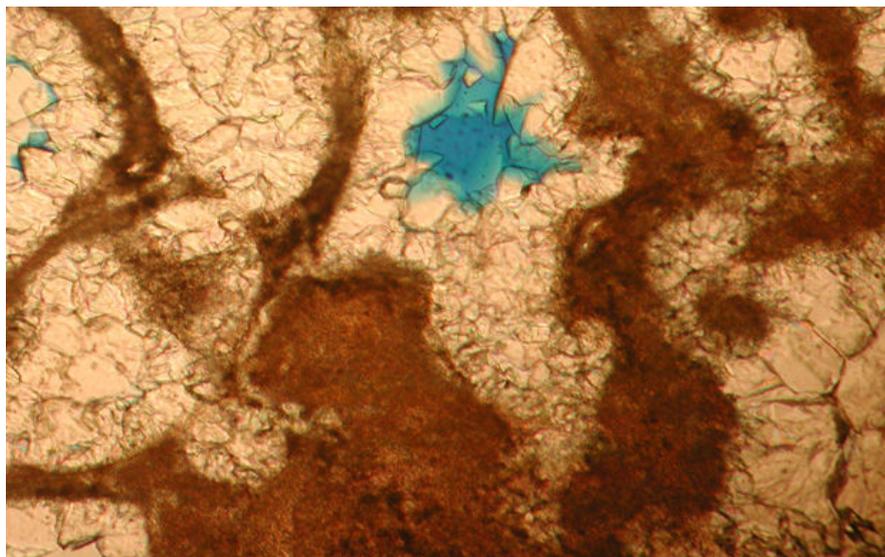


Figura 4.3. Campione Sc2a- ingrandimento 20x

-Sezione Sc2 b: Dettaglio di pori (in azzurro) riempiti da cemento sparitico.

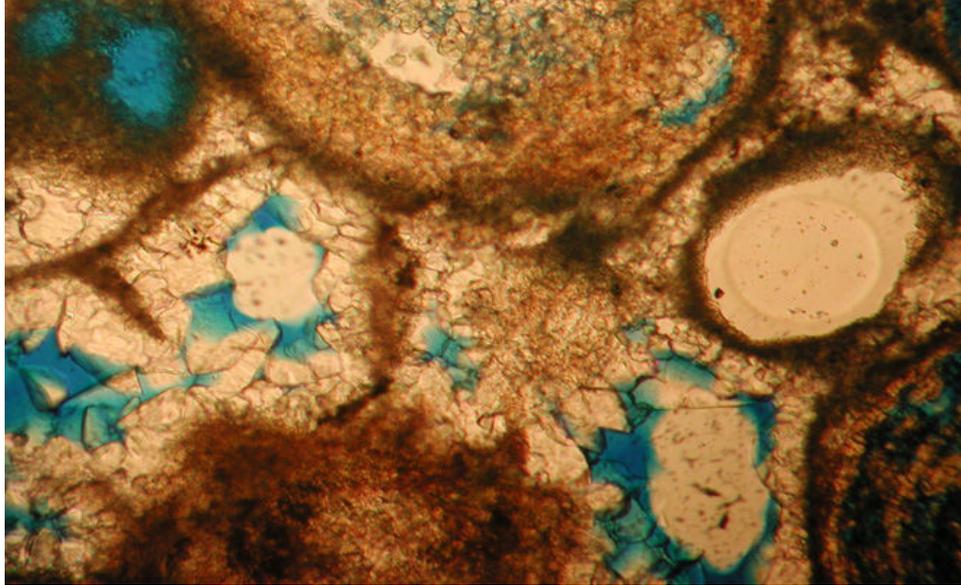


Figura 4.4. Campione Sc2b- ingrandimento 20x

-Sezione Sc15: Calcare oolitico con originario cemento sparitico sostituito in gran parte da matrice micritica. Risulta evidente porosità secondaria da impronta (moldic porosity) originata dalla dissoluzione dei granuli oolitici.

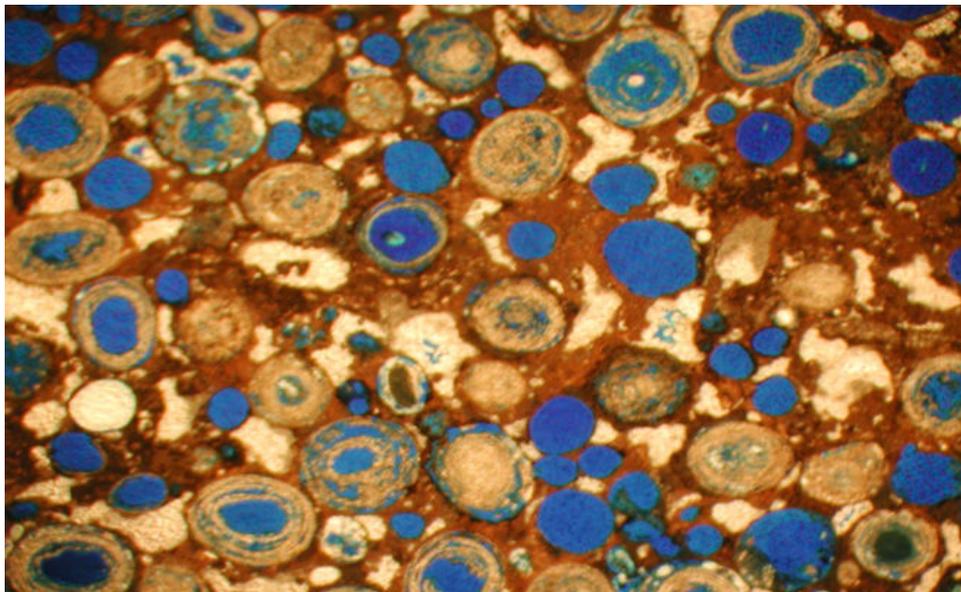


Figura 4.5. Campione Sc15- ingrandimento 2,5x

Sezione Sc15 a: Dettaglio di relitti di cemento sparitico sostituito da matrice micritica.

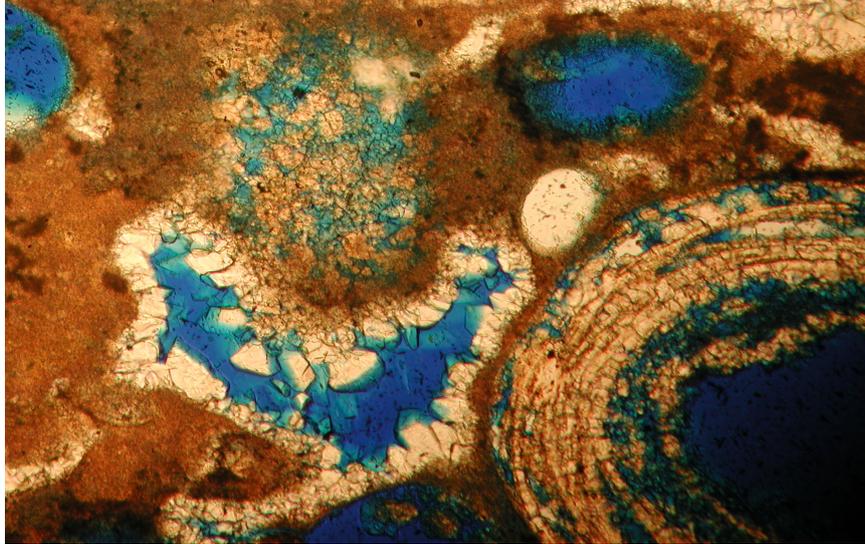


Figura 4.6. Campione Sc15a- ingrandimento 20x

-Sezione Sc15 b: Dettaglio di pori (in azzurro) originati dalla dissoluzione dei granuli oolitici.

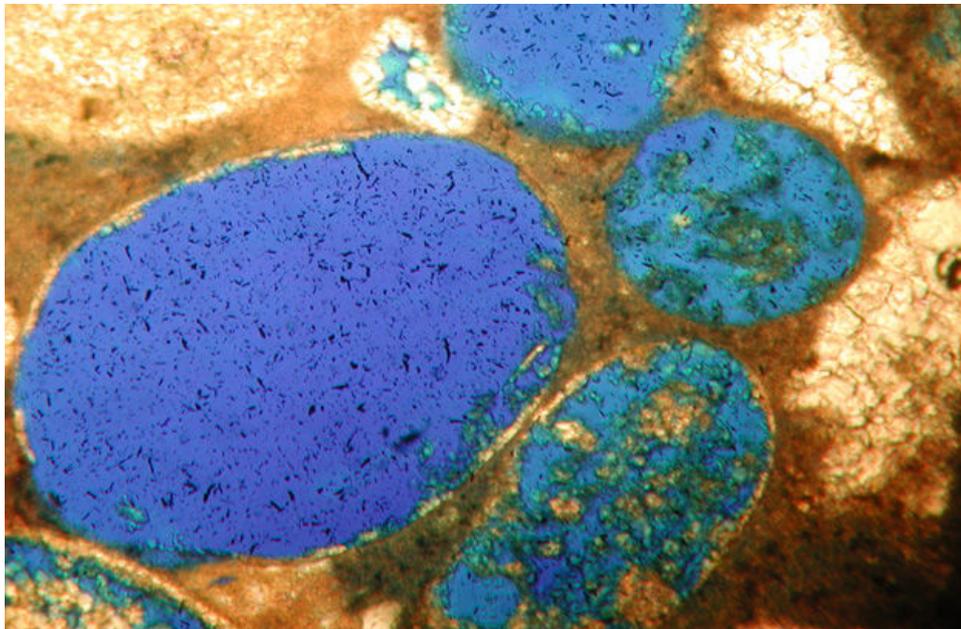


Figura 4.7. Campione Sc15b- ingrandimento 20x

4.5.2 FT-IR

Dall'analisi in spettroscopia infrarossa si evince una composizione simile in tutti i campioni analizzati (figura 4.8).

In particolare la presenza di carbonato di calcio è evidenziata dai picchi a 1400, 870, 710 e 611 cm^{-1} derivante dal substrato calcarenitico.

È evidente anche la presenza di gesso con bande centrate a 1109, 669 e 596 cm^{-1} , sono visibili inoltre, le bande del legame O–H dell'acqua centrate a circa 3525 cm^{-1} .

È visibile anche la banda tipica degli ossalati di calcio CaC_2O_4 (1321 cm^{-1}), è ben distinguibile inoltre in alcuni campioni la presenza di un'altra banda caratteristica degli ossalati centrata a 1620 cm^{-1} .

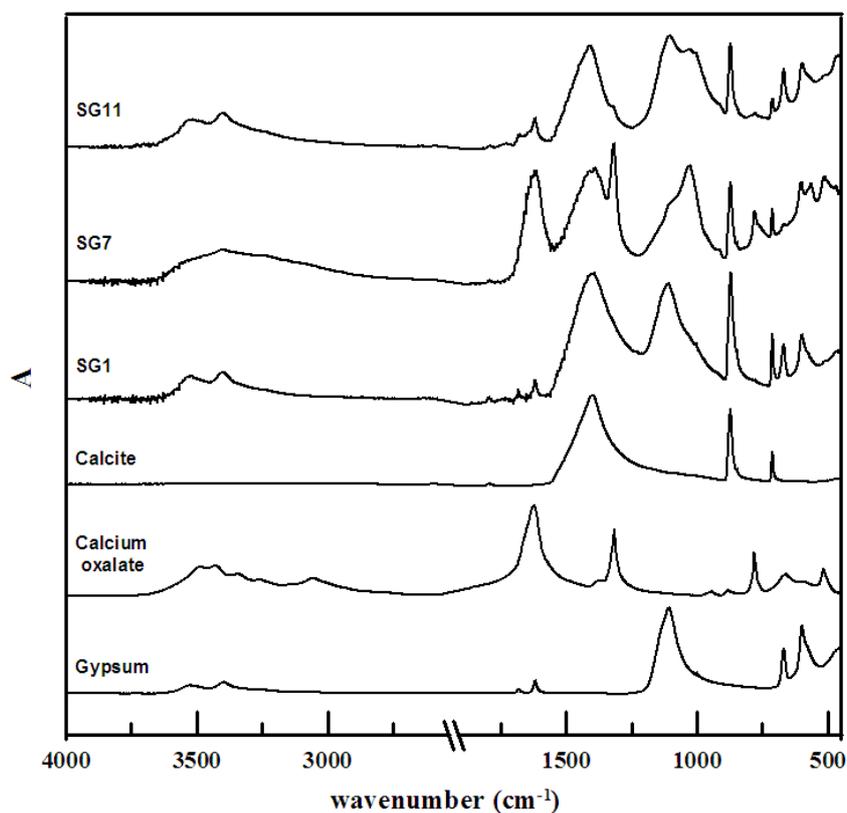


Figura 4.8 Spettri FT-IR dei campioni SG1, SG7 e SG11. Sono anche riportati gli spettri di riferimento della calcite, del gesso e dell'ossalato di calcio.

4.5.3 SEM

L'osservazione dei campioni al SEM hanno permesso di identificare l'origine della patina superficiale.

In particolare nella figura xxa sono visibili cristalli di gesso sulla superficie del materiale lapideo ed in alcuni punti si osserva la penetrazione del prodotto di degrado all'interno del substrato lungo le fratture e gli spazi intergranulari.

In figura yyb è visibile una particella di origine carboniosa (*fly ash*) circondata da calcite.

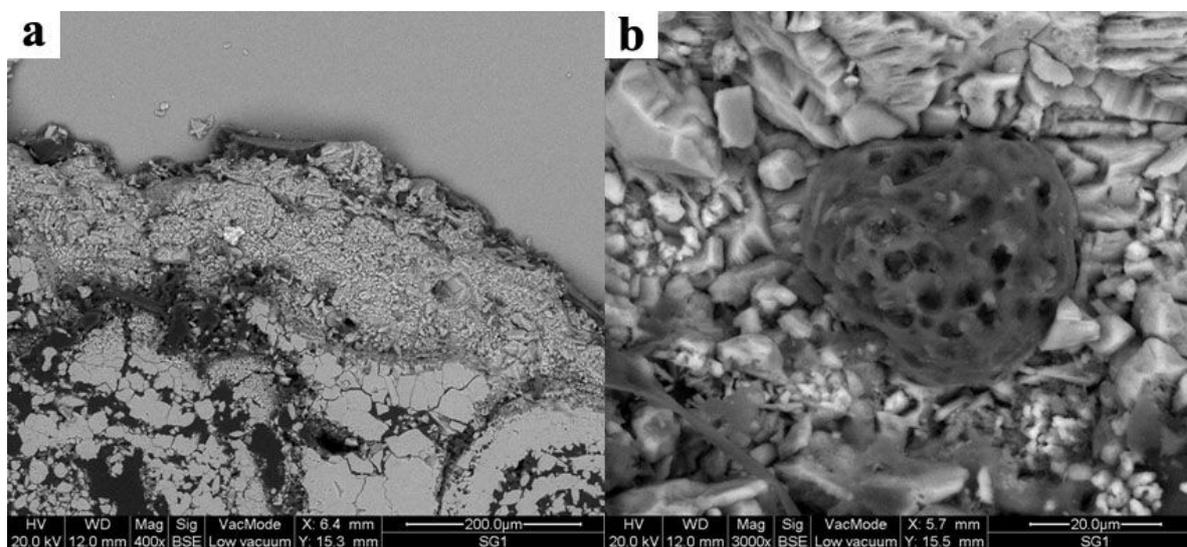


Figura 4.9. Immagine al SEM acquisita in BSE relativa (a) alla crosta superficiale del materiale lapideo ed (b) ad una particella carboniosa all'interno della crosta superficiale

4.5.4 Micro FT-IR

Al fine di evidenziare la distribuzione dei prodotti di degrado sulla superficie ed eventualmente nel bulk del substrato lapideo sono state eseguite delle mappe qualitative di calcite, gesso ed ossalato attraverso il microscopio micro-FT-IR.

La distribuzione qualitativa di questi minerali è stata ottenuta mediante il valore di correlazione tra ciascuno spettro acquisito con gli spettri di riferimento della calcite, del gesso e della whewellite.

Le aree più chiare indicano una maggiore correlazione (quindi una maggiore concentrazione), mentre le aree più scure indicano una minore correlazione (figura 4.10).

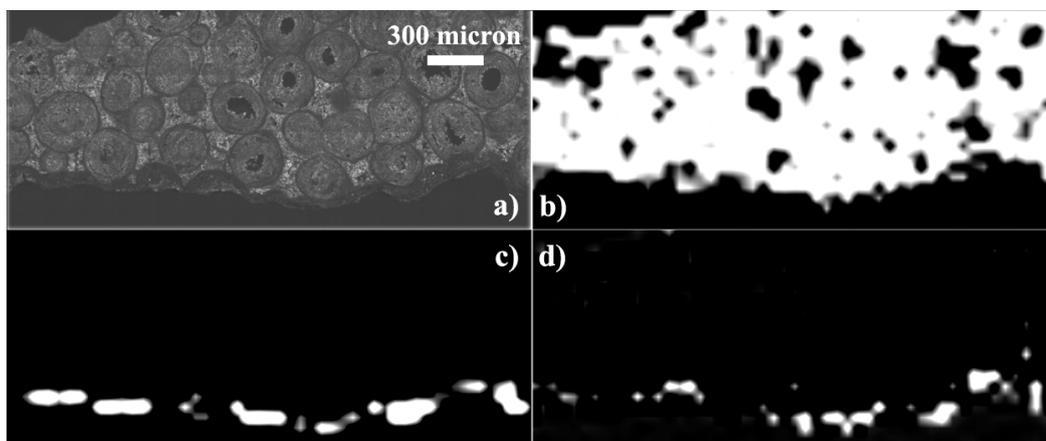


Figura 4.10. a) area della sezione sottile analizzata (b) mappa di distribuzione della calcite, (c) del gesso e (d) dell'ossalato di calcio ottenute mediante μ FTIR ATR.

Le mappe confermano la presenza del gesso e della whewellite, come mostrato dall'analisi FT-IR. Esse mostrano inoltre, che i prodotti di degrado sono localizzati esclusivamente sulla superficie esterna del substrato. La figura 24 mostra la distribuzione relativa dei due prodotti di degrado, in particolare è evidente che tendenzialmente lo strato di ossalato è localizzato al di sotto dello strato di gesso (figura 4.11), ciò è in accordo con quanto riportato in letteratura (Apollonia *et al*, 1996).

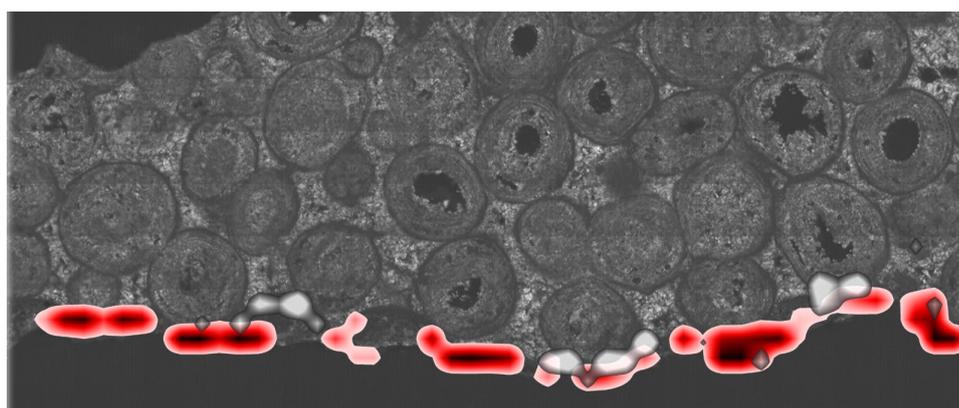


Figura 4.11. Mappe di distribuzione sovrapposte del gesso (da rosa a rosso) e dell'ossalato (da grigio a bianco) ottenute attraverso il microscopio μ FT-IR ATR.

4.6 Conclusioni

In questo lavoro sono stati analizzati i materiali lapidei e i prodotti di degrado della Chiesa di S. Giuseppe in Ortigia. In seguito ad una attenta analisi macroscopica sono state identificate diverse forme di degrado quali alveolizzazione, croste nere, polverizzazione in varie porzioni della facciata.

Per quanto concerne il materiale costitutivo, il calcare oolitico è stato caratterizzato in tutte le sue caratteristiche mineralogico petrografiche, in particolare si tratta di un oosparite con grani costituiti esclusivamente da ooidi aventi abbondanza compresa tra 60% ed 80%, mentre la porosità totale è compresa tra il 40% ed il 60%.

Le analisi FT-IR hanno permesso l'identificazione dei prodotti di degrado: gesso ed ossalati di calcio; inoltre attraverso la microscopia micro FT-IR è stato possibile determinare la loro distribuzione sulla superficie ed all'interno del substrato.

Capitolo 5

Descrizione e caratterizzazione dei protettivi e dei biocidi organici utilizzati

La formulazione di miscele ad azione protettiva e biocida è stata preceduta dalla selezione dei prodotti di partenza.

In particolare sono stati scelti alcuni composti polimerici, usati come protettivi e consolidanti, e composti biocidi. Si tratta di prodotti ampiamente utilizzati e studiati nell'ambito della conservazione e del restauro dei beni culturali.

Su questi materiali, in una fase preliminare, sono state effettuate delle prove di invecchiamento solare per verificare il comportamento, ed eventualmente caratterizzare i processi di degrado dei materiali stessi in seguito ad irraggiamento UV.

5.1 I protettivi

L'esigenza di proteggere i manufatti in pietra è stata avvertita sin dall'antichità mediante l'utilizzo di sostanze naturali quali cere, olii ma anche sostanze proteiche come l'uovo e il latte. Oggi, infatti, grazie a questa consuetudine possiamo ammirare la bellezza di alcune opere monumentali anche se in alcuni casi l'applicazione di tali sostanze ha determinato nel tempo ulteriori danni dovuti al loro deterioramento. Per tale motivo e a causa dell'incremento del tasso di degrado riscontrato negli ultimi 50 anni è andato affermandosi il concetto di restauro conservativo correlato ad una preliminare ed accurata indagine diagnostica. Tra i diversi metodi che consentono di proteggere un materiale lapideo, nonché di migliorarne le caratteristiche e le prestazioni sicuramente ha trovato ampia applicazione l'utilizzo di prodotti di natura organica. I consolidanti organici sono polimeri di natura sintetica costituiti da un gran numero di molecole più piccole chiamati monomeri. Quando tutti i monomeri sono uguali otteniamo un omopolimero, qualora invece sono diversi si forma un copolimero. L'utilizzo di materiale polimerico come protettivo ha avuto inizio nel 1960, ma di recente si è dimostrata l'importanza dello studio relativo all'interazione tra tali prodotti protettivi e substrati lapidei. (Poli e Toniolo, 2005). Differenti classi di prodotti sintetici di natura organica, come per esempio resine acriliche e silossani, perfluoropolietteri sono stati infatti sperimentati come prodotti protettivi al fine di migliorare le caratteristiche fisiche dei materiali lapidei (Alessandrini *et al*, 2000) (Apollonia *et al*, 1995).

Sia che il manufatto abbia elementi degradati, o che sia in buono stato di conservazione, i principali fenomeni di degrado sono correlati alla presenza dell'acqua nelle fessurazioni o nelle porosità del materiale. Da ciò ne deriva che una delle proprietà necessarie che deve possedere un protettivo è l'idrorepellenza. L'acqua infatti partecipa più o meno direttamente a tutti i processi di corrosione dei materiali lapidei per cui una prima soluzione è quella di ridurre, o se è possibile eliminare, il contatto dell'acqua con il materiale lapideo, evitando così reazioni di tipo fisico e chimico ma anche il trasporto di prodotti inquinanti aggressivi.

L'idrorepellenza del protettivo deve essere tale da non creare una barriera che impedisca lo scambio gassoso tra interno ed esterno del materiale stesso, poiché se ciò avvenisse, le soluzioni saline presenti nel materiale, a causa delle forti tensioni, provocherebbero lesioni all'interno della struttura del materiale lapideo.

Oltre l'idrorepellenza, un protettivo deve avere altri requisiti riportati nella relativa norma (Normal 20/85):

- bassa permeabilità all'acqua liquida (idrorepellenza);
- permeabilità ai gas e quindi al vapor d'acqua;
- stabilità chimica all'invecchiamento;
- inerzia chimica nei riguardi del materiale lapideo;
- reversibilità;
- durabilità del potere protettivo;
- buona stabilità chimica nei riguardi degli inquinanti atmosferici;
- assenza di sottoprodotti dannosi anche a distanza di tempo dall'applicazione;

Naturalmente non è possibile dire quale protettivo sia migliore in assoluto, in quanto bisogna valutare di volta in volta quello più adatto in funzione delle caratteristiche minero - petrografiche della roccia presa in esame.

I prodotti di natura polimerica si suddividono in due famiglie: le resine termoplastiche e le resine termoindurenti. Le prime sono costituite da catene lineari o ramificate, legate tra loro da deboli legami che con l'aumento della temperatura, permettono al polimero di poter essere deformato e di mantenere la forma acquisita anche quando si verificano ulteriori variazioni termiche. Le seconde, a causa dei forti legami di cui sono costituite, non possono variare la loro forma. Tra le resine termoplastiche abbiamo: le resine acriliche, i polifluoruri di vinile, ed i policarbonati; mentre tra le termoindurenti abbiamo: le resine epossidiche, le resine poliuretatiche e le resine siliconiche. L'utilizzo di questi prodotti deve essere fatto conoscendo il loro comportamento nel caso in cui si abbia un degrado di

tipo chimico o fisico; nel primo caso si determina un'alterazione della struttura chimica del polimero, mentre nel secondo caso si deve tenere in considerazione la temperatura di transizione vetrosa del polimero (Tg) (Borgioli, 2002), infatti se un polimero viene raffreddato ad una temperatura inferiore alla Tg, subirà lente trasformazioni che lo portano a raggiungere un nuovo equilibrio termodinamico.

5.2 Prodotti consolidanti/protettivi selezionati

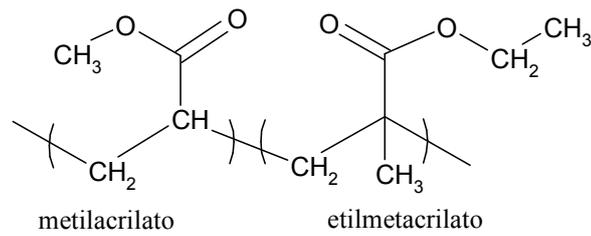
Per la preparazione delle miscele ad azione protettivo- biocida sono stati selezionati 5 prodotti con proprietà consolidante/protettiva. La scelta è stata ponderata in modo da coprire tutte le classi di polimeri più usati nel campo del restauro: polimeri acrilici, silossanici e fluorurati. In particolare, sono stati selezionati 2 polimeri acrilici (uno in solvente e uno in emulsione acquosa), un polimero silossanico e due resine fluorurate (uno in dispersione acquosa, appartenente alla famiglia dei perfluoropolietteri e uno in solvente, appartenente alla famiglia dei fluoroelastomeri). In tabella 5.1 sono riportati i prodotti selezionati con le principali caratteristiche.

Prodotto	Composizione	descrizione	%	Solubilità
Paraloid B72	Copolimero metilacrilato-etilmetacrilato	Polimero acrilico	100	Solvente organico
Hydrophase	Trimetossipropilsilano	Resina silossanica	98	Acqua
	Metanolo	sottoprodotto	2	
Acriloid 33	Copolimero etilacrilato-metilmetacrilato	Polimero acrilico	45-47	Acqua
	Acqua + emulsionante	solvente	53-55	
Akeogard P	Perfluoropoliettere funzionalizzato con 2 gruppi fosfato terminali	Polimero fluorurati	10	Acqua
	Isopropanolo	solvente	33	
	Acqua	solvente	57	
Akeogard CO	Copolimero esafluoropropene-fluoruro di vinilidene	Elastomero fluorurati	3	Butilacetato, acetone
	Butilacetato	solvente	60	
	Acetone	solvente	37	

Tabella 5.1. Elenco dei prodotti protettivi utilizzati.

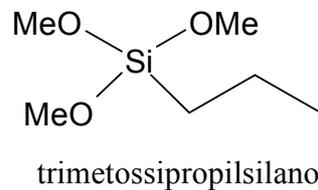
5.2.1 Paraloid B72

Il Paraloid B72 è una resina acrilica (metilacrilato/etilmetacrilato in rapporto 70/30) solida, sotto forma di *scaglie*, che dopo opportuna dissoluzione in appropriati solventi può essere impiegata come consolidante, oltre che per il tradizionale uso come adesivo o fissativo.



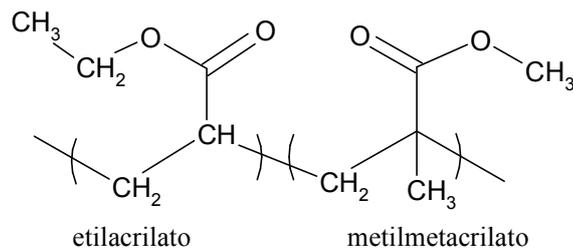
5.2.2 *Hydrophase*

Il prodotto è costituito di monomeri alchilalcoxisilanicici (trimetossipropilsilano), è presente anche una piccola quantità di metanolo, formatosi come sottoprodotto dell'idrolisi del monomero. I monomeri polimerizzano in presenza di acqua, il prodotto non è filmogeno dato il basso peso molecolare del polimero che si forma.



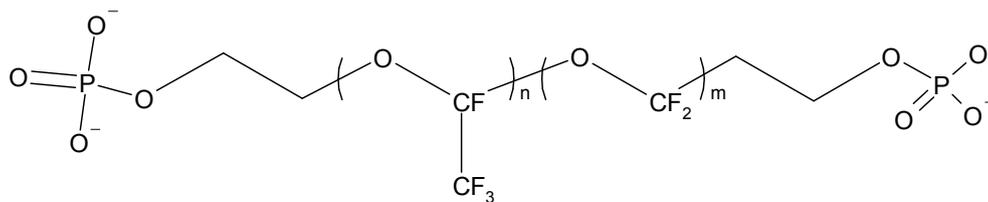
5.2.3 *Acriloid 33*

Polimero acrilico (etilacrilato/metilmetacrilato in rapporto 67/33) in emulsione acquosa.



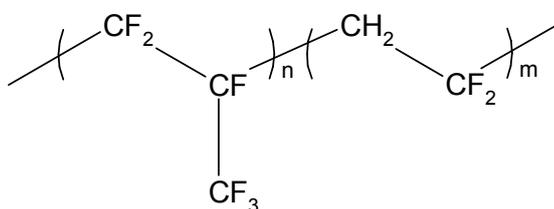
5.2.4 *Akeogard P*

Il prodotto è un olio protettivo per materiali lapidei costituito da perfluoropolietilene (PFPE) funzionalizzati con gruppi terminali fosfati.



5.2.5 Akeogard CO

Il prodotto è costituito da un elastomero fluorurato appartenente alla classe dei copolimeri fluorurati (copolimero fluorurato costituito da vinilidene fluoruro e esafluoropropene ad alto peso molecolare: 300.000 – 400.000 uma). Il polimero è solubile in solventi organici ed è commercializzato in soluzione di acetato di butile ed acetone.



5.3 I Biocidi

La definizione di “prodotto biocida”, secondo la BDP (Direttiva sui Prodotti Biocidi) è la seguente:

“Sostanze attive e preparazioni contenenti uno o più principi attivi, formulate nella forma in cui vengono fornite all'utilizzatore, aventi lo scopo di eliminare, modificare, rendere innocuo, prevenire l'azione di, o altrimenti esercitare un controllo su ogni organismo dannoso dal punto di vista chimico o biologico” (D.Lgs 174 del 25/02/2000). I prodotti biocidi sono, infatti, principi attivi e preparati utilizzati per combattere chimicamente o biologicamente organismi dannosi quali: batteri, alghe, funghi, licheni, piante superiori, insetti, roditori, ecc. Al variare del raggruppamento sistematico degli organismi bersaglio vengono, quindi differenziati in: battericidi, algicidi, fungicidi, erbicidi, insetticidi, ecc. Essi con la loro azione rendono innocui o eliminano definitivamente la specie bersaglio e sono pensati per prevenire il deterioramento di cibo, beni domestici, materiali da costruzione e altri prodotti.

Nel campo del restauro e del recupero dei beni culturali i biocidi svolgono un ruolo fondamentale del contrastare l'alterazione ed il degrado di tipo biologico dei materiali che costituiscono i beni stessi. Le colonizzazioni biologiche infatti, possono provocare sia

alterazioni cromatiche che degrado vero e proprio che possono condurre ad indebolimento strutturale dei materiali.

5.4 Prodotti biocidi selezionati

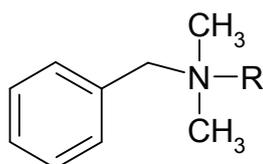
Per la sperimentazione di miscele protettivo-biocida sono stati selezionati 4 prodotti con proprietà biocida. La scelta è stata ponderata in modo da coprire tutte le classi di sostanze biocide più comunemente applicate nel restauro: sali di ammonio quaternari, IPBC, OIT e piridine. In tabella 5.2 sono riportati i prodotti selezionati con le principali caratteristiche.

Biocidi	Composizione	descrizione	%	Solubilità
Preventol R80	Cloruro di alchilidimetilbenzilammonio	sale quaternario di ammonio	75-85	Acqua
	Isopropanolo	solvente	8-13	
Biotin R	2-(2-butossietossi)etanolo	Solvente	70	Solventi organici
	Butilcarbammato di 3-iodio-2-propinile	IPBC	25	
	2-ottil-2H-isotiazol-3-one	OIT	5	
Biotin T	Cloruro di didecildimetilammonio	sale quaternario di ammonio	40-60	Acqua esteri alcoli
	Isopropanolo	Solvente	15-20	
	2-ottil-2H-isotiazol-3-one	OIT	7-10	
	Acido formico	Solvente	1-2.5	
Algophase	2,3,5,6-tetracloro-4 (metil sulfonil) piridina	Piridina	20	Solventi organici alcoli.
	Solventi vari	solvente	80	

Tabella 5.2. Elenco dei prodotti biocidi utilizzati.

5.4.1 Preventol R80

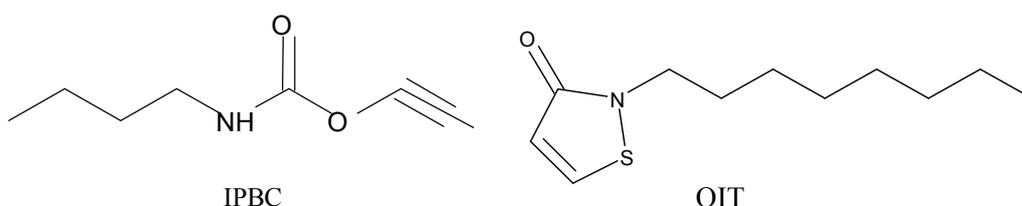
Preventol R80 è un preparato concentrato liquido di sali di ammonio quaternari (alchilidimetilbenzilammoniocloruro) con ampio spettro di attività contro funghi, batteri ed alghe. Viene impiegato per la produzione di soluzioni disinfettanti per materiali lapidei, intonaci, legno, ceramica, in soluzioni acquose in concentrazioni variabili dal 2 al 5%.



$$R = C_{12}H_{25}, C_{14}H_{29}, C_{16}H_{33}$$

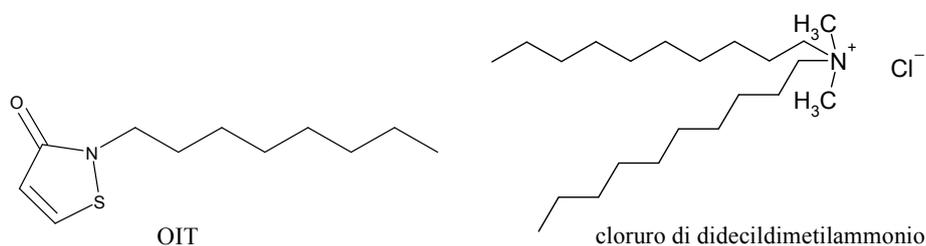
5.4.2 Biotin R

Il prodotto biocida è una miscela di principi attivi che presenta uno spettro di attività completa, grazie all'azione differenziata dei suoi componenti (iodiopropinilbutilcarbammato = IPBC, e n-ottil-isotiazolinone = OIT). È attivo contro batteri, attinomiceti, alghe funghi e licheni.



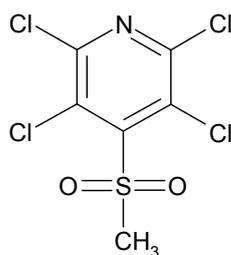
5.4.3 Biotin T

Il prodotto è particolarmente attivo nei confronti dei licheni, oltre che di funghi, batteri ed alghe. È costituito da una miscela di n-ottil-isotiazolinone ed un sale quaternario di ammonio. Per la presenza di quest'ultimo principio attivo, che è un tensioattivo cationico, deve essere evitata la miscelazione con acque troppo dure. I principi attivi presentano un pH leggermente acido e perdono efficacia a pH superiori a 9. Viene utilizzato in soluzione acquosa, anche se è diluibile con alcoli e idrocarburi aromatici.



5.4.4 Algophase

Il prodotto è un concentrato a base di un derivato piridinico (2,3,5,6 – tetracloro – 4 (metil sulfonil) piridina). È stata documentata un'azione preventiva nel controllo della microflora alghe verdi e brune, licheni, muffe, micro-funghi etc presente su manufatti lignei e lapidei (Malagodi *et al*, 2000) (Urzi *et al*, 2007).



2,3,5,6 - tetracloro - 4 (metil sulfonil) piridina

5.5 Prove di invecchiamento dei polimeri

Al fine di verificare la resistenza all'irraggiamento UV dei polimeri, a prescindere dalla loro miscelazione con i biocidi, sono state condotte le prove di invecchiamento accelerato, che sono state condotte attraverso l'esposizione dei film polimerici, aventi spessori di 50 μm circa, ad invecchiamento solare, mediante lampada ad irraggiamento UV-Visibile. Le prove hanno avuto durata di 2000h.

Sui film tal quali e sui i polimeri invecchiati sono stati registrati spettri FT-IR. Nel caso dell'Hydrophase (Hydro), polimero silossanico a base di trimetossipilsilano, si osserva una perdita di acqua, infatti nello spettro diminuiscono i segnali relativi allo stretching del gruppo OH centrato a circa 3300 cm^{-1} , e il bending del legame HOH centrato a circa 1650 cm^{-1} .

Per tutti gli altri polimeri analizzati non sono rilevabili sostanziali variazioni.

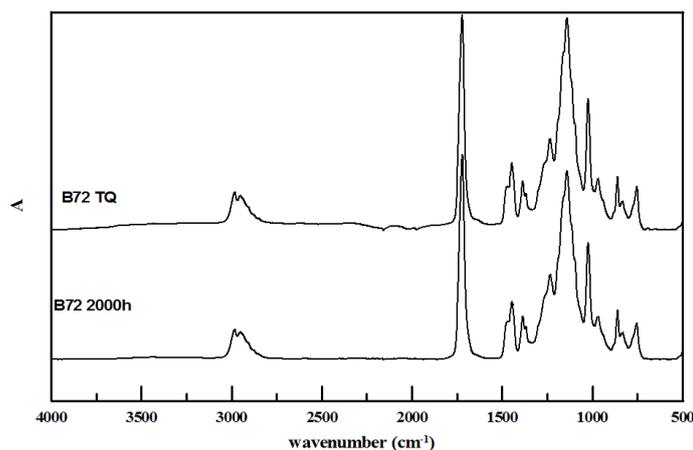


Figura 5.1. Spettri FT-IR relativi al film polimerico Paraloid B72 tal quale e invecchiato 2000h

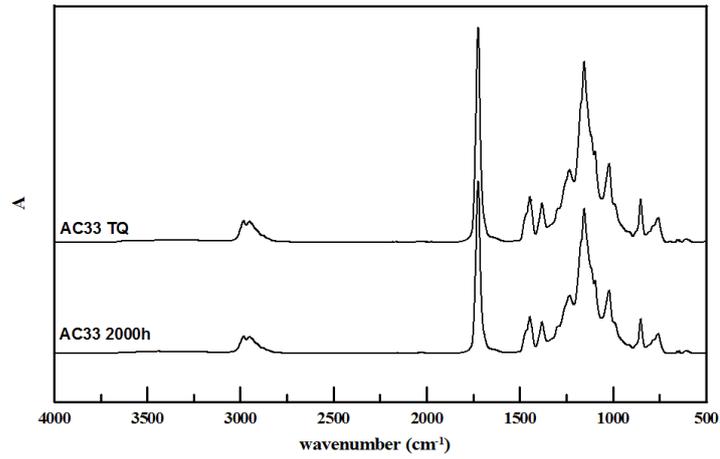


Figura 5.2. Spettri FT-IR relativi al film polimerico Acriloid AC33 tal quale e invecchiato 2000h

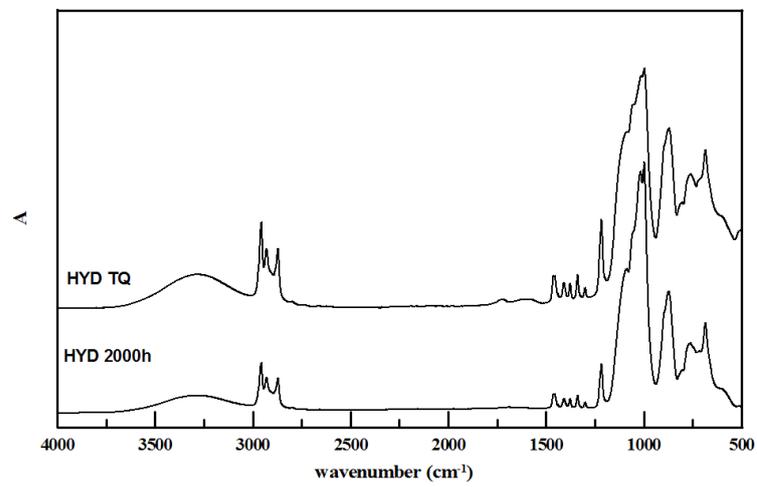


Figura 5.3. Spettri FT-IR relativi al film polimerico Hydrophase tal quale e invecchiato 2000h

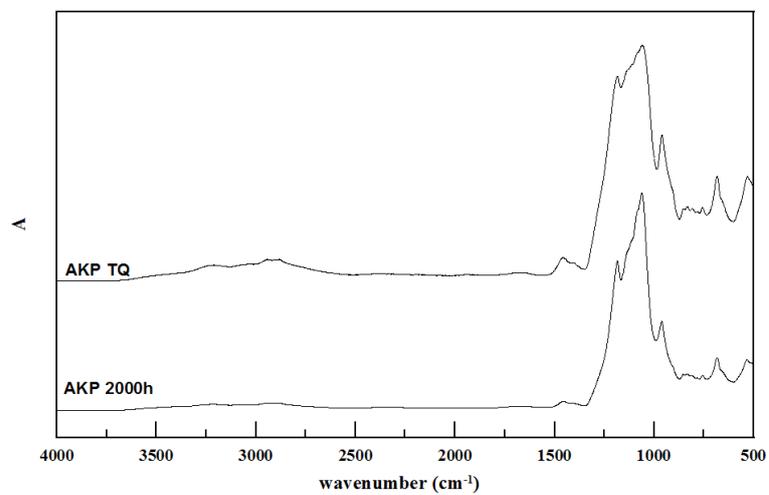


Figura 5.4. Spettri FT-IR relativi al film polimerico Akeogard P tal quale e invecchiato 2000h

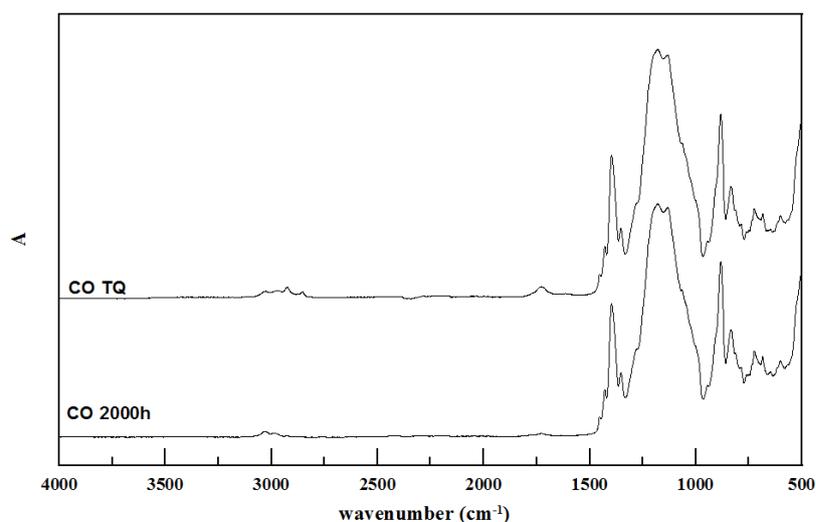


Figura 5.5. Spettri FT-IR relativi al film polimerico Akeogard CO tal quale e invecchiato 2000h

5.6 Prove di invecchiamento dei biocidi

Al fine di caratterizzare la resistenza agli UV dei prodotti biocidi, ed eventualmente comprenderne e valutarne i meccanismi di degradazione, sono state condotte prove di invecchiamento accelerato mediante l'esposizione degli stessi a lampada solare.

Le prove hanno avuto durata di 2000h. Sui biocidi tal quali ed invecchiati sono stati registrati spettri FT-IR.

Il biocida Perventol R80 non mostra sostanziali alterazioni. Lo spettro del Biotin T mostra la formazione di un picco a 1541 cm^{-1} (stretching del legame N-H) ed è lo spostamento del picco da 1625 cm^{-1} a 1636 cm^{-1} (stretching del legame C=O ammidico). Questi due dati indicano l'apertura dell'anello eterociclico dell'OIT attraverso la rottura del legame N-S e la formazione del legame N-H.

Lo spettro del BiotinR mostra le medesime alterazioni riscontrate per il BiotinT, visto che entrambi contengono OIT, inoltre si riscontra la rottura del legame C-I dell'IPBC, deducibile dall'abbassamento del picco relativo allo stretching del legame C-I a 1250 cm^{-1} . vi è inoltre l'alterazione del triplo legame carbonio-carbonio come mostra l'abbassamento del picco a 2197 cm^{-1} . Infine per quanto concerne l'Algophase non si registrano alterazioni significative.

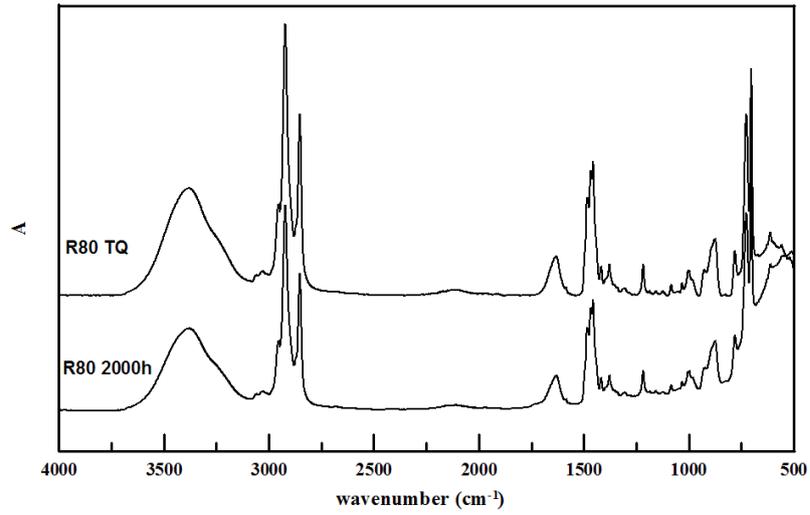


Figura 5.6. Spettri FT-IR relativi al biocida Preventol R80 tal quale e invecchiato 2000h

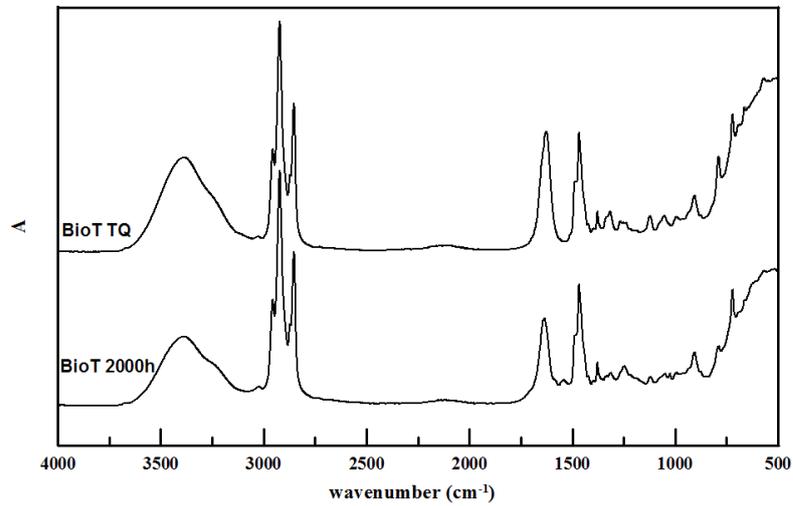


Figura 5.7. Spettri FT-IR relativi al biocida BiotinT tal quale e invecchiato 2000h

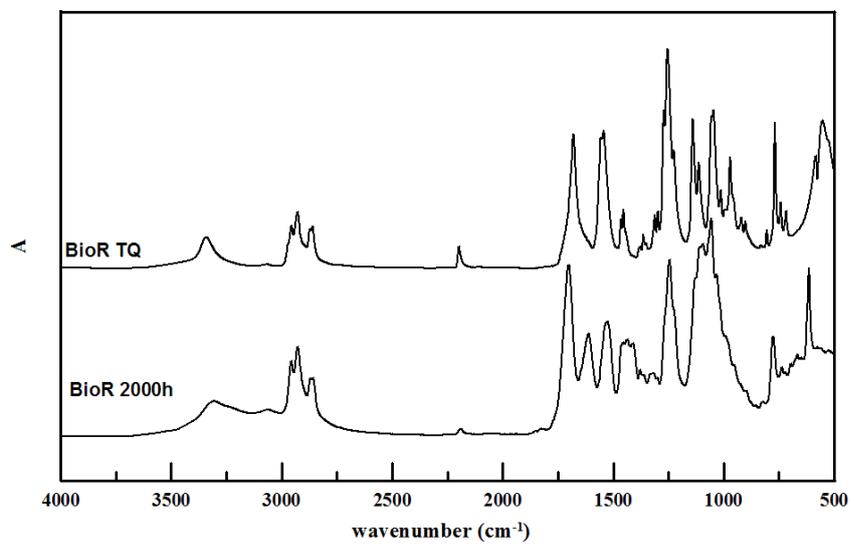


Figura 5.8. Spettri FT-IR relativi al biocida BiotinR tal quale e invecchiato 2000h

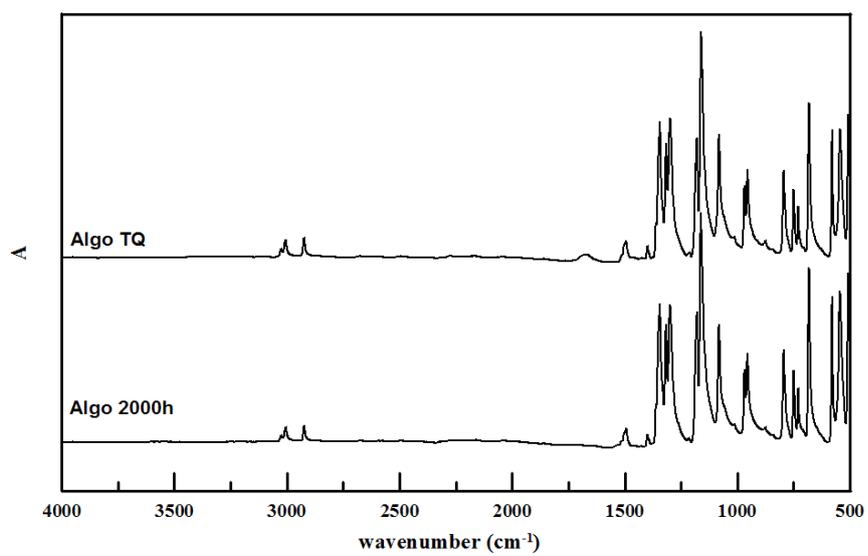


Figura 5.9. Spettri FT-IR relativi al biocida Algophase tal quale e invecchiato 2000h

Capitolo 6

Protettivi multifunzionali ottenuti mediante formulazione con biocidi organici

L'obiettivo di questa sperimentazione è stato quello di ottenere delle miscele con proprietà idrofobizzanti, tipiche dei protettivi, ma che svolgesse anche un'azione biocida.

A partire dai prodotti consolidanti/protettivi e dai biocidi selezionati sono stati quindi preparati dei formulati, procedendo sia alla miscelazione diretta, sia procedendo all'inglobamento dei biocidi in xerogel prima di disperderli nella soluzione polimerica.

Le miscele sono state caratterizzate al fine di verificarne la stabilità, la resistenza all'invecchiamento e le proprietà del film polimerico, formatosi in seguito all'evaporazione del solvente o alla polimerizzazione.

I formulati che mostravano una buona stabilità e delle buone caratteristiche del film polimerico sono stati applicati su provini di marmo opportunamente selezionati e preparati nelle dimensioni idonee e si è proceduta alla caratterizzazione prestazionale dei *coatings* (assorbimento d'acqua per capillarità, misure colorimetriche ed invecchiamento da irraggiamento solare).

La caratterizzazione è stata effettuata anche su provini tal quali e provini trattati con i protettivi di partenza al fine di verificare le eventuali interferenze dei biocidi con le proprietà protettive dei polimeri.

I formulati che presentavano le migliori caratteristiche prestazionali sono stati selezionati al fine di verificarne l'efficacia biocida nei confronti della specie autotrofa *Aspergillus Niger*.

6.1 Applicazione dei polimeri e valutazione delle proprietà prestazionali

I polimeri (B72, AC33, Hydrophase, AKP e AK CO) sono stati applicati mediante pennello su provini di marmo con una grammatura pari a 5 g/m² di polimero secco secondo la raccomandazione UNI 10921.

In seguito sono state effettuate misure di assorbimento capillare e misure colorimetriche prima e dopo invecchiamento solare, ciascun trattamento è stato effettuato in triplo.

6.1.1 Misure di assorbimento capillare

Nelle tabelle sono mostrate le quantità d'acqua assorbite per unità di superficie (Q_i) misurate nel tempo per tutti i provini tal quali, trattati ed invecchiati. In figura 6.1 sono riportati l'andamento medio dei Q_i medi in funzione del tempo per i vari trattamenti, e i risultati in seguito ad invecchiamento solare (2000 ore sotto lampada OSRAM ULTRAVITALUX 300W).

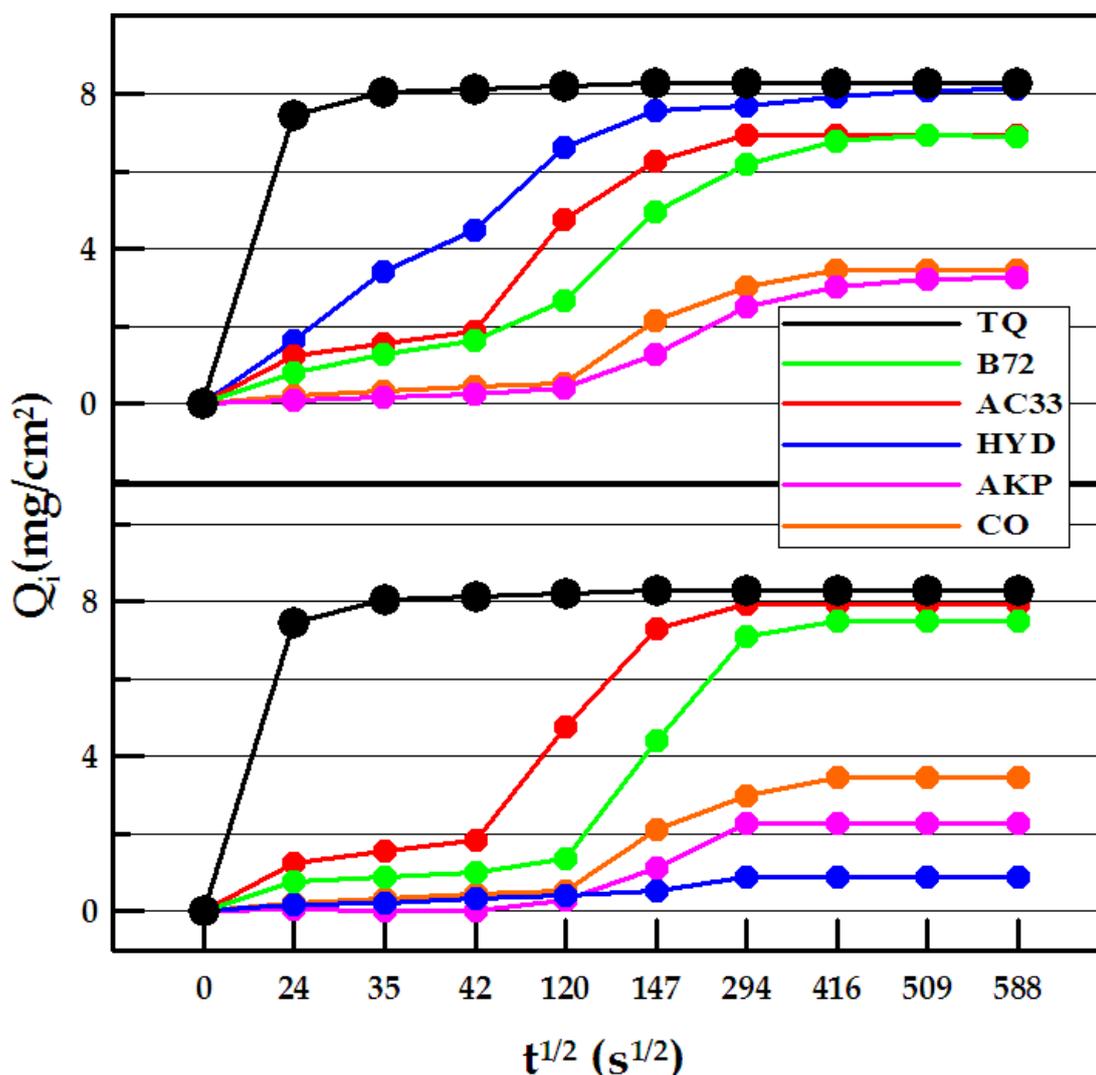


Figura 6.1. Assorbimenti d'acqua per capillarità per i provini trattati con i polimeri (sopra), inoltre sono state effettuate le misure per i provini invecchiati mediante irraggiamento con lampada solare (sotto).

I polimeri fluorurati (Akeogard CO e P) mostrano ottime proprietà idrorepellenti, mentre le prestazioni dei polimeri acrilici (B72 e AC33) risultano essere discrete; è mediocre invece l'idrofobicità indotta dal polimero silossanico (Hydrophase).

In seguito all'invecchiamento i polimeri non subiscono alterazioni significative delle proprie prestazioni idrorepellenti.

Nel caso dell'Hydrophase si registra un forte incremento della prestazioni, ciò è dovuto probabilmente alla lenta cinetica di polimerizzazione delle resine silossaniche su lapidei di natura carbonatica (Zendri *et al*, 2002) (Kumar *et al*, 1994) e l'invecchiamento ha coadiuvato la reticolazione del polimero.

6.1.2 Misure di colore

Per quanto concerne il colore tutti i polimeri generano sia dopo l'applicazione che dopo l'invecchiamento una variazione cromatica trascurabile, come si evince dai dati in tabella 6.1 di seguito riportata.

	TQ			Trattati			Delta trattato-TQ				Invecchiati			Delta invecchiato-TQ			
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE	L*	a*	b*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
B72	94,40	-0,35	0,85	93,14	-0,42	1,36	-1,26	-0,07	0,51	1,36	92,85	-0,25	0,74	-1,55	0,11	-0,11	1,56
AC33	93,99	-0,42	0,54	93,60	-0,49	0,50	-0,39	-0,07	-0,04	0,40	93,23	-0,31	0,42	-0,76	0,11	-0,13	0,78
HYD	94,46	-0,48	1,11	93,86	-0,54	1,28	-0,60	-0,06	0,17	0,62	93,59	-0,37	1,01	-0,87	0,11	-0,09	0,88
AKP	94,51	-0,44	0,83	93,99	-0,50	0,86	-0,52	-0,06	0,03	0,53	93,35	-0,33	0,74	-1,16	0,11	-0,09	1,17
CO	94,33	-0,46	1,28	93,93	-0,65	1,91	-0,41	-0,19	0,64	0,78	93,14	-0,33	1,16	-1,19	0,13	-0,12	1,20

Tabella 6.1. Variazioni cromatiche per i provini trattati con i polimeri, si riportano anche le variazioni in seguito ad invecchiamento eseguito mediante lampada solare.

6.2 Formulazione, caratterizzazione e selezione delle miscele polimero/biocida

Una prima strategia di preparazione è stata quella di ottenere dei formulati semplicemente mescolando i due componenti (formulati diretti).

Le formulazioni sono state preparate miscelando i polimeri ed il biocida in opportuno solvente in modo da ottenere dei prodotti in cui le concentrazioni dei principi attivi sia quella consigliata per l'applicazione, tranne nel caso dell'Hydrophase in cui non è stato possibile diluire il prodotto in acqua in quanto effettuando questa operazione viene innescata la reazione di polimerizzazione rendendo il prodotto inutilizzabile.

Le formulazioni (tabella 6.2) sono state effettuate in base alla compatibilità con soluzioni acquose o organiche. Nel caso dell'Acriloid 33 è stato possibile effettuare la miscelazione con tutti i biocidi dato che si tratta di un'emulsione.

I formulati con il polimero acrilico Paraloid B72 (F1, F2) mostrano un'ottima stabilità. Anche i formulati con l'Hydrophase sono stabili e non si osserva nessun corpo di fondo. I

formulati F5 e F6 con Acriloid 33 presentano una sufficiente stabilità del sistema colloidale, in quanto miscelati in proporzioni leggermente diverse mostrano una forte tendenza alla flocculazione. I formulati F7 e F8, sempre con Acriloid 33, flocculano dopo pochi minuti dalla miscelazione. I formulati F9 e F10 preparati con i prodotti Akeogard sono stabili, tuttavia il formulato F10 risulta essere stabile solo entro un campo ristretto di rapporti di miscelazione, mentre i formulati F11 e F12 mostrano una soddisfacente stabilità.

In tabella 6.2 sono anche riportate le caratteristiche del relativo film polimerico per i formulati ottenuti. Le prove di durabilità termica sono stati effettuate ponendo il formulato chiuso ermeticamente in stufa a 60 °C per 90 giorni.

Form.	Protettivo	%	Biocida	%	Solvente	Caratteristiche Formulato	Invecchiamento termico del formulato	Caratteristiche Film
F1	Paraloid B72	5	Biotin R	2	Organico	Stabile	Buono	Ingiallimento eccessivo agli UV
F2	Paraloid B72	5	Algophase	2	Organico	Stabile	Buono	Buono
F3	Hydrophase	10	Biotin R	2	Acquoso	Stabile	Buono	Buono
F4	Hydrophase	10	Algophase	2	Acquoso	Stabile	Buono	Buono
F5	Acriloid 33	5	Preventol R80	2	Acquoso	Floccula	-	-
F6	Acriloid 33	5	Biotin T	2	Acquoso	Floccula	-	-
F7	Acriloid 33	5	Algophase	2	Acquoso	Floccula	-	-
F8	Acriloid 33	5	Biotin R	2	Acquoso	Floccula	-	-
F9	Akeogard P	5	Preventol R80	2	Acquoso	Stabile	Buono	Buono
F10	Akeogard P	5	Biotin T	2	Acquoso	Separazione di fase	-	-
F11	Akeogard CO	2.8	Biotin R	2	Organico	Stabile	Buono	Ingiallimento eccessivo agli UV
F12	Akeogard CO	2.7	Algophase	2	Organico	Stabile	Buono	Buono
F14	Akeogard CO	2.7	Preventol R80	2	Organico	Stabile	Buono	Buono

Tabella 6.2. Elenco dei formulati diretti e relative caratteristiche.

I formulati F2, F3, F4, F9, F12, ed F14 sono stati selezionati per la sperimentazione su lapideo.

6.3 Applicazione dei formulati diretti e valutazione delle proprietà prestazionali

I formulati sono stati applicati su provini di marmo con grammatura pari a 5 g/m^2 ed in seguito sono state valutate le caratteristiche idrofobiche e le caratteristiche cromatiche.

6.3.1 Misure di assorbimento capillare

In figura 6.2 è riportato l'andamento medio dei Q_i medi in funzione del tempo, e gli andamenti per i trattamenti seguiti da invecchiamento.

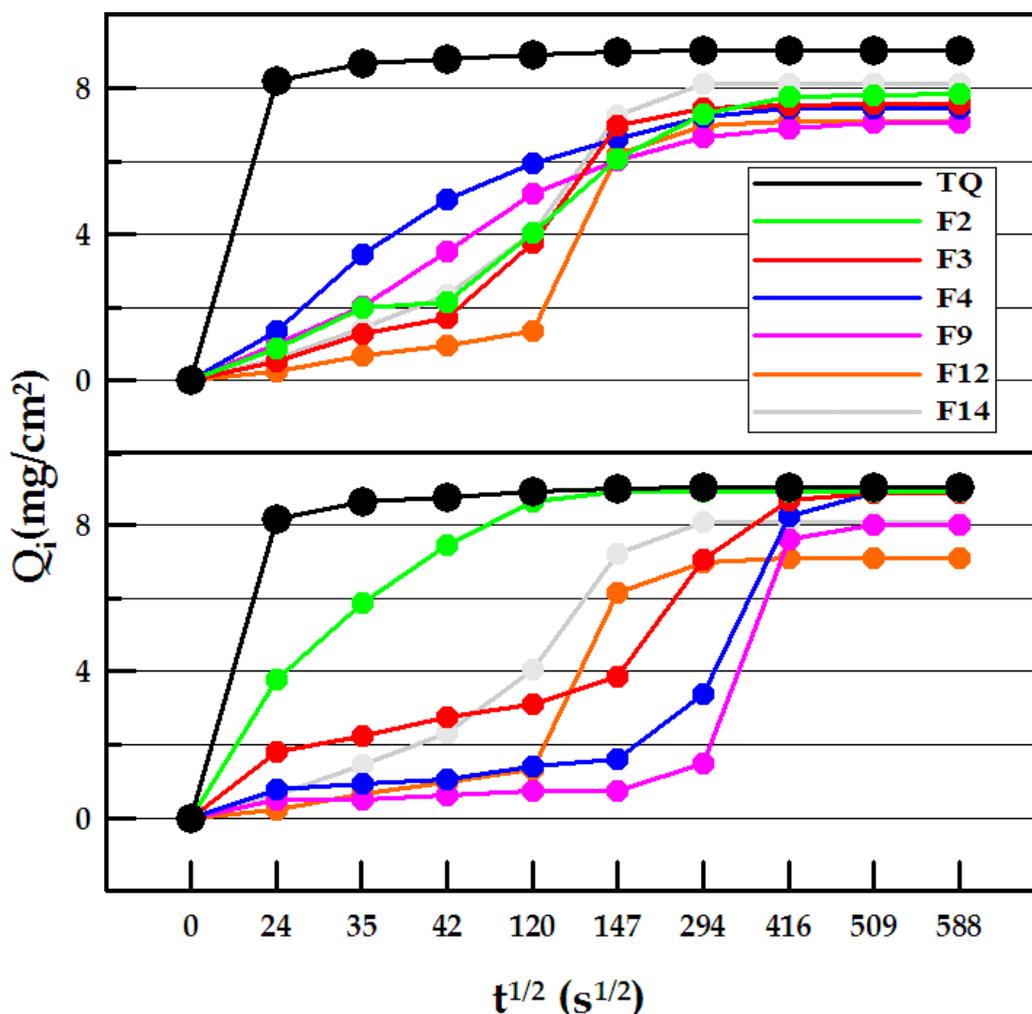


Figura 6.2. Assorbimenti d'acqua per capillarità per i provini trattati con i formulati diretti (sopra), inoltre sono state effettuate le misure per i provini invecchiati mediante irraggiamento con lampada solare (sotto).

Dopo il trattamento tutti i formulati mostrano comportamento simile, in ogni caso le proprietà idrorepellenti risultano essere significativamente peggiori rispetto alle stesse registrate per i polimeri di partenza, ciò è un evidenza dell'interferenza tra i biocidi e le

proprietà protettive dei polimeri, anche se nel complesso quest'ultime risultano essere accettabili.

In seguito ad invecchiamento si riscontrano caratteristiche diverse per i vari trattamenti. In particolare il formulato F4 a base di polimero silossanico mostra un miglioramento delle prestazioni, ciò è dovuto alla sua lenta cinetica di reazione descritto precedentemente.

Il formulato F2 mostra un incremento sostanziale della quantità d'acqua assorbita, mentre i risultati migliori sono ottenuti per i formulati F4 ed F9.

In generale l'invecchiamento ha forti effetti sulla tenuta dei formulati, tuttavia dopo invecchiamento solare i formulati F4 ed F9 mantengono ancora prestazioni sufficienti, mentre scarse sono le prestazioni registrate per gli altri formulati.

6.3.2 Misure di colore

Per quanto concerne le variazioni cromatiche, i valori sono leggermente superiori rispetto ai trattamenti con i soli polimeri, tuttavia i valori non risultano essere molto alti tranne nel caso del formulato F14 (tabella 6.3).

	TQ			Trattati			Delta				Invecchiati			Delta invecchiato-TQ			
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE	L*	a*	b*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
F2	94,64	-0,32	0,79	92,74	-0,55	2,72	-1,90	-0,23	1,94	2,72	93,12	-0,24	1,27	-1,52	0,08	0,48	1,60
F3	95,78	-0,41	0,66	93,52	-0,48	2,38	-2,25	-0,07	1,72	2,84	93,41	-0,34	1,28	-2,37	0,08	0,62	2,45
F4	94,12	-0,46	0,52	93,64	-0,63	2,28	-0,49	-0,17	1,76	1,83	92,90	-0,24	3,90	-1,22	0,22	3,38	3,60
F9	94,37	-0,54	1,50	92,01	-0,59	2,61	-2,36	-0,06	1,12	2,61	92,95	-0,39	1,48	-1,42	0,15	-0,02	1,43
F12	94,36	-0,31	0,70	92,55	-0,18	3,32	-1,81	0,13	2,62	3,19	91,55	-0,18	3,52	-2,81	0,13	2,82	3,99
F14	94,46	-0,41	1,18	91,18	-0,22	6,96	-3,29	0,19	5,78	6,65	90,84	-0,22	6,96	-3,62	0,19	5,78	6,83

Tabella 6.3. Variazioni cromatiche per i provini trattati con i formulati diretti, si riportano anche le variazioni in seguito ad invecchiamento eseguito mediante lampada solare.

Alla luce dei risultati ottenuti i formulati F4 ed F9 sono selezionati per ulteriore sperimentazione.

6.4 Formulazione, caratterizzazione e selezione delle miscele polimero biocida ottenute mediante inglobamento dei principi attivi in xerogel

Una strategia di sintesi alternativa alla miscelazione diretta polimero-biocida è l'incapsulamento del biocida in una matrice silicica (xerogel) mediante silicato di etile. Il procedimento consiste nel far polimerizzare il silicato di etile (TEOS) in una soluzione

alcolica contenente il biocida, man mano che la polimerizzazione procede le molecole di biocida vengono inglobate (Böttcher *et al*, 1999). Il polimero ottenuto, denominato xerogel, viene polverizzato e disperso in una soluzione polimerica.

I vantaggi di questa tecnica sono legati al fatto che il biocida trovandosi all'interno di una matrice silicea dovrebbe risultare maggiormente stabile (Mahltig *et al*, 2004), inoltre, si è osservato un rilascio più graduale del biocida, questo dovrebbe rendere l'efficacia antimicrobica del *coating* più duraturo (Böttcher *et al*, 1999).

6.4.1 preparazione degli xerogel e dei formulati

È stata preparata una soluzione madre (SM) mescolando 150 ml di TEOS, 100 ml di EtOH e 2.5 ml di una soluzione 0.001M di HCl. In seguito sono state preparate le miscele con la soluzione madre e i quattro biocidi in modo da ottenere delle soluzioni che contenessero all'incirca la medesima quantità di silice e biocida. Le quantità sono riportate in tabella 6.4.

Soluzione	Q SM (ml)	Biocida	Q biocidi	Q Totale (ml)
SM Algo	15	Algophase	2.5 g	114
SM BioR	60	Biotin R	36 ml	96
SM BioT	60	Biotin T	18 ml	78
SM R80	60	Preventol R80	13.5 ml	73.5

Tabella 6.4. Schema di preparazione degli xerogel

Le soluzioni sono state lasciate sotto agitazione. Le soluzioni TEOS+R80 e TEOS+Biotin T sono gelificate dopo 48 ore, mentre gli altri due non sono riuscite a raggiungere la gelificazione.

Gli xerogel formati TEOS+R80 (31.5 g) e TEOS+Biotin T (24.9 g) sono stati finemente macinati col mortaio. Successivamente, viene effettuato un lavaggio in acqua distillata per allontanare il biocida in eccesso, a tale scopo a ciascun campione vengono aggiunti 100 ml di acqua. 65ml di acqua distillata vengono allontanati ed in entrambi i casi la quantità di biocida allontanato dallo xerogel è inferiore a 1.3 g.

La concentrazione del preventol R80 dentro il silicato è del 31 %, mentre per il bioT è del 40%.

Successivamente le polveri di xerogel sono stati disperse nelle soluzioni polimeriche. In tabella 6.5 sono riportate tutte le formulazioni sperimentate.

Form .	Protettivo	%	Xerogel	%	Solvente	Caratteristiche Formulato	Caratteristiche Film
XF1	Paraloid B72	30	SM_R80	38	Organico	buono	buono
XF2	Paraloid B72	30	SM_BioT	30	Organico	buono	buono
XF5	Acriloid AC 33	23	SM_R80	57	Acquoso	floccula	-
XF6	Acriloid AC 33	23	SM_BioT	45	Acquoso	floccula	-
XF9	Akeogard P	5	SM_R80	6	Acquoso	Buono	xerogel disperso non consolidato.
XF10	Akeogard P	5	SM_BioT	5	Acquoso	Buono	xerogel disperso non consolidato.
XF13	Akeogard CO	10	SM_R80	12	Organico	Buono	buono
XF14	Akeogard CO	10	SM_BioT	10	Organico	Buono	buono

Tabella 6.5 Preparazione dei formulati xerogel

Anche in questo caso l'Acriloid (formulati XF5, XF6) ha dato problemi di flocculazione, dovuti probabilmente all'emulsionante utilizzato per tenere il polimero acrilico in sospensione. Il polimero Akeogard P (XF9, XF10) non riesce a consolidare le particelle di xerogel, quindi i formulati non risultano essere idonei.

Per la sperimentazione su lapideo sono stati selezionati i formulati XF1, XF2, XF13, XF14.

6.5 Applicazione dei formulati xerogel e valutazione delle proprietà prestazionali

I formulati xerogel sono stati applicati su provini di marmo con grammatura pari a 5 g/m² ed in seguito sono state valutate le caratteristiche idrofobiche e le caratteristiche cromatiche.

6.5.1 Misure di assorbimento capillare

In figura 6.3 sono riportati l'andamento medio dei Qi medi in funzione del tempo per i vari trattamenti, e i risultati in seguito ad invecchiamento solare.

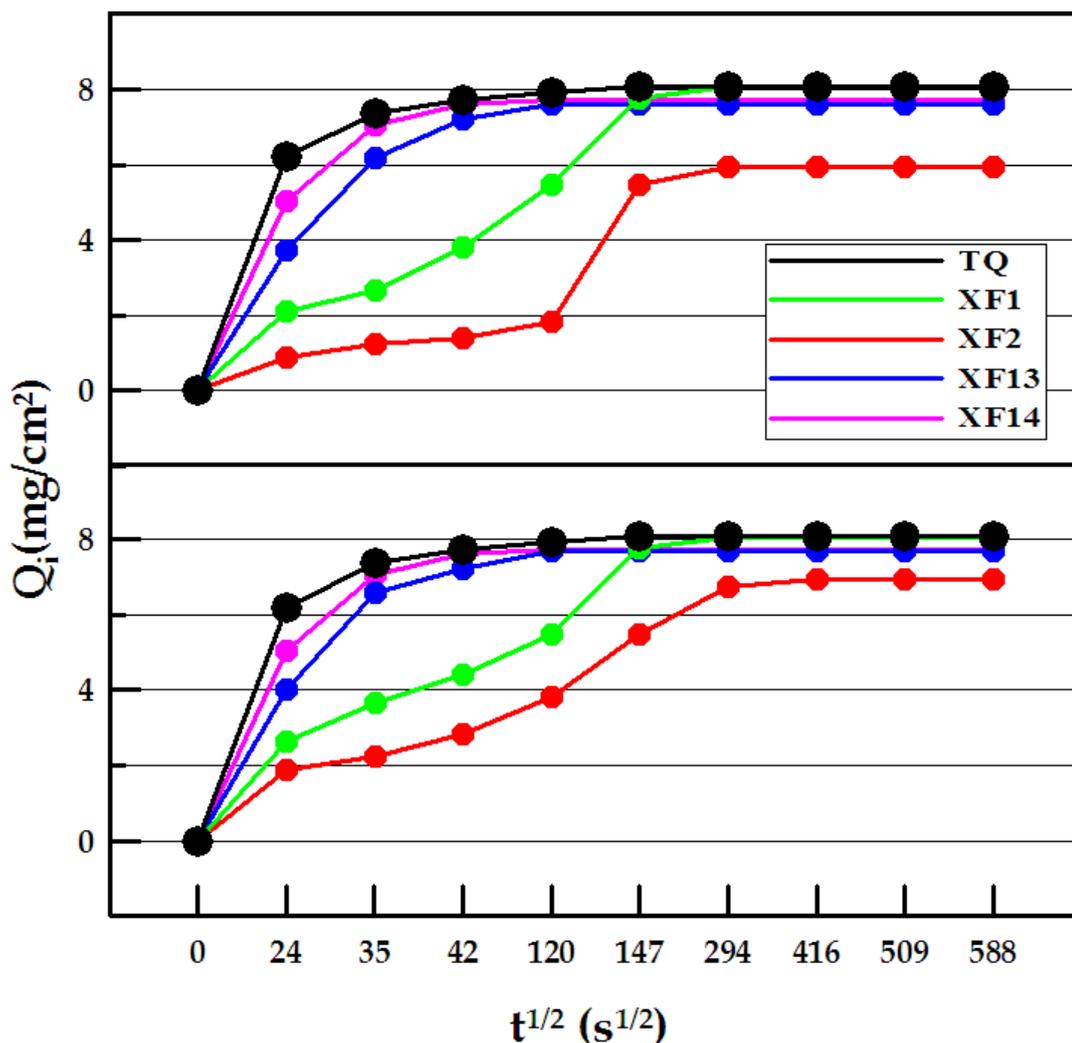


Figura 6.3. Assorbimenti d'acqua per capillarità per i provini trattati con i formulati xerogel (sopra), inoltre sono state effettuate le misure per i provini invecchiati mediante irraggiamento con lampada solare (sotto).

Tutti i formulati xerogel mostrano delle significative perdite in termini di efficacia protettive rispetto ai polimeri di partenza.

Risultano accettabili le prestazioni dei formulati XF1 ed XF2, tuttavia dopo invecchiamento anche quest'ultimi mostrano comportamento mediocre.

6.5.2 Misure di colore

Le misure colorimetriche (tabella 6.6) mostrano forti alterazioni cromatiche, in particolare per i formulati XF2 ed XF14, per questi due coating si registrano alterazioni cromatiche con $\Delta E > 10$.

Alla luce di questi dati nessuno dei formulati è stato selezionato per successive sperimentazioni.

	TQ			Trattati			Delta			ΔE	Invecchiati			Delta invecchiato-TQ			
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*		L*	a*	b*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
XF1	93,96	-0,33	1,07	92,51	-0,71	3,83	-1,45	-0,38	2,75	3,13	91,26	-1,81	4,54	-2,69	-1,48	3,46	4,63
XF2	94,12	-0,31	1,14	90,92	-0,97	9,45	-3,20	-0,66	8,31	8,93	90,06	-1,63	10,79	-4,06	-1,31	9,65	10,55
XF13	94,25	-0,35	1,08	92,26	-0,50	5,38	-1,99	-0,14	4,30	4,74	90,58	-1,50	6,12	-3,68	-1,15	5,04	6,34
XF14	94,27	-0,36	1,06	87,37	1,48	12,50	-6,90	1,84	11,44	13,49	86,95	0,69	13,79	-7,32	1,04	12,73	14,73

Tabella 6.6. Variazioni cromatiche per i provini trattati con i formulati xerogel, si riportano anche le variazioni in seguito ad invecchiamento eseguito mediante lampada solare.

6.6 Valutazione dell'efficacia biocida

I formulati F4 ed F9 hanno mostrato buone caratteristiche prestazionali in termini di idrofobicità e variazione cromatica delle superfici. Al fine di valutarne le caratteristiche antimicrobiche sono stati effettuati, per questi due formulati, test di efficacia biocida rispetto ad organismi autotrofi.

Gli eterotrofi sono organismi che riescono a svilupparsi solo in presenza di sostanza organica che può derivare dall'aria, dall'acqua, da agenti leganti utilizzati per vernici o intonaci oppure da colonizzazioni precedenti.

In particolare, i funghi svolgono un importante ruolo nel degrado dei beni culturali, in quanto riescono ad attaccare molti tipologie di materiali, esercitando un'azione diretta su quelli organici, che utilizzano a scopi trofici e una indiretta su quelli inorganici che possono presentare frazioni organiche supportanti la crescita.

Sono definiti organismi *Biodeteriogeni*, che dal punto di vista meccanico producono un degrado che dipende dalla capacità delle loro ife di penetrare in profondità nel materiale provocando la disgregazione della pietra, mentre dal punto di vista chimico producono acidi organici che provocano la dissoluzione dei materiali.

I generi di funghi maggiormente trovati sui materiali lapidei sono *Alternaria*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium* (Gomez-Alarcon *et al*, 1995) (Wollenzien *et al*, 1995). Per la sperimentazione la scelta è ricaduta sulla specie *Aspergillus Niger*.

Sono state utilizzate capsule di Petri contenente terreno agarizzato inoculato con la specie eterotrofa scelta, distribuendo con una spatola un'aliquota della coltura del microrganismo sulla superficie del terreno.

Quantità note dei formulati sono state adsorbite su un dischetto di cellulosa depositato sulla superficie del terreno agarizzato che, durante l'incubazione, diffonde creando un gradiente di concentrazione in grado di inibire la crescita del fungo in un'area definita

“alone di inibizione”, il cui diametro è proporzionale all’efficacia biocida dei formulati nelle condizioni adottate.

È stata inoltre effettuata la valutazione del potere biocida ponendo a confronto i due formulati (F4 e F9) e gli stessi formulati invecchiati sotto lampada solare per una settimana.

Al fine di avere degli esperimenti di controllo, è stata valutata anche l’azione dei dischetti tal quali (senza alcun trattamento) e dei singoli solventi delle formulazioni.

6.6.1 Monitoraggio

Le piastre opportunamente preparate sono state tenute a T ambiente ed esaminate ogni giorno alla stessa ora per circa una settimana. Il monitoraggio è stato effettuato tramite osservazioni visive, calcolo proporzionale dell’alone di inibizione e acquisizioni di immagini allo scanner.

Si è controllata sia la crescita delle colture fungine tramite una valutazione del grado di attecchimento delle colonie nelle piastre sia la misura del raggio dell’alone di inibizione della crescita fungina intorno al dischetto, il cui valore è direttamente proporzionale al potere biocida dei formulati. Le prove sono state effettuate in triplo.

La tabella 6.7 riassume i dati acquisiti durante il monitoraggio della prova di diffusione in agar relativa al grado di attecchimento delle colture fungine in piastra e alla misura del raggio di inibizione della crescita fungina mostra l’efficacia biocida dei formulati.

In particolare sono state monitorate:

- piastre con dischetto tal quale (TQ);
- piastre con dischetto di controllo solvente 1 (acqua distillata AC);
- piastre con dischetto di controllo solvente 2 (alcool etilico AL);
- piastre con dischetto trattato con i formulati F4 (F4) ed F9 (F9);
- piastre con dischetto trattato con il formulato F4 ed F9 invecchiati (F4TI, F9TI);

I dati ottenuti dalle prove di diffusione in agar dei due formulati hanno fornito, nel complesso, dati significativi che confermano l’efficacia biocida, seppur differenziata, dei formulati in esame.

PIASTRA	GIORNO					
	I	II	III	IV	V	VI
TQ1	1	4	5	5	6	6
TQ2	1	4	5	5	6	6
TQ3	1	4	5	5	6	6
AC1	1	4	4	5	6	6
AC2	1	4	5	5	6	6
AC3	1	4	5	5	6	6
AL1	1	3	3	4	5	5
AL2	1	3	4	4	5	5
AL3	1	3	4	4	5	5
F4_1	1	2	2	2	2	2
F4_2	1	2	2	2	2	2
F4_3	1	2	2	2	2	2
F9_1	1	3	3	4	4	4
F9_2	1	3	3	4	4	4
F9_3	1	3	3	4	4	4
F4I_1	1	2	2	2	2	2
F4I_2	1	2	2	2	2	2
F4I_3	1	2	2	2	2	2
F9I_1	3	3	3	4	4	4
F9I_2	3	3	4	4	4	4
F9I_3	3	3	3	4	4	4

Legenda

"1" Comparsa di prime colonie in piastra (inesistenza dell'alone di inibizione per bassa colonizzazione)

"2" Crescita diffusa con alone netto a raggio elevato (raggio fino a max 3,7cm)

"3" Crescita diffusa con alone a raggio ridotto (da 0,8 fino a 0,01cm)

"4" Crescita intorno al dischetto (raggio pari a zero – assenza dell'alone di inibizione)

"5" Prima crescita su dischetto

"6" Copertura dischetto

Tabella 6.7. Valori relativi al monitoraggio delle crescite fungine

Dal monitoraggio (figura 6.4) della crescita risulta chiaro come le piastre con i dischetti tal quali (TQ) e quelle con i dischetti di controllo con i solventi utilizzati per i formulati (acqua distillata AC e alcool etilico AL) mostrino lo stesso comportamento: crescita veloce delle colonie e copertura completa dei dischetti in pochi giorni. L'unica differenza risiede nel fatto che le piastre con alcool impiegano un tempo maggiore per raggiungere la copertura completa dei dischetti mantenendo per un tempo maggiore l'alone d'inibizione.

Le piastre relative ai due formulati (F4 e F9) evidenziano una crescita differenziata delle colonie in relazione ai giorni di analisi e mostrano dunque un diverso grado di attecchimento dovuto al potere di inibizione della crescita specifico per i due formulati.

In particolare le piastre con i dischetti trattati con F4 mostrano un'azione biocida forte ed evidente del formulato che, inibendo la crescita delle colonie fungine, determina

velocemente un alone ampio e netto di inibizione, consentendo la crescita solo al margine laterale della piastra.

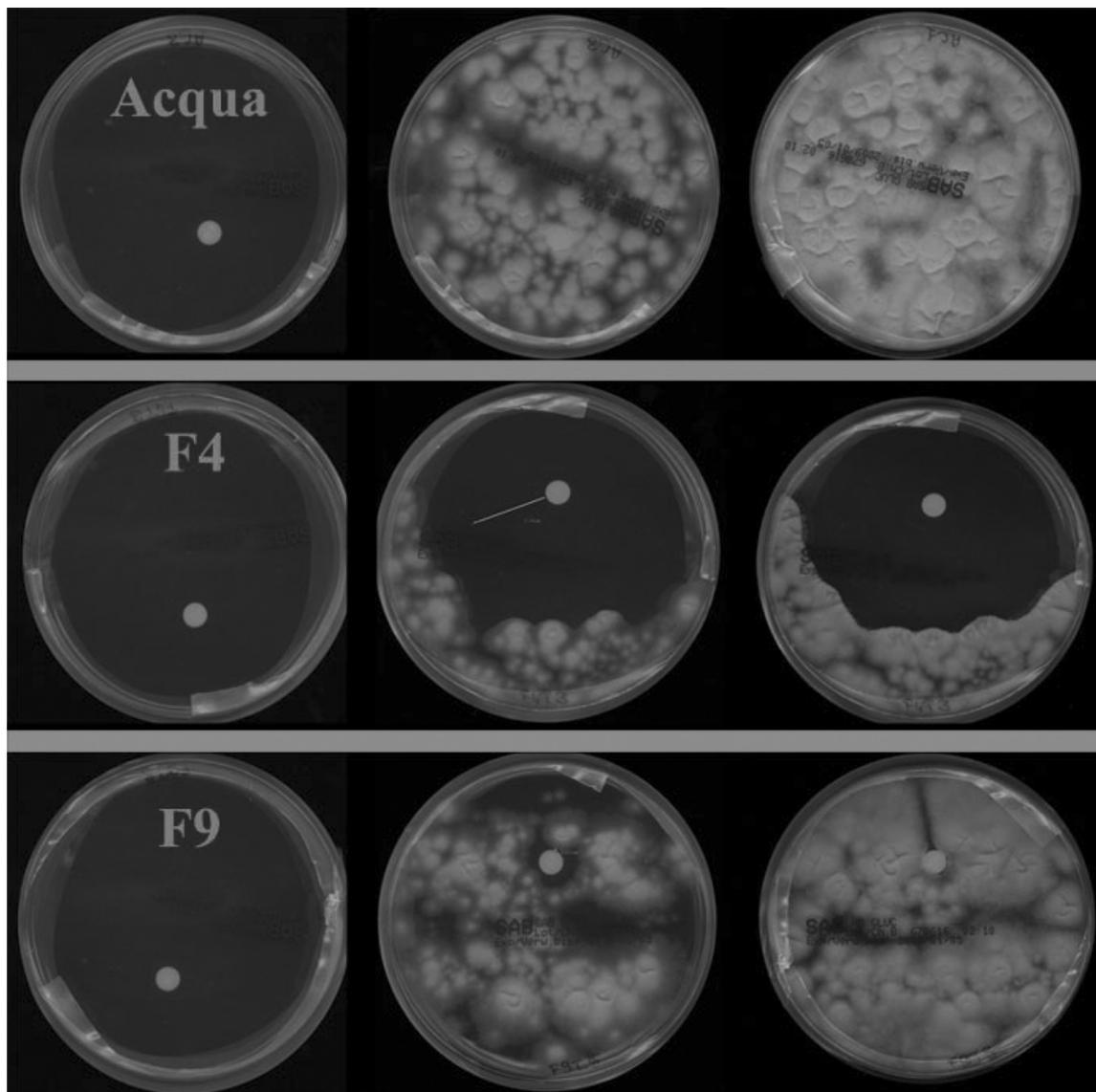


Figura 6.4. Piastre di coltura inoculate con l'Aspergillus Niger in cui sono stati posti i dischetti di prova TQ, F4 ed F9. Ogni piastra è riportata (partendo da sinistra verso destra) subito dopo l'inoculo, dopo tre giorni e dopo una settimana.

Anche le piastre con i dischetti trattati con F4 e invecchiati presentano lo stesso grado di attecchimento delle piastre con i dischetti trattati e non invecchiati, determinando aloni d'inibizione ampi e permettendo la crescita solo al margine delle piastre.

Nelle piastre con i dischetti trattati con F9 si nota l'azione del formulato che inibisce la crescita delle colonie fungine determinando un alone di inibizione netto, ma più ridotto rispetto al formulato F4 e che raggiunge valori nulli il quarto giorno di monitoraggio. Il formulato permette dunque, la crescita fungina intorno al perimetro del dischetto, ma grazie alla sua efficacia biocida ne impedisce l'attecchimento sul dischetto stesso.

Anche le piastre con i dischetti trattati e invecchiati presentano più o meno lo stesso comportamento anche se la crescita è maggiore nei primi giorni, pur restando evidente un alone d'inibizione netto e ridotto che raggiunge valori nulli il quarto giorno di monitoraggio. Anche in questo caso il formulato invecchiato non permette l'attecchimento delle colonie direttamente sul dischetto.

Le piastre con i controlli del tal quale e dell'acqua distillata presentano già dal secondo giorno un grado di attecchimento elevato che porta alla copertura completa del dischetto, mentre quelle del controllo dell'alcool etilico mostrano un inizio di attecchimento direttamente sul dischetto.

Una netta differenza è evidente per le piastre con i dischetti trattati con F4, il quale si presenta molto più basso rispetto ai precedenti, con un ampio raggio d'inibizione della crescita fungina ed un'elevata efficacia.

Inoltre, le piastre con i dischetti trattati con F4 dopo invecchiamento presentano, lo stesso grado di attecchimento delle piastre con i dischetti trattati e non invecchiati, a dimostrazione del fatto che l'invecchiamento non ha modificato l'efficacia biocida del formulato.

6.7 Conclusioni

L'insieme dei risultati ottenuti nella sperimentazione ha permesso di selezionare i due formulati migliori in base ai test di efficacia protettiva e di variazione cromatiche; essi sono il formulato F4 a base di Hydrophase e Algophase e il formulato F9 a base di Akeogard P e Preventol R80.

La sperimentazione relativa alla formulazione di prodotti contenenti xerogel non ha condotto ai risultati sperati, questo può essere imputato alla natura idrofila dello xerogel, infatti la silice formatasi in seguito alla reazione sol-gel contiene numerosi gruppi idrossilici terminali, la cui eliminazione richiede trattamento ad alte temperature, che però degraderebbe i biocidi organici in esso contenuto.

L'idofilicità dello xerogel rende quindi in gran parte inefficace l'effetto idofobizzante del *coating* organico.

Su formulati F4 ed F9 è stata valutata inoltre l'attività biocida nei confronti dell'*Aspergillus Niger*. In entrambi i casi è stata messa in luce una buona efficacia da parte dei due formulati, in particolare il formulato F4 mostra una maggiore efficacia.

Capitolo 7

Nanopolveri di ZnO e ZnTiO₃ per la formulazione di protettivi ad azione biocida

La finalità di questa sperimentazione è quella di valutare la potenziale efficienza biocida di due materiali fotocatalitici (ZnO e ZnTiO₃) che potrebbero rappresentare un'alternativa all'uso dei biocidi organici.

I due materiali sono stati dispersi in matrici polimeriche ed è stata valutata l'inibizione della crescita dell'*Aspergillus niger*.

È stata valutata anche l'effetto idrorepellente dei *coating* effettuando misure di assorbimento capillare di acqua, irraggiamento simulato di radiazione solare, misure di angolo di contatto e misure colorimetriche.

7.1 Introduzione

Nei primi anni '60 Gerischer fu il primo a studiare comportamento di ossidi semiconduttori irradiati da luce (Gerischer, 1966). Apparve chiaro il potenziale di questi composti nella catalisi di reazioni di ossidoriduzione. Un interesse crescente verso queste sostanze si verificò nei primi anni settanta nella speranza di utilizzarli per la conversione di energia.

Nel 1972 Fujishima (Fujishima *et al*, 1972), sintetizzò un singolo cristallo di rutilo, una delle forme cristalline del biossido di titanio, un semiconduttore. Questo materiale apparve estremamente stabile in presenza di soluzioni acquose di elettroliti. Fujishima utilizzò il cristallo di rutilo come elettrodo, ponendolo in una soluzione acquosa insieme ad un elettrodo di platino. Irradiando la superficie dell'elettrodo di TiO₂ con radiazione avente lunghezza d'onda <415 nm, venne misurato un flusso di corrente dall'elettrodo di platino verso l'elettrodo di rutilo, osservando lo sviluppo di ossigeno ed idrogeno molecolare. Questo fenomeno mostrò che l'acqua può essere decomposta, utilizzando luce UV-visibile, senza l'applicazione di una tensione esterna.

Negli ultimi anni, grazie ai precedenti studi pionieristici, la fotocatalisi eterogenea ottenuta mediante semiconduttori ha acquisito una notevole importanza. Trattamenti di inquinanti ambientali utilizzando semiconduttori come ZnO, TiO₂, Fe₂O₃, Bi₂O₃, sono ben noti (Hoffman *et al*, 1995) (Pirkanniemi *et al*, 1995) (Mills *et al*, 1997) (Bhatkhande *et al*, 2001) (Reddy *et al*, 2008). In effetti, uno degli aspetti più importanti di fotocatalisi è la

dipendenza dall'energia dei fotoni incidenti, ma in prima approssimazione, non per la loro intensità. Così, pochi fotoni di energia possono indurre la fotocatalisi. Ciò significa che, anche una moderata quantità di luce può essere sufficiente per contribuire a purificare l'aria o per mantenere puliti i muri in ambiente chiuso, poiché la quantità di sostanze inquinanti sono in genere piccole.

Un sistema fotocatalitico eterogeneo è costituito da particelle di semiconduttore (fotocatalico), che sono in stretto contatto con un liquido o un gas, che rappresenta il mezzo di reazione. Grazie alla loro struttura elettronica, che è caratterizzata da una banda di valenza piena (VB) e una banda vuota di conduzione (CB), i semiconduttori esposti alla luce sono soggetti a transizioni in stati eccitati che sono in grado di avviare processi redox e quindi, indurre trasformazioni molecolari.

La differenza di energia tra il livello più basso di energia del CB e quello più alto del VB è la cosiddetta *band gap* energetica E_g . Essa corrisponde al minimo l'energia della luce per rendere il materiale elettricamente conduttivo. Nella figura 7.1 è riportato uno schema semplificato di reazione fotocatalizzata.

Quando un fotone con una energia di $h\nu$ supera l'energia della *band gap* un elettrone (e^-) viene promosso dalla banda di valenza alla banda di conduzione lasciando un vuoto (h^+). In materiali elettricamente conduttori, vale a dire i metalli, i prodotti (e^- e h^+) si ricombinano immediatamente. Nei semiconduttori una porzione di queste coppie elettrone-vuoto diffonde alla superficie della particella catalitica e possono prendere parte ad una reazione chimica di ossidoriduzione costituita dalla coppia donatore (D) ed accettore (A). I vuoti possono ossidare le specie donatore (D), mentre la banda di elettroni di conduzione è in grado di ridurre le specie accettore di elettroni (A).

Una caratteristica peculiare degli ossidi metallici semiconduttori è il forte potere ossidante dei vuoti h^+ . Essi possono reagire ossidando l'acqua per producendo il radicale idrossile altamente reattivo ($OH\bullet$). Sia i vuoti che i radicali idrossilici sono ossidanti molto potenti, che possono essere utilizzati per ossidare i contaminanti organici, l'ossigeno dell'aria funge da accettore di elettroni formando il radicale $O_2\bullet^-$. Questo ione a sua volta è una particella altamente reattiva in grado di ossidare i materiali organici.

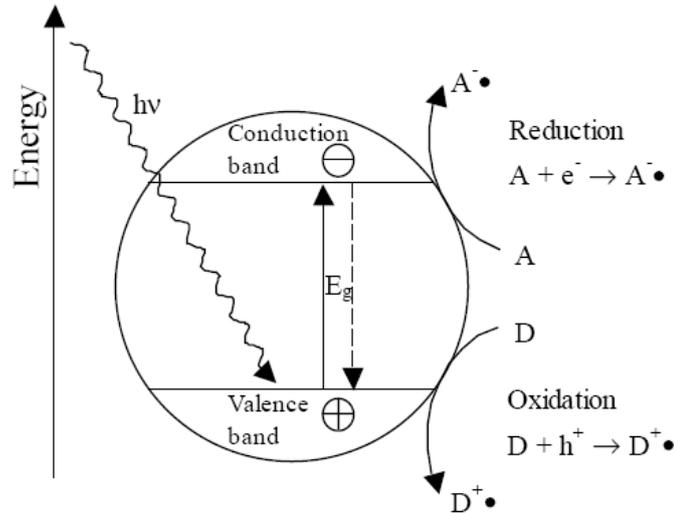


Figura 7.1. Schema di fotocatalisi

Il biossido di titanio, TiO_2 , è uno dei più noti agenti fotocatalitici. È stato recentemente osservato che un suo drogaggio con altri ossidi metallici come ad esempio il triossido di tungsteno può incrementare le proprietà fotocatalitiche. Il forte potenziale ossidativo è in grado di ossidare l'acqua per creare radicali idrossilici, specie chimiche altamente reattive. Viene aggiunto come additivo a vernici, cementi, finestre, piastrelle o di altri prodotti per sterilizzare, indurre proprietà autopulenti ed antivegetativi ed è usato anche come un catalizzatore di idrolisi. È utilizzato anche nelle celle Graetzel, un tipo di pannelli solari

L'ossido di zinco, ZnO , è stato utilizzato come agente fotocatalitico per la degradazione e la completa mineralizzazione di inquinanti ambientali (Richard *et al*, 1997) (Driessen *et al*, 1998) (Villaseñor *et al*, 1998). Dato che ZnO presenta quasi la stessa *band gap* di energia (3,2 eV) di TiO_2 , ci si attende una capacità fotocatalitica simile a quella del TiO_2 . Alcuni studi hanno confermato che ZnO presenta addirittura una migliore efficienza rispetto all'ossido di titanio nella degradazione fotocatalitica di alcuni coloranti, anche in soluzione acquosa (Richards, 2006).

Il problema principale dei semiconduttori fotocatalitici è la veloce ricombinazione elettrone-buco, osservata nell'ordine dei nanosecondi, che riduce l'efficienza del trasferimento di carica dalla superficie del fotocatalitico alla molecola, ciò si traduce in una diminuzione dell'efficienza del sistema catalitico. Al fine di ridurre la velocità di ricombinazione elettrone-buco e di modificare le proprietà fotocatalitiche diversi metodi sono stati impiegati, come il drogaggio con metalli (Ranjit *et al*, 2001) o la dispersione in matrici di diversa natura (Shankar *et al*, 2004).

L'ossido di zinco-titanio, ottenuto mediante il drogaggio dell'ossido di titanio con zinco, sembra essere un migliore catalizzatore per l'ossidazione; in realtà si è osservato che l'attività catalitica aumenta notevolmente all'aumentare della quantità di zinco. In particolare, è stato osservato un aumento dell'ossidazione del metanolo di circa 3 volte rispetto all'ossido di titanio, per la ossidi fortemente drogati con lo zinco (vale a dire, Zn/Ti = da 0,3 a 1) (Chien-Tsung Wang *et al*, 2008).

In generale, l'ossidazione fotocatalitica è potenzialmente efficace per i processi di rimozione e distruzione di inquinanti. Recentemente l'area di interesse si sta spostando verso svariate applicazioni tecnologiche e pratiche, come la pulizia dei materiali da costruzione (materiali autopulenti) e, più recentemente, verso *coating* antimicrobici.

Quest'ultimo settore attira particolare attenzione data la crescente perdita di efficacia dei metodi tradizionali nel raggiungere una maggiore efficienza biocida. Ciò è dovuto al diffuso uso di agenti antimicrobici e l'emergere di più resistenti e virulenti ceppi di microrganismi. Spore batteriche possono sopportare una vasta gamma di aggressioni ambientali tra cui il calore e raggi UV (Hoffman *et al*, 1995).

Vi è quindi una necessità crescente di sviluppare tecnologie alternative, come la sterilizzazione foto elettrochimica. Un modo efficace per l'inattivazione di microorganismi può essere realizzato utilizzando materiali foto catalitici altamente efficienti. Mediante l'irraggiamento di radiazioni UV-Visibili si osserva la produzione di radicali ossidrilici (OH•) generati dall'ossido foto catalitico, tali intermedi di reazione sono dei forti ossidanti ad alta reattività, data la loro scarsa stabilità.

La superficie degli organismi microbici diventa l'obiettivo primario dell'attacco ossidativo iniziale da parte del materiale foto catalitico posto a contatto o nelle immediate vicinanze, quando quest'ultimo viene irradiato (Lee *et al*, 2005). È stata anche osservata una diminuzione della respirazione cellulare ed infine alla morte dei microrganismi (Matsunaga *et al*, 1984).

Nel 1985, Matsunaga *et al* (Matsunaga *et al*, 1985) descrissero un metodo per la sterilizzazione delle acque mediante l'uso di ossido di titanio. Le specie microbiche presenti nelle acque possono essere inattivate attraverso il contatto con una superficie foto catalitica costituita da Pt-TiO₂ illuminata con luce UV per un periodo di tempo compreso tra 60 e 120 minuti.

In seguito, lo stesso gruppo di lavoro, costruì con successo un pratico dispositivo in cui TiO₂ in polvere è immobilizzato su una membrana acetilcellulosa. Facendo fluire una

sospensione di *Escherichia coli* attraverso questo dispositivo, esso viene completamente inattivato (Matsunaga *et al.*, 1988).

La finalità di questa sperimentazione (Ruffolo *et al.*, 2009) è quella di valutare la potenziale efficienza biocida di due materiali foto catalitici (ZnO e ZnTiO₃), che potrebbero rappresentare un'alternativa al biossido di titanio. In particolare i due ossidi sono stati dispersi in matrici polimeriche, (polimero acrilico e polimero fluorurato) ed è stata valutata l'inibizione della crescita dell'*Aspergillus niger*. L'obiettivo è quello di ottenere una nuova tecnologia di *coating*, con proprietà idrorepellenti e biocidi utilizzabili per il restauro e la conservazione di materiali lapidei.

Al fine di valutare l'effetto dei foto catalitici sulla proprietà idrorepellenti del *coating*, sono state effettuate misure di assorbimento capillare di acqua, irraggiamento simulato di radiazione solare, misure di angolo di contatto e misure colorimetriche.

7.2 Risultati e discussioni

Per la sperimentazione sono stati utilizzati due polimeri: Paraloid B72, un polimero acrilico, ed l'Akeogard CO, un polimero fluorurato. I due ossidi fotocatalitici (ZnO e ZnTiO₃) sono stati utilizzati nello stato di nanopolveri (d <100 nm), in modo da avere una maggiore area superficiale, e quindi, esaltare l'effetto fotocatalitico.

La preparazione delle miscele è stata effettuata attraverso la dispersione delle nano polveri in soluzioni di acetone contenenti il polimero. La quantità di polimero all'interno della soluzione è costante, mentre la quantità di materiale fotocatalitico è variabile, in modo da ottenere diversi rapporti polimero/nanopolveri (tabella 7.1)

	Polimero	Concentrazione	Nanopolvere	Concentrazione	Pol/Nanop
B72	B72	5%	-	-	-
CO	AK CO	5%	-	-	-
CO_3Z	AK CO	5%	ZnO	0,50%	10/1
CO_2Z	AK CO	5%	ZnO	0,10%	50/1
CO_1Z	AK CO	5%	ZnO	0,05%	100/1
B72_3Z	B72	5%	ZnO	0,50%	10/1
B72_2Z	B72	5%	ZnO	0,10%	50/1
B72_1Z	B72	5%	ZnO	0,05%	100/1
CO_3T	AK CO	5%	ZnTiO ₃	0,50%	10/1
CO_2T	AK CO	5%	ZnTiO ₃	0,10%	50/1
CO_13T	AK CO	5%	ZnTiO ₃	0,05%	100/1
B72_3T	B72	5%	ZnTiO ₃	0,50%	10/1
B72_2T	B72	5%	ZnTiO ₃	0,10%	50/1
B72_1T	B72	5%	ZnTiO ₃	0,05%	100/1

Tabella 7.1. Miscele preparate

7.2.1 Efficacia biocida

Lo scopo di questa prova è quello di determinare l'efficacia biocida dei materiali ZnO e ZnTiO₃. Dischetti di carta sterile, dalla misura di pochi millimetri, sono stati imbevuti con 20 microlitri di ciascuna miscela (tabella 1) e sono stati portati a secco. Piastre di Agar sono state inoculate con 100 microlitri di *Aspergillus niger*, in seguito i dischetti precedentemente preparati sono stati posti nelle piastre. Il diametro della zona di inibizione è stato misurato giornalmente mediante un righello. Le capsule sono state mantenute a temperatura ambiente ed esposte alla luce diretta del sole per un mese. Sono state utilizzate tre piastre per ogni miscela.

Dopo pochi giorni, le capsule contenenti CO e B72 hanno mostrato la presenza di colonie che coprivano quasi l'intera piastra (figura 7.2a). Dopo circa 10 giorni, le capsule con le miscele contenente ZnO hanno evidenziato un diffuso sviluppo di colonie di *Aspergillus niger* che alla fine del mese hanno coperto l'intera capsula (figura 7.2b), specialmente per le miscele con basse quantità di nanopowder. Le capsule contenenti ZnTiO₃, non hanno mostrato alcuna crescita delle colonie (figura 7.2c).

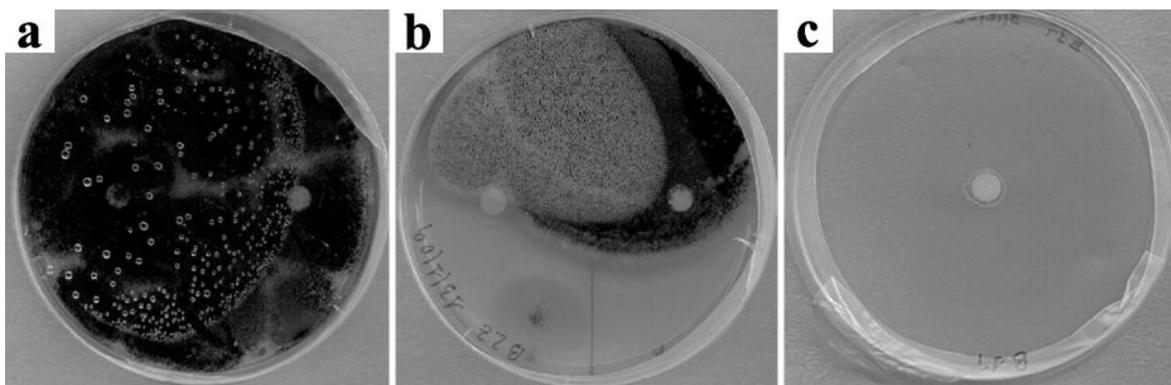


Figura 7.2. Crescita dell'*Aspergillus Niger* asservata su una piastra con (a) B72 dopo 2 giorni dall'inoculazione, (b) B72_2Z dopo 11 giorni e (c) B72_1T dopo 30 giorni.

In accordo con Chien-Tsung Wang *et al*, l'ossido di zinco titanio, ZnTiO₃, sembra mostrare una inibizione della crescita fungina maggiore rispetto dell'ossido di zinco, ZnO, (Chien-Tsung Wang *et al*, 2008).

Il processo fotocatalitico è concettualmente semplice rappresenta una promettente tecnologia. Anche se esiste una nutrita letteratura a riguardo, che dimostrato l'efficacia biocida del TiO₂, il meccanismo fondamentale alla base del processo dell'inibizione biologica da parte dei fotocatalitici non è stato ancora ben definito.

Il primo meccanismo proposto è quello proposto dalla Matsunaga *et al*, che hanno proposto il meccanismo secondo cui è l'ossidazione fotochimica del coenzima A intracellulare la causa principale della diminuzione di attività respiratoria che porta poi alla morte cellulare (Matsunaga *et al*, 1985) (Matsunaga *et al*, 1988). Essi hanno inoltre, che efficacia dell'abbattimento è inversamente proporzionale allo spessore e la complessità della parete cellulare.

Saito *et al* (Saito *et al*, 1992) osservarono la distruzione delle membrane cellulari dello *Streptococcus sobrinus* AHT causata dalla reazione fotochimica indotta dall'ossido di titanio, tale è effetto è stato messo in rilievo dalla fuoriuscita di ioni K⁺ intracellulari.

La perdita di struttura e funzionalità della membrana, a causa di ossidazione fotochimica, è la causa principale di morte cellulare quando particelle di TiO₂ sono nei pressi della cellula (Maness *et al*, 1999). In un recente studio, il SEM è stato utilizzato per visualizzare le fasi della distruzione cellulare (Greist *et al*, 2002).

7.2.2 Variazioni cromatiche e proprietà idrofobiche

Le miscele B72_3Z, B72_1T, CO_3Z, CO_1T sono state selezionate per l'applicazione su provini di marmo, al fine di valutare proprietà idrorepellenti e le variazioni cromatiche. È stata selezionata la miscela con un più alto contenuto di ZnO perché il test di inibizione ha mostrato una minore efficacia biocida, perciò per ottenere un maggiore effetto un'elevata quantità di nanopolvere dovrebbe essere incorporata nella matrice polimerica.

Nel caso del ZnTiO₃, anche piccole quantità di ossido di metallo fornisce effetti significativi.

Le proprietà dei polimeri CO e B72 sono state anche caratterizzate come riferimento.

Le variazioni di colore in seguito a trattamento dei provini ed invecchiamento degli stessi sono riportate in tabella 7.2. L'obiettivo di questa analisi è quello di determinare se le nanopolveri inducono un'ulteriore variazione di colore, oltre a quello indotto dai soli *coating* con polimeri acrilici e fluorurati.

Dopo il trattamento e l'invecchiamento, sono state osservate variazioni di colore trascurabili (tabella 7.2). L'aggiunta delle nanopolveri nella matrice polimerica sembra non modificare in modo significativo la cromia del materiale lapideo.

	Non trattato			trattato			Δ (trattato --non trattato)				invecchiato			Δ (invecchiato-trattato)			
	L*	A*	b*	L*	a*	b*	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE	L*	a*	b*	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE
B72	94,13	-0,38	0,47	92,97	-0,46	0,82	-1,16	-0,08	0,35	1,21	92,49	-0,26	0,23	-0,48	0,20	-0,59	0,79
B72_3Z	93,71	-0,41	0,18	93,61	-0,48	1,61	-0,10	-0,07	1,43	1,43	94,22	-0,34	1,33	0,61	0,14	-0,28	0,68
B72_1T	94,29	-0,50	1,40	93,01	-0,42	1,32	-1,29	0,08	-0,08	1,29	93,31	-0,34	1,24	0,30	0,09	-0,08	0,32
CO	94,18	-0,52	1,37	94,03	-0,74	2,17	-0,15	-0,22	0,80	0,84	93,39	-0,39	1,16	-0,64	0,35	-1,01	1,25
CO_3Z	94,30	-0,40	1,12	93,91	-0,55	1,52	-0,39	-0,15	0,40	0,58	94,05	-0,59	1,92	0,14	-0,04	0,40	0,43
CO_1T	94,56	-0,40	0,79	93,81	-0,44	0,99	-0,75	-0,04	0,20	0,78	93,93	-0,43	1,53	0,11	0,01	0,54	0,55

Tabella 7.2. Misure di colore effettuati sui provini trattati con le varie miscele

Le miscele B72_1Z, B72_1T, CO_1Z, CO_1T sono state applicate su provini di marmo e l'angolo di contatto tra l'acqua e la superficie del materiale lapideo è stato misurato, al fine di valutare la variazione di bagnabilità delle superfici dopo irradiazione

UV (figura 7.3). sono state selezionate miscele che presentavano la stessa quantità di ossido metallico al fine di valutare l'effetto delle nanopolveri, indipendentemente dal rapporto ossido/polimero.

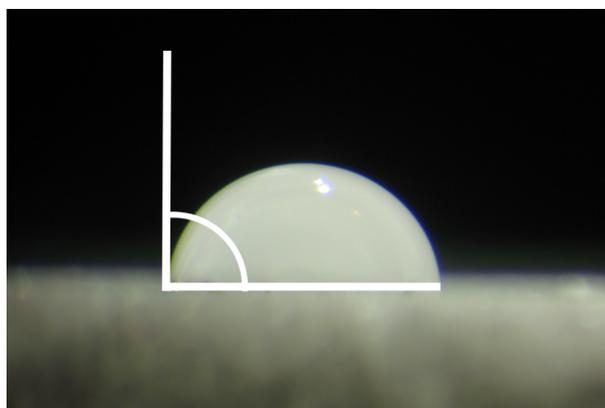


Figure 7.3. Misura dell'angolo di contatto dell'acqua sulla superficie lapidea.

Lo stato di superidrofilicità, imputabile alla fotoattività superficiale è stata osservata per ossidi fotocatalitici (Nakajima *et al*, 2001) (Wang *et al*, 1999) (Diamanti *et al*, 2008) e potrebbe interferire con le proprietà idrorepellenti indotte dal polimero. La tabella 7.3 mostra l'angolo di contatto misurato prima e dopo 4 giorni di esposizione a luce UV. Sono anche riportate le variazioni percentuali di angolo di contatto rispetto ai valori iniziali.

Campione	Prima dell'irraggiamento	Dopo l'irraggiamento	Variazione %
	Angolo di contatto (°)	Angolo di contatto (°)	
Non trattato	42 ± 9	42 ± 4	0
B72	76 ± 3	74 ± 2	-1
CO	85 ± 4	84 ± 2	0
B72_1Z	83 ± 4	76 ± 11	-9
B72_1T	81 ± 4	80 ± 2	-1
CO_1Z	87 ± 2	69 ± 12	-20
CO_1T	90 ± 4	88 ± 3	-3

Tabella 7.3. Valori dell'angolo di contatto misurato sui campioni trattati prima e dopo irraggiamento solare. Sono anche riportati i valori di variazione percentuale.

Per ciascun campione, l'angolo di contatto, sia prima che dopo l'irraggiamento, è stato calcolato come media su almeno 20 misurazioni. Ciò è finalizzato a tener conto del

comportamento di tutta la superficie e ridurre al minimo le variazioni a causa di irregolarità della stessa.

Come riferimento l'angolo di contatto è stato calcolato per i campioni non trattati, e trattati con i soli polimeri. Per i provini non trattati, per i provini trattati con CO e B72, le variazioni di angolo di contatto sono trascurabili.

Le miscele contenenti l'ossido di zinco mostrano una notevole diminuzione del valore di angolo di contatto, mentre le variazioni indotte da $ZnTiO_3$ risultano essere basse.

I provini trattati con le miscele selezionate (3 per ogni formulato) sono stati caratterizzati mediante prove di assorbimento di acqua capillarità. Attraverso questa analisi si valuta l'idrofobicità della pietra indotta dal protettivo. Inoltre, gli stessi test sono stati ripetuti per i campioni irradiati con irraggiamento solare per 10 giorni. L'obiettivo è quello di caratterizzare il comportamento dei fotocatalitici che potrebbero indurre una diminuzione in termini di potere protettivo, a causa delle proprietà idrofile indotte dalla radiazione elettromagnetica, osservate attraverso le misure di angolo di contatto.

La figura 3 mostra l'assorbimento capillare di acqua in funzione del tempo per i provini non trattati, trattati, trattati ed irradiati. Ogni punto della curva rappresenta il valore medio di tre misurazioni effettuate su campioni omologhi.

I campioni trattati mostrano in genere una diminuzione di quantità di acqua assorbita. In particolare, il *coating* con polimero acrilico mostra risultati migliori in termini di proprietà idrorepellenti (figura 7.4a).

Dopo irradiazione UV (figura 7.4b), i campioni trattati con le miscele contenenti ossido di zinco titanio conservano una buona idrorepellenza, soprattutto nel caso del polimero Akeogard CO, mentre le miscele additivate di ossido di zinco inducono un aumento critico di assorbimento d'acqua, infatti le curve corrispondenti mostrano un profilo simile a quelle registrate per i campioni non trattati.

In seguito i campioni sono stati collocati in un luogo buio per un periodo di una settimana e le misure di assorbimento capillare sono state ripetute. L'obiettivo di questa prova è quello di verificare se c'è un recupero delle proprietà protettive delle miscele, infatti l'idrofilicità dei fotocatalitici risulta essere reversibile.

La figura 7.4c mostra un recupero parziale della proprietà idrorepellenti dei provini trattati con la miscela CO ZnO, che conferma un contributo in termini di idrofilicità dell'ossido di zinco.

I provini trattati con i formulati B72_3Z, B72_1T e CO_1T non mostrano alcun recupero delle proprietà idrofobe, in effetti potrebbe aver avuto luogo un'alterazione del

film polimerico (Melo *et al*, 1999) (Chiantore *et al*, 2001) che potrebbe essere stato catalizzato dalle nanopolveri fotoattive, che induce un aumento irreversibile dell'assorbimento d'acqua.

Inoltre il polimero CO mostra un comportamento migliore dopo invecchiamento solare, questo è imputabile alla maggiore fotostabilità del legame C-F che caratterizza polimeri fluorurati

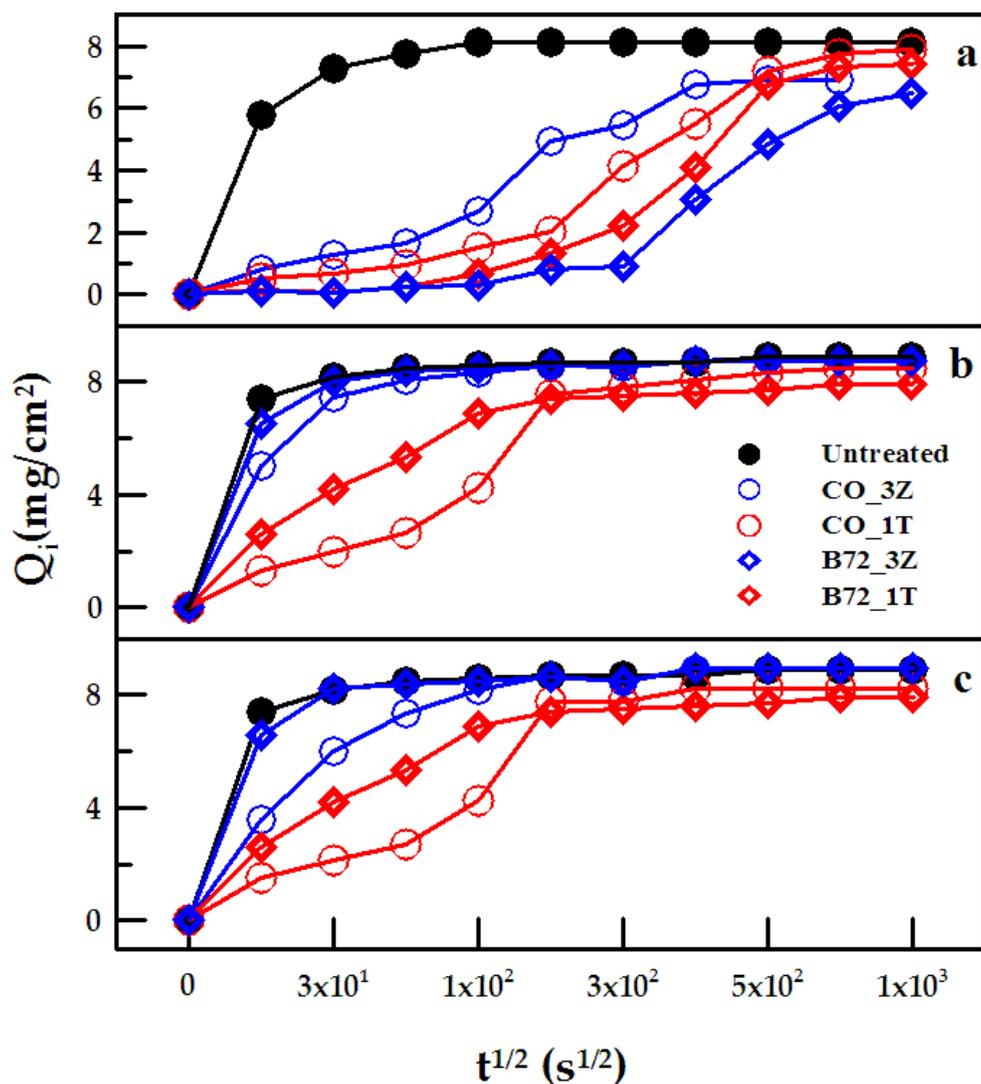


Figura 7.4 Test di assorbimento capillare di campioni (a) trattati, (b) trattati ed invecchiati. In (c) sono mostrate le misure effettuate sui provini invecchiati e tenuti per una settimana al buio.

7.3 Conclusioni

Attraverso questa sperimentazione è stato possibile ottenere nuovi protettivi con proprietà biocida, oltre che proprietà idrofobizzanti da utilizzare per il restauro dei materiali lapidei appartenenti a monumenti di interesse storico-artistico. A questo scopo due ossidi metallici con proprietà foto catalitiche (ZnO e ZnTiO₃) sono stati dispersi in polimeri organici (Paraloid B72 e Akeogard CO).

In particolare è stata valutata la potenziale efficacia delle nanopolveri ZnO e ZnTiO₃ contro la crescita dell'*Aspergillus niger*, da cui è emerso che il ZnTiO₃ presenta una maggiore capacità inibitoria nei confronti dei funghi rispetto al ZnO.

Per quanto concerne le proprietà idrorepellenti, ZnO, dopo l'irraggiamento, presenta una notevole diminuzione del valore dell'angolo di contatto ed un aumento dell'assorbimento di acqua per capillarità, mentre per quanto concerne ZnTiO₃ non si osservano particolari variazioni di queste proprietà.

Infine, l'uso del polimero Akeogard CO come matrice polimerica, dà risultati migliori in termini di durabilità del trattamento idrorepellente, questo è dovuto probabilmente alla maggiore stabilità del legame C-F contro l'ossidazione. Infine le miscele contenenti Akeogard CO e ZnTiO₃ mostrano i risultati migliori.

Considerazioni conclusive

I dati ottenuti nell'ambito di questa ricerca hanno confermato l'importanza dell'approccio diagnostico negli studi inerenti la conservazione dei materiali lapidei naturali ed artificiali.

Come è evidente dai diversi casi studio affrontati, uno strumento fondamentale è stato l'approccio multidisciplinare, poiché, attraverso le varie metodologie impiegate è stato possibile fornire utili indicazioni riguardo le caratteristiche mineralogiche e microstrutturali dei materiali, la loro provenienza, le fasi di alterazione e degrado, nonché la loro distribuzione all'interno dei materiali.

Inoltre, sono state individuate evidenze di precedenti restauri non documentati attraverso l'individuazione sia di malte e stucchi di riempimento, che di prodotti protettivi usati nel passato.

Attraverso le metodologie biologiche è stato possibile caratterizzare le diverse colonizzazioni biodeteriogene, che oltre a procurare un danno estetico, determinano un degrado di tipo fisico-chimico all'interno del substrato lapideo.

I biodeteriogeni si originano principalmente grazie alle condizioni microclimatiche, ma la presenza di prodotti protettivi potrebbero aver accelerato il processo di colonizzazione, grazie all'apporto di sostanza organica utilizzata come nutriente.

La seconda fase del lavoro si è concentrata proprio su quest'ultima tipologia di degrado, infatti, sono stati messi a punto alcuni formulati, che possiedono sia proprietà idrorepellente, caratteristica peculiare dei prodotti protettivi, sia proprietà biocida.

Le formulazioni sono state ottenute attraverso due strategie. La prima è consistita nell'inglobamento di biocidi organici in matrici polimeriche, mentre nella seconda si è fatto ricorso a nanoparticelle di ossidi metallici ad azione fotocatalitica.

I risultati raggiunti hanno un'importante ricaduta nella ricerca applicata ai beni culturali in quanto hanno permesso non solo di caratterizzare i materiali, le forme e le cause dei processi di alterazione e degrado, ma anche di ottenere formulazioni multifunzionali, che trovano potenziali applicazioni in situazioni in cui il degrado biologico rappresenta una criticità in termini di intervento conservativo.

Bibliografia

Acerra L., (1995), *“Architettura religiosa in Ortigia”*, Ediprint editore.

Agostino I., La Delfa S., Alessandro G., Buonmestieri S., Mineo R., Patanè G., (2004), *“Studio dei parametri focali dei microterremoti dell’area Iblea (Sicilia Sud-Orientale)”*, GNGTS – Atti del 23° Convegno Nazionale, Roma 14-16 dicembre 2004.

Alesandrini G., Aglietto M., Castelvetro V., Ciardelli F., Peruzzi R., Toniolo L., (2000), *“Comparative evaluation of fluorinated and unfluorinated acrylic copolymers as water-repellent coating materials for stone”*, J. Appl. Polym. Sci., 76: 962- 977.

Appolonia L., Fassina V., Matteoli U., Mecchi A.M., Nugari M.P., Pinna D., Peruzzi R., Salvadori O., Santamaria U., Scala A., Tiano P., (1995), *“Methodology for the evaluation of protective products for stone materials. Part II: experimental tests on treated materials”* in: Proceedings of International Colloquium on Methods of Evaluating Products for the Conservation of Porous Building Material in Monuments, Rome, 19-21 June 1995, 301- 312.

Appolonia, L., Giamello, M., Sabatini, G., (1996), *“Caratterizzazione stratigrafica delle pellicole ad ossalato di calcio mediante osservazioni in sezione ultrasottile e microdiffrattometria”*, in II International Symposium “The oxalate films in the conservation of works of art”, Milano, 25-27 March 1996, 360-376.

Barba L., Blancas J., Manzanilla L., Ortiz A., Barca D., Crisci G. M., Miriello D., Pecci A., (2009) *“Provenance of the limestone used in Teotihuacan (Mexico): A Methodological approach”*. Archaeometry, 51: 525-545.

Barca D., Abate M., Crisci G. M., De Presbiteris D., (2009) *“Post-Medieval glass from the castle of Cosenza, Italy: Chemical characterization by LA-ICP-MS and SEM-EDS”*. Periodico di Mineralogia, 78: 49-64.

Barone G., Cirrincione R., Crisci G.M., La Russa M.F., Malagodi M., Mazzoleni P., Pezzino A., Ruffolo S.A., (2009) *“Petrographic, biological and chemical techniques for the characterization of two tombs located in the Protestant Cemetery*

of Rome (Italy)”, Atti del convegno "Precise Processing of Materials for Art Diagnostics, Characterization, Identification & Restoration (EMRS)", Strasbourg, 8-12 June 2009.

Bauer A.W., Kirby W.M.M., Sherris J.C., Turck M., (1966), “*Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disc method*”, Am. J. Clin. Pathol., 45: 493-496.

Beck-Friis J., (1963), “*Il cimitero acattolico di Roma. Il cimitero degli artisti e dei poeti*”, Allhelm, Malmö.

Bhatkhande D.S., Pangarkar V.G., Beenacker A.A., (2002), “*Photocatalytic degradation for environmental applications - a review*”, J Chem Technol Biotechnol 77: 102-116.

Biscontin G., Volpin S., (1989), “*Indagine sulle patine ad ossalato mediante FTIR*” in Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d’arte, Milano, 25-26 Ottobre, 151-163.

Borghini G., (1990), “*Marmi antichi*”, ed. Istituto Centrale per il Catalogo e la Documentazione delle Opere d'Arte, Roma.

Borgioli L., (2002), “*Polimeri di sintesi per la conservazione della pietra*”, Edizioni Il Prato.

Boscarino S., (1981), “*Sicilia barocca. Architettura e città (1610-1760)*”, MR Nobile, Roma.

Böttcher H., Jagota C., Trepte J., Kallies K.-H., Haufe H., (1999), “*Sol-gel composite films with controlled release of biocides*” Journal of controlled release, 60:57-65.

Capedri S., Venturelli G., Photiades A., (2004), “*Accessory minerals and $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ of marbles from the Mediterranean area*”, J. Cultural Heritage 5: 27-47.

Chiantore O., Lazzari M., (2001), “*Photo-oxidative stability of Paraloid acrylic protective polymers*”, Polymer 42: 17-27.

- Chien-Tsung Wang, Jen-Chieh Lin, (2008), “*Surface nature of nanoparticle zinc-titanium oxide aerogel catalysts*”, Applied Surface Science 254: 4500-4507.
- Derrick M.R., Stulik D., Landry J.M., (1999), “*Infrared Spectroscopy in Conservation Science, Scientific tools for conservation*”, The Getty conservation Institute, Los Angeles, 95-96.
- Diamanti M.V., Ormellese M., Pedferri M., (2008), “*Characterization of photocatalytic and superhydrophilic properties of mortars containing titanium dioxide*” Cement and Concrete Research 38: 1349-1353.
- Domaslowski W., Strzelczyk A.B., (1986), “*Evaluation of applicability of epoxy resins to conservation of stone historic monuments*”, in: Proceedings of the International Congress Case Studies in the Conservation of Stone and Wall Paintings. The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Work, Bologna, Italy, 21.-26.09, 1986, 126-132.
- Driessen M.D., Miller T.M., Grassian V.H., (1998), “*Photocatalytic oxidation of trichloroethylene on zinc oxide: characterization of surface-bound and gas-phase products and intermediates with FT-IR spectroscopy*”, J. Mol. Catal. A: Chem. 131: 149-156.
- Fujishima A., Honda K., (1972), “*Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*”, Nature 238: 37-38.
- Genestar C., Pons C., (2005), “*The use of natural earths in picture: study and differentiation by thermal analysis*”, Thermochemica Acta 413, 185-192.
- Gerischer H., (1966) “*Electrochemical behavior of semiconductors under illumination*”, J. Electrochem. Soc. 113: 1174-1182.
- Gómez-Alarcón G., Muñoz M., Ariño X., Ortega-Calvo J.J., (1995), “*Microbial communities in weathered sandstones: the case of Carrascosa del Campo church, Spain*”, Sci. tot. Environ., 167: 249-54.
- Greist H. T., Hingorani S. K., Kelley K., Goswami, D. Y., (2002), “*Using Scanning Electron Microscopy to Visualize Photocatalytic Mineralization of Airborne*

Microorganisms”, Proc. of Indoor Air 2002, 9th Int. Conf. on Indoor Air Quality and Climate, July, Monterey, CA, pp. 712–717.

Griffith W.P., (1987), “*Advances in Raman and Infrared Spectroscopy of mineral*”, in Spectroscopy of inorganic-based Materials, R.J.H. Clark and R.E. Hester, Wiley, Chichester 119-186.

Hoffman M.R., Martin S.T., Choiand W., Bahnemann D.W., (1995), “*Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*”, Chem. Rev. 95: 69-96.

Kumar R., Price C.A., (1994), “*The influence of salts on the hydrolysis and condensation of methyl-trimethoxysilane*”, in “III International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin”, 22-25 Giugno, 1994.

Kyser T. K., O'Neil J. R., Carmichael I.S.E., (1981), “*Oxygen isotope thermometry of basic lavas and mantle nodules*”, Contrib Mineral Petrol. 77: 11–23.

La Russa M. F., Ruffolo S. A., Barone G., Crisci G. M., Mazzoleni P., Pezzino A., (2009), “*The Use of FTIR and Micro-FTIR Spectroscopy: An Example of Application to Cultural Heritage*”, International Journal of Spectroscopy, NuovaSerie, doi:10.1155/2009/893.

Lee S.H., Pumprueg S., Moudgil B., Sigmund W., (2005), “*Inactivation of bacterial endospores by photocatalytic nanocomposites*”, Colloids and surface B: Biointerfaces 40: 93-68.

Liuveras A., Boularand S., Roquè J., Cotte M., Giraldez P., Vendrell-Saz M., (2008), “*Weathering of gilding decorations investigated by SR: development and distribution of calcium oxalates in the case of Sant Benet de Bages (Barcelona, Spain)*”, Appl. Phys. A 90: 23–33.

Mahltig B., Böttcher H., (2004), “*Antimicrobial Sol-Gel Coatings*“, Journal of Sol-Gel Science and Technology 32: 219-222.

Malagodi M., Nugari M.P., Altieri A., Lonati G., (2000), “*Effects of combined application of biocides and protectives on marble*” In: Fassina, V. (Ed.), Proceedings of the

Ninth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, vol. 2. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 225–233.

Maness P.C., Smolinski S., Blake D.M., Huang Z., Wolfrum E.J., Jacoby W.A., (1999), “*Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction: toward an Understanding of Its Killing Mechanism*”, Appl. Environ. Microbiol. 65: 4094-4098.

Maravelaki-Kalaitzaki P., (2005), “*Black crusts and patinas on Pentelic marble from the Parthenon and Erechtheum (Acropolis, Athens): characterization and origin*” Analytica Chimica Acta 532: 187–198.

Marinoni N, Pellizon Birelli M., Rostagno C., Pavese A, (2003), “*The effects of atmospheric multipollutants on modern concrete*”, Atmospheric Environment, 37: 4701-4712.

Matsunaga T., Namba Y., Nakajima T., (1984), “*Electrochemical sterilization of microbial cells*”, Bioelectrochem. Bioenergetics 13: 393-400.

Matsunaga T., Tomada R., Nakajima T., Wake H. (1985), “*Photochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders*”, FEMS Microbiol. Lett. 29: 211-214.

Matsunaga T., Tomoda R., Nakajima Y., Nakamura N., Komine T., (1988), “*Continuous-sterilization system that uses photosemiconductor powders*”, Appl. Environ. Microbiol. 54: 1330-1333.

Matteini M., Moles A., Giovannoni S., (1994), “*Calcium Oxalates as a Protective Mineral System for Wall Paintings: Methodology and Analyses*”, in Proceedings of 3rd International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, 19-24 June 1994, ed. S.B.A.S. Venezia, 155–161.

Melo M.J., Bracci S., Camaiti M., Chiantore O., Piacenti F., (1999), “*Photodegradation of acrylic resins used in the conservation of stone*” Polymer Degradation and Stability 66: 23-30.

Menichella A., (2002) “*Sicilia Barocca*” ed. Jaca Book.

- Mills A., Hunte S.L., (1997), "*An overview of semi-conductor photocatalysis*", J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 108: 1–36.
- Miriello D., Malagodi M., Ruffolo S.A., La Russa M.F., Crisci G.M., Pezzino A., Galluccio R., Barca D., Marasco E., (2009) "*Diagnostics, deterioration and provenance of stone materials from the Jefferson Page tomb (Non-Catholic Cemetery of Rome, Italy)*". Environmental geology, in press.
- Moens L., Roos P., De Rudder J., De Paepe P., Van Hende J., Waelkens M., (1988), "*A multi-method approach to the identification of white marbles used in antique artefacts*", in: Herz N, Waelkens M. (eds.) Classical Marble: Geochemistry, Technology, Trade. Kluwer Press, Dordrecht, 243-250.
- Nakajima, A., Koizumi, S., Watanabe, T., Hashimoto, K., (2001), "*Effect of repeated photo-illumination on the wettability conversion of titanium dioxide*", J. Photochem. Photobiol. A, 146: 129-132.
- Pérez-Alonso M., Castro K., Álvarez M., Madariaga, J.M., (2004), "*Scientific analysis versus restorer's expertise for diagnosis prior to a restoration process: the case of Santa Maria Church (Herme, Asturias, North of Spain)*", Analytica Chimica Acta, 524: 379–389.
- Pirkanniemi K., Sillanpa M., (2002), "*Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: A review*", Chemosphere 48: 1047-1060.
- Pitt J.I., Hocking A.D. (1999), "*Fungi and Food Spoilage*", second edition, Aspen Publishers, Inc. Gaithersburg, Maryland.
- Poli T., Toniolo L., (2005), "*Protection efficacy of fluorinated acrylic copolymers applied on historical Italian marbles*", Mater Res Soc Symp Proc: 852.
- Rampazzi L., Andreotti A., Bonaduce I., Colombini M.P., Colombo C., Toniolo L., (2004), "*Analytical investigation of calcium oxalate films on marble monuments*", Talanta, 63: 967–977.

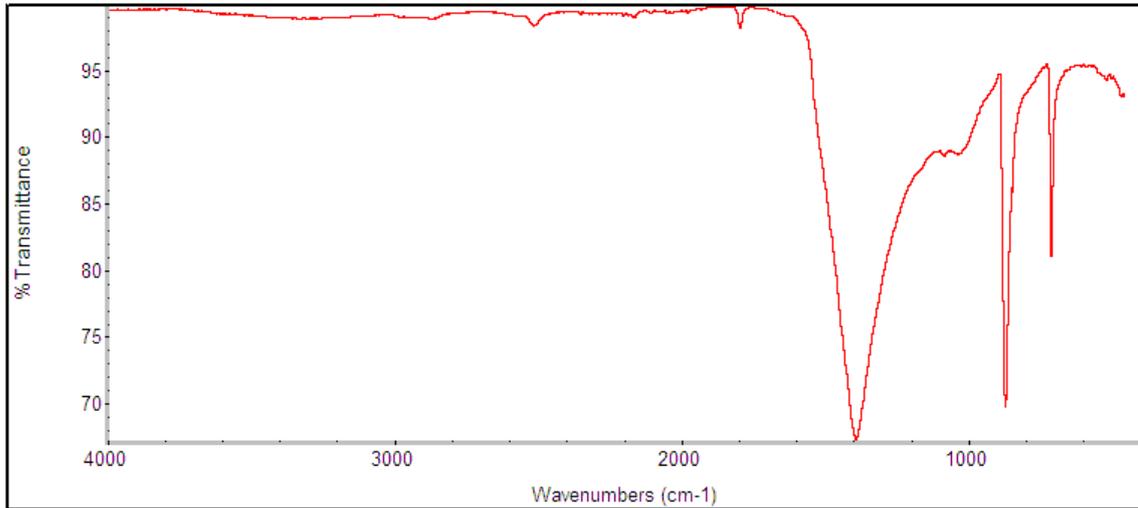
- Ranjit K.T., Willner I., Bossman S.H., Braun A.M., (2001), "*Lanthanide Oxide Doped Titanium Dioxide Photocatalysts: Effective Photocatalysts for the Enhanced Degradation of Salicylic Acid and t-Cinnamic Acid*", *J Catal.*, 204: 305-313.
- Reddy, J.K. Lalitha, K., Kumari, V.D., Subrahmanyam, M., (2008), "*Photocatalytic study of Bi-ZSM-5 and Bi₂O₃/HZSM-5 for the treatment of phenolic wastes*", *Catal Lett* 121: 131-136.
- Richard C., Bosquet F., Pilichowski J.F., (1997), "*Photocatalytic transformation of aromatic compounds in aqueous zinc oxide suspensions: effect of substrate concentration on the distribution of products*", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108: 45-49.
- Richards R., (2006), "*Surface and nanomolecular catalysis*", CRC press.
- Rozgonyi N., Torok A., (2004), "*Morphology and mineralogy of weathering crusts on highly porous oolitic limestones*", *Environmental Geology*, 46: 333-349.
- Ruffolo S.A., La Russa M.F., Barone G., Crisci G.M., Mazzoleni P., Pezzino A., (2009a) "*Micro-FT-IR, SEM and optical microscopy for the characterization of alteration products on carbonate building stone*", *Atti del convegno "12th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials (EMABM)"*, Dortmund, Germany, 2009, 247-253.
- Ruffolo S.A., La Russa M.F., Malagodi M., Oliviero Rossi C., Palermo A.M., Schiavelli T., (2009b), "*The use of ZnO and ZnTiO₃ nanopowders for antimicrobial coating*", *Atti del convegno "Precise Processing of Materials for Art Diagnostics, Characterization, Identification & Restoration (EMRS)"*, Strasburgo.
- Saito T., Iwase T., Morioka T., (1992), "*Mode of photocatalytic bactericidal action of powered semiconductor TiO₂ on mutans streptococci*", *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, 14: 369-379.
- Schmicke H.U., Behncke B., Grasso M., Raffi S., (1997), "*Evolution of the northwestern Hyblean mountains, Sicily: 1. Uplift, Pliocene/Pleistocene sea-level changes and volcanism*", *Geol. Rundsch.* 86: 637-669.

- Seal K.J., (1985), *“Biodeterioration and Biodegradation of plastics and polymers”*, in: Proceedings of the Biodeterioration Society. The Biodeterioration Society, Kew, UK.
- Shankar M.V., Cheralathan K.K., Arabindoo B., Palinichamy M., Murugesan V., (2004), *“Enhanced photocatalytic activity for the destruction of monocrotophos pesticide by $TiO_2/H\beta$ ”*, J. Mol. Catal. A, 223: 195-200.
- UNI NorMaL 25/87, (1987), *“Microflora Autotrofa ed Eterotrofa: Tecniche di isolamento e di mantenimento in Coltura Pura”*.
- UNI NorMaL 33/89, (1989), *“Misura dell'Angolo di Contatto”*.
- UNI NorMaL 38/93, (1993), *“Valutazione sperimentale dell'efficacia biocida” per le prove di laboratorio su terreni di coltura solidi”*.
- UNI NorMaL 9/88, (1988), *“Microflora Autotrofa ed Eterotrofa: Tecniche di Isolamento in Coltura”*.
- UNI10859, (2001), *“Beni culturali - Lapidari naturali ed artificiali. Applicazione di idrorepellenti su campioni e determinazione delle loro proprietà in laboratorio”*.
- UNI-10923, (2001), *“Beni culturali - Materiali lapidei naturali ed artificiali - Allestimento di preparati biologici per l'osservazione al microscopio ottico”*.
- Urzi C., De Leo F., (2007), *“Evaluation of the efficiency of water-repellent and biocide compounds against microbial colonization of mortars”*, International Biodeterioration & Biodegradation, 60: 25–34.
- Vazquez-Calvo C., Alvarez De Buergo M., Fort R., Varas M.J., (2007), *“Characterization of patinas by means of microscopic techniques”*, Materials Characterization, 58: 1119–1132.
- Villaseñor J., Reyes P., Pecchi G.J., (1998), *“Photodegradation of Pentachlorophenol on ZnO ”*, Chem. Technol. Biotechnol., 72, 105-110.

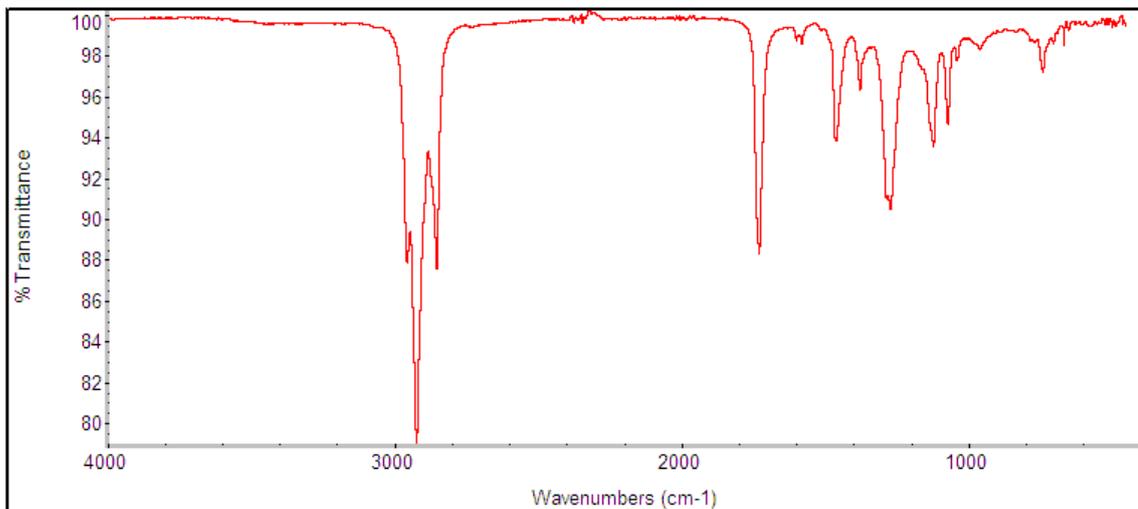
- Wang R., Sakai N., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K., (1999), "*Studies of Surface Wettability Conversion on TiO₂ Single-Crystal Surfaces*", J. Phys. Chem. B, 103: 2188-2194.
- Warscheid TH., Braams J., (2000), "*Biodeterioration of stone: a review*", International Biodeterioration & Biodegradation 46, 343-368.
- Wollenzien U., Hoog de S., Krumbein W., Urzi C., (1995), "*On the isolation of microcolonial fungi occurring on and in marble and other calcareous rocks*", Sci. Total Environ., 167: 287-294.
- Zendri E., Biscontin G., Ganzerla R., Storaro L., *Caratterizzazione e reattività di consolidanti di natura silicatica*, in "I silicati nella conservazione", atti del convegno di Torino, 2002.
- Zevi L., (2002), "*Il manuale del restauro architettonico*", Roma, Mancosu Editore.

Allegati

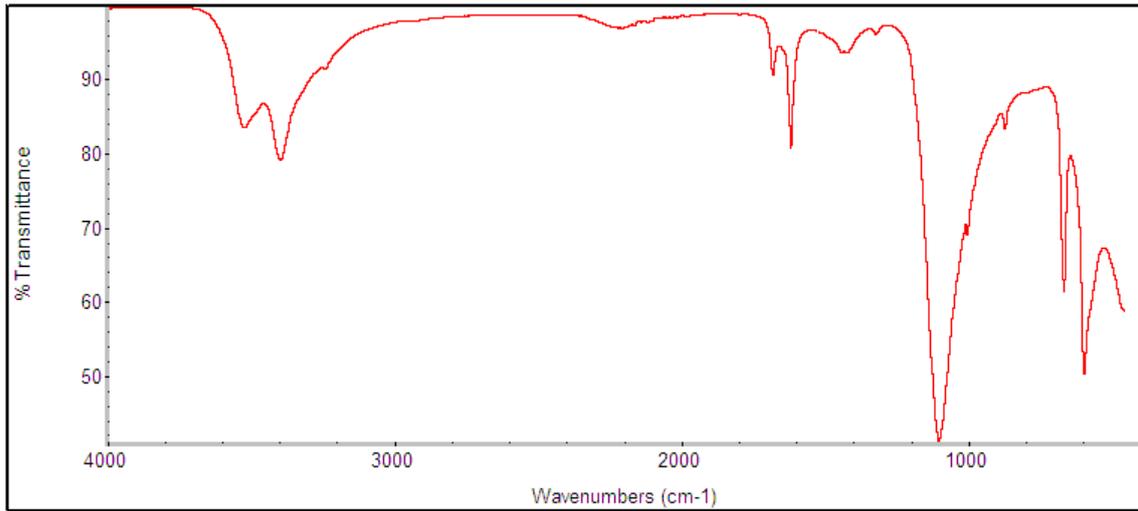
Spettri IR relativi al campionamento del Cimitero Acatolico



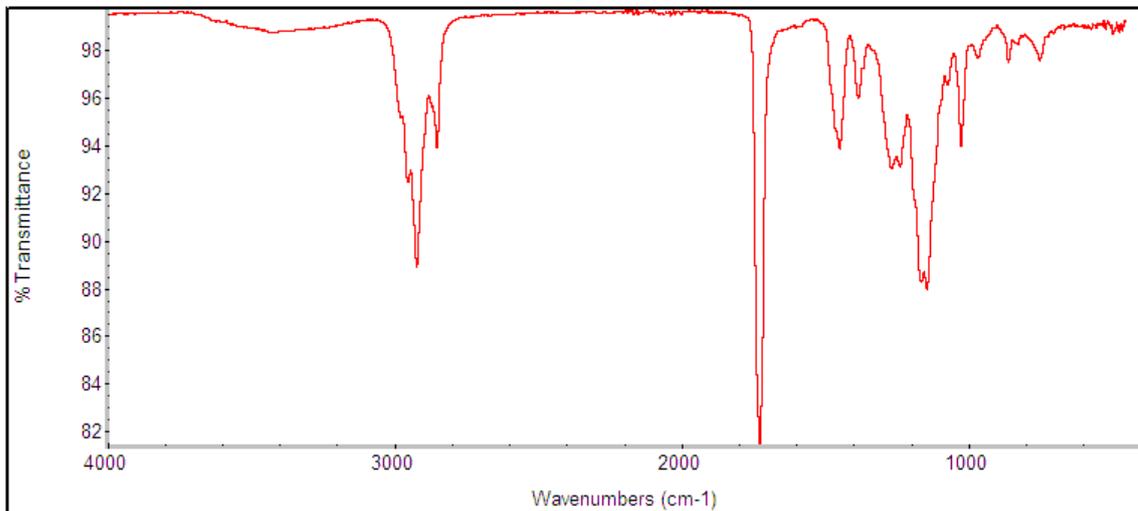
CM1



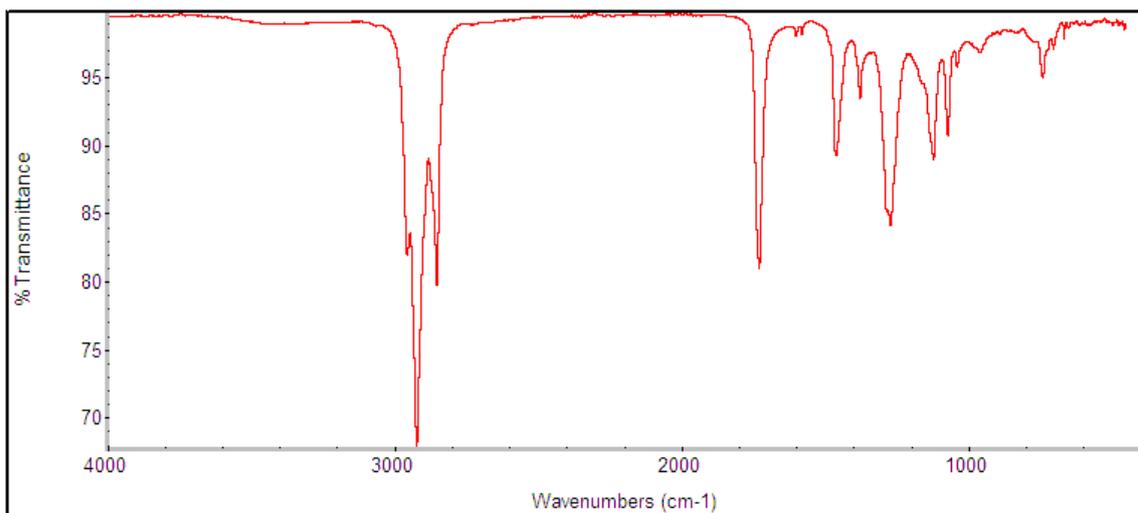
CM2 Estratto



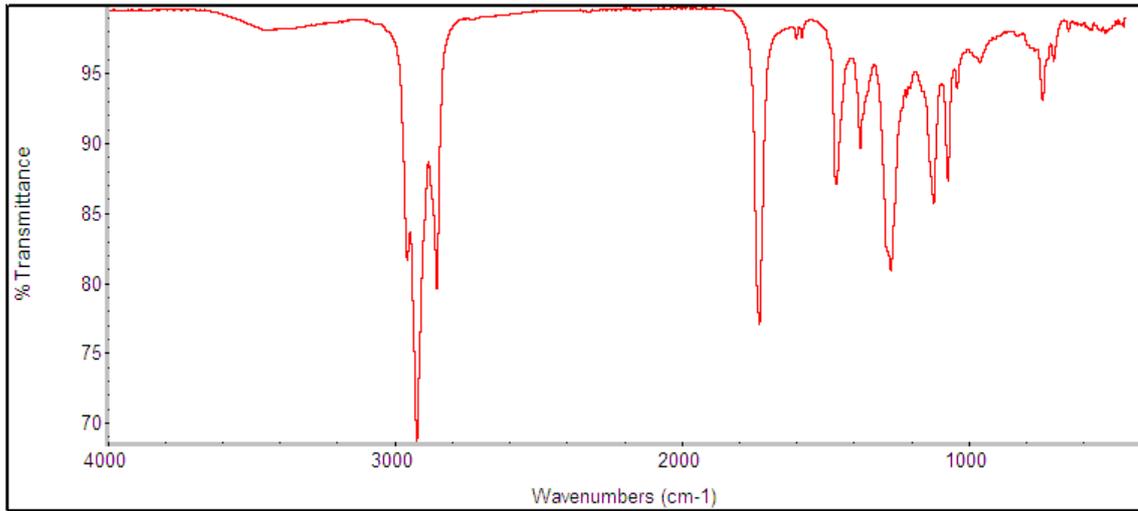
CM30



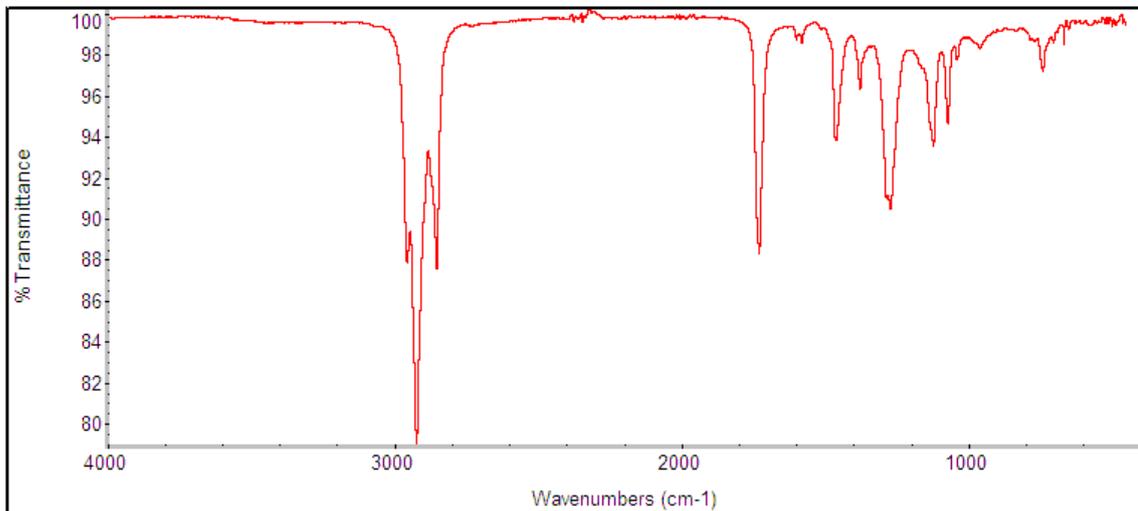
CM11 Estratto



CM20 Estratto



CM30 Estratto



CM31 Estratto