

Lorenzo Graziani
Enrico Quagliarini
Marco D'Orazio

Dipartimento di Ingegneria Civile,
Edile e Architettura,
Università Politecnica delle Marche

pagina a fronte

Fig.1
Annerimento di
mura storiche in
laterizio. La parte
bassa inclinata,
maggiormente
esposta alla pioggia,
presenta un
maggiore degrado.
Pollenza (MC), Italia
(Foto L.Graziani)

Abstract

Archaeological artifacts are inevitably subject to deterioration caused by natural air pollution, contaminants by human actions, and biodeterioration from microorganisms. Their preservation is considered a more and more strategic factor in many countries because of their economic, social and cultural implications. Modern techniques of interventions often require re-application after some years, and they cannot be used in all restorations.

Recently, the use of nanotechnologies was transferred to the restoration sector bringing many innovations. Titanium dioxide (TiO₂) is the main nanostructured material used to prevent the comparison of weathering traces, to obtain self-cleaning materials and to slow down biofouling as well.

In this paper, its potential use was tested on common archaeological materials like sandstone, limestone and bricks. The self-cleaning ability of this innovative material, as well as, its biofouling prevention were evaluated in laboratory simulated tests.

Results show the high potentiality of this nanomaterial in making the tested archaeological surfaces self-cleaning and biocide.

Introduzione

L'inquinamento atmosferico è una problematica non risolta della nostra società. Tra i danni causati dall'inquinamento ci sono al primo posto la salute dell'uomo e il rischio ambientale, ma anche il degrado del costruito è di particolare rilevanza, soprattutto se pensiamo al degrado del patrimonio archeologico e architettonico e agli elevati costi da affrontare nel caso di interventi di manutenzione.

L'inquinamento atmosferico è alla base dell'accelerazione del degrado naturale dei materiali da costruzione per due motivi: da una parte c'è un degrado diretto di tipo estetico (incrostazioni, variazioni cromatiche, spotting, etc...), dall'altra esiste un degrado di tipo meccanico e chimico da piogge acide (decoesione, fessurazioni, scagliature, corrosione, alveolizzazione, etc...).

Le principali sostanze che possono causare deterioramento sono l'anidride carbonica (CO₂), i composti dello zolfo (SOx), gli ossidi d'azoto (NOx) e il

¹I documenti trascritti dell'Archivio Poggi dell'ASCF, riguardanti le mura e le porte, sono in Manetti e Pozzana, 1976, pp. 255-276.





particolato atmosferico prodotto dalla combustione che causano innanzitutto annerimento (Fig. 1).

Questo tipo di azioni, ha causato una forte accelerazione nel degrado dei reperti archeologici che spesso sono costruiti con materiali naturali che non godono di nessuna protezione contro queste sostanze.

Oltre al degrado chimico e fisico descritto in precedenza, l'ambiente costruito è inevitabilmente soggetto ad un degrado di tipo biologico (Coutinho et al. 2015; Gaylarde et al. 2003).

Possiamo definire questo tipo di degrado biologico come biodeterioramento, inteso come "qualsiasi cambiamento indesiderato nelle proprietà di un materiale causato dall'attività vitale degli organismi" (Hueck 1965). Inoltre si indica con il termine biorecettività "l'attitudine di un materiale ad essere colonizzato da uno o più gruppi di organismi senza andare incontro necessariamente al biodeterioramento" (Guillitte 1995).

Diversi studi hanno dimostrato che le *alghe verdi* e i *cianobatteri* (alghe blu) sono gli organismi che possono colonizzare con maggiore frequenza materiali da costruzione come laterizi e pietre (Miller et al. 2012; Gaylarde et al. 2011; Gaylarde & Gaylarde 2005). Questi microorganismi provocano la formazione di macchie di diverse colorazioni in quanto la loro attività fotosintetica produce pigmenti quali clorofilla (verde), carotenoidi (rossi) e xantofille (giallo, arancione e rosso) (Fig. 2).

Le azioni dannose provocate dalle alghe sono direttamente correlate alla produzione di proteine che partecipano alla dissoluzione del substrato, inoltre si verifica un degrado biofisico dovuto alla penetrazione dei microorganismi al di sotto della superficie che contribuiscono ad incrementare la porosità del materiale e a provocarne la desquamazione.

La patina biologica formatasi sul materiale di supporto facilita l'aggrapparsi di sostanze inquinanti atmosferiche quali ad esempio i gas di scarico dei veicoli, i fumi industriali e altre sostanze da altre attività andando ad incrementare gli effetti del degrado fotochimico sopra descritto anche su manufatti lontani dalle metropoli (Fig. 3).

Il deterioramento provocato da inquinanti atmosferici, da contaminanti organici e da agenti biodeteriogeni è irreversibile e le tecniche di intervento attuali consentono da un lato la rimozione e il recupero dell'aspetto originale, ma dall'altro lato non riescono ad evitare il ripresentarsi dei problemi descritti in precedenza (Di Giuseppe 2013). Inoltre, spesso si deve intervenire su manufatti che, per la natura dei loro materiali, rischiano di subire ulteriori danni dalla stessa manutenzione come ad esempio se si utilizzano prodotti chimici che possono reagire col materiale macchiandolo ulteriormente o addirittura sfaldandolo (Di Giuseppe 2013).

Per queste ragioni è importante sviluppare una valida tecnologia in grado di limitare (o addirittura fermare) lo sviluppo di macchie di origine organica o inorganica e di patine biologiche e quindi aumentare i tempi tra un intervento manutentivo e l'altro abbattendo notevolmente i costi di manutenzione del manufatto.

Visto che le condizioni di deterioramento di cui stiamo trattando partono

Fig.2

Esempio di biodeterioramento su muro in pietra. È ben visibile la patina algale di colore verde e i licheni che stanno attecchendo alla base del muro, Pompei, Italia (Foto E.Quagliarini)

pagina a fronte

Fig.3

Esempio di patina biologica su arena-ria dovuta a cause naturali, Angkor Wat, Cambogia (Foto L.Graziani)



Fig.4
I materiali tipici dell'architettura storica del Centro Italia. In alto chiesa di San Domenico (Ancona), in basso a sinistra palazzo del podestà (Fano), in basso a destra palazzo ducale (Urbino) (Foto L.Graziani)

tutte dalla superficie esterna dei materiali, l'idea di base è quella di poter applicare un trattamento superficiale (coating) nano-strutturato nel materiale di partenza in modo da rendere quest'ultimo in grado di mantenere l'aspetto estetico di partenza nel tempo, auto-pulendosi, riducendo al minimo gli interventi di manutenzione e restauro.

In questa direzione si stanno muovendo numerose ricerche internazionali che possiamo suddividere in due macro gruppi: le ricerche focalizzate allo sviluppo di componenti con proprietà autopulenti e disinfettanti (in particolare verso NOx e particolato atmosferico) e quelle incentrate sullo sviluppo di proprietà biocide per la diminuzione dell'attecchimento di microrganismi.

Dallo stato dell'arte si può vedere che il nano-materiale più utilizzato a tale scopo è il biossido di titanio (TiO₂) principalmente per le sue elevate proprietà fotocatalitiche, il suo essere chimicamente inerte nei confronti del substrato, la sua durabilità nel tempo e i suoi costi paragonabili a quelli di un intervento di tipo tradizionale (Munafò et al. 2015). Lo sviluppo di questo materiale ha avuto origine quando sono state scoperte le sue proprietà fotocatalitiche (Fujishima et al. 2000) che permettono a questo materiale di ossidare la maggior parte dei contaminanti organici e di produrre radicali liberi in grado di contrastare le cellule dei microrganismi.

Una recente rassegna delle pubblicazioni su questa tematica (Munafò et al. 2015) ha messo in evidenza la sua efficacia autopulente, disinfettante e biocida su pietre calcaree quali travertino, pietra di Lecce, pietra di Modica, ma anche su marmi quali marmo di Carrara, marmo bianco e su rocce di dolomia.

L'applicazione di coatings contenenti TiO₂ contro il biodeterioramento è anche stata testata su materiali di rivestimento attuali quali intonaci a base cementizia (Fonseca et al. 2010; Radulovic et al. 2013; Maury-Ramirez et al. 2013; Martinez et al. 2014) e laterizi (Graziani et al. 2016b; Graziani et al. 2014; Graziani et al. 2013), mentre le applicazioni di questo materiale contro il biodeterioramento dei materiali lapidei naturali sono molto limitate. Inoltre, non si trovano studi mirati a capire l'efficacia del TiO₂ contro il biodeterioramento su materiali tipicamente presenti in artefatti archeologici.

In questo contesto, il presente documento analizza l'utilizzo di nano-rivestimenti a base acquosa di TiO₂ per la prevenzione del degrado estetico causato da contaminanti di tipo organico e dalla formazione di patine biologiche su pietre naturali (arenarie e calcari) e laterizi formati a mano, tipici materiali presenti nei manufatti archeologici.

I materiali testati e la compatibilità del TiO₂ negli interventi di restauro

L'attività sperimentale, condotta presso il Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile ed Architettura dell'Università politecnica delle Marche, si è focalizzata inizialmente sull'efficacia autopulente di un coating a base acquosa di TiO₂ nei confronti del degrado da contaminanti organici.

L'utilizzo di una base acquosa consente di non avere solventi chimici (peri-



Fig.5
Materiali funzionalizzati con rivestimento di TiO_2 . I luoghi indicano la cava di provenienza delle pietre



colosi per gli applicatori), ovvero di essere sostenibile per l'ambiente, oltre che compatibile con il materiale su cui viene applicata.

Sono stati presi in considerazione materiali come pietre e mattoni, che spesso vengono identificati nei reperti archeologici per la realizzazione di mura, pavimentazioni ed elementi decorativi, in particolare pietre arenarie (A1 e A2), pietre calcaree (C1, C2 e C3) e laterizio (Fig. 4).

Per avere un riscontro reale, che possa essere trasferibile a casi reali sul territorio, abbiamo testato pietre naturali, le stesse che venivano usate in passato per la costruzione dei manufatti. Il loro aspetto originale, insieme alle cave di provenienza, sono visibili in Fig. 5. Le pietre in questione sono state raccolte in blocchi dalle cave identificate e dalle stesse sono stati tagliati diversi campioni necessari alla conduzione dei test facendo molta attenzione a non compromettere le caratteristiche originali del materiale in modo tale da avere la maggiore corrispondenza possibile tra i test in laboratorio e la realtà.

Nel dettaglio sono state studiate due arenarie: la prima proveniente dalla zona del Tennacola (un torrente dell'alto maceratese) e la seconda dalla cava di Camerino (anch'esso un comune del maceratese).

Le pietre calcaree provenivano dalla cava situata nel comune di Caccamo di Serrapetrona (C1), dalla cava situata sul versante sinistro della Gola del Furlo (PU) a monte dell'omonimo abitato (C2) e dalla cava del comune di Cingoli (C3).

I campioni in laterizio sono stati formati manualmente all'interno di stampi in legno impermeabilizzati, lasciati asciugare all'aria aperta e poi cotti in forno ad una temperatura di $700^{\circ}C$. La scelta di studiare laterizi fatti a mano e cotti a basse temperature è stata fatta per avere prodotti simili a quelli antichi, profondamente diversi da quelli moderni.

I test sul laterizio sono stati effettuati su campioni ad alta (L1) e bassa rugosità (L2) per capire gli effetti della stessa sui processi di biodeterioramento e sulla capacità autopulente del TiO_2 .

Nel caso di manufatti archeologici è importante sapere su quale tipo di materiale si sta intervenendo e per questa ragione tutti i campioni ottenuti sono stati caratterizzati e sono state misurate le loro caratteristiche peculiari ai fini della ricerca quali le grandezze che descrivono la struttura porosa e i parametri che definiscono la rugosità superficiale in quanto la letteratura (Yu & Zhao 2000; Graziani et al. 2014; Jarnstrom et al. 2008) ci suggerisce che queste due proprietà, porosità e rugosità, sono quelle che riescono a influenzare maggiormente i nano-rivestimenti perché entrambe definiscono la topografia del coating che viene a formarsi sulla superficie e quindi il modo in cui questo riesce a funzionare.

La porosità totale (p) è stata misurata grazie alla porosimetria ad intrusione di mercurio con la quale sono state ricavate anche la dimensione media dei pori (d) e l'area superficiale dei pori (A_s). Se p è il parametro che ci dà un rapporto tra pieno e vuoto all'interno del materiale, queste due ultime grandezze descrivono la forma dei pori, cioè quanto un materiale ha pori più o meno aperti e il grado di complessità della struttura porosa, infatti

un'area superficiale elevata indica che il materiale è composto da numerosi pori di piccole dimensioni, al contrario un valore basso indica la presenza di un numero limitato di pori di dimensioni maggiori.

La rugosità media (*Ra*) è stata misurata con un rugosimetro portatile seguendo la metodologia dettata dalle norme UNI vigenti, in particolare la norma UNI EN 623-4:2005. Il parametro *Ra* è una grandezza media, in particolare rappresenta la media tra le cinque valli più profonde e i cinque picchi più alti di un profilo a partire da una linea media che minimizza la deviazione standard.

I risultati delle prove di caratterizzazione (Tab. 1) dimostrano che le pietre sono sicuramente meno porose rispetto al laterizio che, essendo prodotto a mano e cotto a basse temperature, presenta molte microcavità. Inoltre, possiamo notare che C2 ha una porosità maggiore (di circa due volte) rispetto alle altre due pietre calcaree e questo può essere dovuto ad un diverso livello di sedimentazione essendo le pietre provenienti da diverse cave.

I materiali lapidei possono essere suddivisi in due grandi gruppi in base alla rugosità: le arenarie con una rugosità intorno ad 8µm e le pietre calcaree con una rugosità media di circa 2/3µm. Il laterizio lasciato allo stato originale è risultato circa quattro volte più rugoso rispetto a quello levigato. Successivamente alle prove di caratterizzazione, i campioni sono stati trattati con una soluzione acquosa di TiO₂ (concentrazione 1%) tramite spruzzatura manuale con aerografo. Questo tipo di applicazione, pur non essendo ottimale dal punto di vista dell'omogeneità di stesura delle nano-particelle, è quella che più facilmente si presta in casi reali di restauro, sia per facilità di messa in opera che di costi. L'applicazione infatti consiste nel prelevare il quantitativo di soluzione necessario (nel caso in questione 20ml/m²) e spruzzarlo sulla superficie da trattare tramite una pistola per verniciatura collegata ad un compressore. Dopo l'applicazione è sufficiente attendere l'asciugatura che può avvenire anche naturalmente all'aria aperta. In questa attività sperimentale è stata utilizzata una dispersione di cristalli di anatasio con un diametro medio delle nano-particelle pari a 4nm.

Nel caso di trattamenti su manufatti archeologici è necessario valutare la compatibilità dell'intervento con il materiale originale in termini estetici, ma anche chimico-fisici. Abbiamo detto in precedenza che quando si utilizzano nano-particelle di titanio in soluzione acquosa si elimina il danno

Tab.1
Valori medi delle proprietà intrinseche dei materiali analizzati

MATERIALE	p (%)	d (µm)	As (µm ² /g)	Ra (µm)
A1	7,74	0,08	1,760	7,6
A2	4,52	0,05	1,669	7,9
C1	8,54	0,05	3,563	2,6
C2	18,17	0,09	3,917	2,6
C3	7,54	0,06	2,353	2,0
L1	36,65	0,94	4,125	8,1
L2	36,65	0,94	4,125	1,6

Tab.2
Compatibilità
del trattamento
per interventi
di restauro su
monumenti
storici

MATERIALE	ΔL^* medio	Δa^* medio	Δb medio	ΔE medio
A1	-4.62	1.62	4.89	6.92
A2	-3.69	0.98	3.72	5.33
C1	-1.02	1.18	0.29	1.59
C2	-1.17	2.01	2.14	3.16
C3	-0.34	0.60	0.39	0.79
L-1	0,62	-0,17	-0,23	0.68
L-2	1,97	-0,36	-0,53	2.07

eventualmente causato da solventi chimici, mentre può essere rilevante la variazione cromatica (lo sbiancamento) provocata dal trattamento.

Per poter quantificare il grado di compatibilità con i diversi materiali da trattare, è stato misurato il colore degli stessi prima e dopo il trattamento. Poi è stata calcolata la differenza cromatica (ΔE) tra le due misurazioni e confrontata con i valori soglia: se $\Delta E < 5$ si considera compatibile con il substrato in quanto lo sbiancamento non è percepibile ad occhio nudo. Per evitare ogni errore dovuto alla percezione dell'occhio umano, in questo tipo di analisi viene utilizzato lo spazio colore CIELab e le sue coordinate colore L (bianco/nero), a (verde/rosso) e b (giallo/blu).

In Tab. 1 sono indicati proprio i valori di questo parametro e si può notare che sono tutti valori al di sotto del valore limite accettabile per applicazioni di restauro (Quagliarini et al. 2012), tranne nel caso delle arenarie. Inoltre, sia le pietre calcaree, sia i laterizi mostrano valori di variazione cromatica al di sotto del limite di percezione dell'occhio umano fissato a 2,30 (Graziani et al. 2013; Graziani et al. 2016a). Questo vuol dire che lo sbiancamento causato dal TiO_2 non è percepibile ad occhio nudo, mentre nel caso delle arenarie, la differenza di colore è appena visibile solo se c'è accostamento tra due materiali di cui uno trattato ed uno no. Quanto appena detto è di fondamentale importanza perché ci suggerisce che le soluzioni acquose a base di TiO_2 possono essere utilizzate in interventi di restauro archeologico senza compromettere l'aspetto estetico del manufatto che andiamo a restaurare.

La capacità autopulente del TiO_2

Dopo aver verificato che questa nanotecnologia è innocua quando viene applicata su calcari e arenarie simili a quelle studiate, nel senso che non causa sbiancamento percepibile e danni chimici, sono stati condotti i test mirati a capire se il TiO_2 possa essere una valida alternativa alle attuali tecniche di restauro archeologico per la prevenzione dell'annerimento superficiale e un valido alleato per la prevenzione del biodeterioramento.

Abbiamo detto in precedenza che il biossido di titanio svolge la funzione di autopulizia del materiale su cui viene applicato grazie alla fotocatalisi che degrada la maggior parte dei contaminanti organici.

Sotto l'azione dell'irraggiamento ultravioletto, il TiO_2 diventa un materiale idrofilico, cioè una goccia d'acqua (per esempio la pioggia) che viene a

¹ Il Blu di Metilene, essendo un composto organico resistente ai raggi UV, riesce a simulare la contaminazione da composti persistenti che causano i danni maggiori sui reperti archeologici.

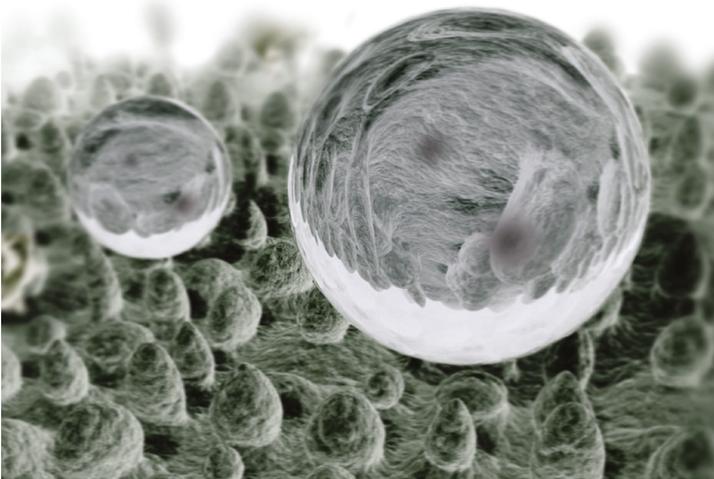
MATERIALE	R _e (%) senza TiO ₂	R _e (%)	% miglioramento
A1	3,55	24,80	598 %
A2	7,43	18,04	143 %
C1	7,62	44,96	490 %
C2	6,31	24,84	294 %
C3	14,64	83,27	469 %
L-1	17,23	39,87	131 %
L-2	16,49	52,04	215 %

Tab.3
Efficacia autopulente media delle pietre e dei mattoni. È riportato anche il rapporto tra il materiale non trattato e quello funzionalizzato con TiO₂

contatto con la superficie trattata diminuisce il suo angolo di contatto fino a quasi distendersi del tutto e formando così una barriera che fa scivolare via le particelle di sporco che normalmente si sarebbero attaccate alla superficie. Questo fenomeno viene chiamato “effetto loto” in quanto rispecchia il comportamento autopulente che hanno le foglie del fiore di loto che sono rivestite da cristalli di una cera idrofobica di dimensioni nanometriche che permette alla foglia di autopulirsi in mezzo al fango delle paludi (Fig. 6). Anche se i due processi sono opposti perché l'idrofobia lascia la goccia sferica e l'idrofilia la appiattisce sulla superficie, gli effetti di autopulizia che si ottengono sono gli stessi.

Nel nostro caso i test di autopulizia sono stati condotti secondo la norma UNI 11259; in particolare è stato utilizzato il Blu di Metilene¹ come contaminante organico, in modo da generare il più elevato contrasto cromatico col materiale di base. Per attivare la proprietà fotocatalitica del TiO₂ occorre che questo venga colpito da una certa radiazione UV che in natura proviene direttamente dalla luce solare, mentre nei nostri test è stata fornita artificialmente con delle lampade UV posizionate in modo tale da avere una radianza di 10W/m². I campioni trattati e poi contaminati sono stati esposti ai raggi UV, in una camera buia, per un totale di 26 ore e, oltre a calcolare

Fig.6
Le gocce d'acqua rotolano sulla superficie della foglia di loto portando via lo sporco depositatosi. Immagine al microscopio



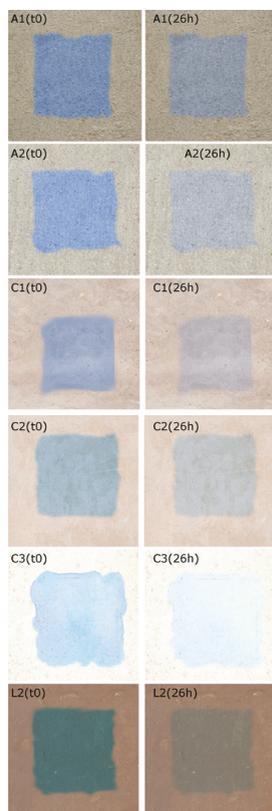


Fig.7
I materiali
auto-puliti
grazie al TiO_2 .
Differenza tra
campioni con-
taminati (t0)
e dopo 26 ore
(26h)

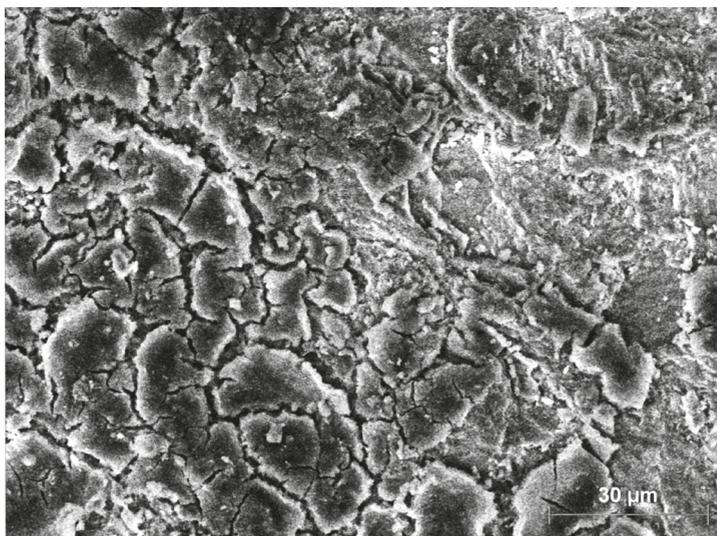
Fig.8
Ingrandimento
al microscopio
a scansione di
elettroni (SEM)
del nano-rive-
stimento

il ΔE descritto precedentemente, è stato calcolato un parametro sperimentale che descrive la percentuale di contaminante degradato dall'azione del biossido di titanio (R_E). Se R_E ipoteticamente raggiungesse il 100%, allora vorrebbe dire che tutto il Blu di Metilene è stato degradato e il campione è tornato totalmente allo stato originario, mentre R_E vicino allo zero indicherebbe una totale inefficienza del trattamento.

Un esempio degli effetti causati dal colorante e del modo in cui il TiO_2 è in grado di auto-pulire il materiale lapideo è visibile in Fig. 7, mentre i risultati ottenuti da questa prova sono stati riassunti in Tab. 3 dove è possibile avere un confronto tra le pietre e i mattoni lasciati allo stato originale e quelli trattati con TiO_2 . Si nota immediatamente che i maggiori benefici sono visibili nel calcare bianco di Cingoli (C3) che ha decomposto più dell'80% del contaminante. Questi valori assumono un significato più concreto se vengono espressi in rapporto alla decolorazione avvenuta nei campioni senza TiO_2 , allora possiamo vedere che l'efficacia maggiore è avvenuta nell'arenaria A1 e nei calcari C1 e C3 dove il recupero del colore originale avvenuto nei campioni trattati è stato circa sei volte maggiore rispetto al materiale lasciato originale. Nei casi di minore efficacia, A2 e L1, si ha comunque un rapporto tra R_E e R_E senza TiO_2 maggiore di due ad indicare che il contaminante organico è stato rimosso dalla superficie (o meglio degradato) il doppio rispetto al materiale non trattato.

Nei campioni C3, L1 ed L2 non trattati si hanno valori di R_E pari almeno al 15%; in questi casi, il degrado del colorante può essere attribuito alla naturale decolorazione dovuta ai raggi UV che in parte è in grado di scolorire il blu di metilene anche senza l'ausilio del TiO_2 . Questo conferma l'importanza di leggere i risultati in termini relativi tra i campioni trattati e quelli senza TiO_2 .

In definitiva, il TiO_2 quando viene applicato su pietre quali arenaria, calcare e su mattoni è in grado di decomporre eventuali contaminanti organi-



ci presenti sulla superficie fino a riportare, nel migliore dei casi, il materiale allo stato originale.

Se prendiamo in considerazione le caratteristiche delle pietre studiate, in particolare la rugosità superficiale, possiamo sostenere che i maggiori benefici nel degradare i contaminanti organici si hanno proprio nei materiali meno rugosi poiché quando la soluzione di TiO_2 viene applicata su un substrato liscio, la formazione del nano-rivestimento fotocatalitico è maggiormente garantita e quindi anche il potere fotocatalitico delle nano-particelle è maggiore. Quanto appena detto viene confermato nel laterizio che ha dimostrato una capacità autopulente maggiore nei campioni levigati (L2) rispetto a quelli rugosi (L1).

È possibile dare una spiegazione fisica a tali risultati anche tenendo conto del fatto che stiamo osservando un fenomeno che avviene a livello nanoscopico. A questa scala, la rugosità del materiale, se pur minima, influenza il comportamento del TiO_2 , infatti le valli e i picchi della rugosità non permettono al rivestimento di TiO_2 di essere omogeneo e quindi si vengono a formare delle fratture sulla superficie (dell'ordine del nanometro come è visibile in Fig. 8 che contribuiscono a diminuire il potere inibitorio di questa tecnologia.

Gli effetti del trattamento contro il biodeterioramento

La seconda parte della ricerca ha indagato la possibilità di utilizzare lo stesso coating a base acquosa di TiO_2 per prevenire la formazione di patine biologiche composte da micro-alghe sui materiali presi in considerazione che abbiamo visto precedentemente essere un'altra causa di deterioramento che può anche incrementare i danni da annerimento.

Per simulare un processo naturale di attecchimento e crescita dei microorganismi sono state ricreate le condizioni ottimali di crescita degli stessi all'interno di tre vasche alloggiare in una stanza buia per rendere trascurabile l'ingresso della luce naturale.

Le specie algali considerate, *Chlorella mirabilis* e *Chroococciopsis fissuratum*, che sono quelle che infestano maggiormente i reperti nei nostri climi, sono state inoculate sul fondo delle vasche e poi fatte piovere a ritmi regolari sopra la superficie dei campioni seguendo una procedura ormai consolidata in letteratura (Graziani et al. 2013). L'apparato sperimentale è visibile nello schema fornito in Fig. 9 dove si possono notare anche i neon per fornire la luce necessaria alla fotosintesi cellulare e il neon UV per l'attivazione del TiO_2 .

Le superfici interessate dalla crescita algale venivano digitalizzate settimanalmente tramite uno scanner ad una risoluzione di 600 dpi per cogliere con maggiore precisione i piccoli dettagli, poi le immagini ottenute durante la conduzione del test (10 settimane) sono state elaborate con un software di analisi delle immagini in modo da isolare le parti verdi e ricoperte dalle alghe.

Per isolare i pixel delle immagini che erano occupati dai microorganismi

(e quindi di colore verde) è stato applicato un filtro soglia alle immagini scartando i valori del colore che corrispondevano a quelli del materiale pulito.

Tramite questa tecnica è stato possibile ottenere innanzitutto l'aspetto visivo dei campioni (Fig. 10) ed in secondo luogo la percentuale di area (A) ricoperta dai microorganismi rispetto alla superficie totale dei campioni. Come si può notare dalla Fig. 10, tutti i campioni sono stati contaminati dai microorganismi, però in percentuali e intensità diversi dipendentemente dalle caratteristiche intrinseche delle pietre e dei mattoni e dall'efficacia del TiO_2 che può dipendere a sua volta dal modo in cui si sono depositate le nano-particelle sulla superficie.

Qualitativamente parlando e considerando separatamente i vari tipi di pietre e i laterizi, si può notare che le arenarie sono state ricoperte quasi totalmente dai microorganismi, ma con diverse intensità infatti l'arenaria A1 si presentava con un colore verde molto scuro a differenza del campione A2 che aveva un colore verde brillante a fine della prova. La diversità cromatica indica un diverso grado di sviluppo biologico dello strato algale che diventa sempre più scuro man mano che si avanza nel tempo.

Ugualmente, nel caso delle pietre calcaree, i campioni C1 e C3 si presentavano meno scuri rispetto a C2 a conclusione della prova.

Quantitativamente parlando, le pietre in cui l'area ricoperta ha raggiunto valori superiori al 90%, si può sostenere che il TiO_2 non è stato in grado di prevenire il biodeterioramento; una situazione simile si è verificata nel laterizio con superficie rugosa (L1).

Viceversa, alcuni materiali hanno dimostrato di poter rallentare e limitare la crescita dei microorganismi se trattati con biossido di titanio, nello specifico la bioricettività è diminuita (rispetto a campioni di controllo) nella pietra calcarea C3 e nel laterizio L2 con superficie levigata.

Nel primo caso la crescita algale è stata arrestata intorno all'84%, mentre in L2 ha raggiunto circa il 30%, un terzo rispetto al campione con superficie rugosa.

In aggiunta, nel momento in cui inizia lo sviluppo delle cellule algali sulla superficie, queste contribuiscono a diminuire la radiazione UV (necessaria per l'attivazione del TiO_2) sia facendo "ombra" al nano-rivestimento sottostante, sia assorbendo parte della radiazione durante il processo di fotosintesi. A questo punto il TiO_2 non riesce ad attivare il processo di fotocatalisi e il materiale si comporta come se non fosse presente alcun tipo di trattamento.

Conclusioni

In questo documento è stata descritta un'attività sperimentale finalizzata allo studio dell'efficacia di un coating nanostrutturato in soluzione acquosa di TiO_2 per la conservazione dell'aspetto estetico delle superfici archeologiche in pietre e laterizi, compatibilmente alle condizioni originali del costruito.

È stato preso in considerazione il biossido di titanio in quanto attualmente

è il materiale più promettente in questo campo in termini di costi e di prestazioni ed è stato dimostrato, tramite prove sperimentali, che questa tecnologia è molto efficace se viene applicata col fine di ridurre il degrado delle superfici lapidee e in laterizio causato dalla deposizione di sostanze inquinanti organiche.

In questo senso, intervenire sul costruito applicando un nano-rivestimento di TiO_2 , eventualmente dopo un intervento tradizionale di ripulitura delle superfici, può contribuire sicuramente a prolungare i tempi necessari per un ulteriore intervento di manutenzione.

Differentemente, lo stesso coating utilizzato per la prevenzione del biodeterioramento, allo stato attuale di sviluppo, non garantisce l'eliminazione totale dell'attecchimento, ma può rallentare tale processo. In condizioni ottimali (bassa porosità e superficie poco rugosa) il processo di biodeterioramento viene arrestato ad un livello molto minore rispetto a quello che si avrebbe senza la presenza del nano-rivestimento.

Bisogna tenere in considerazione che le conclusioni dedotte in questo articolo vengono da un'esperienza di laboratorio di carattere esplorativo, preliminare ad una possibile applicazione reale e quindi tutti i processi sono avvenuti in condizioni accelerate favorendo le condizioni del degrado, lasciando quasi invariate le difese offerte dal TiO_2 che in natura si troverebbe a lavorare in condizioni più favorevoli, per esempio la radiazione UV a cui verrebbe esposto in una giornata di sole è di molto maggiore rispetto a quella riprodotta nei test.

Relativamente ai risultati sul biodeterioramento bisogna dire che attualmente si stanno muovendo numerose ricerche nel panorama internazionale (Kowalska et al. 2015; MacMullen et al. 2014; Pinna et al. 2012) con lo scopo di migliorare le proprietà di questo nano-materiale anche su materiali molto biorecettivi e in condizioni di luce bassa. Per fare ciò si stanno

Fig.9
Schema tridimensionale di una camera utilizzata nei test. Si vedono i neon a luce solare e UV in alto, i campioni prismatici alloggiati nel mezzo con sopra i tubi per l'inoculo e la coltura algale sul fondo

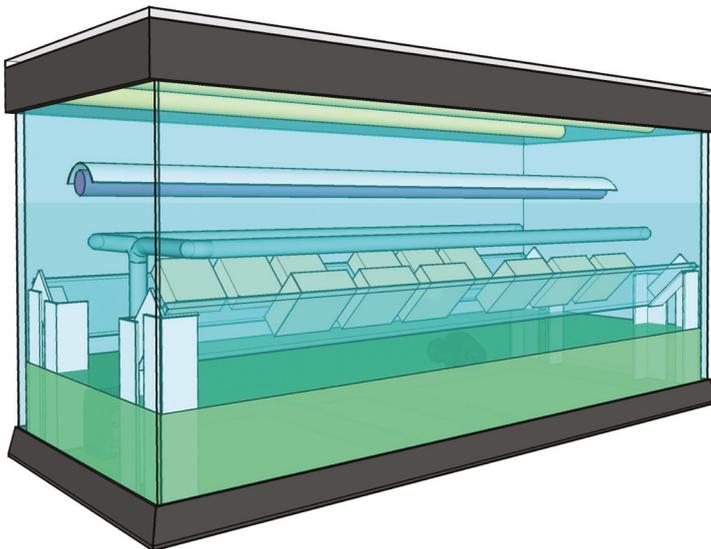
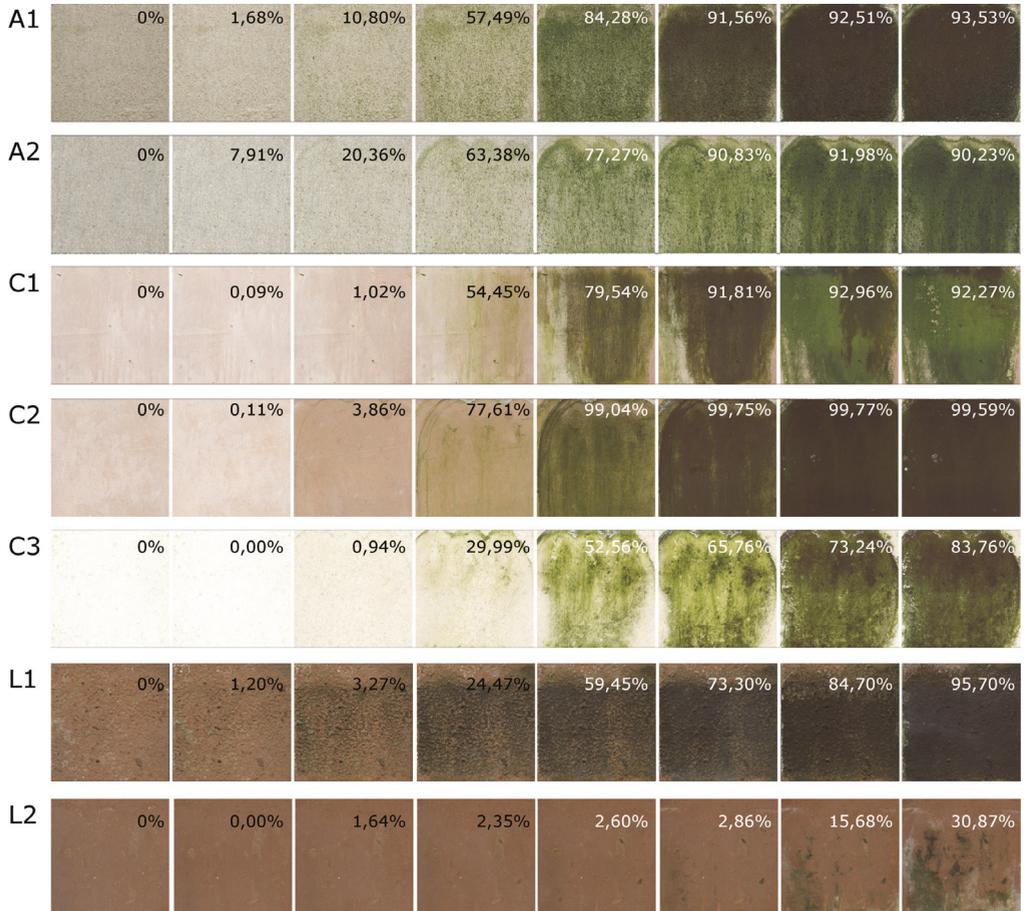


Fig.9
Aspetto visivo
dei campioni
trattati du-
rante la con-
taminazione
biologica con
indicazione
della percen-
tuale di coper-
tura algale

percorrendo diverse strade: la prima consiste nel produrre nano-cristalli di TiO_2 con maggiore potere fotocatalitico e che possano agire anche in condizioni di luce visibile, la seconda via è quella di aggiungere altri metalli nano-strutturati che possano aumentare il potere ossidante del rivestimento.

Probabilmente, lo sviluppo di questa tecnologia potrà aprire la strada a nuovi prodotti e a nuove tecniche d'intervento meno invasive e più efficienti di quelle attuali abbattendo gli interventi di manutenzione e i costi relativi, proteggendo i reperti archeologici nel loro ambiente naturale.



Bibliografia di riferimento

- Coutinho, M.L., Miller, A.Z. & Macedo, M.F., 2015, *Biological colonization and biodeterioration of architectural ceramic materials: An overview*, «Journal of Cultural Heritage», vol. 16, no. 5, pp.759–777.
- Fonseca, A.J. et al., 2010, *Anatase as an alternative application for preventing biodeterioration of mortars: Evaluation and comparison with other biocides*, «International Biodeterioration & Biodegradation», vol. 64, no. 5, pp.388–396.
- Fujishima, A., Rao, T.N. & Tryk, D.A., 2000, *Titanium dioxide photocatalysis*, «Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review», vol. 1, pp.1–21.
- Gaylarde, C., Ribas Silva, M. & Warscheid, T., 2003, *Microbial impact on building materials: an overview*, «Materials and Structures», vol. 36, no. 5, pp.342–352.
- Gaylarde, C.C. et al., 2011, *Biodeterioration of external architectural paint films – A review*, «International Biodeterioration & Biodegradation», vol. 65, no. 8, pp.1189–1198.
- Gaylarde, C.C. & Gaylarde, P.M., 2005, *A comparative study of the major microbial biomass of biofilms on exteriors of buildings in Europe and Latin America*, «International Biodeterioration & Biodegradation», vol. 55, no. 2, pp.131–139.
- Di Giuseppe, E., 2013, *Nearly Zero Energy Buildings and Proliferation of Microorganisms: A Current Issue for Highly Insulated and Airtight Building Envelopes*, Springer International Publishing.
- Graziani, L. et al., 2013, *Evaluation of inhibitory effect of TiO₂ nanocoatings against microalgal growth on clay brick façades under weak UV exposure conditions*, «Building and Environment», vol. 64, pp.38–45.
- Graziani, L. et al., 2014, *The influence of clay brick substratum on the inhibitory efficiency of TiO₂ nanocoating against biofouling*, «Building and Environment», vol. 82, pp.128–134.
- Graziani, L., Quagliarini, E. & D'Orazio, M., 2016, *TiO₂-treated different fired brick surfaces for biofouling prevention: Experimental and modelling results*, «Ceramics International», vol. 42, pp.4002–4010.
- Guillitte, O., 1995, *Bioreceptivity: a new concept for building ecology studies*, «Science of The Total Environment», vol. 167, no. 1-3, pp.215–220.
- Hueck, H.J., 1965, *The biodeterioration of materials as a part of hylobiology*, «Material und Organism», vol. 1, pp.5–34.
- Jarnstrom, J. et al., 2008, *Roughness of pigment coatings and its influence on gloss*, «Applied Surface», vol. 254, pp.5741–5749.
- Kowalska, E. et al., 2015, *Silver-modified titania with enhanced photocatalytic and antimicrobial properties under UV and visible light irradiation*, «Catalysis Today», vol. 252, pp.136–142.
- MacMullen, J. et al., 2014, *Silver nanoparticulate enhanced aqueous silane/siloxane exterior facade emulsions and their efficacy against algae and cyanobacteria biofouling*, «International Biodeterioration & Biodegradation», vol. 93, pp.54–62.
- Martinez, T. et al., 2014, *Algal growth inhibition on cement mortar: Efficiency of water repellent and photocatalytic treatments under UV/VIS illumination*, «International Biodeterioration & Biodegradation», vol. 89, pp.115–125.
- Maury-Ramirez, A. et al., 2013, *Titanium dioxide based strategies to prevent algal fouling on cementitious materials*, «Cement and Concrete Composites», vol. 36, pp.93–100.
- Miller, A.Z. et al., 2012, *Bioreceptivity of building stones: a review*, «The Science of the total environment», vol. 426, pp.1–12.
- Munafò, P., Goffredo, G.B. & Quagliarini, E., 2015, *TiO₂-based nanocoatings for preserving architectural stone surfaces: An overview*, «Construction and Building Materials», vol. 84, pp.201–218.
- Pinna, D., Salvadori, B. & Galeotti, M., 2012, *Monitoring the performance of innovative and traditional biocides mixed with consolidants and water-repellents for the prevention of biological growth on stone*, «The Science of the total environment», vol. 423, pp.132–41.
- Radulovic, J. et al., 2013, *Biofouling resistance and practical constraints of titanium dioxide nanoparticulate silane/siloxane exterior facade treatments*, «Building and Environment», vol. 68, pp.150–158.
- Yu, J. & Zhao, X., 2000, *Effect of substrates on the photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films*, «Materials Research Bulletin», vol. 35, no. 8, pp.1293–1301.