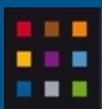




UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PALERMO

Diagnostics for Cultural Heritage:

ANALYTICAL APPROACH FOR AN EFFECTIVE CONSERVATION



UniNetLab



DiFC



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PALERMO

VOLUME DEGLI ATTI DEL WORKSHOP

**“DIAGNOSTICS FOR CULTURAL HERITAGE: ANALYTICAL
APPROACH FOR AN EFFECTIVE CONSERVATION”**

Palermo – 10 Giugno 2013

S. Antonio Abate – Complesso dello Steri

Piazza Marina 61, Palermo

A cura di:
Maria Brai, Luigi Tranchina, Maria Alberghina,
Dorotea Fontana, Federica Fernandez



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PALERMO



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PALERMO

DIAGNOSTICS FOR CULTURAL HERITAGE: ANALYTICAL APPROACH FOR AN EFFECTIVE CONSERVATION

Presentazione della giornata e apertura lavori

Prof. Roberto Lagalla, Magnifico Rettore dell'Università degli Studi di Palermo

Prof. Maurizio Leone, Direttore del Dipartimento di Fisica e Chimica UNIPA

Moderatori

Prof. Maria Brai, DiFC, UNIPA, Responsabile Scientifico del Laboratorio di Fisica e Tecnologie Relative - UniNetLab

Prof. Patrizia Livreri, DEIM, UNIPA, Coordinatore del Master Universitario di II livello in "Ricercatore esperto di nanotecnologie e nanomateriali per i beni culturali"

Prof. Sebastiano Olindo Troja, DFA, UNICT & INFN Sezione di Catania, Responsabile Scientifico del Laboratorio PH3DRA (PHysics for Dating Diagnostic Dosimetry Research and Applications)

Comitato Scientifico

Prof. Giuseppe Alaimo, Laboratorio di Edilizia - UniNetLab e DARCH, UNIPA

Prof. Maria Brai, Laboratorio di Fisica e Tecnologie Relative - UniNetLab e DiFC, UNIPA

Prof. Eugenio Caponetti, Centro Grandi Apparecchiature - UniNetLab e Dipartimento STeBiCeF, UNIPA

Prof. Leopoldo Ceraulo, Direttore del Sistema di Laboratori di Ateneo - UniNetLab e Dipartimento STeBiCeF, UNIPA

Prof. Giuseppe Rodonò, Laboratorio di Acustica - UniNetLab e DEIM, UNIPA

Prof. Francesco Tomaselli, Laboratorio di Indagini e Restauro dei Beni Architettonici - UniNetLab e DARCH, UNIPA

Prof. Benedetto Villa, Laboratorio di Rappresentazione - UniNetLab e DiCAM, UNIPA

Comitato Organizzatore

- Dr Maria Francesca Alberghina, DiFC, UNIPA
- Arch. Federica Fernandez, Master Universitario di II livello in "Ricercatore esperto di nanotecnologie e nanomateriali per i beni culturali", UNIPA
- Dr Dorotea Fontana, DiFC, UNIPA
- Dr Anna Gueli, DFA, UNICT & INFN Sezione di Catania
- Sig. Marcello Mirabello, DiFC, UNIPA
- Dr Michele Quartararo, Laboratorio di Fisica e Tecnologie Relative - UniNetLab, UNIPA
- Dr Luigi Tranchina, Laboratorio di Fisica e Tecnologie Relative - UniNetLab, UNIPA



BRAI M

*Questo volume raccoglie i contributi degli Autori che hanno preso parte al primo workshop: **Diagnostics for Cultural Heritage: Analytical Approach For An Effective Conservation**, tenutosi a Palermo il 10 giugno 2013, nella splendida cornice della Cappella di S. Antonio Abate, all'interno del complesso monumentale di Palazzo Chiaramonte Steri.*

In questa raccolta viene posta in evidenza la necessità di un approccio scientifico interdisciplinare e vengono ben focalizzate le competenze scientifiche integrate nell'intento di affrontare i diversi aspetti degli interventi di conservazione e di fruizione dei Beni Culturali.

Lo studio accurato del Bene Culturale diviene, infatti, esso stesso documento storico, ed indubbiamente risulta essere uno strumento indispensabile per la prevenzione del degrado, per l'ottimizzazione degli interventi di restauro e per la scelta dei protocolli di conservazione.

*Il workshop **Diagnostics for Cultural Heritage: Analytical Approach For An Effective Conservation**, è stato quindi rivolto alle tecniche fisiche, chimiche, biologiche, geologiche, applicate sia ai materiali costituenti i Beni Culturali sia ai materiali innovativi ideati per le procedure di restauro e conservazione degli stessi.*

Il workshop che ha visto la partecipazione di illustri esponenti Internazionali e Nazionali nell'ambito delle tematiche trattate, è stato anche un'occasione per la presentazione di alcuni dei risultati ottenuti da studenti del Master di II Livello "Ricercatore Esperto di Nanotecnologie e Nanomateriali per i Beni Culturali" durante lo svolgimento delle attività di tesi sperimentale.

Il volume vuole essere una testimonianza dei risultati esposti dai partecipanti in questa, spero ripetibile, occasione.

Maria Brai: maria.brai@unipa.it

Responsabile Scientifico del Laboratorio di Fisica e Tecnologie Relative - UniNetLab –
Università degli Studi di Palermo – Viale delle Scienze Ed. 18 – 90128 Palermo.

New Nanomaterials for Conservation of Stones and other Building Substrates	1
<i>Mosquera M. J., Illescas J. F., Pinho L., Facio D. S., Elhaddad F.</i>	
The Royal Palace of Madrid, Spain. Twenty years of stones conservation research	9
<i>Alvarez de Buergo M., Fort Gonzalez R.</i>	
Prodotti nanostrutturati per la protezione di superfici lapidee: valutazione dell'efficacia mediante tecniche fisiche non invasive	16
<i>Alaimo G., Alberghina M. F., Codan B., Enea D., Fernandez F., Fontana D., Livreri P., Todaro L., Tranchina L., Brai M.</i>	
Valutazione dell'efficacia e durabilità di protettivi nano strutturati applicati su campioni di marmo di Carrara	24
<i>Alaimo G., Alberghina M. F., Brai M., Enea D., Fernandez F., Fontana D., Livreri P., Longo A., Marrale M., Proietto V., Tranchina L.</i>	
Le nanotecnologie per la conservazione dei beni culturali: un approccio analitico per la sperimentazione dei prodotti innovativi	31
<i>Livreri P., Fernandez F.</i>	
Indagini diagnostiche per la sperimentazione di prodotti nanostrutturati per il consolidamento e la protezione di biocalcarenite	40
<i>Mirabelli C., Fernandez F., Elhaddad F., Mosquera M. J., Livreri P.</i>	
Indagine sulla componente lipidica di quattro manufatti ad uso votivo-rituale	45
<i>Agazzino P., Avellone G., Ceraulo L., Filizzola F.</i>	
Sperimentazione di prodotti nanostrutturati per il consolidamento e la protezione della pietra fossena	50
<i>Stella M., Bellusci M., Fernandez F., Persia F.</i>	
Scientific investigation to maintain our architectural heritage experimental application in Sicily between 2002 and 2012	56
<i>Tomaselli F., Ventimiglia G. M.</i>	
Strumenti e metodi di valutazione della durabilità di componenti edilizi	61
<i>Alaimo G., Enea D.</i>	
La valutazione della durabilità di intonaci fotocatalitici	66
<i>Alaimo G., Enea D.</i>	
Diagnostic for the assessment of a new titania nano-composite photo-catalyst for application on stoneware tiles	71
<i>Mirabelli C., Fernandez F., Livreri P., Pinho L., Mosquera M. J.</i>	
Indagine GC-MS su alcuni materiali utilizzati nella imbalsamazione di una mummia di sesso femminile del periodo tolemaico	76
<i>Agazzino P., Avellone G., Ceraulo L., Filizzola F., Haabu A.</i>	
La conservazione programmata delle collezioni museali: considerazioni su un'opera di ardesia dipinta da Grammichele (CT)	82
<i>Milazzo G., Rizzo G., Schiavone S.</i>	
Bioaerosol in ambienti adibiti alla esposizione e alla conservazione di manufatti storico-artistici	88
<i>Billeci N., Palla F.</i>	
A study of the acoustic parameters of ancient theaters	93
<i>Rodonò G., Franzitta V.</i>	
La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare in stato solido per lo studio dello stato di conservazione di materiali cellulosici	103
<i>Bastone S., Chillura Martino D., Caponetti E.</i>	
Sperimentazione di prodotti nanostrutturati impermeabilizzanti su campioni di diverse specie legnose	108
<i>Carotenuto M. R., Marrale M., Longo A., Brai M.</i>	
Caratterizzazione molecolare di batteri in reperti lignei sommersi	113
<i>Palla F., Billeci N., Barresi G.</i>	
Indagine tramite GC-MS su alcuni materiali utilizzati come adesivi per utensili nel villaggio preistorico paleofitticolo di Fiavé	118
<i>Agazzino P., Filizzola F.</i>	



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PALERMO

NEW NANOMATERIALS FOR CONSERVATION OF STONES AND OTHER BUILDING SUBSTRATES

Mosquera M. J
Illescas J. F
Pinho L
Facio D. S
Elhaddad F

ABSTRACT

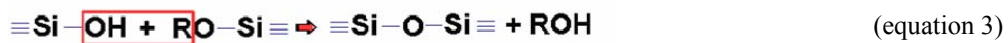
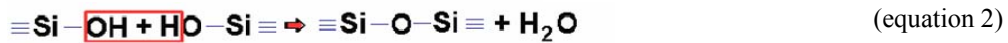
Our research group has recently designed several products for restoring and protecting building materials. Specifically, we have prepared consolidant products, hydrophobic and superhydrophobic materials, and photoactive products with self-cleaning properties. No heating process are required in any of the synthesis processes developed in our laboratory. Thus, our products are very suitable for application on thermally-sensitive substrates; they are produced by a low-cost process; and, of especial relevance, they meet the operational and commercial requirements for application to exterior surfaces of large buildings and structures. The process is so simple that the coatings are produced on the exposed surfaces requiring treatment, under outdoor conditions, using very common deposition methods, such as brushing or spraying. Some of these products are available as commercial products under the corresponding exploitation patents.

INTRODUCTION

Commercial products containing alkoxy silanes, such as tetraethoxysilane (TEOS), are commonly applied in the restoration of ancient buildings and monuments. These products polymerize *in situ* inside the pore structure of the decay stone, through a classic sol-gel process, and significantly increase the cohesion of the material. Their advantages are well known: (a) the low viscosity of TEOS allows it to penetrate deep inside porous stone; (b) after polymerization, which occurs upon contact with environmental moisture, a stable gel with a silicon-oxygen backbone is formed. However, a negative aspect of these materials is their tendency to form brittle gels susceptible to cracking. It is well-known that one serious limitation of the sol-gel method is the occurrence of cracking during the drying phase. This limitation has prevented the more widespread use of the sol-gel route for producing monoliths and films [1].

In the case of commercial products containing TEOS, two main reactions take place during the sol-gel transition: the first is the hydrolysis of the ethoxy groups to form silanols (equation 1), and the second is the condensation of silanols to generate the silica polymer network (equations

2 and 3). Condensation also occurs between TEOS monomers and hydroxyl groups located on the silica mineral surface in the stone. The process concludes when the solvent is removed from the gel pores. After the solvent removal phase, a brittle xerogel that cracks inside the stone is formed (see Figure 1).



Obviously, the question is: why do these commercial consolidants crack? In order to answer this question, we need to consider, briefly, the drying mechanisms of gels. A gel is composed of two phases: the polymer network and the solvent, which is present inside the pores of the network. When the solvent evaporates, a liquid-vapour interface is formed in the pores of the gel. As the solvent wets the wall of the pores, a concave meniscus is created. As Scherer reported [2], the gel cracking occurs as a result of stresses caused by the existence of a meniscus at the liquid-vapour interface, which generates a differential capillary pressure within the gel. This makes the network shrink until it becomes stiff enough to resist the stress imposed by the capillary pressure. At this point, the maximum capillary tension is reached inside the network. Its value is given by the Young-Laplace equation, which (assuming cylindrical pores) is:

$$P_{\max} = \frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{r_p} \quad (\text{equation 4})$$

where γ is the liquid-vapour tension, θ is the contact angle of liquid to pore wall, and r_p is the pore radius.

Cracking is generated by the high capillary pressures supported by the gel network during drying. According to equation 1, smaller pores are subject to higher pressure than larger pores. Thus, dense gels containing micropores, typically obtained from TEOS, are susceptible to cracking. Earlier, we [3] have characterized the pore structure of dried gels from two popular commercial consolidants: Wacker OH, from Wacker, and Tegovakon V (TV100), from Evonik. The pore size of the dried gels was estimated to be below 3 nm. We concluded that

the small radius of the pores in the network gives rise to high capillary pressure values responsible for cracking.

This article examines the current research carried out in our laboratory with the object of obtaining crack-free nanomaterials with application in stone conservation. Firstly, we discuss the strategy developed to obtain nanomaterials with application as stone consolidants. Next, we report about the hydrophobic and superhydrophobic products developed in our group. Finally, we describe the photoactive materials with self-cleaning properties.

CONSOLIDANT PRODUCTS

We have designed novel nanomaterials for application as stone consolidants using an innovative synthesis strategy in which the sol-gel transition occurs in the presence of a surfactant [4]. This provides an efficient means of preventing the gel from cracking while it is drying inside the stone, by two mechanisms: (a) the surfactant creates a coarsening of the gel network that reduces the capillary pressure; (b) the decrease of surface tension provided by the surfactant also reduces the capillary pressure.

We demonstrated that the consolidants prepared in our laboratory fill the rock pores more efficiently and provide a significantly greater increase in the compression strength of several types of building stone than the commercial consolidant TV100 tested in the study [4]. Figure 1 shows a comparison of micrographs of untreated biocalcarene (from San Cristobal Quarry), which is the most popular building rock employed in Spain's southwest region. The untreated biocalcarene reveals the presence of quartz and calcite crystals, typical of this rock (Fig. 1a). The TV-consolidated stone shows the formation of a dense gel coating inside the stone, severely affected by cracking (Fig. 1b). In contrast, the biocalcarene consolidated with UCA presents a continuous and crack-free mesoporous coat, consisting of uniform particles (Fig. 1c). These micrographs demonstrate that the new nanomaterial designed in our laboratory avoids the main disadvantage of current commercial consolidants, which is their tendency to crack inside the pores of the stone.

The next step in our research was to modify the synthesis process in order to prevent the employment of ethanol or other organic solvents from the starting sol [5]. There are two important reasons for aiming to remove volatile organic solvents: (a) to make 'green' conservation products; and (b) to increase the proportion of dry matter of the product that is applied onto the substrate, in order to improve its effectiveness.

We designed a low-cost procedure in which a silica oligomer is simply mixed with a surfactant by ultrasonic agitation.

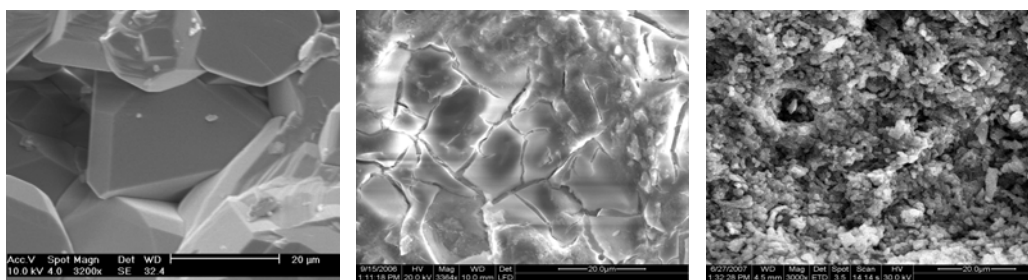


Figure 1. Scanning electron micrographs of the biocalcareous stone tested: (a) untreated; (b) consolidated with TV100; (c) consolidated with UCA, from reference [1].

Our in depth investigation of this material revealed that it is composed of silica particles as a result of the role played by n-octylamine.

HYDROPHOBIC AND SUPERHYDROPHOBIC PRODUCTS

Since water is the main vehicle of decay agents for building materials (soluble salts, micro organisms..), the subsequent step in our research was to give with hydrophobic properties to the restoration products developed in our laboratory. Our target was to offer two treatments, consolidation and hydrophobicity, by means of one single application of the material. In order to achieve this objective, we prepared a hybrid organic-inorganic mesoporous framework by co-condensation of TEOS and an organosiloxane, hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane (PDMS), in the presence of n-octylamine [6]. Similarly to the consolidant product, we have also avoided volatile organic components in the starting sol [5]. Stones treated with this hybrid material present high contact angle values because of the presence of PDMS chains integrated into the silica skeleton of the material. It is well known that PDMS has a very low surface energy, which produces contact angles in the range of 95-115°. We also confirmed that any water was not absorbed, confirming the hydrophobic behavior of the product.

Recently, we have also produced superhydrophobic surface coatings. In recent years superhydrophobic surface coatings have attracted considerable attention because of their numerous claimed properties, such as bio-mimicking, anti-adhesion, contamination prevention, water repellent and self-cleaning capacities. The requirements of these coated surfaces are to generate a water contact angle greater than 150° and a low contact angle hysteresis, below 10°. This last requirement is important because water droplet movement (repellent effect) depends on contact angle hysteresis (difference between advancing and receding contact angles).

We demonstrated that the addition of silica nanoparticles to a mixture of organic and inorganic silica oligomers in the presence of a surfactant produces a coating of closely packed particles. The effect of this is to trap air beneath the water droplets, thus significantly minimizing the contact area between droplet and surface. This hypothesis is confirmed by AFM and SEM images shown in Figure 2.

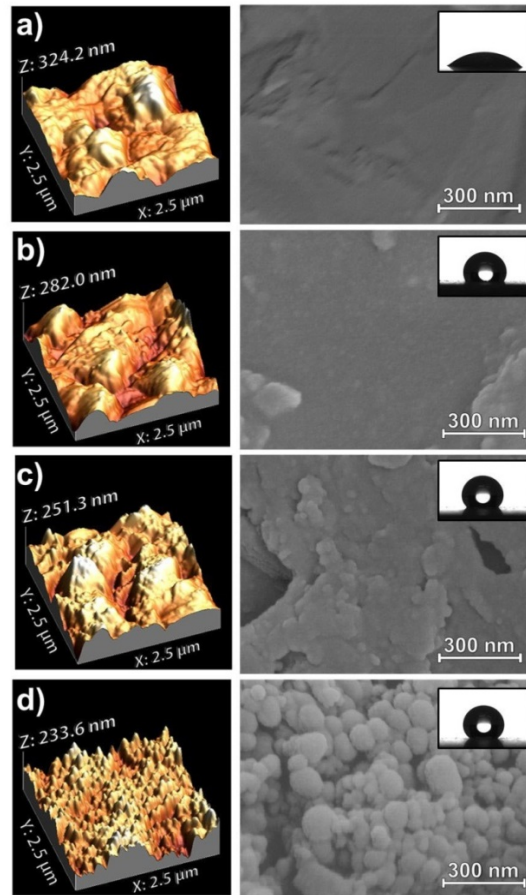


Figure 2. AFM 3D topography images and SEM images of the surface of the untreated stone and its treated counterparts: (a) Untreated, (b) BS290, (c) UCA-TP, (d) UCA-TPS, from reference [7].

In this study, a composite prepared in our laboratory containing silica particles (UCA-TPS) was applied on building sandstones with a porosity of 4.5% [7]. For comparative purposes, a product without particles (UCA-TP) and a commercial hydrophobic product (BS290) from Wacker were also evaluated. The morphology of the surfaces obtained (AFM and SEM) perfectly matches the contact angle results obtained, as explained in the following paragraphs. The untreated stone surface presents a random roughness associated with its. The morphology

of the stone is practically unmodified after the treatment with the commercial product. It suggests that BS290 is not capable of covering the underlying substrate. In the case of the stone surface with UCA-TP coating (product without particles), we can observe some modification of the surface. *N*-octylamine creates a silica gel composed of uniform particles that are perfectly observed on the stone surface visualized by SEM. Nevertheless, the distribution of these particles on the surface is random and they are not very densely packed.

For the nanocomposite material (UCA-TPS), the morphology of the coating is substantially different. Specifically, the silica particles integrated in the starting sol are aggregated with the silica particles created during sol-gel transition. Thus, larger aggregates of particles are created. Thus, we can clearly observe a coating on the stone surface composed of densely-packed uniform particles of around 100-120 nm. We think that the formation of this close-packed coating on the stone surface is the key factor that induces the property of superhydrophobicity.

SELF-CLEANING PRODUCTS

Our group has also designed an effective synthesis method developed for producing photoactive titania-silica nanocomposite coatings with self-cleaning application. Since the early discovery of the self-cleaning properties of titanium dioxide, it has been considered to be the most efficient, stable and cheap photocatalytic material available.

Specifically, composite coatings are prepared by dispersion of TiO₂ nanoparticles in a mesoporous silica matrix in the presence of *n*-octylamine [8-10]. This surfactant acts in several distinctive ways in the synthesis: (a) it prevents the unwanted aggregation of titania particles in the starting sol; (b) it acts as a basic catalyst of the sol-gel transition; and (c) finally, as in the previous products, by acting as a template, it increases the pore size of the final material, thus preventing unwanted cracking.

We have demonstrated that these new coating materials are capable of: (a) adhering firmly to the stone surface to ensure that the conservation and self-cleaning properties of the coating have a long-term effect; (b) increasing the mechanical resistance of the stone; (c) providing proven self-cleaning properties to the stone coating; and (d) providing hydrophobic properties to the coating.

In order to confirm the TiO₂/SiO₂ structure, a three dimensional characterization was performed by means of electron tomography (see Fig.3). The nanocomposite is composed of silica nanoparticles of nearly uniform size, created by an aggregation mechanism due the effect

of *n*-octylamine. The pre-formed titania nanoparticles are integrated in the silica aggregates. We have also demonstrated that some of the titania remains outside the silica matrix, as individual nanoparticles, which permits a direct photodegradation. These features favor the fast removal of methylene blue due the synergistic effect of its adsorption in the mesoporous silica structure and its photodegradation by titania nanoparticles.

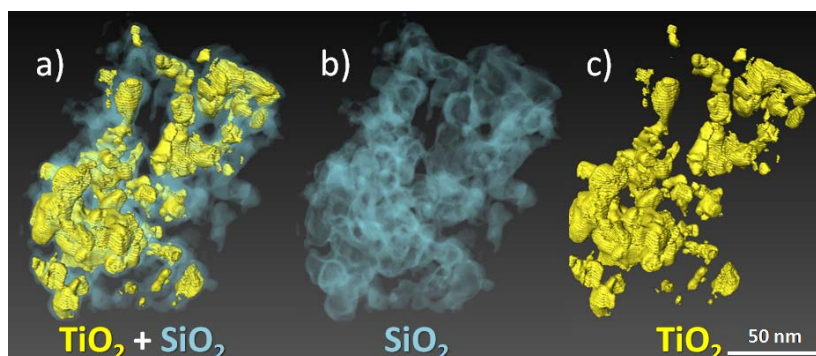


Figure 3. 3D reconstruction of the tomography series acquired for $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nanocomposite. This allows an independent analysis of both the tridimensional structure and spatial distribution of TiO_2 and SiO_2 , from reference [9].

REFERENCES

- [1] M.J. Mosquera, D.M. de los Santos, T. Rivas, P. Sanmartín, B. Silva, New Nanomaterials for Protecting and Consolidating Stone. *Journal of Nano Research*, 8 (2009) From 1 to 12.
- [2] G.W. Scherer, Recent Progress in Drying of Gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147&148 (1992) From 363 to 374.
- [3] M. J. Mosquera, J. Pozo, L. Esquivias. Stress during Drying of Two Consolidants Applied in Monumental Conservation. *Journal of Sol-Gel Science & Technology*, 26 (2003) From 1227 to 1231.
- [4] M.J. Mosquera, D.M. de los Santos, A. Montes, L. Valdez-Castro. New Nanomaterials for Consolidating Stone. *Langmuir*, 24 (2008) from 2772 to 2778.
- [5] J.F. Illescas, M.J. Mosquera. Producing a Surfactant-Synthesized Nanomaterials In Situ on a Building Substrate without Volatile Organic Compounds. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4 (2012) From 4259 to 4269.
- [6] M.J. Mosquera, D.M. de los Santos, T. Rivas. Surfactant-Synthesized Ormosils with Application to Stone Restoration. *Langmuir*, 26 (2010) From 6737 to 6745.

- [7] D.S. Facio, M.J. Mosquera. Simple Strategy for Producing Superhydrophobic Nanocomposite Coatings in Situ on a Building Substrate. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5 (2013) From 7517 to 7526.
- [8] L. Pinho, M.J. Mosquera. Titania-Silica Nanocomposite Photocatalysts with Application in Stone Self-Cleaning. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) From 22851 to 22862.
- [9] L. Pinho, C. Hernández-Garrido, J.J. Calvino, M.J. Mosquera. 2D and 3D Characterization of a Surfactant-synthesized TiO₂-SiO₂ Mesoporous Photocatalyst obtained at Ambient Temperature. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) From 2800 to 2808.
- [10] L. Pinho, M.J. Mosquera. Photocatalytic Activity of TiO₂-SiO₂ Nanocomposites applied to Buildings: Influence of Particle Size and Loading. *Applied Catalysis B: Environmental*, 134-135 (2013) From 205 to 221.

Authors information:

Maria Jesus Mosquera: mariajesus.mosquera@uca.es

Juan Francisco Illescas: juan.illescas@uca.es

Luis Pinho: luis.pinho@uca.es

Dario Sebastian Facio: dario.facio@uca.es

Farid Elhaddad: farid.elhaddad@uca.es

TEP-243 Nanomaterials Group. Physical Chemistry Department. Faculty of Science. University of Cadiz, Puerto Real 11510 Cadiz, Spain

THE ROYAL PALACE OF MADRID, SPAIN. TWENTY YEARS OF STONE CONSERVATION RESEARCH

Alvarez de Buergo M
Fort Gonzalez R

INTRODUCTION & AIMS

The Petrology applied to Heritage Conservation research group has been involved in the conservation and restoration of the Royal Palace of Madrid, Spain (Figure 1), for almost two decades. Its construction started in 1738 and ended in 1764, during the reigns of Felipe V (Philippe the 5th) and Carlos III (Charles the 3rd). The architect commissioned for the work was J.B. Sachetti. The entire building is made of stone; the basement and walls are of granite, and white limestone is used for ashlar bases, columns, pilasters, cornices, sills, balustrades, etc. The materials employed, its architectural style and ground plan are typical to most 18th century buildings in Madrid. The palace, since 1982, belongs to National Trust, institution in charge of its management and preservation.

The studies and investigations that the group has developed in the royal complex have been supported on the deep knowledge of stone materials together with conservation science, and in most of the cases, aimed to solve real and practical problems the building was experiencing in different moments.



Figure 1. South façade of the Royal Palace, Madrid, Spain

The aim of this paper is to show some of the main works, studies and researches that have been performed in the Royal Palace of Madrid complex in the last two decades. These are related to the characterization of the building stones and their decay condition, the assessment of the urban reorganization in the royal complex surroundings, the conservation treatments assessment, both in situ and in the laboratory, some iron corrosion processes in the architrave area, the analyses and studies carried out before the 2003's intervention in the building, the stains that appeared

after this intervention, and finally, the Geomonumental route that was developed with all the collected data and analyses, trying to show how Geology can be an added value in any stone cultural heritage item, in this case, referred to the case study of the Royal Palace of Madrid, Spain.

As this is a compilation of all the investigations performed during many years, and most of them are already published, the methodology used in each case must be consulted in the respective reference.

RESULTS

The main building stones used for the construction of the Royal Palace are granite and limestone (Fort et al 2013). The granite (traditionally known as Berroqueña stone) is a monzogranite containing cordierite and biotite, with an equigranular texture with fine–medium grain (1–3 mm crystals). It crops out primarily in the Alpedrete area, in the Guadarrama Mountain Range, located in the northern and western area of the Madrid’s province, and was used for Madrilenian constructions mainly from the eighteenth century. Granite was used in the basement and walls of the building (Fort et al 2004a).

Eighteenth century advances in underground quarrying made it possible to extract a Miocene limestone from the Madrid Tertiary Basin (Colmenar stone) located in the southeastern part of the region. The stone is a high quality material, very compact and white. It is a biomicrite–biosparite, consisting of a bioclast skeleton and a paste in which the micritic matrix alternates with sparitic cement. In the building it is used for ashlar bases, columns, pilasters, cornices, sills, balustrades, etc (Fort et al 2004a, 2013).

This limestone and this granite became the Madrid’s most traditional building stones since the 18th century, and both, highly esteemed for their excellent petrophysical properties (Table 1) and durability, are still used today.

Corrosion has given rise to fissures in some areas of the limestone architrave sections due to the oxidation of the iron ties and bars that hold them together (Fort et al 2004a, Fort & Alvarez de Buergo 2012). Corrosion has even provoked the detachment of fragments of stone (one of them as heavy as almost 0.5 Tm), exposing the oxidised iron. The iron ties causing this failure, are made of high quality iron that contains few impurities. The water for corrosion to occur was rainwater and through leakage of water from the top cornice. Iron always oxidises to ferrous iron (which is soluble) and forms rust when it oxidizes to ferric iron. These transformation processes cause an increase in volume of around 83% and the pressure exerted on the stone by this volume increase may range from 147 to 196 MPa. Since the compression strength of the

Colmenar limestone containing the ties is 95 MPa, the final result is intense fissuring and fracturing of the ashlars. A survey of the architrave in the four facades of the building was carried out. The prospection was performed mainly by measuring the ultrasonic propagation velocity in indirect method (both transducers in the same face/plane) and by means of a magnetometer (metal detector) to locate de iron bars for anchoring ashlars. Thousands of measurements were done. Thank to these analyses, several points of severe risk of detachment were located, and later on, removed and replaced during a restoration intervention (2002).

Table 1. Petrophysical properties of the Royal Palace's building stones (from Fort et al 2013)

	Granite (Berroqueña stone, Alpedrete area)	Limestone (Colmenar stone, Colmenar de Oreja)
Density (kg m ⁻³)	2669 ± 17	2579 ± 30
Water absorption (%)	0.3 ± 0.0	0.8 ± 0.4
Porosity accessible to water n ₀ (%)	0.8 ± 0.1	3.8 ± 1.2
Porosity accessible to mercury Hg (%)	0.5	3.9
% macroporosity	99	84
% microporosity	1	16
Ultrasounds velocity V _p (m/s)	4601 ± 204	5941 ± 111

An urbanistic reorganization of the area enclosing the Orient Square (in front of the East façade of the Royal Palace) was carried out from 1995 till 1997 (Fort et al 2004b). The works consisted of the construction of an underground passage along Bailén St., the street in front of the mentioned East façade (thus restricting traffic and increasing the pedestrian area) and also an underground parking (for residents and tourist buses). The concentration of atmospheric pollutants was recorded by a pollution station placed in the building's East façade (Bailén St.) from 1994 to 1998, before and after the reorganization works, respectively. Atmospheric pollution is the responsible for the soiling and black crusts formation on the stone surfaces. Soiling is more severe in limestones than in granites. This soiling was favoured by vehicles circulation at a distance of 4 meters far from the East façade, being the North façade also exposed to the effects of traffic, especially in the area close to Bailén Street and thus to traffic circulation.

Data from 1998, in comparison to those obtained in 1994, show a reduction in most of the pollutants concentration: 53% for particulate matter, 42% for SO₂, and 25% for NO_x. This environmental pollution decrease have made the building materials used for the construction of

the Royal Palace to be less affected by the soiling processes and by the black crusts formation due to sulphation. Therefore, once these deterioration processes slowed down, it was the moment to carry out the cleaning of the façades of all the emblematic monuments of the surroundings.

The efficiency of several hydrophobing products on both building stones was evaluated in the laboratory (Fort et al 2000). Best performance on granite was obtained from siloxane-based protective treatments with organic solvents. Next best results were obtained using microwaxes-based treatments. Acrylic resins are the least effective in protecting the stone. All treatments maintain the same level of effectiveness before and after undergoing accelerated ageing tests, with the exception of methacrylates, where hydrophobing properties are reduced, particularly after freeze-thawing cycles, and microwaxes when applied on the most altered granites.

Best protection for limestone is obtained from both microwaxes and siloxanes, the latter less durable. Water-based siloxanes are less effective and notably less durable than siloxanes with organic solvents.

Some in situ testing was carried out in order to assess these protective treatments based on their chromatic evolution (Fort et al 2002). Performance of different treatments was evaluated in both the granite and limestone of the 4 building facades. Their behavior differed according to the orientation of the wall and the level of pollution to which every façade was subjected to. Soiling of stone treated with alcosiloxane-based products is more acute than that of untreated stone. In view of this, use of these treatments is not advisable. On the other hand, stone treated with methacrylate and oligosiloxane-based products underwent few changes after a natural ageing period of 4 years.

During the 2002 cleaning operation on the Royal Palace facades, some stains actually became much more visible after the limestone and granite stones were cleaned (Varas et al 2007). These stains were analysed by several instrumental techniques (both in situ and in the laboratory) and were found to result from past protective treatments, especially a wax-based treatment that was referred in the archives. Some of these treatments had formed thin, impermeable films that did not allow the water inside the ashlar to evaporate. Sub- and crypto-efflorescences (gypsum, thenardite and nitratite) broke the protective film, generating efflorescences on the surface. The treatments had not penetrated the stone, and the stains were merely superficial. The method used for the cleaning of the stone façades (pressure water jet) was ineffective for the removal of these protective treatments, which at present are deteriorating the stone on which they were applied.

The geomonumental routes project¹ (Perez-Monserrat et al 2006, Alvarez de Buergo et al 2007) is one of the initiatives proposed in recent years for urban routes that convey geological fundamentals by observing the rocks present in heritage structures. Its innovative approach addresses traditional stone properties, original quarrying sites and mechanisms of decay. Madrid's Royal Palace is a fine example of the use of traditional building stone in the centre of the Iberian Peninsula. In this route, focused around Madrid's Royal Palace (Perez-Monserrat et al 2013), the building is viewed, on the one hand, as an outdoor geological museum in terms of both formation and petrological properties of the traditional stone varieties used to build it. On the other hand, it is seen as an on-site urban laboratory that allows to understand the interaction between building stones, decay forms and causes of alteration. Careful observation of its facades constitutes in itself a lesson in petrology and conservation science. The design of this route draws heavily on the scientific research the authors of this article conducted on the palace for over 20 years, and it was designed to communicate the breadth of this research to the general public.

CONCLUSIONS

The 20-years study focused on the study of the conservation of the Royal Palace of Madrid, Spain, shows how Petrology can serve to improve the knowledge on cultural stone materials, their properties, provenance, the assessment of the most adequate conservation and restoration techniques, the planning of intervention projects, and also the monitoring and assessment of past ones. The Geomonumental routes constitute a very useful tool to approach Geology, Petrology and Conservation Science to society.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was funded by the MATERNAS (0505/MAT/0094), GEOMATERIALES (S2009/MAT_1629) and CONSOLIDER-TCP (CSD2007-0058) research programmes, and by the Complutense University of Madrid's research group on the alteration and conservation of heritage stone (921349). National Trust and Quijano restoration company are also acknowledged.

¹ <http://www.madrimasd.org/English/Science-Society/scientific-heritage/Geomonumental-Routes/default.asp>

REFERENCES

- M. Alvarez de Buergo, EM Perez-Monserrat, R. Fort. Geomonumental routes: a useful tool for popularising the built heritage. In: Radic J, Rajcic V, Zarnic R (eds) *Heritage Protection. Construction aspects*. European Construction Technology Platform, Springer-Verlag, Dordrecht (2007) From 623 to 630.
- R. Fort, MC Lopez de Azcona, F. Mingarro, M. Alvarez de Buergo, J. Rodriguez-Blanco. A comparative study of the efficiency of siloxanes, methacrylates and microwaxes-based treatments applied to the stone materials of the Royal Palace of Madrid, Spain. In: Fassina V (ed) *9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*. Elsevier Science, Amsterdam (2000) From 235 to 243.
- R. Fort, MC Lopez de Azcona, F. Mingarro. Assessment of protective treatments based on their chromatic evolution: limestone and granite in the Royal Palace of Madrid, Spain. In: Galán E, Zezza F (eds). *Protection and conservation of the Cultural Heritage of the Mediterranean Cities*. Balkema Publishers, Sevilla (2002) From 437 to 441.
- R. Fort, M. Alvarez de Buergo, F. Mingarro, MC López de Azcona. Chemical processes of alteration on the surface of building stones by antropogenic contamination. *Afinidad*, 60/507 (2003) From 450 to 457.
- R. Fort, M. Alvarez de Buergo, F. Mingarro, MC López de Azcona. Stone decay in XVIII century monuments due to iron corrosion. The Royal Palace, Madrid (Spain). *Building and Environment*, 39/3 (2004a) From 357 to 364.
- R. Fort, M. Alvarez de Buergo, MC Lopez de Azcona, F. Mingarro. Efficiency of urbanistic reorganizations on the atmospheric pollution reduction in monumental areas. In: *Air pollution & Cultural Heritage*. (ed. C. Saiz) Ed. Balkema Publishers (2004b) From 225 to 232.
- R. Fort, M. Alvarez de Buergo. Stone decay assessment of the Madrid's Royal Palace (Spain) by means of ultrasound and magnetometric prospection. *Geophysical Research Abstracts Vol. 14*, EGU2012-1791, 2012
- R. Fort, M. Alvarez de Buergo, EM Perez-Monserrat, M. Gomez-Heras, MJ Varas-Muriel, DM Freire. Evolution in the use of natural building stone in Madrid, Spain. In: *The Stone Cycle and Conservation of Monuments*. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, First published on July 17, 2013.
- EM Perez-Monserrat, MJ Varas, M. Gomez-Heras, M. Alvarez de Buergo, R. Fort. Geomonumental Routes: a useful tool for the popularization of Architectural Heritage. In: Fort R, Alvarez de Buergo M, Gomez-Heras M, Vazquez-Calvo C (eds) *Heritage, Weathering and Conservation Conference, Book of abstracts* (2006) 139.

EM Perez-Monserrat, M. Alvarez de Buergo, M. Gomez-Heras, MJ Varas Muriel, R Fort Gonzalez. An urban geomonumental route focusing on the petrological and decay features of traditional building stones used in Madrid, Spain. *Environmental Earth Sciences* 69(4) (2013), p1071.

MJ Varas-Muriel, M. Alvarez de Buergo, R. Fort. The influence of past protective treatments on the deterioration of historic stone façades. A case study. *Studies in Conservation* 52 (2007), 1-15.

Authors information:

Monica Alvarez de Buergo monica.alvarez@csic.es
Rafael Fort Gonzalez rafael.fort@csic.es

Instituto de Geociencias IGEO (CSIC, UCM)
Consejo Superior de Investigaciones Científicas y Universidad Complutense de Madrid
Calle Jose Antonio Novais 12, 28040 Madrid, Spain

PRODOTTI NANOSTRUTTURATI PER LA PROTEZIONE DI SUPERFICI LAPIDEE: VALUTAZIONE DELL'EFFICACIA MEDIANTE TECNICHE FISICHE NON INVASIVE

Alaimo G, Alberghina M. F
Codan B, Enea D
Fernandez F, Fontana D
Livreri P, Todaro L
Tranchina L, Brai M

ABSTRACT

The use of nanoproducts in the Cultural Heritage (CH) field requires great sensitivity and responsibility and, above all, analytical research and studies evaluating effectively their potential use. In order to evaluate the capability of nanostructured protective in the CH field, limestone materials of historical-artistic interest were treated and then studied. The study focuses on the non-invasive evaluation of samples stone, of interest in the CH field, their surface has been tested with nanostructured products. In particular, samples of limestone of Favara (Sicily) have been studied, before and after artificial aging. The analytical methodology involved X-ray fluorescence measurements, in order to evaluate the elemental composition differences between treated and untreated samples; spectrophotometric measurements to determine the colour changes due to the protective application, contact angle estimations on the untreated/treated surfaces and, finally, evaluation of the amount of the absorbed water by capillarity. The samples were, also, artificially aged inside a microclimate chamber, in order to evaluate how the waterproofer properties of the nanostructured products are affected by temperature and humidity. The investigation, repeated after saline chamber, allowed to evaluate the treatments effectiveness and, in particular, their persistence after aging through Si presence/absence, selected as a XRF marker of nanostructured protective layer.

INTRODUZIONE

Il problema della protezione dei manufatti lapidei, sia di interesse storico-culturale, che industriale e civile, emerge già nei primi anni '70. Gli studi nel corso dei decenni hanno portato alla ricerca e perfezionamento di nuove soluzioni e formulazioni, che potessero aumentare la durabilità dei manufatti. Una delle principali cause del degrado viene riconosciuta nel ruolo dell'acqua, di condensa o piovana, che agisce a livello fisico/meccanico e chimico. Fenomeni ciclici di gelo/disgelo possono indurre sollecitazioni meccaniche tali da portare al deterioramento estetico e/o strutturale del manufatto. Nel caso di degrado chimico, l'acqua può veicolare sostanze presenti nell'atmosfera (ad es. CO₂, NO_x e SO_x), nocive per il materiale lapideo. Nel caso di degrado fisico/meccanico un ruolo fondamentale ha la dimensione dei

pori: si possono distinguere tre classi di porosità: *i*) macropori (con diametro $d > 50$ nm), *ii*) mesopori (con diametro $50 \text{ nm} < d < 2 \text{ nm}$) e *iii*) micropori (con diametro $d < 2$ nm) che sono quelli più pericolosi poiché permettono una maggiore penetrazione capillare dell'acqua. La composizione chimica nel materiale lapideo determina, invece, la resistenza all'attacco acido, dovuto agli agenti inquinanti in soluzione acquosa. L'effetto combinato di microporosità e bassa resistenza chimica possono causare danni in tempi molto brevi. Tali alterazioni fisico/chimiche possono manifestarsi anche in un'alterazione del colore della pietra, causando una variazione estetica della superficie di interesse storico-artistico.

Diverse soluzioni per la protezione delle superfici lapidee sono state sviluppate nel corso degli anni, tra cui l'applicazione di film polimerici a bassa tensione superficiale (ad esempio polimeri acrilici, fluoropolietteri o silossani), prodotti a base di organo-silani e, nell'ultimo decennio, si è verificato un notevole incremento dell'impiego delle nanotecnologie, sfruttando le proprietà che i materiali possono presentare a livello nanometrico per produrre film compatibili e, al contempo durevoli, capaci di conferire alla superficie importanti proprietà quali, ad esempio, la riduzione di bagnabilità della superficie, stabilità del colore del manufatto anche dopo l'applicazione, aumento della resistenza agli agenti atmosferici del film protettivo e facilità di applicazione.

Nel presente lavoro sono state confrontate le proprietà chimico-fisiche dello strato protettivo di alcuni prodotti commerciali tramite la valutazione dell'angolo di contatto, analisi di fluorescenza ai raggi X (XRF), misure spettrofotometriche tutte finalizzate alla valutazione della resistenza chimica e delle proprietà ottiche, anche dopo l'esposizione in camera salina per una settimana. Tramite la valutazione dell'efficacia dei prodotti nanostrutturati testati è stato possibile individuare il protettivo maggiormente efficace per risolvere il degrado per dissoluzione dovuto alle acque meteoriche e degli inquinanti ambientali che interessano il materiale lapideo (calcere di base) costituente il rivestimento del prospetto della Biblioteca "A. Mendola" di Favara (AG).

Lo studio affrontato, inoltre, ha permesso di valutare quali delle tecniche strumentali di tipo portatile utilizzate in laboratorio possono fornire preziose informazioni per testare l'efficacia dei trattamenti, definendo così un protocollo di misura da testare direttamente *in situ* sul materiale in opera.

MATERIALI E METODI

In funzione delle caratteristiche fisico-chimiche del manufatto oggetto di studio e delle problematiche riscontrate sono state selezionate due tipologie di protettivi commerciali tra

quelli di nuova concezione basati sulle nanotecnologie: tre prodotti della Linea Ector - distribuiti dalla R&R Group srl – (RPP-1000; PP50; RP50 + PAV_A/PAV_B) e un prodotto anch'esso dichiarato a base di nanosilice, denominato nel seguito Prodotto A. I risultati analitici sono stati confrontati al fine di evidenziarne da una parte, le potenzialità e l'efficacia di ciascun protettivo e, dall'altra, al contempo, verificare la più corretta applicazione metodologica da replicare *in situ*. Le indagini sono state condotte per la caratterizzazione dei campioni tal quali, tagliati in forma cubica con lato 3 cm, e parallelamente, di quelli sottoposti ai trattamenti protettivi testati. In particolare, sono state eseguite: analisi tramite fluorescenza a raggi X (XRF), analisi spettrofotometrica, misura dell'angolo di contatto e determinazione del contenuto di acqua per assorbimento capillare. L'analisi XRF è stata realizzata per determinare la composizione superficiale del materiale lapideo e determinare gli elementi chimici estranei al materiale lapideo, apportati dall'applicazione del protettivo, individuando *marker* per monitorare la presenza/assenza del prodotto applicato, verificandone così la persistenza in superficie a seguito di processi di invecchiamento artificiale. Considerata l'elevata disomogeneità della superficie lapidea indagata, che presenta importanti aree di ricristallizzazione e inclusioni, sono state eseguite 3 misure su differenti punti dell'area campione i cui risultati sono stati mediati per ottenere informazioni sulla composizione chimica (elementi costituenti) quanto più significativa. L'analisi spettrofotometrica, pur con la limitazione dovuta all'elevata disomogeneità chimico-fisica che caratterizza il calcare di base in esame, ha avuto lo scopo di monitorare e documentare le variazioni colorimetriche che hanno interessato i campioni analizzati in seguito al trattamento protettivo e al successivo invecchiamento, evidenziando la presenza di cambiamenti delle proprietà ottiche della superficie indagata. Infine, la misurazione dell'angolo di contatto (Normal 33/89) e la valutazione della quantità d'acqua assorbita per capillarità (secondo le raccomandazioni della norma UNI 10859), sono state condotte per verificare l'idrorepellenza conferita alla superficie trattata e per determinare la quantità di acqua assorbita da ciascun campione.

RISULTATI

Lo studio diagnostico sul materiale lapideo proveniente da cava storica utilizzata nell'edilizia monumentale del comune di Favara (AG) e sui prodotti nanostrutturati testati è stato effettuato non direttamente *in situ* ma, attraverso indagini su campioni della stessa tipologia di pietra utilizzata per la realizzazione della parte basamentale del prospetto della biblioteca impiegando metodologie di indagine non invasive realizzabili tramite strumentazione portatile e, quindi, replicabili *in situ*.

L'analisi XRF, effettuata su tutti i campioni ha permesso, prima del trattamento, di identificare gli elementi chimici costituenti e, post trattamento, di verificare se l'applicazione del prodotto ha causato modificazioni o variazioni della composizione, individuando elementi chimici da utilizzare come *marker* per monitorare lo stato di protettivo e la sua persistenza sulla superficie trattata a seguito dell'invecchiamento artificiale in camera salina. Dai dati ottenuti dai campioni trattati con i protettivi della linea Ector (Fig. 1) si vede come il prodotto continua a persistere sulla superficie anche dopo la settimana di invecchiamento in camera salina, al contrario per i campioni trattati con il Prodotto A (Fig. 2), dove il segnale del Si scompare completamente dopo la fase di invecchiamento.

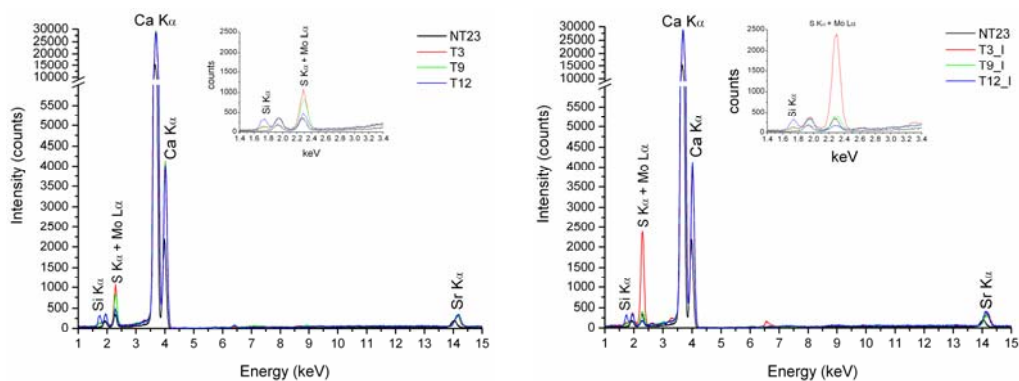


Figura 1. Calcare di base proveniente da Favara (AG): confronto tra il campione non trattato NT23 e i campioni trattati per le tre tipologie di applicazione della linea Ector (T3, T9 e T12) prima e dopo invecchiamento (T3_I, T9_I e T12_I).

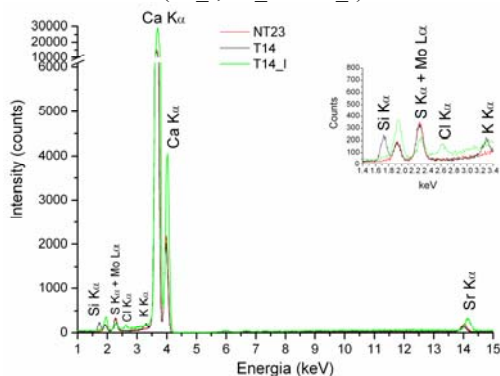


Figura 2. Calcare di base proveniente da Favara (AG): confronto tra il campione non trattato NT23 e il campione trattato T14 (**Prodotto A**) prima e dopo invecchiamento (T14_I)

L'idrorepellenza dei prodotti della Ector è stata verificata anche dalle immagini acquisite subito dopo aver tolto i campioni dalla camera d'invecchiamento (Fig. 3). Infatti, nei campioni trattati con i prodotti della Ector si è generata una cristallizzazione nella parte superficiale del campione con la formazione di goccioline al di sopra della superficie, mentre nei campioni

trattati con il Prodotto A la cristallizzazione non è avvenuta in superficie ma, l'acqua è stata assorbita al di sotto dello strato superficiale, facendo quindi penetrare i sali solubili all'interno della porosità del materiale lapideo. Tale evidenza è confermata dagli spettri XRF acquisiti sui campioni dopo lavaggio della superficie con acqua distillata: è possibile, infatti, osservare che il Cl dovuto ai sali solubili disciolti e penetrati nella porosità del materiale, osservato per il set di campioni trattati con il Prodotto A, non è stato rivelato sulla superficie dei campioni trattati con Ector. I valori dell'angolo di contatto dei provini trattati con i diversi prodotti sono risultati molto diversi tra di loro.



Figura 3. Macrofotografia delle superfici dei provini dopo invecchiamento (a) campioni trattati con linea Ector; (b) campioni trattati con Prodotto A; (c) campioni non trattati.

In figura 4 si evince chiaramente che il Prodotto A non conferisce idrorepellenza alla superficie e che l'angolo di contatto è molto simile a quello del campione non trattato, mentre i campioni trattati con la linea Ector hanno restituito risultati abbastanza soddisfacenti, con valori di angoli di contatto maggiori.

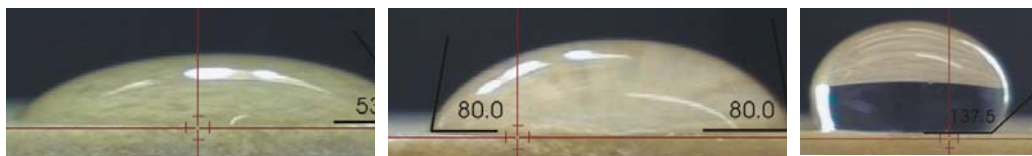


Figura 4. Calcare di base, Favara (AG): Angolo di contatto dei campioni Non Trattati, trattati con il Prodotto A e con Ector.

La valutazione della quantità d'acqua assorbita per capillarità (eseguita secondo le raccomandazione della norma UNI 10859), effettuata sia sui campioni non trattati sia su campioni trattati con i prodotti della Linea Ector e Prodotto A, ha permesso di determinare la quantità di acqua assorbita da ciascun campione e di conseguenza valutare, dal confronto con i valori ottenuti sui campioni non trattati. La quantità di acqua assorbita dai campioni trattati con Ector (I) sono mediamente inferiori a quelli registrati negli intervalli di misura previsti dalla prova sia per i non trattati che per i campioni trattati con il Prodotto A (Fig. 5).

L'analisi spettrofotometrica, infine, è stata effettuata per misurare la differenza di colore tra il campione non trattato e i campioni trattati e le eventuali alterazioni cromatiche delle superfici trattate a seguito dell'invecchiamento artificiale in camera salina. Tale analisi ha documentato il verificarsi di una debole diminuzione dei valori di luminosità per tutti i campioni trattati e un leggero ingiallimento denotato da un aumento dei valori della coordinata b^* , maggiormente evidente per il trattamento con il Prodotto A.

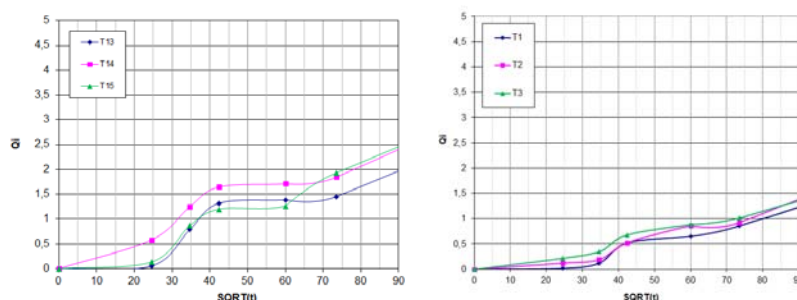


Figura 5. Calcare di base, Favara (AG): curve di assorbimento capillare dei campioni trattati con il Prodotto A (T13, T14, T15) e con Ector I (T1, T2, T3) confrontati nel range 0 -90 SQRT(t).

Dall'indagine spettrofotometrica eseguita dopo il processo di invecchiamento artificiale, attraverso la valutazione delle differenze delle coordinate colorimetriche $L^*a^*b^*$ e il calcolo della differenza di colore ΔE (Tab. 1), è stata confermata la stabilità dei trattamenti della linea Ector, al contrario di quanto osservato per i provini lapidei trattati con Prodotto A.

Tabella 1. Calcare di base di Favara (AG): differenze di colore calcolate per i campioni trattati e non, prima e dopo invecchiamento in camera salina per una settimana.

Trattamento	campione	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
Ector(I)	T2	-0,22	0,01	-0,38	0,44
Ector(I)	T3	-1,27	0,38	0,11	1,33
Ector(II)	T8	0,17	-0,27	0,20	0,38
Ector(II)	T9	1,51	-0,29	-0,22	1,55
Ector(III)	T11	0,09	0,01	0,43	0,44
Ector(III)	T12	-0,38	-0,06	-0,55	0,67
Prodotto A	T14	-4,01	1,39	1,50	4,50
Prodotto A	T15	-4,98	1,01	-0,50	5,11
NonTrattato	NT23	-1,52	0,09	-1,28	1,99
NonTrattato	NT24	-2,99	-0,81	-1,62	3,50

CONCLUSIONI

Nel presente studio sono state approfondite le potenzialità che i risultati delle differenti indagini diagnostiche non invasive possono fornire per l'analisi composizionale e delle caratteristiche fisico - ottiche di materiali lapidei di interesse nel campo dei BBCC sottoposti a trattamenti protettivi basati sull'uso di materiali nanostrutturati.

Il caso studio scelto riguarda la valutazione dell'efficacia di prodotti nanostrutturati per la protezione delle superfici lapidee (calcere di base) costituente il rivestimento del prospetto della Biblioteca "A. Mendola" di Favara (AG), il cui principale fenomeno di degrado è stato individuato nella dissoluzione della superficie esposta agli agenti atmosferici, con la progressiva scomparsa per dilavamento dello spessore dello strato di interfaccia. I risultati ottenuti per ciascuno dei trattamenti protettivi testati sono stati confrontati al fine di evidenziarne da una parte, le potenzialità e l'efficacia di ciascun prodotto e dall'altra, al contempo, verificare la più corretta procedura analitica da replicare *in situ* per validare le caratteristiche del prodotto applicato e la relativa durabilità.

Ciò ha permesso di effettuare una valutazione di limiti e potenzialità delle indagini non invasive per la caratterizzazione del materiale lapideo e per la determinazione dell'efficacia e della durabilità di protettivi su campioni studiati in laboratorio ma, con i criteri delle applicazioni sulle superfici di pregio poste in opera.

Dalle ricerche effettuate e dai risultati ottenuti è stato verificato che i protettivi della Linea Ector si sono dimostrati particolarmente più efficaci rispetto al protettivo commerciale denominato Prodotto A. I campioni trattati con l'Ector hanno mantenuto le caratteristiche di idrorepellenza anche dopo l'invecchiamento artificiale, mentre i campioni trattati con Prodotto A, sia prima che dopo l'invecchiamento, non hanno dato risultati soddisfacenti.

BIBLIOGRAFIA

- Alberghina, M.F; Barraco, R; Brai, M; Schillaci, T; Tranchina, L.; Double laser LIBS and micro-XRF spectroscopy applied to characterize materials coming from the Greek-Roman theatre of Taormina, Proceedings of SPIE Europe optics metrology, Optics for Arts, Architecture and Archaeology II, Vol. 7391, 739107, 17-19 June 2009, Munich, Germany, ISBN 978-0-8194-7674-6 (2009).

- M.F. Alberghina, R. Barraco, M. Brai, M.P. Casaletto, M. Marrale, D. Policarpo, T. Schillaci, L. Tranchina, Degradation study of XVIII century graffiti on walls of Chiaramonte palace, Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2010, Volume 100, Number 3, Pages 953-963, DOI: 10.1007/s00339-010-5679-z.

- M. F. Alberghina, R. Barraco, M. Brai, L. Pellegrino, F. Prestileo, S. Schiavone, L. Tranchina Spectrophotometric and colorimetric data of mosaic floors analyzed by Principal Component Analysis. *Journal of Cultural Heritage*, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2012.12.004>
- R.J. Schaffer. The weathering of natural building stones. Building Research special report, Majesty's Stationery Office 1972
- T. Poli, L. Toniolo, O. Chiantore, The protection of different Italian marbles with two partially flourinated acrylic copolymers, *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 79 (2) , (2004) 347-351
- L. Lazzarini, M. Laurenzi Tabasso, *Il restauro della pietra*, Cedam, Padova, 1996

Author informations:

Giuseppe Alaimo: Giuseppe.alaimo@unipa.it - Daniele Enea: daniele.enea@unipa.it
Laboratorio di Edilizia - UniNetLab – Università degli Studi di Palermo – Viale delle Scienze – 90128 Palermo.

Maria F. Alberghina: maria.alberghina@unipa.it; Dorotea Fontana: dorotea.fontana@unipa.it;
Maria Brai: maria.brai@unipa.it
Dipartimento di Fisica e Chimica – Università degli Studi di Palermo – Viale delle Scienze Ed. 18 – 90128 Palermo.

Barbara Codan: b.codan@rergrroupsrl.com
R&R Group S.r.l. Via Francesco Foscari ,8 (Z.I.) - 36016 Thiene - Vicenza -

Federica Fernandez: federicafernandez@libero.it; Laura Todaro: lauragiusitod@yahoo.it
Master Universitario di II livello in “Ricercatore esperto di nanotecnologie e nanomateriali per i beni culturali

Patrizia Livreri: patrizia.livreri@unipa.it
Dipartimento Energia, Ingegneria dell'Informazione e Modelli Matematici – Università degli Studi di Palermo – Viale delle Scienze – 90128 Palermo.

Luigi Tranchina: luigi.tranchina@unipa.it; Maria Brai: maria.brai@unipa.it
Laboratorio di Fisica e Tecnologie Relative - UniNetLab – Università degli Studi di Palermo – Viale delle Scienze Ed. 18 – 90128 Palermo.

VALUTAZIONE DELL'EFFICACIA E DURABILITÀ DI PROTETTIVI NANOSTRUTTURATI APPLICATI SU CAMPIONI DI MARMO DI CARRARA

Alaimo G, Alberghina M. F
Brai M, Enea D, Fernandez F,
Fontana D, Livreri P
Longo A, Marrale M
Proietto V, Tranchina L

ABSTRACT

An integrated analytical approach can be useful to study the effectiveness of preservation treatment for Carrara marble surfaces, carried out for testing commercial products which are based on nano-structured silica oxides. Variation in hydrophobic properties, porosity distribution, and chemical composition of treated surfaces have been studied. With this aim, contact angle evaluation, NMR, XRF measurements have been used. Changes of above mentioned physical and chemical characteristics have been evaluated before and after aging in saline chamber of the treated and untreated samples. Moreover, the effectiveness of ultrasonic treatment in “safe” removal of the products from treated surfaces has been evaluated by XRF measurements, studying results by the PC analysis. Results show that some of tested products enhanced the required properties, while some other do not, hence their use should be avoided in the field of CH. Regarding the analysed stone sample, a “safe” removal of product from treated surfaces is possible by using ultrasound probe.

INTRODUZIONE

Oggi è condivisa l’aspettativa che le nanotecnologie abbiano un notevole ruolo nei più rilevanti progressi tecnico-scientifici degli ultimi decenni, grazie alle potenzialità delle loro applicazioni nei più diversi ambiti. Introdurre tali prodotti nel settore dei Beni Culturali potrebbe rappresentare una nuova frontiera e condurre alla soluzione di alcune problematiche, in accordo alle esigenze di una corretta conservazione. Molti dei prodotti impiegati nel settore della conservazione sono stati spesso mutuati da campi differenti per i quali sono stati appositamente pensati e sviluppati: applicarli al Patrimonio Culturale richiede grande responsabilità e, soprattutto, un ampio percorso di ricerche analitiche e studi che ne valutino efficacemente il potenziale utilizzo e gli eventuali rischi.

In tale contesto, l’obiettivo del presente lavoro è stato quello di sperimentare alcuni trattamenti superficiali protettivi nanostrutturati sulla superficie di campioni di Marmo di Carrara. Nello specifico, si è affrontato lo studio di alcuni prodotti nanostrutturati idrorepellenti attualmente presenti sul mercato, applicati su campioni di marmo del tipo Bianco di Carrara per valutare le

prestazioni indotte sulla superficie lapidea a seguito del trattamento, in termini di variazione del colore e riduzione dell'assorbimento di acqua. I test sono stati ripetuti dopo i cicli di invecchiamento accelerato in camera climatica al fine di valutare il comportamento nel tempo dello strato protettivo applicato. La ricerca effettuata ha avuto anche la funzione di stabilire se i prodotti utilizzati siano compatibili con il materiale, così da poter procedere alle applicazioni dei trattamenti più performanti direttamente su manufatti storici. Infine, in accordo con le normative riguardanti il restauro di superfici storiche, si è anche testata la reversibilità del prodotto.

MATERIALI E METODI

Tra le varie tipologie di marmo utilizzate in campo architettonico e monumentale si è deciso di analizzare e testare il marmo bianco di Carrara, il quale ha trovato largo uso nella realizzazione di manufatti di pregio storico-artistico. I campioni di marmo, ricavati da un'unica lastra di 2 cm tagliati in parallelepipedi di 5×10 cm, sono stati trattati con due prodotti commerciali, indicati nel seguito come "A" e "B". Dopo l'applicazione dei protettivi nanostrutturati, si è proceduto all'invecchiamento dei provini trattati in camera salina, per poter analizzare il comportamento dei prodotti applicati nel tempo in ambiente aggressivo.

La soluzione salina è stata preparata secondo la norma UNI EN 14147:2005 "Determinazione della resistenza all'invecchiamento mediante nebbia salina". I campioni sono stati caratterizzati, sia prima che dopo l'applicazione dei prodotti e, successivamente, sia prima che dopo l'invecchiamento, per poter evidenziare eventuali cambiamenti delle caratteristiche fisico-chimiche delle superfici.

Le analisi di laboratorio, effettuate tramite strumentazione portatile e tecniche di indagine non invasive, hanno riguardato: la misura dell'angolo di contatto, la caratterizzazione tramite la tecnica della Fluorescenza a raggi X (XRF), la caratterizzazione porosimetrica tramite la Risonanza Magnetica Nucleare (Rilassometria NMR) e, infine, l'analisi colorimetrica delle superfici tal quali, trattate e invecchiate.

RISULTATI

Tra le indagini condotte sulla superficie dei campioni di marmo, i risultati delle misure dell'angolo di contatto hanno confermato che, rispetto ai campioni tal quali, a seguito dell'applicazione dei prodotti si verifica un aumento del valore dell'angolo di circa il 100%, sia nei campioni trattati non invecchiati sia in quelli trattati e successivamente invecchiati in

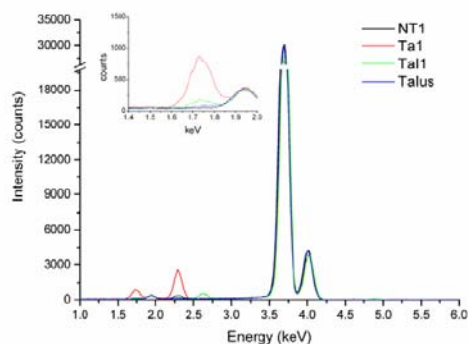
camera a nebbie saline, mostrando che l'efficacia dei trattamenti permane anche dopo il degrado artificiale indotto sui campioni.

Nell'analisi XRF dei campioni si è rilevata una differenza nell'intensità di picco degli elementi chimici costituenti il campione e di quelli introdotti sulla superficie dal trattamento protettivo. Negli spettri XRF acquisiti sui campioni trattati è possibile osservare la comparsa del picco del silicio, strettamente correlabile in questo caso alla presenza dei prodotti idrorepellenti applicati, mentre è assente il picco del titanio nei campioni trattati con il Prodotto A, componente dichiarato nella, allora disponibile, scheda tecnica, della casa produttrice. Infine, nei campioni invecchiati è presente il cloro, strettamente collegato all'invecchiamento a nebbie saline.

Dal confronto degli spettri XRF riportato in figura 1.a, come esempio dei risultati ottenuti, per i punti di misura acquisiti sulla superficie trattata con il Prodotto A, il picco del silicio, presente in tutti i campioni trattati, può essere considerato un marker della presenza/assenza del protettivo poiché non presente nella composizione del campione lapideo. Dopo la caratterizzazione della composizione superficiale, sono stati condotti test di laboratorio per la rimozione del prodotto dai campioni, dato di grande rilievo poiché una delle prerogative dei trattamenti su superfici storiche è la reversibilità dell'intervento. Le indagini, condotte subito dopo le prove condotte con sonda ad ultrasuoni, hanno dimostrato in questo caso la possibilità di rimuovere i trattamenti senza arrecare danno alle superfici, garantendo quindi di potere in seguito intervenire nuovamente sulle superfici in marmo esaminate. Infatti, tramite le analisi XRF è stato verificato che il campione testato, in precedenza trattato con Prodotto "A" e in seguito invecchiato, dopo la rimozione, ritorna allo stato iniziale del punto di vista chimico fisico superficiale.

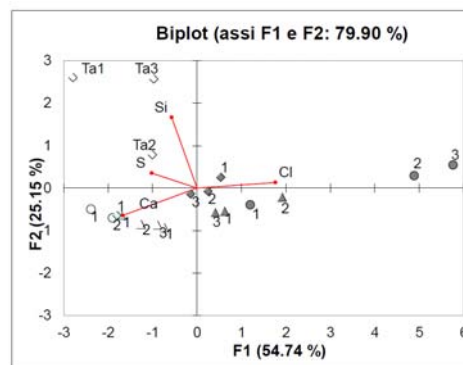
Il bi-plot riportato in figura 1.b mostra i risultati ottenuti dall'analisi multivariata dei dati XRF relativi ai punti di misura del campione trattato con il prodotto A. Gli assi riportati identificano ciascuno un componente chimico (Si, S, Cl, Ca) rivelato dall'analisi in fluorescenza a raggi X, individuando per ogni campione un punto nello spazio bidimensionale, che porta con sé le informazioni relative ad una valutazione multidimensionale. Tale analisi statistica ha evidenziato come i campioni sottoposti a rimozione del prodotto ritornino allo stato iniziale (individuati nel bi-plot da rombo) cioè nella stessa posizione spaziale dei provini tal quale (individuati da triangolo vuoto), confermando dunque che la rimozione del prodotto sia totale, con il ripristino della condizione precedente al trattamento (Fig.1b).

La rilassometria NMR ha fornito dati riguardanti le caratteristiche porosimetriche dei campioni studiati, evidenziando che l'applicazione del protettivo ha l'effetto di ridurre un'elevata percentuale dei pori presenti sulla superficie lapidea trattata.



a)

Figura 1.a. Confronto tra gli spettri XRF relativi ai punti di misura acquisiti sul campione tal quale (NT1); sul campione trattato con il prodotto A (Ta1); sul campione trattato sottoposto a cicli di invecchiamento artificiale (Ta11) e, infine, dopo la rimozione del prodotto tramite US.



b)

Figura 1.b. Analisi delle Componenti Principali (PCA) condotta tenendo conto di tutti gli elementi chimici costituenti la superficie del campione tal quale, trattato e, infine, sottoposto a test di rimozione del prodotto dalla superficie tramite ultrasuoni.

Si osserva, inoltre, che il valore massimo è raggiunto per tempi di rilassamento minori (Figg. 2 e 3). Questo implica che parte dei pori di piccole dimensioni sono meno raggiungibili dall'acqua. Tale evidenza analitica, correlabile con l'efficacia dei trattamenti in termini di idrorepellenza, nel prosieguo della ricerca andrebbe ulteriormente approfondita con indagini di permeabilità al vapore, al fine di valutare in che misura la chiusura dei pori alteri il passaggio di acqua in fase vapore all'interno della struttura porosa del materiale. Come si osserva in figura 3, il campione trattato con il prodotto B, a seguito dell'invecchiamento subisce un aumento dei pori, con diametro caratteristico inizialmente non presente nella struttura rivelata sul campione tal quale, rappresentato dalla comparsa del picco a tempi intermedi.

Oltre all'analisi composizionale e strutturale, sono state determinate le eventuali variazioni delle proprietà ottiche delle superfici trattate. Dal calcolo delle coordinate colorimetriche dei campioni trattati (rispetto a quelli tal quale), è stato possibile evincere che i due trattamenti producono una modesta variazione del colore del materiale e l'effetto in termini di differenza di colore, ΔE^*ab , secondo quanto previsto dalla norma UNI EN ISO 3668:2002, è appena percepibile a occhio umano. In termini di differenza di tinta, ΔH^*ab , entrambi i prodotti hanno prodotto lo stesso effetto sulle superfici trattate.

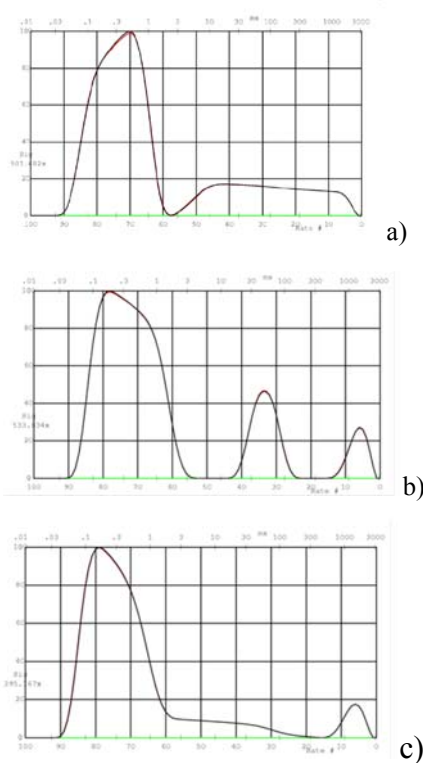


Figura 2. a) Campione non trattato; b) Campione trattato con prodotto A (TA2); c) Campione trattato con prodotto A e successivamente invecchiato (TAI2).

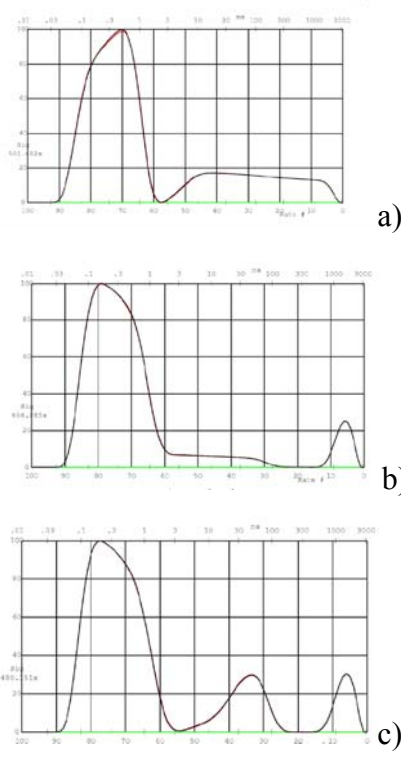


Figura 3. a) Campione non trattato; b) Campione trattato con prodotto B (TB2); c) Campione trattato con prodotto B e successivamente invecchiato (TBI2).

Per quanto riguarda i campioni trattati e invecchiati, dal calcolo dei parametri colorimetrici, si evince che l'invecchiamento accelerato in camera a nebbie saline ha prodotto effetti diversi sui due trattamenti.

Per il trattamento con il prodotto A c'è stato un incremento della differenza di colore, ΔE^*_{ab} , che si attesta su valori superiori alle cinque unità, che secondo quanto previsto dalla norma UNI EN ISO 3668:2002, risulta essere una differenza significativa.

Infatti, tale superficie mostra un evidente ingiallimento. Per il trattamento con il prodotto B c'è stato un incremento della differenza di colore, ΔE^*_{ab} , che si attesta su valori inferiori alle tre unità e secondo quanto previsto dalla norma UNI EN ISO 3668:2002, è una differenza non significativa. Questa differenza, però, non è dovuta a una variazione delle coordinate cromatiche, a^* e b^* , che si mantengono pressoché identiche rispetto a quelle misurate sui campioni trattati e non invecchiati, ma è dovuta a una sensibile variazione di luminosità, L^* ,

che si attesta intorno ai tre punti, correlabile probabilmente ad un'alterazione della morfologia superficiale per il degrado indotto artificialmente in camera salina.

Il diagramma riportato in figura 4 illustra le variazioni registrate nei due casi, in termini di differenza di colore calcolate tra i campioni trattati e non trattati (non invecchiati) e, successivamente, trattati invecchiati e non invecchiati. Per i provini trattati con il prodotto A, l'effetto del trattamento superficiale non comporta modifiche sostanziali sui provini, mentre l'effetto dell'invecchiamento accelerato comporta una leggera variazione di luminosità e i provini divengono più scuri. Per i provini trattati con il prodotto B, l'effetto del trattamento superficiale produce un incremento della differenza di croma che dimostra come la superficie divenga più vivida, divenendo ulteriormente amplificato per effetto dell'invecchiamento accelerato.

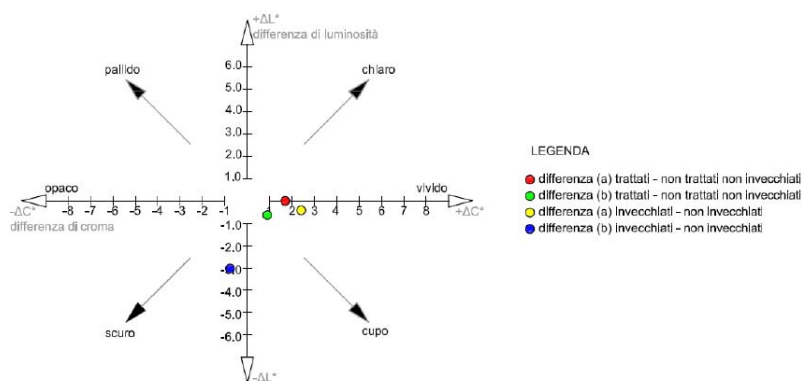


Figura 4. Diagramma Cromo-luminosità per le differenze calcolate tra i campioni trattati e non trattati (non invecchiati), trattati invecchiati e non invecchiati

CONCLUSIONI

Le indagini non invasive condotte per lo studio di due protettivi commerciali impiegati per il trattamento di superfici in marmo di Carrara, ha permesso di valutarne l'efficacia e verificarne l'idrorepellenza. Le indagini non invasive condotte hanno permesso di seguire le diverse fasi di intervento per l'applicazione dei protettivi fino ai test di pulitura per verificarne l'effettiva rimozione dalla superficie marmorea e, conseguentemente, la reversibilità del trattamento. Lo studio ha permesso di stabilire che, per le applicazioni su superfici di pregio storico-artistico, il prodotto B risulta più adeguato, poiché pur conferendo proprietà idrofobiche non più efficaci del prodotto A, non altera le proprietà ottiche dello strato superficiale né a seguito del trattamento né dell'invecchiamento in camera salina.

Una seconda fase necessaria sarà quella di testare i prodotti su materiale invecchiato artificialmente, proprio per riprodurre gli effetti che si avrebbero applicando i prodotti su un ambiente più realistico possibile. Solo a questo punto si potrà procedere alla sperimentazione dei trattamenti che hanno dato i migliori risultati direttamente su manufatti storici.

BIBLIOGRAFIA

- Alberghina, M.F; Barraco, R; Brai, M; Schillaci, T; Tranchina, L.; Double laser LIBS and micro-XRF spectroscopy applied to characterize materials coming from the Greek-Roman theatre of Taormina, Proceedings of SPIE Europe optics metrology, Optics for Arts, Architecture and Archaeology II, Vol. 7391, 739107, 17-19 June 2009, Munich, Germany, ISBN 978-0-8194-7674-6 (2009).
- M.F. Alberghina, R. Barraco, M. Brai, M.P. Casaletto, M. Marrale, D. Policarpo, T. Schillaci, L. Tranchina, Degradation study of XVIII century graffiti on walls of Chiaramonte palace, Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2010, Volume 100, Number 3, Pages 953-963, DOI: 10.1007/s00339-010-5679-z.
- Brai M., Casieri C., De Luca F., Fantazzini P., Gombia M., Terenzi C., Validity of NMR pore-size analysis of cultural heritage ancient building materials containing magnetic impurities, Solid State Nuclear Magnetic Resonance 32 (2007), pp. 129 - 135.
- Brai M., Longo A., Maccotta A., Marrale M., Electronic paramagnetic resonance power saturation of wooden samples, J. Appl. Phys. 105, 094913 (2009).
- Norma UNI EN 14147:2005 Determinazione della resistenza all'invecchiamento mediante nebbia salina

Author informations:

Giuseppe Alaimo: Giuseppe.alaimo@unipa.it - Daniele Enea: daniele.enea@unipa.it
Laboratorio di Edilizia - UniNetLab – Università degli Studi di Palermo – Viale delle Scienze – 90128 Palermo.

Maria F. Alberghina: maria.alberghina@unipa.it; Dorotea Fontana: dorotea.fontana@unipa.it;
Maurizio Marrale: maurizio.marrale@unipa.it, Anna Longo: anna.longo@unipa.it; Maria Brai: maria.brai@unipa.it
Dipartimento di Fisica e Chimica – Università degli Studi di Palermo – Viale delle Scienze Ed. 18 – 90128 Palermo.

Federica Fernandez: federicafernandez@libero.it;
Vincenzo Proietto: vincenzo.proietto@libero.it
Master Universitario di II livello in “Ricercatore esperto di nanotecnologie e nanomateriali per i beni culturali

Patrizia Livreri: patrizia.livreri@unipa.it
Dipartimento Energia, Ingegneria dell'Informazione e Modelli Matematici – Università degli Studi di Palermo – Viale delle Scienze – 90128 Palermo.

Luigi Tranchina: luigi.tranchina@unipa.it; Maria Brai: maria.brai@unipa.it
Laboratorio di Fisica e Tecnologie Relative - UniNetLab – Università degli Studi di Palermo – Viale delle Scienze Ed. 18 – 90128 Palermo.

LE NANOTECNOLOGIE PER LA CONSERVAZIONE DEI BENI CULTURALI: UN APPROCCIO ANALITICO PER LA SPERIMENTAZIONE DEI PRODOTTI INNOVATIVI

Livrieri P
Fernandez F

ABSTRACT

In the specific field of restoration, nanotechnology has led to the definition of effective new products with greater resistance to decay and compatibility with the historical materials. The ongoing experimental research in this field investigates the issues of cleaning, protection and consolidation mainly, but on the market there are several other products for the restoration adopting nanoparticles, many of which are not adequately tested and verified on historical surfaces.

Therefore, the role of diagnostic investigations is crucial in order to evaluate both the real applicative potentialities and the limitations of these new products and to avoid those damages that may cause the loss of materials and products of high historical and artistic value.

The present paper puts under close scrutiny the most used nanoparticles-based products, identifying their potentialities and limitations; it points out the importance of diagnostic investigations to allow a reliable conservation.

PREMESSE

La conservazione e la valorizzazione dei Beni Culturali sono diventati i presupposti fondamentali per il potenziamento di un settore trainante per l'intera economia del territorio nazionale, il quale dispone di uno dei più ricchi patrimoni culturali mondiali costituito da testimonianze architettoniche ed archeologiche di eccezionale valore storico che interessano un arco temporale notevolmente esteso.

L'esigenza di conservare, valorizzare e gestire tali manufatti ha portato alla messa a punto di specifiche tecnologie e processi operativi ma, negli ultimi anni, anche a causa di interventi incauti che hanno comportato gravi danneggiamenti, è emersa l'esigenza di intervenire in maniera più cauta, consapevole e rispettosa della materia storica. In tale ottica, l'applicazione di tecnologie innovative per i Beni Culturali, quali le nanotecnologie, sembra fornire un notevole impulso all'innovazione nei processi tradizionali, contribuendo ad affrontare in maniera innovativa una serie di problematiche irrisolte sui temi della conservazione, che possono anche tradursi in nuove opportunità di sviluppo economico.

Le nanotecnologie sono quelle tecnologie che consentono di osservare, misurare e manipolare la materia su scala atomica e molecolare: 1 nanometro (nm) corrisponde infatti a un "miliardesimo di metro", all'incirca a 10 volte la grandezza dell'atomo dell'idrogeno. Le

prospettive rivoluzionarie associate alle nanotecnologie derivano dal fatto che a questo livello dimensionale i comportamenti e le caratteristiche della materia cambiano drasticamente.

Le nanotecnologie oggi trovano vasta applicazione nel campo della produzione di nuovi materiali per l'edilizia e il restauro, contribuendo alla definizione di nuove tipologie di prodotti con prestazioni prima impensabili, o prodotti in grado di superare i limiti riscontrati dalle soluzioni normalmente in uso. Tali tecnologie costituiscono un'area di ricerca e di sviluppo multidisciplinare, che richiede la collaborazione di scienziati, ricercatori, architetti e industriali con biologi, fisici e chimici, in cui gli aspetti legati alla diagnostica rivestono un ruolo fondamentale.

Nell'ambito specifico del restauro, le nanotecnologie hanno portato alla definizione di prodotti efficaci con maggiore resistenza al degrado e compatibilità con i materiali storici. In atto le ricerche sperimentali in ambito nazionale ed internazionale riguardano prevalentemente le tematiche della pulitura, della protezione e del consolidamento, ma in commercio esistono già numerosi prodotti per il restauro che adottano nanoparticelle, molti dei quali non adeguatamente testati e verificati su superfici storiche.

Diventa, pertanto, determinante il ruolo delle indagini diagnostiche utili a valutare sia le reali potenzialità applicative sia i limiti dei nuovi prodotti, prima di incorrere in danni che possono causare la perdita di materiali e manufatti di alto valore storico artistico.

1. PRODOTTI NANOSTRUTTURATI ESISTENTI SUL MERCATO

1.1 LE NANOCALCI

Uno dei primi materiali che ha mostrato le ampie potenzialità dell'applicazione delle nanotecnologie per la conservazione e il restauro di opere d'arte, è stato l'idrossido di calcio di dimensioni nanometriche, disciolto in alcool isopropilico, dispersione messa a punto grazie ad anni di ricerca condotta dal Consorzio per lo sviluppo di Sistemi a Grande Interfase (CSGI) dell'Università di Firenze. Una vasta letteratura scientifica oggi documenta il buon esito di vari interventi di consolidamento di superfici affrescate decoese con questa tecnica [1], il cui primo vantaggio è quello legato all'assoluta compatibilità con i substrati a matrice carbonatica.

Le particelle di idrossido di calcio, di morfologia piatta-esagonale e dimensioni mediamente inferiori a 100 nm, vengono veicolate all'interno della struttura porosa della superficie trattata dall'alcool che, grazie alla sua bassa tensione superficiale, garantisce un'ottima penetrazione nei materiali porosi. Successivamente, per azione dell'anidride carbonica dell'atmosfera, si ha la carbonatazione della nanocalce, con la conseguente formazione di un *network* di micro-

cristalli di calcite e il ripristino delle proprietà meccaniche, la cui perdita aveva reso il manufatto decoeso.

Una delle problematiche riscontrate è la presenza di alcuni sbiancamenti superficiali dovuti alla carbonatazione in superficie dell'idrossido di calcio, che si può ovviare con una giusta calibrazione delle modalità e dei tempi di applicazione, in funzione di parametri quali la natura del substrato e il suo stato di conservazione. In tal senso, la dimensione delle particelle e la stabilità della sospensione rappresentano caratteristiche fondamentali per ottenere un assorbimento efficace e per evitare la formazione di velature bianche sulla superficie trattata.

Il trattamento, pensato inizialmente per il trattamento di superfici affrescate, è stato applicato con varie risultanze anche per il consolidamento di materiali lapidei naturali, quali la pietra Serena e alcuna biocalcareniti, ampiamente documentate dalla letteratura scientifica: i risultati ottenuti mostrano, in genere, come si riescano a raggiungere profondità di penetrazione variabili da 1mm a circa 30 mm [2] e come la nanocalce riempia i pori intergranulari senza occluderli completamente (Fig. 1).

Si ha pertanto la possibilità di ottenere un buon effetto consolidante con il vantaggio di non alterare la permeabilità al vapore, ma il trattamento risulta efficace solo se la decoesione è limitata allo strato superficiale del materiale lapideo. Sarebbe quindi sempre opportuno effettuare un'accurata anamnesi delle problematiche conservative al fine di valutare lo spessore del materiale effettivamente interessato dalla decoesione.

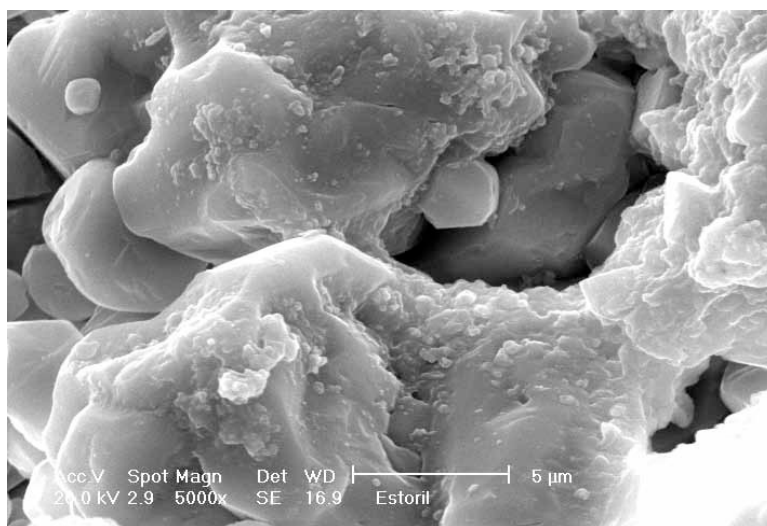


Figura 1. Micrografia al SEM di un calcare dopo il trattamento con nanocalce (Fonte Forum Italiano Calce News, 2/09, 2009)

Riguardo alle applicazioni sugli affreschi si rileva che effetti apprezzabili del consolidamento si acquisiscono normalmente dopo un numero di applicazioni che è legato alla concentrazione selezionata: più la dispersione è diluita, maggiore è il numero di applicazioni richieste. Si va normalmente da 1-2 applicazioni per la più concentrata a 10-12 per la più diluita e l'esperienza dell'operatore che esegue il trattamento diventa in questi casi di grande rilievo, anche perché il livello di intensità di decoesione delle superfici può variare spostandosi anche di pochi centimetri. In ogni caso sarebbe buona prassi effettuare un'accurata serie di test preliminari utili ad accertare le migliori condizioni di applicazione e percentuali di diluizione (Figg. 2-3). Le nanocalci hanno anche mostrato ottimi risultati per applicazioni mirate alla deacidificazione della carta e del legno [4, 5]. In particolare, si è rilevato che l'idrossido di calcio, altamente compatibile con la carta, una volta convertito in carbonato di calcio, agisce efficacemente come riserva alcalina contro l'incremento di acidità del materiale cartaceo. Inoltre, l'adozione di nanoparticelle ha consentito di risolvere le problematiche che presentavano le larghe particelle di idrossido di calcio in commercio, le quali mostravano una debole capacità di adesione e di penetrazione all'interno delle fibre di cellulosa.



Figure 2 e 3. Fasi del trattamento con nanocalce di pitture murali degradate: applicazione a pennello e successiva tamponatura con alcool isopropilico [3].

1.2 LE DISPERSIONI ACQUOSE DI NANOSILICE

In commercio da alcuni anni sono reperibili varie dispersioni colloidali acquose di nanoparticelle di biossido di silicio (SiO_2) o *nanosilice*, utilizzate come consolidanti per incrementare le caratteristiche di resistenza meccanica di materiali lapidei naturali e artificiali decoesi.

La letteratura scientifica è ricca di sperimentazioni comparative di prodotti a base di nanosilice messi a confronto con il tradizionale silicato di etile: in sintesi, si rileva che l'adozione di tali dispersioni sia indicata in quelle situazioni in cui il consolidamento con il silicato d'etile non è realizzabile, ovvero quando si è in presenza di superfici umide, o si hanno temperature inferiori ai 10°C, oppure nel caso in cui si disponga di tempi brevi per la cantierizzazione, incompatibili con le 3-4 settimane di reazione richieste dal silicato di etile.

Infatti le dispersioni di nanosilice presentano un tempo di presa ridotto (3-4 giorni), ed essendo a base acquosa non presentano le normali problematiche del silicato d'etile legate alla presenza di acqua libera all'interno del materiale, di qualsiasi natura essa sia (umidità di risalita, di condensa o acqua meteorica).

A seguito dell'evaporazione dell'acqua, le particelle si legano tra loro formando un gel di silice che può creare dei ponti tra i granuli decoesi di una pietra o di un intonaco (generando un effetto consolidante), o legare particelle di pigmento sulle superfici lapidee (nel caso di intervento su patinature), oppure può tenere insieme inerti di vario tipo (nel caso di applicazioni per la realizzazione di malte da stuccatura inorganiche).

Occorre rilevare che esistono decine di tipologie di nanosilici, differenti per dimensioni e distribuzione delle particelle, presenza di additivi di vario tipo e modalità di stabilizzazione, e ciò influenza in modo decisivo l'efficacia e le prestazioni dei prodotti risultanti.

Inoltre, da numerosi studi sperimentali è emerso che, sebbene le nanoparticelle lascino la pietra più permeabile al vapor d'acqua rispetto al silicato d'etile, quest'ultimo riesce a permeare il materiale più in profondità, mentre la percentuale di silice depositata dalle nanoparticelle è rilevante solo in superficie, ovvero entro uno o due millimetri di profondità [6].

Tali considerazioni, che emergono da lunghe e articolate campagne diagnostiche, contribuiscono all'individuazione dei limiti dei diversi prodotti per specifiche applicazioni, al fine di orientare la scelta dei trattamenti attraverso una maggiore consapevolezza delle prestazioni dei prodotti che si intendono adoperare.

1.3 IL BLOSSIDO DI TITANIO

Altro materiale che presenta varie applicazioni e potenzialità nel settore della la conservazione dei beni culturali è il biossido di Titanio (TiO₂), il quale, essendo un ossido semiconduttore dotato di un'elevata fotoreattività alla luce solare, conferisce proprietà fotocatalitiche (Fig. 4).

La notevole efficacia del biossido di titanio nel neutralizzare le sostanze inquinanti (gas, sali, particelle solide, microrganismi, fumi, ecc.) è stata oggetto di numerosi studi già a partire dal

1972 in Giappone, ma lo studio del processo di fotocatalisi si è intensificato a livello internazionale a partire dagli anni '90.

Oggi il biossido di titanio, anche grazie all'elevata stabilità chimica, termica e fotochimica, è uno dei materiali fotocatalitici più frequentemente utilizzati per la preparazione di diversi prodotti nel campo dell'edilizia (cementi, rivestimenti, vernici). Inoltre il biossido di Titanio attraverso il processo di fotocatalisi, decomponendo i batteri ed eliminando lo sporco di natura organica, esplica anche un'efficace azione antimicrobica.

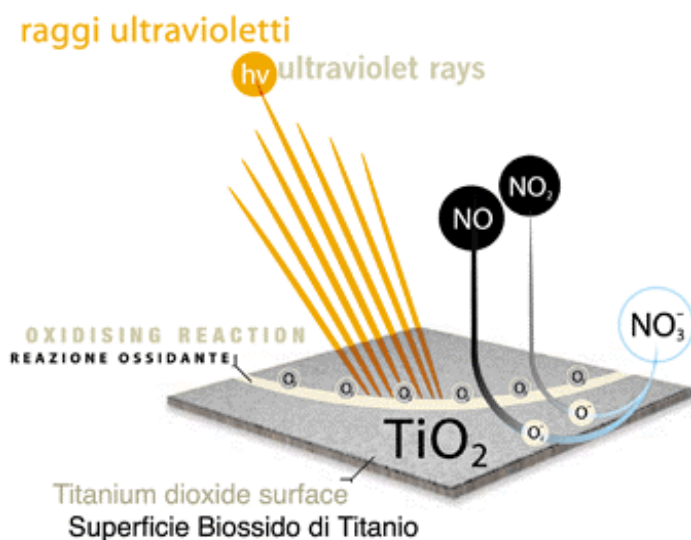


Figura 4. Schema del processo di fotocatalisi.

Queste proprietà, che con la scala nanometrica delle particelle vengono notevolmente implementate, hanno portato allo sviluppo di una nuova classe di materiali dotati di proprietà autopulenti e disinfettanti, ma sono ancora in corso numerose sperimentazioni per la produzione di materiali sempre più ecologici ed economici, nonché per ottimizzarne le prestazioni [7].

Un'altra proprietà molto interessante della titania è quella della superidrofilicità, grazie alla quale l'acqua tende a ricoprire la superficie del materiale trattato senza formare gocce arrotondate.

Anche in questo caso, il fenomeno è più accentuato quando il titanio è in nanoparticelle, in quanto le proprietà superidrofiliiche aumentano con l'aumentare del rapporto superficie/volume. In queste condizioni il biossido di titanio presenta un effetto autopulente,

infatti lo sporco è lavato via più facilmente dalla superficie trattata, consentendo anche una notevole riduzione della necessità di ricorrere a sostanze detergenti per la pulizia.

Per applicazioni di questo tipo, il biossido di titanio è impiegato sotto forma di film molto sottile depositato sulla superficie da proteggere. L'efficienza fotocatalitica del film è fortemente influenzata dallo spessore dello strato, nonché dalle caratteristiche fisiche della superficie (quali porosità, cristallinità e rugosità), ma anche dalla quantità di impurità e dalla concentrazione di ioni ossidrilici presenti [8].

Per quanto riguarda l'applicazione nel caso di superfici storiche, in particolare, sarebbe opportuno verificare in laboratorio attraverso specifiche indagini diagnostiche la formazione di eventuali effetti collaterali dovuti all'idrofilicità fotoindotta, poiché le variazioni della bagnabilità potrebbero portare a una maggiore esposizione a sali solubili, componenti acidi/basici e agenti di degrado portati dalla soluzione acquosa.

2. LA DIAGNOSTICA PER UNA CONSERVAZIONE AFFIDABILE

Da quanto esposto si può rilevare che la ricerca da alcuni anni è orientata all'individuazione di nuovi prodotti realizzati con nanomateriali e che già sul mercato esistono prodotti nanostrutturati capaci di offrire risultati molto interessanti per la pulitura, il consolidamento e la protezione delle superfici di manufatti storici. Tali prodotti, in genere, favoriscono il risanamento del deterioramento e nel contempo ostacolano la formazione di nuovi fenomeni di degrado, senza interagire con i componenti originali.

Oggi, grazie all'utilizzo di indagini diagnostiche che consentono il controllo dell'efficacia dei prodotti si può ridurre la possibilità di apportare danno ai materiali storici oggetto di intervento. Tali indagini mirano a verificare l'efficacia dei trattamenti e la non invasività nei confronti della materia storica, in termini di variazione di alcuni parametri fisico meccanici prima e dopo i trattamenti. Inoltre, attraverso la sperimentazione in laboratorio si possono anche verificare le modalità applicative dei prodotti su superfici specifiche e si possono sottoporre i campioni trattati ad invecchiamento artificiale al fine di testare la durata e l'affidabilità nel tempo dei trattamenti [9].

Si vuole sottolineare, inoltre, che la sperimentazione in laboratorio dovrebbe essere sempre seguita da una sperimentazione in sito al fine di verificare direttamente sul manufatto l'influenza delle condizioni ambientali durante e dopo l'applicazione dei trattamenti [10].

Le attività preliminari in campo, inoltre, sono particolarmente utili nella definizione delle metodologie operative ovvero nella scelta dei modi e tempi dell'applicazione. Esistono oggi varie apparecchiature portatili che rendono possibili una serie di indagini strumentali in sito

utili alla scelta dei trattamenti, quali ad esempio colorimetri, XRF, FTIR, NMR e micro-Raman.

L'apporto delle indagini diagnostiche, pertanto, con le varie specificità interdisciplinari, diventa indispensabile prima di applicare qualsiasi nuovo prodotto su materiali storici al fine di evitare danni e operare una conservazione affidabile.

3. CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Una presenza significativa delle nanotecnologie anche nel settore specifico della conservazione dei Beni Culturali appare oggi come una delle condizioni necessarie per consentire un recupero della competitività italiana sul mercato internazionale.

I risultati nel campo dei beni culturali sono incoraggianti, ma l'adozione di prodotti innovativi quali quelli nanostrutturati non può prescindere da un'accurata fase di diagnostica preliminare. Molti dei prodotti provengono infatti da altri settori, quali l'automobilistico, il tessile o l'edilizio in generale, pertanto prima di essere applicati con successo e senza danno alle preziose superfici storiche, occorre che siano adattati e ottimizzati attraverso un'adeguata serie di indagini diagnostiche.

Il percorso di sperimentazione di tali prodotti su materiali storici, ricco di vari contributi disciplinari che vanno dalla geologia alla fisica, è finalizzato a un intervento più cauto e consapevole. Pertanto, mai come in questo momento, disporre di indagini diagnostiche specifiche con i relativi protocolli per la validazione dei nanomateriali, significa fornire un notevole impulso all'innovazione nei processi e nei prodotti tradizionali, rendendo l'intervento sul manufatto storico meno invasivo, più compatibile, affidabile e duraturo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D. Chelazzi, G. Poggi, Y. Jaidar, N. Toccafondi, R. Giorgi, P. Baglioni. Hydroxide nanoparticles for Cultural Heritage: consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 392 (2012) da 42 a 49.
- [2] B. Salvatori, L. Dei. Synthesis of Ca(OH)₂ nanoparticles from diols. *Langmuir*, 17 (2001) da 2371 a 2374.
- [3] C. Randazzo, F. Fernandez, M. Scognamiglio, L. Bellanca, Applicazione di dispersioni di nanocalce per il consolidamento delle pitture murali di Palazzo Ajutamicristo a Palermo. *Atti del Primo Convegno Internazionale "Nanotech for Architecture"*. Palermo (2009) da 381 a 391.
- [4] P. Baglioni, D. Chelazzi, R. Giorgi, G. Poggi. Nanoparticles For The Conservation Of Cultural Heritage: Paper And Wood. *The Encyclopedia of surface and colloid science*, Second edition, Taylor & Francis Group, London, 2012.
- [5] R. Giorgi, L. Dei, V. Schettino, P. Baglioni. A new method for paper deacidification based on calcium hydroxide dispersed in nonaqueous media. *IIC Congress*. Baltimora (2002) da 69 a 73.

- [6] M. Licchelli, M. Weththimuni, C. Zanchi. Nanoparticles for the consolidation of Lecce Stone. Atti del XXIV Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana. Lecce (2011).
- [7] P. Munafò, F. Bondioli, E. Quagliarini, G. B. Goffredo, A. Licciulli, D. Diso, S. Franza. Self-cleaning materials for cultural heritage: application and characterization of TiO₂-based coatings on stone surfaces. Proceedings of 5th International Congress on Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin. Istanbul (2011) da 22 a 25.
- [8] M. F. La Russa, S. A. Ruffolo, N. Rovella, C. M. Belfiore, A. M. Palermo, M. T. Guzzi, G. M. Crisci. Multifunctional TiO₂ coatings for Cultural Heritage. Progress in Organic Coatings, 74 (2012) da 186 a 191.
- [9] C. Mirabelli, L. Pinho, F. Fernandez, M. J. Mosquera, P. Livreri. Titania - silica nanocomposite photocatalyst application in stoneware self-cleaning. International Congress on Science and Technology for the Conservation of the Cultural Heritage. Santiago de Compostela (2012).
- [10] V. Piazza, F. Fernandez, P. Livreri, M. Brai, D. Fontana, A. Gueli. Nanostructured materials for stone consolidation in the Temple Valley of Agrigento: in situ evaluation of their effectiveness. Science and Technology for the conservation of Cultural Heritage. CRC Press Balkema. London (2013) da 283 a 286.

Author informations:

Prof. Patrizia Livreri, DEIM, UniPa, Coordinatore del Master Universitario di II livello in “Ricercatore esperto di nanotecnologie e nanomateriali per i beni culturali”

Arch. Federica Fernandez, Orientatore del Master Universitario di II livello in “Ricercatore esperto di nanotecnologie e nanomateriali per i beni culturali” (Paragrafi 1 e 2).

INDAGINI DIAGNOSTICHE PER LA SPERIMENTAZIONE DI PRODOTTI NANOSTRUTTURATI PER IL CONSOLIDAMENTO E LA PROTEZIONE DI BIOCALCARENITE

Mirabelli C
Fernandez F
El-Haddad F
Mosquera M. J
Livrieri P

ABSTRACT

This study presents the evaluation of the effectiveness of two crack-free nanoproducts with consolidant and consolidant/hydrophobic properties. The consolidant product was obtained from a silica oligomer in presence of a surfactant, whereas the consolidant/hydrophobic product, was obtained with the addition of an organic component, PDMS, to the starting sol. The effectiveness of the two products was evaluated on the biocalcareneite from Agrigento Temples Valley (Italy), an extremely porous calcite-based shellstone.

1 INTRODUZIONE

Il progetto di ricerca qui presentato, sviluppato in collaborazione fra l'Università di Palermo (Italia) e il Dipartimento di Chimica Fisica dell'Università di Cadice (Spagna), ha avuto come tema principale la sintesi e la sperimentazione in laboratorio di due prodotti nanostrutturati con funzione rispettivamente consolidante e consolidante/idrofobizzante. I test sono stati effettuati su campioni di materiale lapideo provenienti dal quartiere ellenistico-romano di Agrigento, la cui pietra costitutiva è una biocalcareneite, una roccia sedimentaria calcarea di origine detritica, estremamente porosa e friabile (Fig.1).



Figura 1. Vista del quartiere ellenistico-romano di Agrigento

I prodotti sono stati ottenuti mescolando un silossano oligomero e un surfattante, la *n-ottilammina*, la cui funzione principale è stata quella di agire come “orientatore” della struttura dei pori. Inoltre, nel caso del prodotto idrofobizzante, è stato aggiunto anche un organosilossano, il PDMS.

Sono state eseguite alcune indagini diagnostiche, volte a stabilire eventuali variazioni cromatiche indotte dai trattamenti e a misurare la variazione di coesione e resistenza alla penetrazione, mediante un test DRMS (*Drilling Resistance Measurement System*). Si è, inoltre, misurata l'idrofilicità della pietra, mediante la misurazione dell'angolo di contatto.

2 LA PIETRA

L'oggetto di studio è stata la biocalcarenite di Agrigento, costituente le strutture archeologiche della Valle dei Templi. Si tratta di una biocalcarenite di tipo conchigliifero, appartenente alla cosiddetta “formazione di Agrigento”, una sequenza geologica di argille, argille sabbiose, sabbie e calcare conchigliifero in eterotopia, che si manifesta in qualche caso sotto forma di calcirudite, con livelli stratificati ed incrociati, costituiti da depositi di fauna fossile. Cronologicamente, si tratta di una formazione del basso pleistocene (Brai & Alii 2004).

La pietra manifesta un'estrema porosità ed idrofilicità, poiché ha una granulometria compresa fra 0.2 e 8 mm ed un coefficiente di porosità intergranulare pari a circa il 27%. A ciò si aggiunge una discreta presenza di depositi di sali solubili, che talvolta causano forte decoesione superficiale dei blocchi, polverizzazione e conseguente formazione di cavità irregolari (Rossi Manaresi & Ghezzi 1978).

Partendo da questi presupposti, appare chiaro come sia necessario tentare di restituire alla pietra degradata l'originaria coesione intergranulare, trattando il materiale con un prodotto consolidante capace di penetrare nella struttura porosa, e aggiungendo proprietà idrofobizzanti al prodotto, al fine di ridurre le infiltrazioni d'acqua, alla base dei fenomeni di degrado rilevati nel materiale lapideo.

3 MATERIALI ED INDAGINI DIAGNOSTICHE

Il consolidante è stato ottenuto miscelando al sol un silossano oligomero commerciale (Dynasylan by Evonik) e un surfattante (*n-ottilammina*) in due differenti proporzioni. In base alla denominazione decisa presso l'Università di Cadice, le formulazioni sono state designate come UCAD (Dynasilan/*n-ottilammina*), seguito dalla proporzione.

Il prodotto consolidante/idrofobizzante, denominato UCAD10P2O (Dynasilan/PDMS/n-ottilamina) è stato invece preparato mescolando il silossano oligomero al surfattante e a un organosilossano, il PDMS.

Il trattamento è stato applicato a spruzzo fino a saturazione su campioni di pietra di 4 cm³.

Come termine di paragone, alcuni campioni sono stati trattati, alle stesse condizioni, con tre equivalenti prodotti commerciali: Tegovakon V100 (Degussa), Compatt (Vilo), e Nanoestel (CTS).

Sono state misurate la quantità di prodotto assorbito (uptake) e la percentuale di materia secca (dry matter) rimasta all'interno della pietra dopo l'essiccazione alle condizioni di laboratorio e fino al raggiungimento di un peso costante. I dati in merito sono presentati nella tavola 1.

Sono state valutate le variazioni cromatiche causate da ciascun prodotto sulla superficie della pietra, lievemente percepibili ad occhio nudo, la capacità di adesione del prodotto alla superficie lapidea, l'eventuale presenza di fratturazioni nello strato superficiale, l'effettiva variazione della resistenza alla perforazione e le variazioni dell'angolo di contatto dopo il trattamento.

Tabella 1 Proprietà dei campioni trattati

Product	UCAD-O	UCAD-2O	UCAD10P-2O	NanoESTEL	COMPATT	TV-100
Uptake (% w/w)	0.58±0.13	0.34±0.19	0.38±0.07	0.027±0.008	0.019±0.07	0.28±0.13
Dry matter (%w/w)	0.57±0.12	0.16±0.27	0.16±0.18	0.05±0.02	0.15±0.003	0.10±0.08

A tal fine, campioni di materiale non trattato e trattato sono stati osservati al SEM, usando un microscopio FEI Sirion (Fig.2): tali osservazioni hanno rilevato una generale buona adesione dei prodotti UCA alla superficie lapidea.

Si è valutata la capacità dei trattamenti di incrementare la resistenza della pietra, usando il DRMS di Sint Technology, con punta di 4.8 mm e coefficiente di penetrazione di 5 mm/min.

I dati ottenuti sono presentati nella figura 3, nella quale si rileva come tutti i prodotti UCA abbiano incrementato significativamente la resistenza della pietra. Infine, si è valutata l'efficacia del nanoprodotta idrofobizzante, misurando l'angolo di contatto statico e dinamico. Bisogna infine osservare che, per quanto riguarda i prodotti commerciali, prevalentemente consolidanti, non sono disponibili dati apprezzabili per l'angolo di contatto.

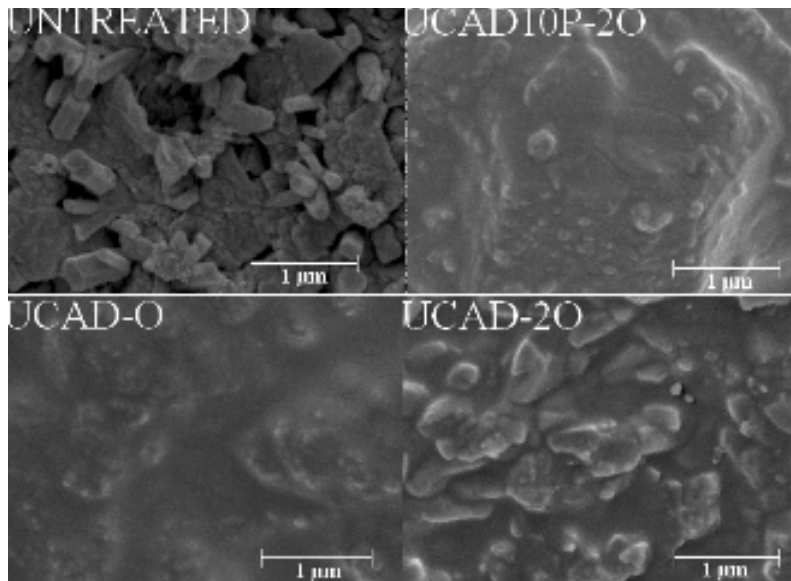


Figura 2. Immagini al SEM dei prodotti UCA

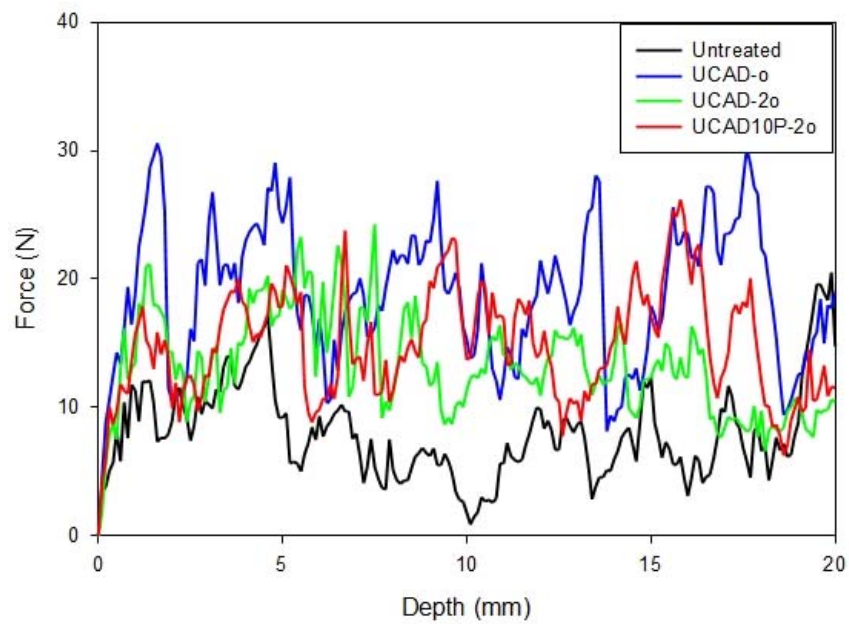


Figura 3. Risultati del test DRMS (solo prodotti UCA)

4 CONCLUSIONI

Con tecnica sol-gel in laboratorio sono stati preparati alcuni nanoprodotto consolidanti/idrofobizzanti, *crack-free* in presenza di un tensioattivo, e sono stati applicati su

campioni di biocalcarenite di Agrigento. Tali prodotti hanno dimostrato di aumentare coesione, robustezza e idrofobicità/idrorepellenza, con risultati superiori rispetto a quelli dei corrispondenti prodotti commerciali.

Come dimostra il *drilling test*, in particolare, il materiale lapideo trattato con i prodotti realizzati in laboratorio, diventa più resistente alla perforazione meccanica e mostra una migliore coesione. Si rileva anche la misura dell'angolo di contatto, la quale dimostra un aumento delle caratteristiche idrorepellenti della pietra. Inoltre, il surfattante, ancora di più in combinazione con il PDMS, previene la fratturazione del gel all'interno della pietra. Il progetto è ancora in corso, la prossima fase sarà stabilire la resistenza dei prodotti applicati in camera di invecchiamento, per valutare la capacità dei prodotti di resistere alle condizioni climatiche del sito e verificare la persistenza e l'efficacia nel tempo dei trattamenti.

BIBLIOGRAFIA

- R. Rossi Manaresi, R. Ghezzi, *The biocalcarenite of the Agrigento Greek Temples: causes of alteration and effectiveness of conservation treatments*, in International Symposium on deterioration and Protection of Stone Monuments, 1978, UNESCO-RILEM, vol.III, session 7-9.
- M. Brai, A. Cimino, G. Raso, T. Schillaci, S. Bellia, A. Lo Casto, P. Fantazzini & A. Maccotta, *Integrated techniques to evaluate the features of sedimentary rocks of archaeological areas of Sicily*. Quaderni di Scienza della Conservazione 4 2004, 25-42.
- J.F. Illescas, M.J. Mosquera, *Surfactant-synthesized PDMS/silica nanomaterials improve robustness and stain resistance of carbonate stone*. Journal of Physical Chemistry 2011 C, 115 (30).

Author informations:

Federica Fernandez: federicafernandez@libero.it (Paragrafi 1 e 2); Mirabelli Claudia: corcyra@libero.it (Paragrafi 3 e 4).

UNIPA - Master Universitario di II livello in "Ricercatore esperto di nanotecnologie e nanomateriali per i beni culturali"

Maria Jesus Mosquera: mariajesus.mosquera@uca.es; Farid Elhaddad: farid.elhaddad@uca.es
TEP-243 Nanomaterials Group. Physical Chemistry Departmet. Faculty of Science. University of Cadiz, Puerto Real 11510 Cadiz, Spain (Paragrafi 3 e 4).

Patrizia Livreri: patrizia.livreri@unipa.it (Paragrafi 3 e 4).

Dipartimento Energia, Ingegneria dell'Informazione e Modelli Matematici – Università degli Studi di Palermo – Viale delle Scienze – 90128 Palermo.

INDAGINE SULLA COMPONENTE LIPIDICA DI QUATTRO MANUFATTI AD USO VOTIVO-RITUALE

Agozzino P
Avellone G
Ceraulo L
Filizzola F

ABSTRACT

This study was performed on four ceramic finds from a tomb in the necropolis of S. Ciro in the area of Salemi, attributable to Sicanian culture and exhibited in the museum of Salemi in Sicily. The ceramic vases were used to hold and store food, such as olive oil, wine, water, or to cook and eat meals. The characterization of the lipid fraction in archaeological material is of great importance to learn about the customs and diet of people who used those objects (1) and, also, about the funeral rites of the population. In order to separate and identify the residue components of the findings, the technique of mass spectrometry coupled to a gas chromatography (GC-MS) plays a fundamental role in the identification, structural characterization and quantification of molecules present in archaeological material (2).

The research has been directed to the detection of trace amounts of lipids. The four different lipidic extracts analyzed show a pattern consistent with that of animal fats, highlighting the use of containers for everyday use of food and later as grave goods in ritual offerings.

INTRODUZIONE

Questo studio è stato eseguito su quattro reperti in ceramica provenienti da una tomba della necropoli di S. Ciro nella zona di Salemi, riconducibili alla cultura Sicana ed esposti nel Museo Civico di Salemi in Sicilia.

I vasi di ceramica erano utilizzati per contenere e conservare del cibo, come olio, vino, acqua, oppure per cucinare e mangiare. La caratterizzazione della frazione lipidica in materiale archeologico è di grande importanza per ottenere informazioni sugli usi, costumi e dieta di persone che hanno utilizzato questo materiale [1] e, anche, sugli usi funerari della popolazione. Al fine di separare ed identificare i componenti dei residui sui reperti, la tecnica della Spettrometria di Massa accoppiata alla Gas-Cromatografia (GC-MS) svolge un ruolo fondamentale nella identificazione, caratterizzazione strutturale e quantificazione di molecole presenti nel materiale archeologico [2].

La ricerca è stata indirizzata alla rivelazione delle tracce di lipidi. I quattro diversi estratti analizzati presentano un pattern lipidico compatibile con quello di grassi di origine animale,

evidenziandone l'uso di contenitori per l'uso quotidiano di cibi e in seguito come corredo funerario nel rito votivo.

MATERIALI E METODI

Sono stati analizzati quattro piccoli recipienti fittili abbastanza integri e ben conservati (Figura 1): Olletta quadriansata (R_1), Olla biansata (R_2), Ciotola mononsata (R_3), Olletta biansata (R_4).

I residui organici in essi contenuti sono stati estratti a caldo con tre solventi organici a polarità crescente: etere di petrolio, diclorometano e metanolo.

Le estrazioni sono state condotte a caldo utilizzando un estrattore a ricadere simile al Soxhlet, modificato in modo da poter contenere l'intero reperto. I singoli estratti grezzi, riuniti, sono stati poi filtrati, concentrati con l'ausilio di un evaporatore rotante e divisi in due frazioni.

La prima frazione è stata iniettata direttamente al GC-MS per la ricerca dei componenti dell'estratto grezzo. La seconda frazione è stata sottoposta a trattamento chimico e successiva trans esterificazione, ponendo i grezzi preventivamente concentrati in 20 ml di metanolo addizionato da acido solforico concentrato, il tutto posto a caldo a ricadere per 3 ore sotto costante agitazione. I prodotti metilati, portati a secco in un evaporatore rotante, addizionati di circa 10 ml di acqua distillata e opportunamente neutralizzati per eliminare l'acido solforico in eccesso, sono stati successivamente estratti con due aliquote da 10 ml ciascuna di diclorometano.

L'analisi degli estratti grezzi e dei corrispettivi metilati, è stata condotta tramite la Spettrometria di Massa (MS) accoppiata alla Gas-Cromatografia (GC) usando un Gas-Cromatografo Varian STAR 3400 CX e uno spettrometro di massa a trappola ionica Varian Saturn 3.

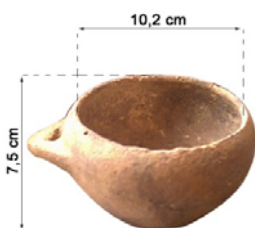
Parametri sperimentali del sistema GC-MS: Colonna J&W Scientific DB5-MS, (95% metilpolisilossano 5% fenil-polisilossano); spessore del film di fase stazionaria 0.25 μm ; diametro interno 0.25 mm; lunghezza 30 m. Programmata termica: isoterma iniziale 50 °C per 3 min, incremento di 10 °C/min fino 100 °C, incremento di 7 °C/min fino 300 °C, isoterma finale di 19 min; l'iniettore è mantenuto a 300 °C. Il gas di trasporto è Elio, la pressione in colonna è 12 psi; la transferline è tenuta a 180°. L'analisi è stata eseguita con il metodo della ionizzazione elettronica (EI); l'intervallo di massa (m/z) analizzato è 25-500 Dalton; la frequenza di scansione è 1/sec.



(R_1) *Olletta quadriansata*



(R_2) *Olla biansata*



(R_3) *Ciotola mononsata*



(R_4) *Olletta biansata*

I composti sono stati identificati attraverso la comparazione con gli spettri della libreria NIST 2002, e il raffronto con gli Indici di Ritenzione (LRI) riportati in letteratura. Questi sono stati calcolati attraverso l'equazione di E. Sz. Kovats usando una sequenza di idrocarburi lineari dal C10 al C40.

Materiali utilizzati: etere di petrolio, diclorometano e metanolo (Fluka), Colesterolo (99% , Sigma), idrossido di sodio, acido cloridrico (37-38%) solfato di sodio anidro (J.T. Baxter), standard Supelco ASTM D5442 - C10 a C40.

RISULTATI E DISCUSSIONI

I risultati delle indagini eseguite tramite GC-MS, degli estratti metilati dei residui organici sono mostrati in tabella 1, dove sono riportate le percentuali relative degli acidi grassi, calcolate in base al rapporto delle aree dei picchi cromatografici. In apice le note bibliografiche degli Indici di Riferimento Lineari (LRI).

Gli estratti dei quattro manufatti sono caratterizzati da elevate percentuali di acidi grassi di diversa natura, i più abbondanti sono: il palmitico (C16:0) abbondante in natura e presente in quasi tutte le specie animali e vegetali, lo stearico (C18:0) abbondantemente presente in tutti i grassi commestibili, e l'oleico (C18:1) che si trova in tutti i grassi animali, correlato al loro degrado [3]. Tutti e tre gli acidi sono prevalentemente presenti nei grassi animali. Le presenze degli acidi pentadecanoico (C15:0) ed eptadecanoico (C17:0) e loro forme ramificate, potrebbero essere dovuti all'attività dei batteri intestinali dei ruminati [3]. Nell'olletta biansata (R_2) il contenuto in C18:1 è più alto rispetto agli altri estratti e l'identificazione del colesterolo nella parte insaponificabile, conferma la presenza del contenuto di grassi di origine animale, in questo contenitore erano depositati interiori di animali o comunque parti molto grasse.

Tabella 1. Acidi grassi, estratti come esteri, in: Olletta quadri ansata (R_1), Olla biansata (R_2), Ciotola mononsata (R_3), Olletta biansata (R_4) con relativa percentuale interna. n.d. = non determinato

L.R.I.	COMPOSTO		R_1 (%)	R_2 (%)	R_3 (%)	R_4 (%)
913	Acido Caproico ^(a)	C6:0	n.d.	n.d.	0,23	n.d.
1019	Acido Eptanoico ^(b)	C7:0	n.d.	0,14	0,91	2,13
1136	Acido Caprilico ^(c)	C8:0	0,08	0,22	3,66	1,71
1210	Acido Pelargonico ^(d)	C9:0	3,79	1,28	9,86	3,36
1305	Acido Caprico ^(d)	C10:0	1,02	0,48	9,7	12,34
1397	Acido Undecanoico ^(d)	C11:0	n.d.	n.d.	3,22	2,41
1520	Acido Laurico ^(e)	C12:0	4,68	11,61	0,34	13,43
1727	Acido Miristico ^(e)	C14:0	3,99	5,36	0,58	n.d.
1817	Acido Pentadecanoico ^(a)	C15:0	1,16	2,69	0,21	9,08
1880	Acido Palmitoleico ^(d)	C16:1	n.d.	6,11	4,58	4,13
1928	Acido Palmitico ^(e)	C16:0	28,46	40,60	41,10	29,5
2024	Acido Eptadecanoico ^(a)	C17:0	1,83	0,88	0,83	4,04
2084	Acido Oleico ^(f)	C18:1	1,97	14,17	4,65	2,16
2127	Acido Stearico ^(e)	C18:0	44,50	15,62	18,99	12,68
2330	Acido Eicosanoico ^(g)	C20:0	5,48	0,69	1,14	2,04
2533	Acido Docosanoico ^(g)	C22:0	3,04	0,15	n.d.	0,99

^(a)S. Wu, et Al, Flavour Fragr. J., 22 (2007) 53-60; ^(b)J.C. Beaulieu, et Al, J. Agric. Food Chem., 55 (2007) 9503-9513; ^(c)L. Moio, et Al., J. Dairy Res., 67 (2000) 273-285; ^(d)W.A. König, et Al., GC/MS Library 2006; ^(e)Adams, et Al, Allured Publishing Corporation 1995; ^(f)S. Wu, et Al., Food Chem., 92 (2005) 221-226; ^(g)C.E. Rostad, et Al., J. Hi. Res. Chromatogr. & Chromatogr. Comm., 9 (1986) 328-334.

La carenza nei manufatti di derivati monoinsaturi suggerisce che l'origine degli acidi grassi non è vegetale [1]. La componente lipidica degli estratti presenta valori e rapporti tra C16:0, C18:0 e C18:1 differenti, dovuta ai diversi tipi di grassi accumulati nel tempo; tuttavia i reperti di origine funeraria presentano un pattern compatibile con quello di grassi di origine animale.

Dei Sicani si sa che si dedicarono alla caccia e alla pesca. Dalla presenza negli estratti degli acidi C12:0, C14:0, C16:0, C18:0, C20:0 e C22:0, tutti componenti dell'olio di fegato dei pesci, si potrebbe pensare che i manufatti servirono anche per consumare o conservare del pesce.

Nei riti funebri, i Sicani, originariamente non seppellivano i loro morti, ma li lasciavano esposti, alla mercé degli animali. Solo successivamente avrebbero costruito tombe a *tholos* di ispirazione micenea. Anche in altre due necropoli d'insediamento greco in Sicilia (V secolo a.C.) sono stati rinvenuti unguentari a scopo puramente rituale [4]. Sembra che i Sicani furono influenzati dalla cultura greca sia nella costruzione delle tombe sia nei riti funerari.

CONCLUSIONI

La caratterizzazione dei residui organici, eseguita con la gas cromatografia-spettrometria di massa, del contenuto dei quattro manufatti in ceramica, rinvenuti in una tomba del periodo sicano, ha evidenziato in tutti un pattern lipidico compatibile con quello di grassi di origine animale.

Questi manufatti furono utilizzati dalla persona, in vita, per la conservazione e la consumazione del cibo, sicuramente carne e probabilmente pesce; e furono successivamente depositi nella tomba dai congiunti, per consentire al defunto, secondo le loro credenze e il costume votivo-rituale, di poter continuare a utilizzarli.

Bibliografia

- [1] G. Giorgi, L. Salvini, A. Pecci. The meals in a Tuscan building yard during the Middle Age. Characterization of organic residues in ceramic potsherds. *Journal of Archaeological Science* 37 (2010) 1453–1457.
- [2] A. Pecci, G. Giorgi, L. Salvini, M.A.C. Ontiveros. Identifying wine markers in ceramics and plasters using chromatography-mass spectrometry. *Experimental and archaeological materials. Journal of Archaeological Science* 40 (2013) 109-115.
- [3] H.R. Mottram, S.N. Dudd, G.J. Lawrance, A.W. Stott, R.P. Evershed. New chromatographic, mass spectrometric and stable isotope approaches to the classification of degraded animal fats preserved in archaeological pottery. *Journal Chromatography A* 833 (1999) 209-221.
- [4] P. Agozzino, G. Avellone, Ines D. Donato, F. Filizzola. Identification of organic compounds in fictile unguentaria from two Sicilian necropolises of Greek age (5th, b. C.) by GC-MS analysis. *Annali di Chimica*. 97 (2007) 859-865.

Author informations:

Pasquale Agozzino: pasquale.agozzino@unipa.it;

Giuseppe Avellone: giuseppe.avellone@unipa.it;

Leopoldo Ceraulo: leopoldo.ceraulo@unipa.it;

Dipartimento STEBICEF, Università degli Studi di Palermo, via Archirafi n. 32 Palermo.

Felice Filizzola: felice.filizzola@unipa.it

Area Ricerca e Sviluppo, Università degli Studi di Palermo, Piazza Marina 61 Palermo

SPERIMENTAZIONE DI PRODOTTI NANOSTRUTTURATI PER IL CONSOLIDAMENTO E LA PROTEZIONE DELLA PIETRA FOSSENA

Stella M
Bellusci M
Fernandez F
Persia F

ABSTRACT

The aim of this study is to test the effectiveness of certain commercial consolidant and protective treatments based on nanoparticles on the stone surface of Pietra Fossena, comparing the results with a traditional product. For this purpose the treated samples were subjected to artificial aging and to a series of diagnostic investigations.

INTRODUZIONE

La pietra Fossena è una roccia metamorfica carbonatica di origine tunisina impiegata sia per ambienti interni che esterni. È pertanto importante valutare gli effetti dei diversi fattori di deterioramento ambientale; in particolare, in considerazione del suo colore grigio-marrone, un fattore di alterazione è l'esposizione in località marine con la formazione di efflorescenze saline che con diversi meccanismi di attacco deteriora sia la superficie che la struttura porosa della pietra (F. Zezza, F. Macri, 1995). In generale, al fine di proteggere le superfici lapidee sia dall'attacco salino che dai fattori climatici, sono in commercio vari protettivi, idrorepellenti e consolidanti e la ricerca negli ultimi anni ha proposto, accanto ai tradizionali prodotti utilizzati anche nel restauro dei beni artistici, sostanze tradizionali modificate con nanoparticelle (Manoudis, 2008b, 11225-11232; Miliani, 2007, 1-6). Nel presente studio sono stati testati cinque prodotti commerciali: quattro modificati con nanoparticelle di SiO_2 e TiO_2 e un silicato di etile di tipo tradizionale, al fine di valutarne comparativamente le proprietà consolidanti e/o protettive nei confronti della pietra Fossena. La presenza di SiO_2 e TiO_2 a scala nanometrica potrebbe offrire maggiore penetrazione del prodotto all'interno della struttura porosa del materiale, nonché migliori proprietà sia in termini di durata che di efficacia dell'intervento conservativo/protettivo (Sirimahachai U., et al., 2010, 53-60). I campioni di pietra trattati sono stati sottoposti ad invecchiamento accelerato in camera salina di NaCl e sono stati caratterizzati mediante varie tecniche diagnostiche quali la microscopia ottica ed elettronica, la colorimetria e la misura dell'angolo di contatto.

MATERIALI E METODI

PIETRA FOSSENA

La pietra Fossena è un marmo proveniente dalla Tunisia, di colore grigio-marrone dal fondo compatto e omogeneo. Talvolta presenta piccole venature bianche o ombre color ruggine. Al fine di effettuare i test sono stati preparati vari campioni di dimensione 5x5x5 cm e 5x5x2 cm.

PRODOTTI TESTATI

I cinque prodotti commerciali utilizzati per il trattamento delle superfici dei campioni sono stati:

- prodotto 1: (protettivo) sospensione acquosa di nanoparticelle di biossido di titanio pretrattato, nano silice ed una minima parte di legante colloidale acril-silossanico modificato;
- prodotto 2: (consolidante) nanodispersione acquosa di silice colloidale silanizzata;
- prodotto 3: (protettivo) sospensione acquosa di nanoparticelle di biossido di titanio pretrattato, e resine colloidali modificate;
- prodotto 4: (consolidante) soluzione liquida a base di esteri etilici dell'acido silicico e nanoparticelle di titanio;
- prodotto 5: (consolidante) soluzione a base di silicato di etile in un solvente inerte.

Il trattamento dei campioni è stato effettuato a pennello, stendendo di volta in volta il prodotto fino a rifiuto. Terminata l'applicazione, i campioni sono stati tenuti a stagionare per venti giorni.

INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE

Alcuni cicli di invecchiamento artificiale da spray marino sono stati effettuati utilizzando una camera Angelantoni ACS, modello DCTC 600. Le condizioni operative sono state scelte facendo riferimento alla ASTM B117-11, a cui sono seguiti adattamenti secondo indicazioni da diverse fonti (Pinna D. et al., 2011, 2723-2732). Sono stati effettuati 25 cicli ciascuno della durata di 9 ore (3 ore di umidificazione e 6 ore di essiccazione) utilizzando una soluzione di NaCl al 5% in acqua distillata avente pH compreso tra 6,5 e 7,2, velocità della pompa 55%, Temperatura ciclo di umidificazione T ambiente, Temperatura ciclo di essiccazione 35 °C. Tutti i campioni sono stati posti nella camera in posizione orizzontale. Per l'invecchiamento naturale i campioni sono stati esposti per un anno all'aperto in direzione sud-ovest, con una inclinazione di 45° rispetto al piano d'appoggio.

INDAGINI EFFETTUATE

- ♦ Misure colorimetriche per calcolare le eventuali variazioni di colore indotte dal degrado fotochimico e fototermico dei nanocompositi. Le misure colorimetriche riportate nello spazio CIE L*a*b*, sono state ripetute in una stessa area del campione prima e dopo l'applicazione del prodotto ed in seguito ad invecchiamento artificiale e naturale. È stato utilizzato uno spettrofotocolorimetro Minolta CM-525i, con illuminante D65 e osservatore a 10°.

- ♦ Misure di peso al fine di comparare la capacità di assorbimento della pietra Fossena rispetto ai cinque prodotti conservativi sono state effettuate prima e dopo gli invecchiamenti, in accordo alla seguente formula:

$$Qa \times 100 = \left(\frac{Pf - Pi}{Pi} \right) \times 100$$

I valori sono stati espressi in percentuale di peso assorbito da ogni campione e il valore è stato calcolato su una media di tre misure.

- ♦ Osservazioni al microscopio elettronico a scansione e al microscopio ottico sono state effettuate per valutare la qualità dei prodotti applicati sui campioni. È stato utilizzato un microscopio elettronico a scansione Cambridge Instruments Stereoscan 250MK3 e un microscopio ottico Olympus SZX12.

- ♦ Misure dell'angolo di contatto statico per valutare le proprietà idrofobiche dei prodotti conservativi sono state effettuate secondo la Norma Europea UNI EN 15802 – 2000 con un apparato messo a punto nei laboratori dell'ENEA- Casaccia.

RISULTATI E DISCUSSIONI

INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE

Dall'osservazione al microscopio ottico sui campioni invecchiati in camera a nebbia salina è emersa la formazione di una patina biancastra più o meno spessa, dovuta al cloruro di sodio; solo sui campioni trattati con i prodotti 4 e 5, sono state osservate deboli efflorescenze.

ANALISI PONDERALE

La pietra Fossena essendo poco porosa ha dato valori inferiori all'1% di peso di prodotto assorbito dopo l'applicazione. Per quanto riguarda l'effetto del deposito di sale, dopo l'invecchiamento in camera salina, si è osservato, per tutti i prodotti, un aumento di peso con un massimo di 0,59% per il prodotto 3. Il valore minore, pari a 0,09% è stato riscontrato per il prodotto 5.

SEM

Le indagini con il microscopio elettronico a scansione, effettuate dopo l'invecchiamento, hanno confermato, con la microanalisi, che la patina formatasi su quasi tutti i campioni, è cloruro di sodio, più o meno spesso e con processi di cristallizzazione molto diversi in relazione al tipo di prodotto. Analizzando i campioni trattati con nanoparticelle di silicio si riscontrano in superficie aggregazioni di cristalli di silice (Fig. 1), determinate chimicamente dalla microanalisi; non sono state osservate singole nanoparticelle per limiti dello strumento. Tali aggregazioni dimostrano la non uniformità della dispersione del prodotto, come osservato anche al microscopio ottico. Ciò potrebbe essere conseguenza della non omogenea distribuzione delle nanoparticelle già allo stadio di preparazione del prodotto.

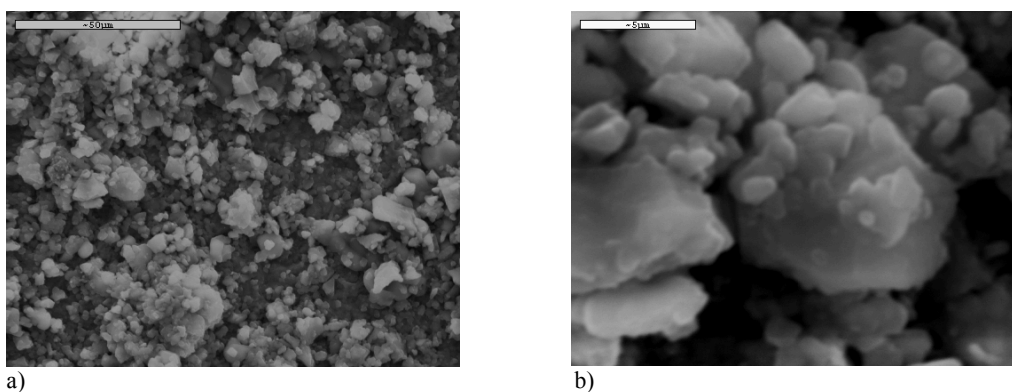


Figura 1. Immagini SEM di un campione trattato con il prodotto 2. (a): Le parti bianche sono cristalli di silicio; (b): Particolare dell'aggregazione dei cristalli di silicio.

MISURE COLORIMETRICHE

Le variazioni cromatiche $\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$ misurate sui campioni dopo invecchiamento in camera salina hanno valori tutti > 5 (valori inaccettabili evidenti ad occhio nudo), con un valore massimo di 20,42 per il prodotto 3 a base di nanoparticelle di TiO_2 .

Le variazioni cromatiche misurate dopo l'esposizione alla luce naturale hanno mostrato che il miglior risultato è dato dal prodotto 2, contenente nanoparticelle di SiO_2 , il cui ΔE è 4,86. Tutti gli altri campioni subiscono un aumento di variazione cromatica e raggiungono valori di $\Delta E > 5$, non accettabili.

ANGOLO DI CONTATTO

Sui campioni trattati con i prodotti 2 e 3 non sono state effettuate misure dell'angolo di contatto in quanto gli stessi presentavano, già ad una visione al microscopio ottico, una non uniformità del prodotto sulla superficie lapidea. I prodotti 1, 4 e 5 hanno mostrato proprietà idrofobiche

con valori riportati nel grafico in Fig. 2.

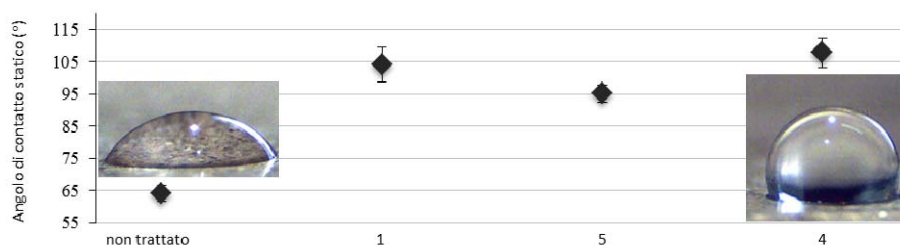


Figura 2. Grafico dell'angolo di contatto, i numeri sull'asse delle ascisse si riferiscono al numero del prodotto testato

CONCLUSIONI

I test preliminari condotti ci permettono di individuare come fase critica per i prodotti nanostrutturati quella della formazione del nanocomposito: la non omogenea dispersione della nanoparticelle di silice o di titania, la loro concentrazione, le modalità di dispersione, come evidenziato dalla microscopia ottica ed elettronica, hanno influito negativamente sulle proprietà protettive del prodotto. Anche rispetto all'attacco salino le migliori performance sono state evidenziate sul prodotto a base di etilsilicato, sia modificato con nanoparticelle che non (prodotti 4 e 5). Le stesse considerazioni possono essere fatte rispetto alle proprietà idrorepellenti che mostrano i migliori risultati sui prodotti 4 e 5, con valori leggermente migliori per il nanocomposito. La ricerca in questo settore deve ancora andare avanti, sia per quanto detto precedentemente, sia per verificare l'effetto dei nanoparticolati dopo test di invecchiamento accelerati (umidità, temperatura, spray marino, luce solare, ecc.), sia per lo studio in situazioni reali.

BIBLIOGRAFIA

- P.N. Manoudis, I. Karapanagiotis, A. Tsakalof, et al. Superhydrophobic Composite Films Produced on Various Substrates. *Langmuir*, 24 (2008b) 11225-11232.
- C. Miliani, M.L. Velo-Simpson, G.W. Scherer. Particle-modified consolidants: A study on the effect of particles on sol-gel properties and consolidation effectiveness. *Journal of Cultural Heritage*, 8 (2007) 1-6.
- D. Pinna, B. Salvadori, S. Porcinai. Evaluation of the application conditions of artificial protection treatments on salt-laden limestones and marble. *Journal of Construction and building materials*, 25 (2011) 2723-2732.

- U. Sirimahachai, N. Ndiege, R. Chandrasekharan, S. Wongnawa, M.A. Shannon. Nanosized TiO₂ particles decorated on SiO₂ spheres (TiO₂/SiO₂): synthesis and photocatalytic activities. Springer Science Technology, 56 (2010) 53–60.
- F. Zezza, F. Macrì. Marine aerosol and stone decay. The Science of Total Environment, 167 (1995) 123-143.

Author informations:

Maria Stella: mariaste@hotmail.it; Federica Fernandez: federica.fernandez@libero.it
Università degli Studi di Palermo, Italia;

Mariangela Bellusci: mariangela.bellusci@enea.it
ENEA-UTTMAT-CHI, S. Maria di Galeria (Roma), Italia;

Franca Persia: franca.persia@enea.it
ENEA-UTTMAT-DIAG, S. Maria di Galeria (Roma), Italia

SCIENTIFIC INVESTIGATION TO PRESERVE OUR ARCHITECTURAL HERITAGE EXPERIMENTAL APPLICATION IN SICILY BETWEEN 2002 AND 2012

Tomaselli F
Ventimiglia G. M

The essay introduces the result of thermographic surveys and other scientific applications on some Sicilian monuments, and demonstrates the clear evolution of the method to support an effective conservation of ancient buildings. Through the diagnostic investigations we can today employ many analytical tools to study materials and structures, and evaluate the necessity to plan the restoration or the periodic maintenance. Thermographic analysis is very common to study the covering surfaces of the ancient architecture, and it allows editing and compiling the conservation state diagnosis; but to make thermographic investigation a scientific support to edit a conservation project, it is necessary to plan and effect the survey in a correct way, that is a restoration specific way. The method here introduced is useful to get a metric thermal image to be edited with the photogrammetric image of the architectural surfaces simultaneously, and related with the results of other kind of diagnostic tests. Some examples of its application are introduced and critically commented to understand all the potentialities of the investigation in the discipline of the restoration of cultural heritage. A wrong employment of the diagnostic tools can compromise the quality of the investigation and a negligent iconographic elaboration doesn't allow you to reach the diagnosis that is proper for the intervention yard.

The diagnostic instruments and methods to support a restoration site must be specifically chosen and planned to reach the purpose of conservation. Since the first experiments made in Sicily in the University of Palermo, the limits of the common methods and tools clearly emerged during the investigations of Cefalà palace in Palermo.



Figure 1. Palermo, Diana di Cefalà palace, photogrammetric survey of the façade and mosaic of thermograms partially distorted

The small thermal images stored by the camera in a very poor resolution present evident perspective distortions; for this reason, every infrared image has been exported by the native software to start a new computer-processing phase and obtain some partial mosaics of the infrared images (Fig. 1).

The new diagnostic analytical methodology had a meaningful evolution during the study of the artificial stone plasters and the synergy between photogrammetric and thermographic survey supported the demarcation of the detached superficial areas, where consolidation was to be accomplished. The thermal images were assembled or completely collaged upon the metric visible image to get the thermal (and simultaneously metric) maps of the façades. The final result of the processing phases is a system of overlapped images, perfectly corresponding and without distortions. The new method, then called T.R.U.E. Methodology, has been positively applied during the study of the San Francesco church in Vicari (Fig. 2).

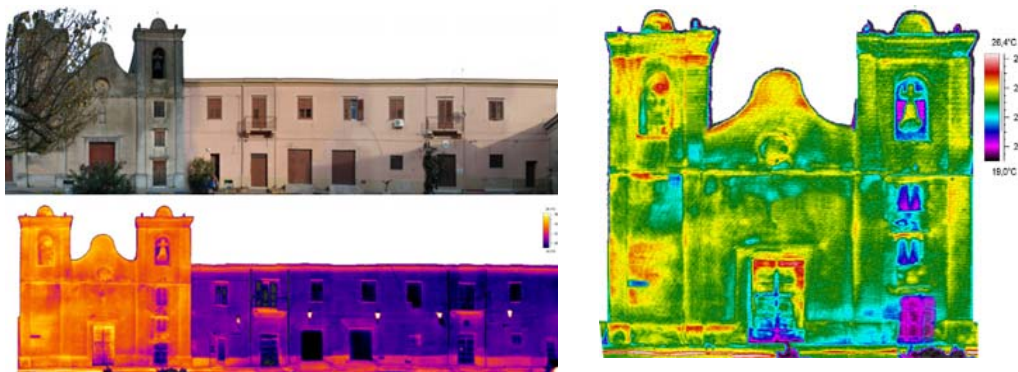
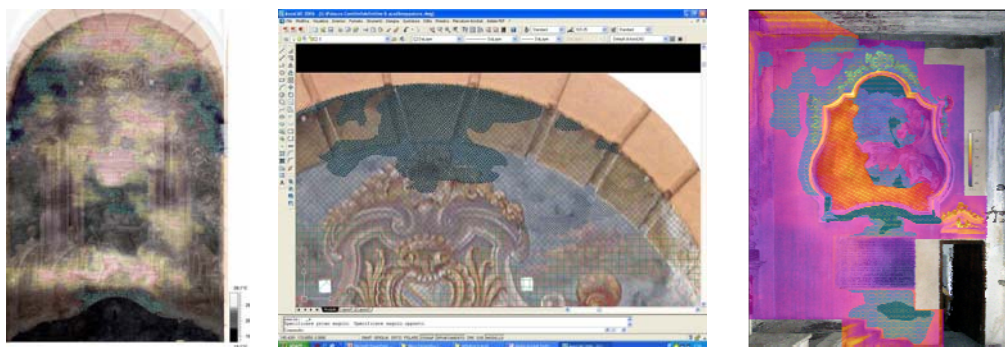


Figure 2. Vicari (Palermo), photogrammetric survey and mosaic of IR images of the façade

The diagnostic methodology was also employed to study the mural paintings in two recent cases: the frescos in the Comitini palace (Figg. 3-4) and Santa Maria della Catena church (Fig. 5) in Palermo. The role of photogrammetric survey and preliminary organization of tests was fundamental to execute the investigation on the fresco of Diana (Comitini palace): it was chosen to anticipate the test with the application of thermal metallic markers to support the consequent assemblage of the thermograms. The elaboration of the global visible and infrared mosaic of images has been characterized by the application of a series of computer filters, with the aim to visualize the IR images in a transparency mode to be set up on the visible background images that's the architectural surface to be restored. The analytical methodology reached a higher level of maturation and supported the execution of the consolidation techniques. The multiple graphs in transparency mode can be visualized and printed in various

scaled format and pattern the consequent iconographic elaboration of the restoration project, with reference to the Uni and NorMaL norms.



Figures 3-5. Thermogrammetric diagnosis of the mural painting in Comitini Palace (on the left and center) and Santa Maria della Catena Church in Palermo, designed on a T.R.U.E. map

While the experimental applications were in progress on the fresco, other applications of the methodology proceeded on the majolica flooring with a synergic use of radar and ultrasonic surveys. Defined in its principal phases, the methodology has found important applications in the former mother church in Santa Margherita di Belice (Agrigento) and in the vaults of the Borgia palace in Syracuse. The investigations systems reached high sensibility nowadays and software can support data editing for every single survey to obtain scientific evaluations. But the value of the investigations is subsequently increased by the comparative analysis of all the diagnostic information and it's important to make the different data interact. The Methodology was applied by developing some steps: first of all the photogrammetric survey is performed on the surface to be investigated, than the indirect diagnostic investigations and the software analysis and drawing of the final mappings, ending with endoscopic view if necessary. The T.R.U.E. software is conceived and projected to obtain the simultaneous reading of the diagnostic graphs, visualizing them contemporarily in different transparency levels.

This way the interventions could be planned and estimated only where defects have been located and avoiding the risk to supersize consolidation. A recent case of diagnostic study was very meaningful to emphasize the relationships between analysis and project: the thermographic survey on the wooden painted ceiling in Sant'Anna church in Palermo (Fig. 7). The state of degradation determined the local alteration of the superficial thermal characteristics in the wooden structures and, subsequently to an artificial thermal stimulation, the various kind anomalies were clearly localized and evaluated on the temperatures maps.

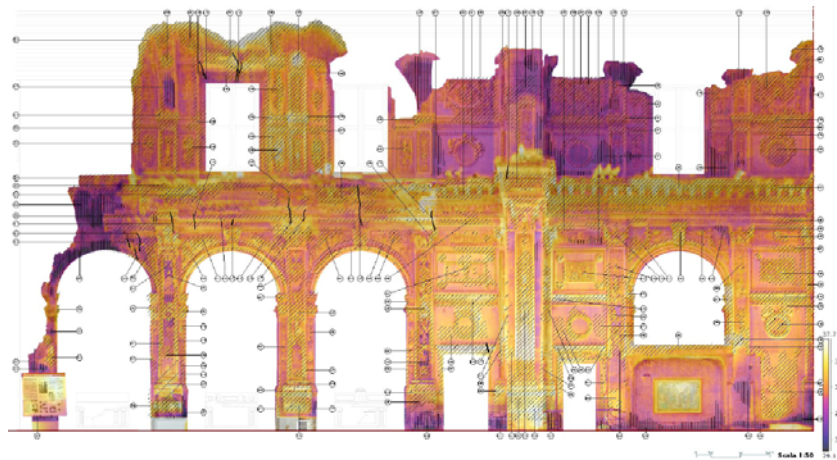


Figure 6. Santa Margherita di Belice (Agrigento), restoration project thematic maps with degradation analysis and consolidation technique on thermal anomaly

The thermal investigation offers a model of interpretation of the degradation state that is based on the evaluation of the distributive geography of the temperatures on the deteriorated surface; in fact, the presence of damp, the lesions or the cavities between superficial layers influence the levels of emissivity and determine anomalous thermal distributions. Ideally, in orthogonal sight, are present two (or more) overlapped plans: the first one is opaque and contains the metric image of the surface to be restored, and the second, overlapped, is partially opaque (with transparency level to be set out according to the results the planner wants to get) and contains the metric thermal IR mosaic.

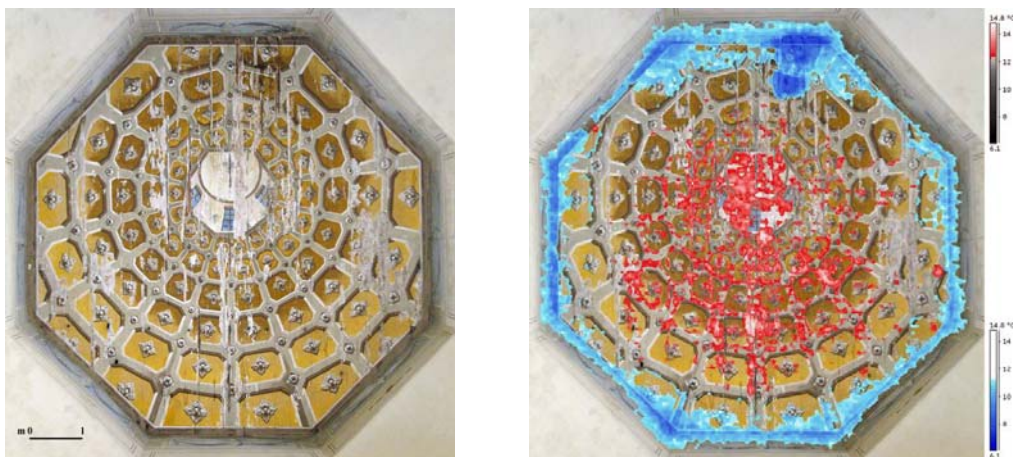


Fig. 7. Palermo, Sant'Anna church, wooden painted ceiling, project editing as a direct derivation from the thermal anomalies

The Sicilian experiences of research allow us to hypothesize some perspectives of the future search. The most interesting developments in the works of applied research are probably the ones characterized by the synergic use of photogrammetric survey, thermal measurements, other diagnostic tests and laser scanner: this integration produces the metric precision that is requested for the restoration planning.

References

- F. Tomaselli, G. M. Ventimiglia, *Le indagini diagnostiche per il monitoraggio e la verifica della conservabilità degli intonaci a "finte pietre" del Novecento*, Bressanone, 2004.
- F. Tomaselli, G. M. Ventimiglia, *La Chiesa di Santa Maria della Catena a Palermo e il restauro degli affreschi nella cappella maggiore. Conoscenza, diagnosi e consolidamento dei dipinti murali*, Bressanone, 2007.
- G. Spadafora, F. Tomaselli, G. M. Ventimiglia, *Conoscenza e diagnostica per il progetto di conservazione delle pavimentazioni maiolicate. Applicazione di un sistema d'indagini non distruttive sulle "riggiole" di Attanasio nel palazzo Comitini a Palermo*, Bressanone, 2006.
- F. Tomaselli, G. M. Ventimiglia, *La metodologia T.R.U.E.*, Deposito SIAE, Palermo, 2006.
- R. Ollig, G. M. Ventimiglia, *Non destructive investigation of historical plaster and stonework in San Giovanni dei Napoletani Church in Palermo (Italy)*, Gerusalemme, 2008.
- N. La Rosa, G. M. Ventimiglia, *I soffitti lignei dipinti e le strutture di copertura nella architettura religiosa della Sicilia barocca. Conoscenza e diagnosi per il progetto di restauro*, Bressanone, 2009.
- F. Tomaselli, G. M. Ventimiglia, *Teaching Restoration Methodology: Role of Scientific Contributions in the Conservation of Architectural Heritage*, Genova, 2008.
- G. M. Ventimiglia, *Finte Pietre*, Roma, 2012

Author informations:

Francesco Tomaselli: francesco.tomaselli@unipa.it

Gaspare Massimo Ventimiglia: gasparemassimo.ventimiglia@unipa.it

Department of Architecture, University of Palermo, Viale delle Scienze, 90128 Palermo.
L.I.R.B.A. Laboratorio di Indagini e Restauro dei Beni Architettonici – UniNetLab –
Università degli Studi di Palermo.

STRUMENTI E METODI DI VALUTAZIONE DELLA DURABILITÀ DI COMPONENTI EDILIZI

Alaimo G
Enea D

ABSTRACT

In order to reach the sustainability of building interventions, the knowledge of the performance over time of materials and building components is necessary according to the new EU Regulation No. 305/2011, which introduced for construction works, the seventh requirement on their sustainability and particularly their durability. The paper wants to describe the instruments and methods to evaluate the durability of building components, used in the *Laboratorio di Edilizia* of the UniNetLab, the laboratory net of the University of Palermo. The methodology is based on the ISO 15686 and consists in monitoring the most significant selected parameters, during laboratory accelerated aging tests and natural environment exposure, with particular interest to the performance of colour.

PREMESSA

La Durabilità di un componente edilizio è definita dalla norma UNI 11156:2006 come “la capacità di un edificio o delle sue parti di svolgere le funzioni richieste durante un periodo di tempo specificato, sotto l’influenza degli agenti previsti in servizio”. Lo stesso concetto è ripreso dal D.M. 14.01.2008 (Norme Tecniche per le Costruzioni), secondo cui la durabilità è definita come la conservazione nel tempo delle caratteristiche fisiche e meccaniche dei materiali e delle strutture. Il nuovo Regolamento EU 305/2011 introduce la durabilità tra i requisiti minimi delle opere da costruzione, sottolineandone ulteriormente l’importanza. I parametri che vengono utilizzati per la valutazione della durabilità sono:

- 1) *Durata o vita utile*: periodo di tempo dopo l’installazione durante il quale l’edificio o le sue parti mantengono livelli prestazionali superiori o uguali ai limiti di accettazione;
- 2) *Affidabilità*: probabilità che l’elemento tecnico funzioni senza guastarsi ad un livello predisposto, per un certo tempo t ed in predeterminate condizioni ambientali.

LA METODOLOGIA DI RICERCA E LA STRUMENTAZIONE

In accordo con la norma UNI 11156 la valutazione della durabilità, viene condotta attraverso test di invecchiamento accelerato in laboratorio e test di invecchiamento naturale. A tale scopo la strumentazione utilizzata in dotazione al Laboratorio di Edilizia, dell’Università di Palermo, in particolare consiste in:

- 1) camera climatica: che consente di riprodurre in laboratorio le diverse condizioni climatiche

potendo regolare temperatura, umidità, pioggia, irraggiamento UV: consente un intervallo di temperatura tra -40°C e 180°C , umidità relativa tra 5 e 100%;

2) camera a nebbia salina: che consente di simulare un ambiente aggressivo tipico delle località marine. La macchina permette di nebulizzare la soluzione salina e di regolare contestualmente temperatura e umidità;

3) colorimetro: specifico per la misura delle coordinate colorimetriche, in diversi spazi di colore standardizzati, è dotato di sorgente luminosa allo Xeno;

4) spettrofotometro: che permette lo studio dello spettro elettromagnetico emesso da un campione irradiato con una sorgente luminosa standard. Inoltre permette la misura delle coordinate colorimetriche con la componente speculare inclusa (SCI) ed esclusa (SCE) (Fig. 1).



Figura 1. Da sinistra, la camera climatica, la camera a nebbia salina, il colorimetro e lo spettrofotometro

La norma italiana UNI 11156 ripropone gli stessi concetti della norma internazionale ISO 15686 e presenta, nelle sue tre parti, diversi metodi di valutazione della durabilità dell'elemento tecnico (componente edilizio), inteso come “prodotto edilizio più o meno complesso, capace di svolgere completamente o parzialmente funzioni proprie di una o più unità tecnologiche e che si configura come un componente caratterizzante di un sub sistema tecnologico”. Sia la norma ISO 15686 che la norma UNI 11156 introducono anche il termine di Design Life o “vita utile di progetto” che indica la vita utile che il progettista pone come obiettivo, in termini di durata, del suo progetto e che si valuta mediante la procedura schematizzata in Fig. 2. Il metodo riportato su tale norma si basa sul confronto (rescaling temporale) tra l'invecchiamento naturale in esterno e l'invecchiamento artificiale in laboratorio di campioni rappresentativi del componente tecnico indagato (Maggi, 2003) (Daniotti, 2006). Per valutare gli effetti meteorologici sulla durabilità, i campioni, rappresentativi del componente tecnico, devono essere posti in esterno e preferibilmente in un punto in cui vi sia una buona esposizione agli agenti esterni. Una delle sperimentazioni condotte nel Laboratorio di Edilizia ha riguardato la valutazione della durabilità di finiture superficiali innovative, quali intonaci fotocatalitici e intonaci silossanici (Alaimo and Enea, 2011) (Alaimo et al., 2012).

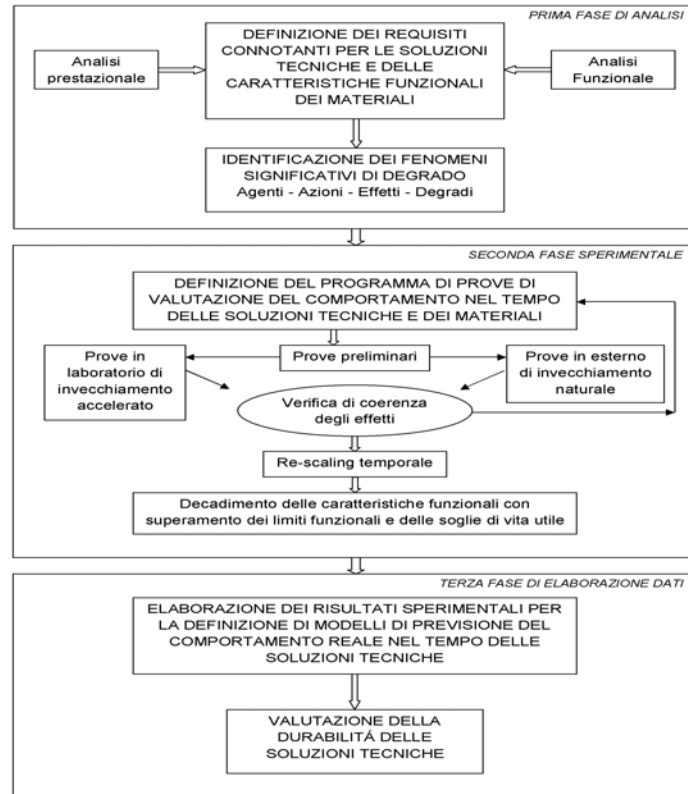


Figura 2. Schema del metodo per la determinazione della service life, tratto dalla norma UNI 11156

Per la valutazione dell'invecchiamento naturale, i campioni di questi prodotti sono stati posti su una griglia metallica orientata sull'asse sud-nord con un'inclinazione di 45° sul tetto dell'edificio 8 della Facoltà di Ingegneria (Fig. 3).



Figura 3. Campioni esposti in esterno

Sempre nell'ambito della stessa ricerca, è stato effettuato il monitoraggio del colore in un edificio di recente costruzione sito a Palermo in Via Roccazzo, in cui è stato utilizzato l'intonaco silossanico contestualmente testato in laboratorio (Fig. 4) (Alaimo et al., 2012).



Figura 4. Edificio con finitura ad intonaco silossanico

L'invecchiamento accelerato in laboratorio procede attraverso l'impostazione di un ciclo climatico che permette di ottenere, in tempi brevi, un certo decadimento fisico-prestazionale degli elementi tecnici. La struttura definitiva del ciclo nasce da un processo che inizia con una fase di identificazione dei differenti tipi di sollecitazione (messa a punto del ciclo che tiene conto, per tipologia ed intensità, delle sollecitazioni cui l'elemento tecnico è sottoposto durante l'esercizio) e si conclude con la fase di calibrazione del ciclo stesso, in cui si raggiunge la massima similitudine tra le sollecitazioni artificiali e naturali (Fig. 5).



Figura 5. L'interno della camera climatica con i campioni di intonaco

La fase conclusiva della procedura di valutazione della durabilità è nota come *rescaling* temporale e consiste nella comparazione dei risultati ottenuti in laboratorio ed in esterno, finalizzata ad ricercare corrispondenze, a parità di livelli di degrado, tra tempi di

invecchiamento naturale in esterno e cicli di invecchiamento artificiali in laboratorio, al fine di giungere alla definizione di una durata di vita utile nelle condizioni di riferimento.

Bibliografia

- G. Alaimo, D. Enea, (2011), *Experimental evaluation of plasters durability aimed at maintenance planning and scheduling*, Proceedings of the XII International Conference on Durability of Building Materials and Components, Porto, Vol. III, 1247-1255
- P. N. Maggi, (2003), *A research program for the durability evaluation of the building components*, International workshop on “Management of durability in the building process”, Milano.
- G. Alaimo, D. Enea, E. Nuccio, (2012), *Innovative siloxane coating formulations: the experimental assessment of the durability of colour*, Advanced Materials Research, vol. 346, Trans Tech Publications, 63-68.
- G. Alaimo, D. Enea, G. L. Guerrini, L. Bottalico, (2012), *Experimental evaluation of the durability of innovative cementitious coatings: photocatalytic activity and colour*, atti della Third International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering, SPIE Proceedings, vol. 8409.
- B. Daniotti, 2006., *La durabilità in edilizia*, CUSL, Milano.

Author informations:

Giuseppe Alaimo: giuseppe.alaimo@unipa.it

Daniele Enea: daniele.enea@unipa.it

- Università degli Studi di Palermo, Dipartimento di Architettura, Viale delle Scienze, 90128, Palermo; Laboratorio di Edilizia - UniNetLab – Università degli Studi di Palermo – Viale delle Scienze – 90128 Palermo.

LA VALUTAZIONE DELLA DURABILITÀ DI INTONACI FOTOCATALITICI

Alaimo G
Enea D

ABSTRACT

Energy saving and the rational use of natural resources in the building process, nowadays, are very debated environmental issues, involving researchers and companies in the production and testing of innovative materials. Reducing the consumption of resources means more durable buildings, thus an important contribution in this way is given by the knowledge of the durability of products and building components. This is fundamental when innovative products are applied and no information are available on their service life. The research concerns the evaluation of the durability of cement-based photocatalytic coatings, containing different types of pigments, used for external finishing of buildings. These products were prepared using photocatalytic cements by Italcementi (TX Active®). The investigated aspects were: the photocatalytic activity, conferring self-cleaning attitude, and the colorimetry. The ISO 15686 methodology was followed, by means of accelerated ageing tests in climatic chamber and natural ageing tests.

PREMESSA

I recenti studi e le molteplici applicazioni consentono di affermare che la fotocatalisi può essere una risposta alle problematiche ambientali, in un contesto di sviluppo sostenibile. Le tecnologie basate su questo fenomeno foto-chimico garantiscono una consistente riduzione di sostanze nocive nei diversi ambiti di applicazione: riduzione degli inquinanti atmosferici, purificazione dell'acqua e dell'aria (Choi, 2006). L'applicabilità di questa tecnologia, che impiega risorse primarie presenti su larga scala ed a ridotto costo, è basata sull'assorbimento di energia luminosa da parte di semiconduttori, a dimensione nanometrica e/o micrometrica, e la conseguente ossidazione delle sostanze nocive. Nell'ambito dei semiconduttori solidi, il più efficiente è il biossido di titanio (TiO_2) che sfrutta la sua ampia disponibilità sul mercato, la sua elevata foto-attività, la maggiore stabilità ed il basso costo. Nel settore dei rivestimenti superficiali, le ricerche e le sperimentazioni hanno condotto alla definizione di prodotti con spiccate capacità di riduzione degli inquinanti atmosferici, organici ed inorganici, e proprietà autopulenti, tali da mantenere maggiormente nel tempo il proprio colore. L'applicazione di questi prodotti di recente immissione sul mercato necessita particolari approfondimenti per gli aspetti legati alla durabilità, alla luce del nuovo Regolamento EU n. 311/2011 sui prodotti da costruzione. Il Regolamento introduce un nuovo requisito di base delle opere da costruzione, il

settimo, denominato “Uso sostenibile delle risorse naturali” che impone, tra altri aspetti, la durabilità delle opere da costruzione. La conoscenza della durabilità, soprattutto per i prodotti innovativi, per i quali mancano indicazioni sul mantenimento delle prestazioni nel tempo, diventa, pertanto, imprescindibile. La ricerca, iniziata nell’ottobre 2010, è incentrata sullo studio di intonaci di finitura (rasanti) che sviluppano attività fotocatalitica. L’obiettivo della sperimentazione è quello di indagare la durabilità di questi intonaci attraverso il monitoraggio dell’attività fotocatalitica e del colore.

LA METODOLOGIA DI RICERCA, LA STRUMENTAZIONE, I CAMPIONI

La sperimentazione è stata condotta su due serie di provini costruiti su un supporto in laterizio, 23 x 30 cm, e sottofondo di intonaco di base e differenti solo per lo strato di finitura: rasante tradizionale e rasante ad attività fotocatalitica in tre colori diversi: giallo, salmone e bianco (Fig. 1).



Figura 1. I campioni di intonaco fotocatalitico nelle tre colorazioni testate

Gli intonaci impiegati per la sperimentazione sono commercialmente prodotti dalla ditta Hydratite S.r.l. di Palermo e sono denominati: SOSIVA ARIA®, addizionato con principio fotocatalitico e SOSIVA K® tradizionale, privo del principio fotocatalitico. Ogni campione è stato ulteriormente suddiviso in 6 provini di dimensione 8x8 cm per effettuare le misurazioni dei parametri scelti. Il retro ed i bordi di tutti i campioni, per una larghezza di 1 cm, sono stati rivestiti con un impermeabilizzante cementizio bicomponente per ridurre i degradi non imputabili all’invecchiamento. Una parte dei campioni è stata sottoposta alle condizioni meteorologiche esterne (invecchiamento naturale), la restante parte a cicli di invecchiamento accelerato in camera climatica secondo il protocollo sperimentale previsto dalle norme ISO 15686 e UNI 11156. Sono stati indagati due parametri: l’attività fotocatalitica, attraverso la procedura della norma UNI 11247, presso i laboratori Italcementi, ed il colore, attraverso

misurazioni delle coordinate colorimetriche CIELAB, secondo le procedure dettate dalla norma UNI 8941. Per quanto attiene l'invecchiamento naturale, i campioni sono stati posti in esterno, sul tetto dell'edificio 8 della Facoltà di Ingegneria. I campioni sono stati sistemati su una griglia in metallo orientata sull'asse sud-nord con un'inclinazione di 45°. Le misurazioni sono state effettuate ad intervalli temporali di due mesi. Per l'invecchiamento accelerato è stato messo a punto un ciclo base, tenendo conto del contesto meteo-climatico di Palermo, caratterizzato da estati molto calde ed inverni non troppo rigidi, oltre che degli studi portati avanti dal Gruppo Durabilità, attivo in Italia, da oltre 15 anni (Daniotti et al., 2005). Questo ciclo prevede due distinte fasi, la fase A senza irraggiamento e la fase B con irraggiamento (Fig. 2). Ogni step di invecchiamento è stato individuato dalla ripetizione per 48 volte delle due fasi A e B, alternando 24 ripetizioni per volta delle due fasi, per un totale di 336 ore (14 giorni). La ricerca ha previsto il monitoraggio dei parametri significativi (attività fotocatalitica e colore) dopo ogni step fino al compimento del 6° step, per complessive 2016 ore (84 giorni) di durata complessiva netta di invecchiamento accelerato. Dopo ogni step è stata prelevata, da ciascun campione 23x30 cm, una coppia di provini 8x8 cm per la valutazione dell'attività fotocatalitica, mediante taglio a secco della tavella.

FASE A	Ciclo reale (min)	T (C°)	RH (%)	Ciclo teorico (minuti)	Incidenza %
Pioggia (autunno)	75	20	95	75	30
Transizione	8	-	-	-	-
Freddo (inverno)	32	2	-	40	10
Transizione	8	-	-	-	-
Caldo umido (primavera)	107	35	87	115	40
Transizione	6	-	-	-	-
Caldo secco (estate)	64	70	56	70	20
Totale	300	-	-	300	100
FASE B					
Irraggiamento	120	35	87	120	40.8

Figura 2. Il ciclo di invecchiamento accelerato realizzato in camera climatica

ANALISI DEI RISULTATI

I risultati disponibili mostrano per i provini fotocatalitici al tempo zero, prima dell'inserimento in camera climatica, un'elevata attività fotocatalitica individuata dal parametro adimensionale A_c che rappresenta la percentuale di ossidi di azoto abbattuti dopo 30 minuti dall'accensione della lampada UV, nella procedura in continuo descritta dalla norma UNI 11247. Dopo il terzo step di invecchiamento accelerato, i campioni fotocatalitici hanno mostrato una ridotta attività fotocatalitica. (Fig. 3)

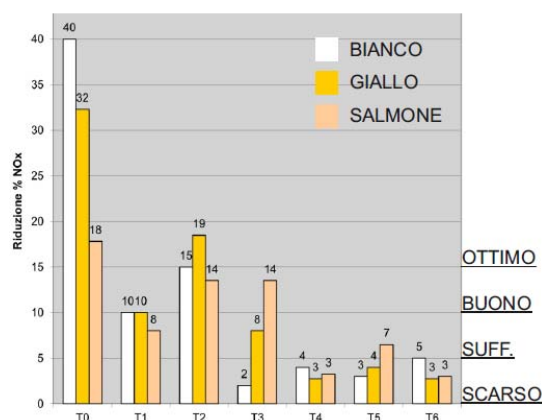


Figura 3. Percentuali di abbattimento degli NOx durante i cicli di invecchiamento accelerato

Per quel che riguarda il colore, i provini di intonaco fotocatalitico mostrano una tendenza alla variazione del colore che mediamente rimane inferiore di circa 2 punti rispetto a quelli non fotocatalitici, dimostrando una capacità maggiore di quelli non fotocatalitici a mantenere il colore nel tempo. La differenza di colore ha un andamento pressoché lineare fino al 2° step di invecchiamento, poi si mantiene abbastanza costante fino al 6° step, sia per i provini fotocatalitici che per quelli non fotocatalitici (Fig. 4). I provini di colore salmone tendono a mantenere meglio il colore nel tempo, rispetto a quelli gialli e bianchi. In generale l'intonaco bianco subisce nei sei step il maggiore viraggio di colore: per i fotocatalitici assume valori sempre superiori rispetto a quelli degli altri colori, mentre per i non fotocatalitici, dopo i valori inferiori nei primi due step, ritorna superiore dal terzo in poi rispetto ai provini degli altri colori.

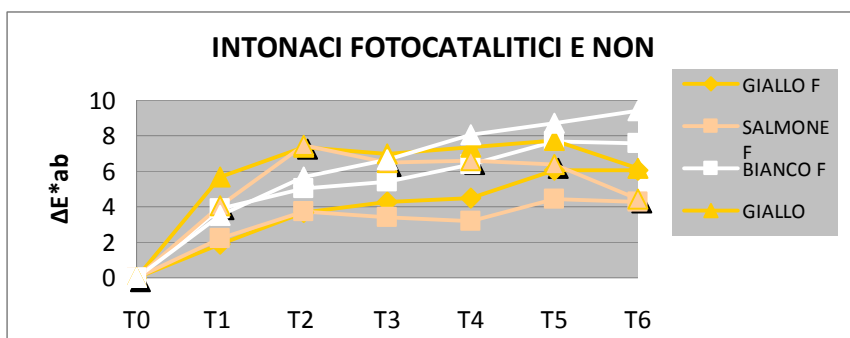


Figura 4. L'evoluzione della variazione di colore dei provini fotocatalitici (F) e non, nei 6 step di invecchiamento accelerato

CONCLUSIONI

L'attività fotocatalitica dei provini di intonaco fotocatalitico risulta molto elevata al tempo zero, riducendosi progressivamente e mantenendo valori significativi fino al 3° step, che corrisponde a 150 cicli di invecchiamento accelerato, oltre il quale si registra una perdita di efficienza. Spicca il colore bianco, che a fronte del suo maggiore valore iniziale, risulta quello che subisce l'abbattimento più veloce. Si osserva ancora come i provini di colore salmone mantengano nel tempo valori abbastanza uniformi rispetto alle prestazioni iniziali fino al 3° step di invecchiamento dove si raggiunge il valore maggiore rispetto a quelli degli intonaci di colore diverso. L'intonaco fotocatalitico, a parità di invecchiamento e di colore, subisce variazioni di colore mediamente inferiori di circa 2 punti rispetto a quelli non fotocatalitici, dimostrando una maggiore capacità di mantenere il colore nel tempo. Anche per il colore, i provini di color salmone mantengono un'efficienza maggiore, rispetto ai provini di colore giallo e bianco. Si può affermare che, a parità di composizione, la presenza del principio fotocatalitico aumenta la durabilità del colore dell'intonaco.

BIBLIOGRAFIA

- G. Alaimo, D. Enea, (2011), *Experimental evaluation of plasters durability aimed at maintenance planning and scheduling*, Proceedings of the XII International Conference on Durability of Building Materials and Components, Porto, Vol. III, 1247-1255.
- G. Alaimo, D. Enea, G. L. Guerrini, L. Bottalico, (2012), *Experimental evaluation of the durability of innovative cementitious coatings: photocatalytic activity and colour*, atti della Third International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering, SPIE Proceedings, vol. 8409.
- W. Choi, (2006), *Pure and modified TiO₂ photocatalysts and their environmental applications*, Catalysis Surveys from Asia, Vol. 10, N. 1.
- B. Daniotti, P. Iacono, (2005), *Evaluating the service life of external walls: a comparison between long-term and short-term exposure*, X International Conference on Durability of Building Materials and Components, Lyon.

Author informations:

Giuseppe Alaimo: Giuseppe.alaimo@unipa.it

Daniele Enea: daniele.enea@unipa.it

- Università degli Studi di Palermo, Dipartimento di Architettura, Viale delle Scienze, 90128, Palermo; Laboratorio di Edilizia - UniNetLab – Università degli Studi di Palermo – Viale delle Scienze – 90128 Palermo.

DIAGNOSTIC FOR THE ASSESSMENT OF A NEW TITANIA NANO-COMPOSITE PHOTO-CATALYST FOR APPLICATION ON STONEWARE TILES

Mirabelli C, Fernandez F,
Livreri P
Pinho L, Mosquera M. J

ABSTRACT

The present research has been carried out at Physical Chemistry Department of University of Cadiz , in the context of a project that joined the University of Palermo and the University of Cadiz. The aim was to evaluate the self-cleaning effectiveness of a titania-silica nanoparticle product applied on stoneware tiles samples, taken from a building in Palermo (Italy). The nanoparticle product is obtained by simply mixing a silica oligomer and titania nanoparticles in presence of a surfactant. The results confirm that the product gives effective self-cleaning properties to the treated surfaces.

INTRODUZIONE

I composti a base di biossido di titanio sono oggi ampiamente utilizzati in contesti molto diversi, dalla produzione industriale al restauro per le capacità fotocatalitiche ed autopulenti, la bassa tossicità e la relativa economicità che li caratterizzano.

Nello studio qui presentato, scaturito dalla collaborazione fra l'Università di Palermo (Italia) e l'Università di Cadice (Spagna), in particolare, si è testato un prodotto nanostrutturato con funzione autopulente, a base di silice e biossido di titanio, applicato in laboratorio su alcune tessere di mosaico in gres provenienti da un edificio nel centro di Palermo (Fig. 1).

Realizzato negli anni Sessanta con design e materiali estremamente innovativi per il periodo, il palazzo presenta una soluzione decorativa di particolare interesse: un'ampia fascia di circa 350 m² che sottolinea l'angolo, rivestita in tessere di gres di 2 cm per lato.

L'edificio è ubicato all'incrocio di due strade cittadine ad alto tasso di traffico automobilistico, le superfici dei prospetti sono pertanto soggette al deposito di inquinanti, che ne causano un progressivo annerimento, particolarmente intenso nelle aree meno esposte al dilavamento delle piogge (Brimblecombe, 2004).

Era, dunque, necessaria la ricerca di prodotti innovativi, capaci di garantire risultati duraturi nella prevenzione del degrado delle superfici.

Per questo motivo, è stato applicato un prodotto nanocomposito mesoporoso a base di silice e di biossido di titanio sulla superficie di campioni di tessere provenienti dall'edificio, e si è testata in laboratorio la capacità autopulente. Il prodotto è stato sviluppato dal gruppo TEP-243

dell'Università di Cadice, ed è stato sintetizzato miscelando oligomeri di silice a nanoparticelle di biossido di titanio, aggiungendo un surfattante.



Figura 1. Il prospetto dell'edificio

MATERIALI E METODI

SINTESI

Le caratteristiche proprie del gres, prodotto ceramico notoriamente poco poroso, e la modesta quantità di dati sulla sua capacità di interazione con prodotti a base di biossido di titanio, hanno implicato la sperimentazione di diverse concentrazioni del materiale nanostrutturato in fase di formulazione. Sono state quindi testate quattro diverse concentrazioni, preparate miscelando nanoparticelle di biossido di titanio (P25 Evonik-Degussa) in ragione di 0, 0.5, 1 e 2 % w/v, con oligomeri etossi-silanici TES40 (Wacker Chemie) in presenza di un surfattante, la n-octylammina (Aldrich), la cui funzione principale è quella di impedire fenomeni di fessurazione del prodotto sulla superficie.

In base alla denominazione stabilita dal gruppo dell'Università di Cadice, le formulazioni hanno preso il nome di UCATiO (TES40/P25/n-octylammina) seguito dalla percentuale di biossido di titanio.

APPLICAZIONE

Data la dimensione ridotta dei campioni, le tessere misurano solo 2x2cm per uno spessore medio di 3 mm, le diverse concentrazioni del prodotto sono state applicate a pennello. Come termine di paragone, su alcune tessere è stato applicato, sempre a pennello, un prodotto commerciale, l' E-503 (*Nanocer*) contenente, in base alla scheda tecnica fornita dalla ditta produttrice, circa 7500/10000 ppm di ossido di titanio.

SPERIMENTAZIONE

Si è proceduto a misurare la quantità di prodotto assorbito dopo il trattamento (uptake) e la quantità di prodotto rimasto sulla superficie (dry matter) dopo l'essiccazione delle tessere alle condizioni di laboratorio.

Si è anche provveduto a misurare la variazione cromatica dovuta all'applicazione del prodotto, utilizzando il parametro della differenza cromatica totale (ΔE^*). Si è poi, testata la capacità del prodotto di rimanere adeso alla superficie, osservando al SEM le tessere trattate ed effettuando un peeling test sulla superficie, adattando un metodo precedentemente codificato (Drdácký *et al.*, 2011) e misurando la quantità di materiale rimosso.

I dati sono presentati nella Tabella 1.

	UCATiO-0	UCATiO-0.5	UCATiO-1	UCATiO-2	E-503
Uptake (% w/w)	0.032±0.008	0.03±0.01	0.022±0.013	0.024±0.009	0.068±0.008
Dry matter (%w/w)	0.01	0.014±0.005	0.004	0.022	0.002±0.004
Peeling test r.m.(mg)	0.00025	0.0003	<0.001	0.0012	0.00016
ΔE^*	0.93±0.20	0.85±0.17	0.81±0.46	1.46±0.47	0.88±0.17

Tabella 1 Proprietà delle tessere trattate

Infine, si è testata la capacità autopulente del prodotto in esame, adattando una procedura già codificata in letteratura (UNI EN ISO 10678.2010).

Si è disciolto in acqua 1 mM di blu di metilene (Panreac), quindi si è proceduto alla sua deposizione su alcuni campioni trattati e su alcuni non trattati. Le tessere così macchiate sono state esposte a radiazione UV in camera ad ultravioletti (365 nm) per 720 ore complessive, misurando le variazioni ad intervalli regolari. Le variazioni cromatiche, registrate in un diagramma in funzione del tempo di irraggiamento, sono state determinate usando il medesimo parametro cromatico visto prima (Fig.2).

DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Il materiale scelto per i test è il gres, un particolare prodotto ceramico a superficie vetrificata, composto prevalentemente di argille caoliniche (30÷40%), feldspati (40÷50%) e sabbia quarzosa (10÷20%), ottenuto per cottura ad alte temperature, classificato come materiale non poroso (Uni-En ISO13006) e a basso assorbimento d'acqua (<0.5%).

Per quanto riguarda le variazioni cromatiche indotte dal prodotto, in tutti i casi siamo di fronte a valori bassi di ΔE^* , ampiamente al di sotto della soglia minima di percezione per l'occhio

umano ($\Delta E^* < 5$). Possiamo quindi concludere che nessuno dei prodotti altera cromaticamente la superficie.

Il *peeling test* effettuato ha fornito interessanti informazioni: tutti i prodotti hanno aderito alla superficie in maniera uniforme ed hanno rilasciato, come si può osservare dalla tavola 1, piccolissime quantità di materiale nel corso del test, ma il prodotto commerciale è stato l'unico a perdere consistenza in maniera costante in ogni fase del test.

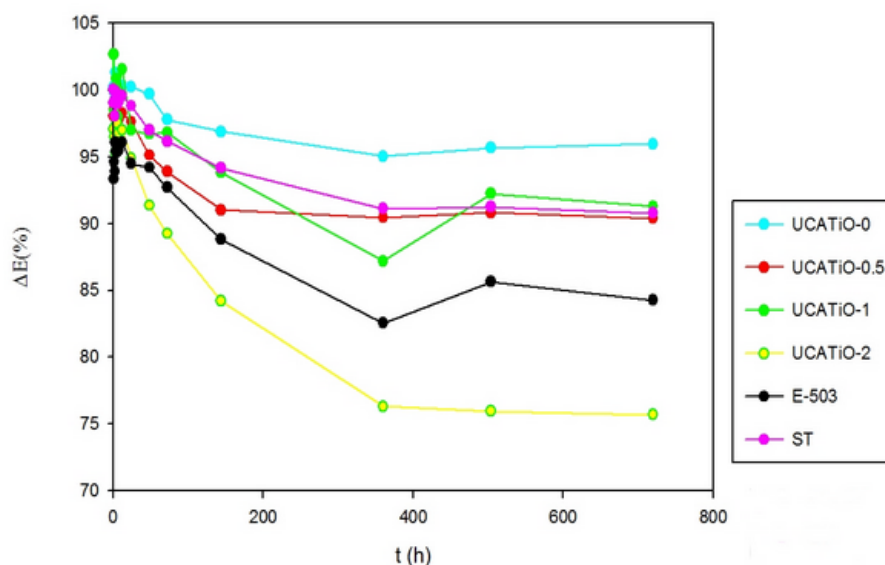


Figura 2. Diagramma della variazione cromatica percentuale in funzione del tempo

Le osservazioni al SEM, infine, hanno permesso di stabilire che, se dopo il trattamento le superfici avevano tutte un aspetto molto simile, compatto e privo di fessurazioni, dopo il *peeling test* molte apparivano danneggiate dallo stress causato dal test.

Per quanto riguarda l'efficacia come prodotto autopulente sulle superfici trattate, i risultati sono stati molto vari, ma come mostrato nella Figura 2, l'UCATiO-2, il prodotto con maggiore concentrazione di biossido di titanio, ha ottenuto il risultato migliore.

CONCLUSIONI

Tutti i prodotti testati mostrano un coefficiente molto basso di ΔE^* , il che indica che la variazione cromatica è talmente impercettibile da essere considerata trascurabile.

Per quanto riguarda il test sulla capacità autopulente delle superfici trattate, i prodotti nanostrutturati a base di silice e biossido di titanio dimostrano una buona attività fotocatalitica rispetto ai prodotti tradizionali. In particolare, il risultato migliore è stato ottenuto dalla formulazione denominata UCATiO-2.

Possiamo quindi concludere che i prodotti testati hanno dimostrato di fornire una buona capacità autopulente al materiale trattato, di resistere alla fessurazione e di non causare alterazione cromatica evidente.

BIBLIOGRAFIA

P. Brimblecombe. The effects of air pollution on the built environment. Imperial College Press. London UK. 2004.

L. Pinho, M.J. Mosquera. Titania-Silica Nanocomposite Photocatalysts with application in stone self-cleaning. Journal of Physical Chemistry C 115 (46) 22851-22862.

M.Drdácký, J.Lesák,S.Rescic, Z.Sližková, P.Tiano, T.Valach. Standardization of peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic stone surfaces. Journal of Materials and Structures, doi: 10.1617/s11527-011-9778-x.

Author informations:

Mirabelli Claudia corcyra@libero.it, Federica Fernandez: federicafernandez@libero.it;
Master Universitario di II livello in “Ricercatore esperto di nanotecnologie e nanomateriali per i beni culturali”

Patrizia Livreri: patrizia.livreri@unipa.it
Dipartimento Energia, Ingegneria dell'Informazione e Modelli Matematici – Università degli Studi di Palermo – Viale delle Scienze – 90128 Palermo.

Maria Jesus Mosquera: mariajesus.mosquera@uca.es, Luis Pinho: luis.pinho@uca.es
TEP-243 Nanomaterials Group. Physical Chemistry Departmet. Faculty of Science. University of Cadiz, Puerto Real 11510 Cadiz, Spain

INDAGINE GC-MS SU ALCUNI MATERIALI UTILIZZATI NELLA IMBALSAMAZIONE DI UNA MUMMIA DI SESSO FEMMINILE DEL PERIODO TOLEMAICO

Agozzino P, Avellone G
Ceraulo L
Filizzola F, Haabu A

ABSTRACT

In this work we investigated by the GC/MS (1) samples taken from an Egyptian mummy from Ptolemaic period. Sample 1: fragment the outside of the mummy wrapping, sample 2: fragment the body cavity of the mummy, sample 3: textile fragment, apparently impregnated. From the results obtained from the survey for the presence of camphor, cedar wood and resins of conifers, the mummification procedure is performed with accurate and valuable products.

INTRODUZIONE

In questo lavoro stati eseguiti studi sui materiali d'imbalsamazione di una mummia egiziana del periodo Tolemaico, conservata nel Museo di Etnografia dell'Università "Friedrich" di Oslo. Nella primavera del 2003, la mummia fu sottoposta ad analisi ai raggi X e CT scan, ad Oslo, gli esami mostrarono che si trattava di una donna di circa 45 anni. Gli studi sono stati eseguiti in tre campioni prelevati dalla mummia: una parte esterna del corpo (Campione 1), una parte interna di una cavità del corpo (Campione 2) ed una sezione del materiale tessile del bendaggio (Campione 3). Al fine di separare ed identificare i componenti dei tre campioni, la tecnica più utile si è rivelata essere la Spettrometria di Massa accoppiata alla Gas-Cromatografia (1). Dai risultati ottenuti dall'indagine, per la presenza di canfora, olio di legno di cedro e resine di conifere, si è evidenziato che la procedura per la mummificazione è stata eseguita utilizzando una tecnica accurata e impiegando materiali pregiati.

MATERIALI E METODI

I composti presenti nei tre campioni sono stati estratti con due solventi organici a polarità crescente: diclorometano e metanolo. Le estrazioni sono state condotte sia a freddo, per 1 h in un bagno ad ultrasuoni, sia a caldo utilizzando un'apparecchiatura che prende spunto dall'estrattore in continuo Soxhlet, approntata in laboratorio (2) per 2 h. I singoli estratti grezzi, riuniti, sono stati poi filtrati, concentrati con l'ausilio di un evaporatore rotante e divisi in due frazioni. La prima è stata iniettata direttamente al GC-MS per la ricerca dei componenti dell'estratto grezzo. La seconda frazione è stata sottoposta ad opportuno trattamento chimico e successiva metilazione.

Gli estratti grezzi e la frazione metilata sono stati analizzati con un gas-cromatografo Varian Star 3400 CX e uno spettrometro di massa a trappola ionica Varian Saturn. Parametri sperimentali: colonna J&W Scientific DB5-MS, iniettore 300 °C, gas trasporto Elio, pressione in colonna 12 psi, transferline 180°. L'analisi è stata eseguita con il metodo della ionizzazione elettronica (EI), l'intervallo di massa (m/z) analizzato è 40-500 Dalton, la frequenza di scansione è 1/sec. Programmata termica: isoterma iniziale 50 °C per 3 min, incremento di 5 °C/min fino 200 °C, incremento di 8 °C/min fino 300 °C, ed isoterma finale di 30 min.

I composti sono stati identificati attraverso la comparazione con gli spettri della libreria NIST 2002, e con il raffronto con gli Indici di Ritenzione (LRI) riportati in letteratura. Questi sono stati calcolati attraverso l'equazione di E. Sz. Kovats (3) usando una sequenza di idrocarburi lineari dal C10 al C40.

Standard utilizzati: FAMEs (Supelco Component FAME Mixes), metilestere dell'acido deidroabietico (Colofony), Supelco ASTM D5442 C10 a C40, Metil estere dell'acido esadecanoico (Carlo Erba).

RISULTATI E DISCUSSIONI

Nell'indagine eseguita sugli estratti grezzi dei tre campioni tramite GC-MS, sono stati identificati diversi composti. In particolare è stata identificata una sequenza di idrocarburi lineari, confermati dal raffronto con una miscela standard (vedi figura 1) Nel campione 1, esterno del corpo, sono presenti gli idrocarburi dal C₁₄H₃₀ al C₃₃H₆₈, e la loro quantità relativa, calcolata in base alle aree dei picchi, è maggiore rispetto i campioni 2 e 3. Questo dato è indicativo dell'uso di un materiale ricco di idrocarburi quale il bitume di Giudea che era utilizzato per ricoprire i corpi. Nel campione 2, interno del corpo, la quantità di bitume, raffrontando le aree, è circa 1/100 rispetto al reperto 1. Probabilmente questi idrocarburi derivano dal travaso, attraverso le incisioni, del materiale bituminoso versato sulla superficie del corpo.

Nel campione 3, costituito dallo strato esterno da una sezione del materiale tessile che bendava il corpo mummificato, la sequenza è dal C₂₂H₄₆ al C₃₂H₆₆ e la quantità di idrocarburi molto modesta.

Gli altri composti identificati sugli estratti grezzi (tabella 1) sono riconducibili ad acidi grassi liberi, derivati benzenici, naftalenici e furanici. Di particolare interesse nel campione 2, sono: la canfora, presente anche nel reperto 3, il cui utilizzo nell'imbalsamazione è ben noto. Sono stati, inoltre, identificati mono e sesquiterpeni come il cadalene, cuparene, cuparene componenti dell'olio di cedro.

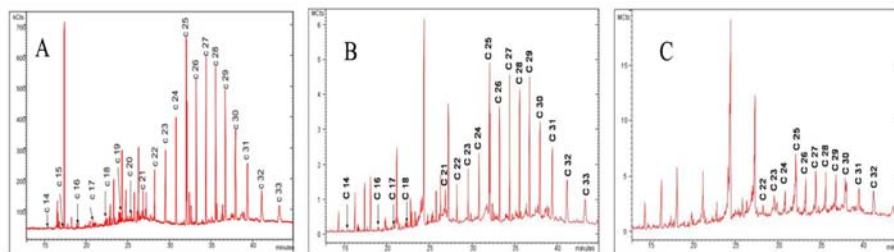


Figura 1. Idrocarburi lineari identificati in: Campione 1(A), Campione 2(B), Campione 3(C).

Tabella 1. Composti identificati tramite GC-MS negli estratti grezzi dei tre reperti. In apice le note bibliografiche degli Indici di Riferimento Lineari (LRI)

LRI	composto	Campione		
		1	2	3
1024	Acido esadecanoico ^(a)		X	
1083	Acido eptadecanoico ^(b)			X
1145	Biciclo [2.2.]eptan-2-one,1,7,7-trimetil "CAMPHOR" ^(c)		X	X
1171	Acido ottanoico ^(b)		X	X
1252	2(3H)-furanone,5-butildiidro ^(d)		X	X
1268	Acido nonanoico ^(b)	X	X	X
1365	Acido decanoico ^(b)			X
1508	Benzene,1-metil-4-(1,2,2-trimetilciclopentil) "CUPARENE" ^(c)		X	
1533	Cadina-1(10),6-8-triene "CAMALENE" ^(g)	X	X	
1566	Acido Dodecanoico ^(b)			X
1667	Naftalene 1-6 dimetil-4-(1metiletil) "CADELENE" ^(c)		X	
1761	Acido tetradecanoico ^(b)	X	X	X
1860	Acido pentadecanoico ^(f)			X
1926	Estere metilico dell'acido esadecanoico ^(c)	X	X	X
1967	Acido esadecanoico ^(b)	X	X	X
2071	Acido eptadecanoico ^(h)			X
2128	Estere metilico dell'acido ottadecanoico ^(c)		X	X
2163	Acido ottadecanoico ^(f)		X	X
3240	A'-Neogammacer-22(29)-ene (OPENE)		X	

a) Schwambach, S.L., *et Al*, J. Agric. Food Chem., 2006, 54, 502-508; b) Lee, S-Rae, *et Al*, J. Agric. Food Chem. 1991, 39, 1972 – 1975; c) Adams, *et Al*, Allured Publishing Corporation 1995, (KP 180 A); d) Gómez, E., *et Al*, 1993, 41, 1669-1676; e) Zeller, A., *et Al*, J. Agric. Food Chem., 2006, 54, 3686-3692; f) Wu, S., *et Al*, Flavour Fragr. J., 2007, 22, 53-60; g) Pino, J.A., *et Al*, J. Agric. Food Chem., 2003, 51, 3836-3839; h) Reis, M.G., *et Al*, Arkivoc, 2004, 6, 89-97.

Il legno del Cedro dell'Atlante, nativo delle zone montuose del Marocco, Algeria e nord-Africa, contiene oltre a vari terpeni anche: cadalene, calamene, cuparene, junipene, α -curcumene.

L'identificazione di tre su cinque componenti evidenzia che l'interno del corpo fu trattato anche con resine dell'albero di cedro.

Il A'-Neogammacer-22(29)-ene (opene), è un componente frequente nelle resine.

Nell'indagine eseguita sugli estratti metilati tramite GC-MS sono stati inoltre identificati gli esteri metilici di diversi acidi grassi, acidi bicarbossilici, composti di resine di conifere (tabella 2).

Tabella 2. Acidi grassi carbossilici, acidi bicarbossilici, componenti di conifere, identificati negli estratti metilati dei tre reperti. Concentrazione espressa in ppb.

LRI	COMPOSTO		Campione 1	Campione 2	Campione 3
1132	Acido pentandioico ^(l)	C ₇ H ₁₂ O ₄	n.d.	9,79	106,78
1240	Acido esandioico ^(l)	C ₈ H ₁₄ O ₄	n.d.	27,71	243,21
1341	Acido eptandioico ^(l)	C ₉ H ₁₆ O ₄	n.d.	48,75	430,12
1443	Acido ottandioico ^(l)	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	n.d.	105,42	924,58
1523	Acido Laurico ^(c)	C ₁₂ : 0	n.d.	2,31	0,40
1543	Acido nonandioico ^(l)	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	n.d.	159,22	1.408,77
1533	DEAL	C ₂₀ H ₂₈ O	0,3 ppb	1,2 ppb	n.d.
1645	Acido decandioico ^(l)	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	n.d.	28,48	236,73
1715	Acido deidroabietico	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	1,7 ppb	2,8 ppb	tracce
1728	Acido Miristico ^(c)	C ₁₄ : 0	2,76	18,20	5,77
1816	Acido Pentadecanoico ^(f)	C ₁₅ : 0	3,32	13,54	5,39
1852	Acido dodecandioico ^(l)	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	n.d.	n.d.	37,42
1892	Acido Palmitoleico ^(f)	C ₁₆ : 1	4,94	16,22	3,07
1926	Acido Palmitico ^(c)	C ₁₆ : 0	20,31	60,59	36,48
2027	Acido Eptadecanoico ^(f)	C ₁₇ : 0	n.d.	8,15	n.d.
2088	Acido Oleico ^(f)	C ₁₈ : 1	14,00	65,60	56,55
2128	Acido Stearico ^(c)	C ₁₈ : 0	9,74	29,57	20,19
2330	Acido Eicosanoico ^(l)	C ₂₀ : 0	1,12	2,87	1,24
2733	Acido Docosanoico ^(m)	C ₂₄ : 0	n.d.	3,75	2,69

(i) [Wu, S.](#), *et Al.*, Food Chem., 2005, 92, 221-226; (l) [Rostad, C.E.](#), *et Al.*, J. Hi. Res. Chromatogr. & Chromatogr. Comm., 1986, 9, 328-334; (m) [da Camara, C.A.G.](#), *et Al.*, Revista Brasileira de Farmacognosia, 2002, 12, 26-28. nd = non determinati.

La determinazione quantitativa degli acidi grassi è stata eseguita tramite l'estere metilico dell'acido esadecanoico usato come standard esterno, la sua risposta lineare è stata determinata da una curva di calibrazione costituita da sei soluzioni a diluizioni decrescenti da quella madre. Gli acidi grassi nel campione 2, interno di una cavità del corpo, sono in quantità maggiore. La presenza del C₁₆: 0, C₁₈: 0, C₁₈: 1, e il colesterolo, orienta il dato analitico verso la composizione dei grassi del corpo umano.

Gli acidi bicarbossilici sono presenti soltanto nei campioni 2 e 3. La pirolisi di sostanze lipidiche dà luogo ad una serie di acidi bicarbossilici tra cui predomina l'acido azelaico (Acido nonadioico). Questi si forma anche attraverso reazioni di ossidazione nell'invecchiamento dell'olio, soprattutto in quelli ricchi di acido oleico e linoleico, costituendone il principale composto. La loro presenza suggerisce che all'interno della cavità del corpo venivano introdotti anche degli oli, che forse servivano da veicolante per le altre sostanze e che le bende sono state trattate con oli ed estratti oleosi. L'elevata concentrazione di acido azelaico trovato, indica che gli oli furono precedentemente riscaldati.

Sono stati identificati, due composti caratteristici delle resine di conifere: il 1-Fenantrenecarbossialdeide, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-ottaidro-1,4a dimetil, (DEAL) e il Fenantrene-1-carbossil acido, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-ottaidro-7-isopropil-1,4a, dimetil-metilester, (metil estere dell'acido deidroabietico). La maggiore concentrazione, circa tre volte, delle resine all'interno della cavità del corpo (campione 2) lascia pensare che queste erano utilizzate in maggiore quantità, forse con un'azione legante essendo il corpo svuotato di organi e intestini. Infatti già in quel periodo queste sostanze erano utilizzate come collanti. Nel campione 1 la loro presenza lascia supporre che anche il corpo sia stato trattato con le resine, mentre quasi nulla è stato rinvenuto nel bendaggio.

CONCLUSIONI

Dai risultati ottenuti si può affermare che la mummia di Oslo, da cui provengono i reperti esaminati, per la presenza della canfora e delle essenze di cedro e delle resine di conifera, risulta trattata con procedure accurate e con prodotti di pregio. Essendo la tecnica utilizzata in questa mummificazione la più raffinata, quella di prima classe, si deduce che doveva trattarsi di persona di rango sociale elevato.

BIBLIOGRAFIA

- (1) A. Tchaplá, P. Méjanelle, J. Bleton, S. Goursaud. Characterisation of embalming materials of a mummy of the Ptolemaic era. Comparison with balms from mummies of different eras *Journal of Separation Science*, 27 (2004) 217–234.
- (2) P. Agozzino, G. Avellone, L. Ceraulo, I.D. Donato, F. Filizzola. Identification of organic compounds in fictile unguentaria from two Sicilian necropolis of greek age (5th century, b.C.) by GC-MS analysis. *Annali di Chimica*, 97 (2007) 859-865.

(3) E. Sz. Kovats. Gas chromatographic characterization of organic compounds. L. Retention Index of aliphatic halides, alcohols, aldehydes, and ketones. *Helvetica Chimica Acta*, 6 (1958) 1915–1932.

Author informations:

Pasquale Agozzino: pasquale.agozzino@unipa.it;
Giuseppe Avellone: Giuseppe.avellone@unipa.it;
Leopoldo Ceraulo: leopoldo.ceraulo@unipa.it;
Dipartimento STEBICEF, Università degli Studi di Palermo, via Archirafi n. 32 Palermo.

Felice Filizzola: felice.filizzola@unipa.it
Area Ricerca e Sviluppo, Università degli Studi di Palermo, Piazza Marina 61 Palermo

Anne Haabu:
University Museum of Cultural Heritage; University of Oslo P.O. Box 6762 St. Olavs plass.
NO - 0130 OSLO - Norway

LA CONSERVAZIONE PROGRAMMATA DELLE COLLEZIONI MUSEALI: CONSIDERAZIONI SU UN'OPERA DI ARDESIA DIPINTA DA GRAMMICHELE (CT)

Milazzo G
Rizzo G
Schiavone S

ABSTRACT

Over the later years we have witnessed with the constant testing of the restoration during the time. Although it carried out with care and skill, they saw nullified the results obtained often due to the failure to realize a preventive conservation. The maintenance should be understood as a routine practice compared to an extraordinary as the restoration. Nowadays maintenance has become an exceptional procedure. This study explains the purposes and peculiarity of so called “maintenance culture”, often it is identified with operations based on uncorrected approach. Preventive conservation consists of periodic tasks articulated into programmed controls and minimal interventions designed to identify and show down the deterioration before they lead to the decay of artwork matter. It should be aimed at assessment the state of conservation trough the control of the environment for writing a conservation plan. Maintenance should be understood as a routine that requires a careful and methodical work aims to extend the stability of artwork matter. This work has provided a useful opportunity for meditate on the restoration, carried out five years before, we were able to monitor the methodological choices and to investigate the state of conservation of the work of art in relation to its environment for identifying possible future risks.

LINEE GUIDA PER LA CONSERVAZIONE PROGRAMMATA

Nel 1974 Giovanni Urbani volle coniugare la riflessione sul “restauro preventivo”, enunciata da Cesare Brandi, e l'interesse per l'autenticità materica dell'opera d'arte, sviluppando un nuovo approccio alla conservazione dei beni culturali che chiamò Conservazione Programmata. Questa fu pensata come un'attività preventiva fondata su un'approfondita conoscenza del manufatto nelle sue relazioni con l'ambiente circostante, finalizzata a ridurre l'incidenza dei fenomeni ambientali di deterioramento, responsabili dalla necessità dell'intervento di restauro, considerato non sempre risolutivo e i cui effetti non sono sempre controllabili sul lungo tempo. Si differenzia dal tradizionale processo del restauro in quanto non interviene a seguito del degrado, ma ha come obiettivo evitare che il degrado si inneschi o si aggravi: ciò è possibile attraverso una serie di operazioni e una continua vigilanza, che permetta diagnosi precoci e interventi tempestivi a fronte di eventi imprevisti. Inoltre, la

conservazione programmata richiede una conoscenza approfondita dei problemi che possono intercorrere, dei materiali e della storia conservativa del bene.

Lo scopo di tale prassi è analizzare l'oggetto e programmare la conservazione futura, non solo in base alle sue specifiche caratteristiche, ma anche in relazione alle sue interazioni con l'ambiente circostante, fornendo una visione globale dei problemi conservativi dell'opera. Questo consente di studiare come i meccanismi di azione dei



Figura 1. Particolare dell'area in cui è esposta l'opera all'interno dell'ambiente museale.

fenomeni ambientali, quali anche la fruizione delle opere, incidono sui meccanismi di degrado delle opere d'arte. Secondo tale prospettiva, tutte le opere acquisiscono un legame indissolubile con l'ambiente e con l'edificio che le contiene; è questo il principio alla base della redazione del piano di conservazione programmata.

VALUTAZIONE DELLO STATO DI CONSERVAZIONE

Nel 2008 fu ultimato il restauro della lastra di ardesia conservata a Grammichele (CT), che ne riporta incisa il piano urbano (Figura 1). Cinque anni dopo l'intervento di restauro è stato considerato opportuno tornare a studiare l'opera secondo una metodologia ispirata ai principi della conservazione programmata, che ha messo in evidenza come il monitoraggio dello stato di conservazione dell'opera e del suo intervento, fosse riduttivo rispetto ad un contesto più ampio, quale l'ambiente espositivo.

STATO DI CONSERVAZIONE DELL'OPERA

Un'attenta ricognizione visiva e tattile è stata condotta sull'opera per rilevarne lo stato di conservazione. Lo studio è stato effettuato mediante un'indagine a livello macroscopico, basata sull'osservazione diretta della superficie, e a livello microscopico della stessa attraverso l'uso di un videomicroscopio digitale portatile. L'opera si presentava in condizioni conservative buone, non si sono osservate forme di alterazioni fisiche, chimiche e biologiche connesse ai materiali dell'opera o al restauro. È stato rilevato solo un consistente e uniforme strato di deposito superficiale incoerente (Figure 2 e 3). Le origini di tale deposito sono principalmente da ascrivere probabilmente alla scarsa tenuta delle chiusure dell'ambiente (porte e finestre) e alla poca frequentazione del personale e dei visitatori dell'ambiente museale.

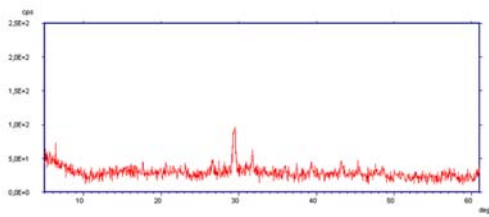


Figura 2. Difrattogramma del campione di deposito superficiale. I risultati mostrano la presenza di calcite, halite, quarzo (in ordine di abbondanza).

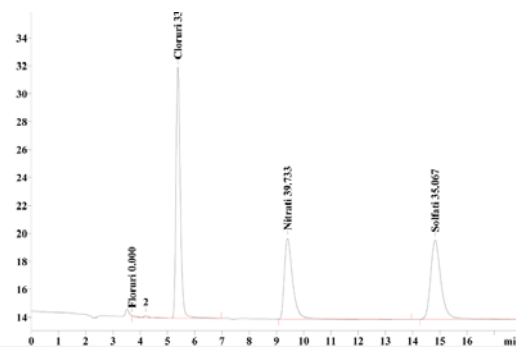


Figura 3. Cromatogramma del campione di deposito superficiale.

laccato e vetro e divisori in legno laccato. In più le tre ampie finestre sono chiuse con dei pannelli sagomati, sempre in legno laccato, scelta probabilmente adottata per impedire l'ingresso della luce naturale nell'ambiente espositivo.

L'AMBIENTE ESPOSITIVO

La spaziosa sala espositiva si trova al secondo piano del Palazzo Comunale, costruito nel 1898 su progetto dell'architetto Carlo Sada. Questa ha un alto soffitto a volta lunettata e una pianta di forma rettangolare. I lati lunghi sono: uno prospiciente la piazza antistante ed è articolato da tre grandi 'finestroni', il secondo è adiacente al corridoio d'ingresso, che si trova fra la sala espositiva e il vano scala. I lati corti sono entrambi adiacenti ad altri locali, adibiti ad uffici dell'amministrazione comunale. La sala è arredata con una moquette rossa che ricopre la pavimentazione, con espositori in legno

ANALISI DEI DEPOSITI

Il campionamento dei depositi superficiali incoerenti è stato pianificato con il fine di caratterizzarne analiticamente la composizione e valutarne i rischi per l'opera. Questa scelta si è resa ancor più necessaria a seguito delle osservazioni sul microclima della sala espositiva e della presenza di efflorescenze saline sulla parete limitrofa all'opera.

DIAGNOSTICA DI CONTROLLO

MONITORAGGIO MICROCLIMATICO

Il monitoraggio microclimatico dell'ambiente espositivo è stato avviato allo scopo di caratterizzare i valori fisici ambientali della sala espositiva dove è ubicata l'opera, per valutarne le possibili conseguenze in termini di rischi per la conservazione della stessa.

Nello specifico, i propositi del monitoraggio sono:

- 1) rilevare la condizione dei parametri termoisometrici, (T °C), (UR %), (LUX).

2) confrontare i valori fisici misurati con quelli individuati dalla Normativa (Norma UNI 10829 del 1999).

3) conoscere le fluttuazioni giornaliere di temperatura (ΔT) e di umidità relativa (ΔUR).

4) calcolare i valori di temperatura di rugiada.

5) approfondire la conoscenza delle condizioni termoigrometriche dell'ambiente interno con riferimento all'inerzia della struttura muraria della sala espositiva rispetto alle condizioni atmosferiche esterne.

Il controllo dei parametri microclimatici è stato compiuto a scopo esemplificativo per la durata di un solo mese, così da garantire la significatività dei dati raccolti rispetto alla situazione microclimatica reale che caratterizza lo spazio espositivo, e per verificarne la validità in un'ottica di pianificazione della manutenzione controllata.

STRUMENTAZIONE IMPIEGATA

a). due sonde di tipo datalogger a 4 canali per la registrazione automatica e in continuo (fino a tre anni continuativi) dei valori di temperatura e umidità e del livello di illuminamento degli ambienti con strumentazioni di ridottissime dimensioni ma ad altissima precisione del tipo U12-011 Hobo Datalogger Temp/RH/LUX;

b). un termoigrometro elettronico con sonda separata, utile per l'analisi istantanea dei parametri termoigrometrici in differenti zone della sala e dell'edificio;

c). una termocamera FLIR modello B335 che utilizza un sensore termico di tipo microbolometrico non raffreddato da 320 x 240 pixel di risoluzione (range termico da -20°C a $+120^{\circ}\text{C}$, accuratezza $\pm 2\%$ della temperatura rilevata; campo spettrale 7.5 - 13 μm ; risoluzione spaziale 1.36 mrad; campo abbracciato $25^{\circ} \times 19^{\circ}$). L'indagine termografica, condotta in modo passivo, ha permesso di valutare che le finestre presenti nella sala non garantiscono l'isolamento termico dall'esterno, come osservato dal termogramma mostrato in figura 4, acquisito in corrispondenza delle aperture oscurate da pannelli neri.

Le curve rappresentate nei grafici riportati nelle figure 5 e 6 rappresentano l'andamento termoigrometrico della sala nel mese di marzo, che rivelano valori di $T^{\circ}\text{C}$ e $UR\%$ non sempre entro i limiti raccomandati per una corretta conservazione delle pitture a olio ($UR 40-55\%$, $T 19-24^{\circ}\text{C}$) in quanto le temperature rilevate sono inferiori e l'umidità è sensibilmente più elevata. Inoltre, i valori igrometrici risultano lievemente entro i valori sconsigliati per la durabilità degli adesivi epossidici ($60-80\% UR$), materiale impiegato per l'intervento di restauro nella fase di consolidamento adesivo.

CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

La pianificazione delle misure di manutenzione programmata diviene il momento principale nel quale la storia conservativa dell'opera, attraverso la documentazione e le evidenze scientifiche dello stato di fatto, trovano un collegamento diretto nella prassi operativa.

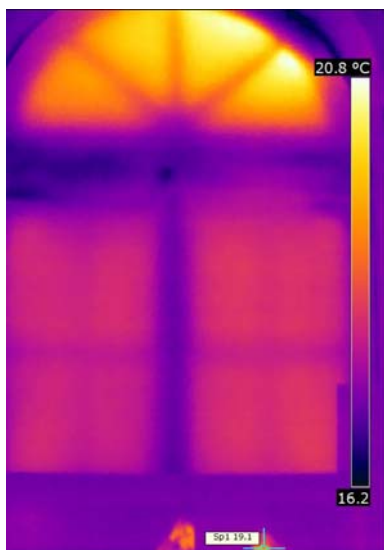


Figura 4. Particolare di una finestra, immagine termografica

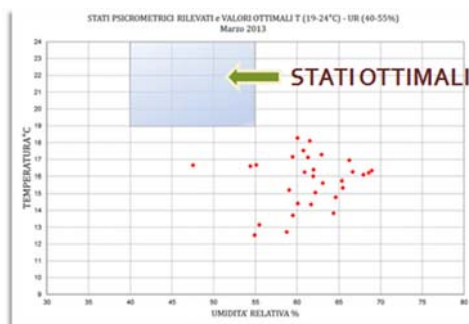


Figura 5. Stati psicrometrici e valori ottimali di UR% e T °C all'interno della sala espositiva.

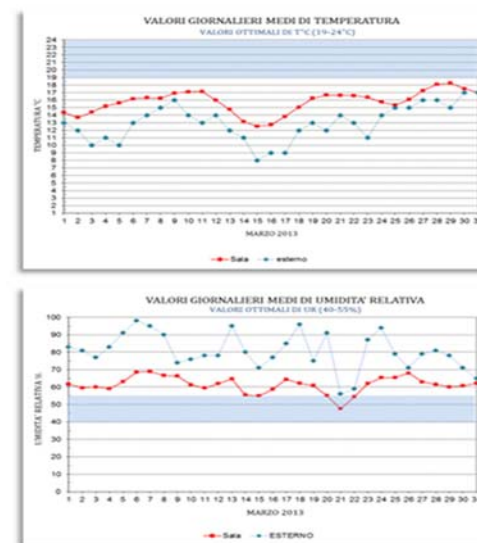


Figura 6. Valori giornalieri medi di T °C e UR% rilevati all'interno della sala (rosso) e all'esterno dell'edificio (blu).

Le schede sintetizzano le strategie e le semplici operazioni manutentive necessarie per prolungare il buono stato di conservazione dell'opera, tenendo in considerazione i risultati dei rilevamenti effettuati e delle osservazioni compiute, prevedendo campagne di controllo microclimatico periodiche dell'ambiente espositivo.

BIBLIOGRAFIA

- A. Bernardi, Conservare opere d'arte. Il microclima negli ambienti museali, Ed. Il Prato, Le Pleiadi.
- Normativa UNI 10829/1999 “Beni di interesse storico artistico, condizioni ambientali di conservazione, misurazione ed analisi”
- AA.VV., Oggetti nel tempo. Principi e tecniche di conservazione preventiva, a cura di ER Musei e territorio, Istituto per i beni artistici Culturali e Naturali della Regione Emilia Romagna, CLUEB, Bologna, 2007.
- URBANI G., Problemi di conservazione, Ed. Compositori, Bologna, 1973.

Author informations:

Giuseppe Milazzo: giu.milazzo@gmail.com

Restauratore, Laureato magistrale in Conservazione e Restauro dei Beni Culturali.

Giovanni Rizzo: giovanni.rizzo@unipa.it

Università degli Studi di Palermo, Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale, Aerospaziale, dei Materiali, Laboratorio di materiali per il restauro e la conservazione.

Salvatore Schiavone: info@start-test.it

S.T.Art Test s.a.s. Diagnostica per Arte, Territorio e Ambienti. Via Stovigliai 88, 93015 Niscemi (CL).

BIOAEROSOL IN AMBIENTI ADIBITI ALLA ESPOSIZIONE E ALLA CONSERVAZIONE DI MANUFATTI STORICO-ARTISTICI.

Billeci N
Palla F

ABSTRACT

Integrated methodologies were applied for the characterization of the airborne particulate inside three different sites with peculiar environmental parameters. The *Saints Cave* in Licodia Eubea (Catania, Sicily), a semi-confined environment, where biological airborne particulate is strongly influenced both by surrounding countryside and by continuous air flow. The *Diocesan Historic Archive* in Palermo, where important documentary funds (IX-XX sec.) are stored, characterized by an indoor-outdoor exchange related to its use. The *Sibilla Antrum* (Marsala, Trapani) a hypogeal environment, where airborne particulate can be introduced and moved by visitors or sometimes related to the presence of pest (synanthropic rodents). With the aim of characterizing microorganisms colonizing both the surfaces of works of art and the bioaerosol, an interdisciplinary approach optical and electron microscopy (SEM, CLSM), *in vitro* culture and molecular analysis, was applied. The results allowed us to define a suitable conservation protocol for the artifacts, and to evaluate and prevent the potential health risk for visitors and operators.

INTRODUZIONE

Il presente studio è stato incentrato sulla caratterizzazione del bioaerosol in tre tipologie di ambienti confinati/semi-confinati che, oltre ad essere essi stessi patrimonio culturale, sono preposti alla custodia/esposizione di manufatti d'interesse storico-artistico.

Il primo degli ambienti investigati è stato quello della Grotta dei Santi di Licodia Eubea (Fig.1a), ambiente semi-confinato in cui la presenza del particolato biologico aerodisperso è fortemente influenzata dal collegamento con l'ambiente circostante (Palla et al., 2010a). Questo insediamento rupestre è caratterizzato da specifici parametri ambientali (UR%, temperatura, illuminamento) che permettono la colonizzazione e la proliferazione, da parte di complesse biocenosi.

L'Antro della Sibilla (Fig. 1b), un ambiente ipogeo in cui il bioaerosol è veicolato da visitatori e, talvolta, da roditori sinantropi.

Il terzo ambiente investigato è stato l'Archivio Storico Diocesano di Palermo (Fig.1c), ambiente confinato e preposto alla conservazione di un importante fondo documentario risalente ai secoli IX-XX (Palla et al., 2010b), i cui ambienti sono fruiti da studiosi, operatori culturali e visitatori.



a)



b)



c)

Figura 1. Ambienti investigati; **a)** Grotta dei Santi (Licodia Eubea, Catania); **b)** Antro della Sibilla (Marsala, Trapani); **c)** Archivio Storico Diocesano (Palermo).

Infine, è stato considerato necessario valutare il potenziale rischio sanitario (Pasquarella et al., 2011) connesso alla presenza di particolato biologico nell'aerosol degli ambienti oggetto di questo studio.

MATERIALI E METODI

Il campionamento del bioaerosol all'interno dei tre siti menzionati è stato eseguito mediante il sistema Air Port MD8 *Sartorius* (Fig.2) equipaggiato con filtri in gelatina, sterili e preconfezionati.

La componente biologica è stata caratterizzata mediante indagini di microscopia ottica (O.M.) ed elettronica (S.E.M., C.L.S.M.), colture *in vitro* ed analisi molecolare.

Frammenti dei filtri in gelatina sono stati utilizzati per inoculare piastre contenenti Nutrient Agar (Palla et al., 2010b). Dalla singole colonie fungine cresciute dopo incubazione a 30°C per 48 ore, sono stati prelevati i propaguli riproduttivi, mediante nastro adesivo. Dopo colorazione con Lugol (Palla, Billeci 2012), i campioni sono stati osservati al microscopio ottico. L'analisi delle strutture fungine è stata completata dall'osservazione al S.E.M., eseguita dopo metallizzazione dei campioni con micro particelle d'oro.



Figura 2. Sistema di campionamento aerobiologico: Air Port MD8 Sartorius (sin.) e filtri sterili in gelatina (dex.) solubili in soluzione acquosa.

Per l'analisi molecolare, i frammenti dei filtri in gelatina sono stati solubilizzati in 1xTE estraendo il DNA microbico totale (*Genomic DNA purification kit Fermentas*), successivamente utilizzato come molecola stampo per le reazioni di amplificazione *in vitro* (*Polymerase Chain Reaction*) di specifiche sequenze bersaglio, le porzioni ITS del rDNA (Fig.3).

Una volta definita la composizione nucleotidica (Eurofin MWG operon service) dei frammenti e ricorrendo all'uso di *software* dedicati, le corrispondenti sequenze sono state confrontate con quelle depositate in banche dati nucleotidiche, permettendo l'identificazione dei generi microbici presenti.

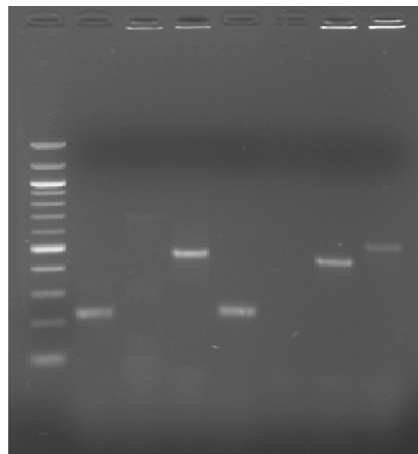


Figura 3. Archivio Storico Diocesano di Palermo; Amplificazione *in vitro* (PCR) di specifiche sequenze bersaglio (**I**nternal **T**ranscribed **S**pacer) presenti nel DNA genomico microbico.

Lo stesso protocollo d'indagine è stato utilizzato per i campioni prelevati in maniera puntuale dalle superfici dei manufatti conservati/esposti in questo ambiente. L'osservazione al Microscopio Confocale a Scansione Elettronica (C.L.S.M.) *Olympus FV 300* equipaggiato con Laser Argon -Elio/Neon (488 nm - 593 nm), ha evidenziato la presenza di microorganismi

auto fluorescenti, riconducibili a cianobatteri e microalghe, presenti in particolare sulle superfici della Grotta dei Santi (Fig.4) e dell'Antro della Sibilla.

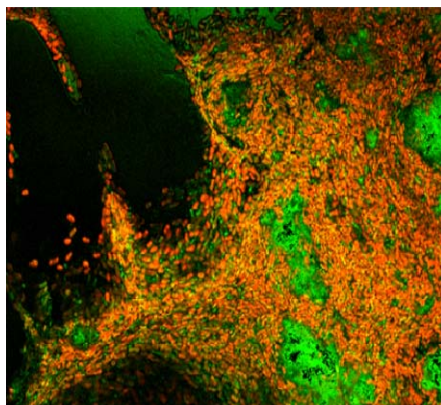


Figura 4. Grotta dei Santi; Micrografia CLSM, che mostra colonie autofluorescenti riconducibili a microalghe e cianobatteri che colonizzano le pareti della Grotta.

RISULTATI E CONCLUSIONI

L'utilizzo di protocolli metodologici integrati (microscopia, colture in vitro, analisi molecolare) ha permesso la caratterizzazione del particolato biologico sia superficiale sia aerodiffuso. Sono state così identificate strutture e spore fungine, colonie batteriche, oltre a cianobatteri e microalghe, che compongono i biofilm presenti sulle superfici di ambienti con particolari parametri ambientali, come grotte ed ipogei (Roldan et al. 2003).

Questo studio è da considerare parte integrante per un corretto monitoraggio e per una corretta strategia di conservazione delle diverse tipologie di manufatti e dei relativi ambienti, garantendo una fruizione sostenibile dei siti.

RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano il Parco Archeologico del Calatino, la Soprintendenza ai Beni Culturali di Catania; la Soprintendenza ai Beni Culturali di Trapani; L'Archivio Storico Diocesano di Palermo; Si ringraziano altresì la Dott.ssa C.Di Liberto per le analisi S.E.M. e il Dott. G. Morici per le analisi C.L.S.M. (STEBICEF-UNIPA)

BIBLIOGRAFIA

- A.M Mannino, G. Morici, FP. Mancuso & F. PALLA. La microscopia elettronica (SEM, CSLM) per l'analisi di microsistemi biologici che colonizzano i beni culturali. Atti Convegno Nazionale AIAr. Palermo, Sistemi Biologici e Beni Culturali - Area Tematica Biologia e Biotecnologie per i Beni Culturali (2012) 212-216.
- C. Pasquarella, G. Pasquariello, C. Balocco, G. Tarsitani, C. Moroni, O. Maggi, R. Albertini. Preventive conservation of graphic collections: an integrated system of biological and microclimatic monitoring. Book of abstract 5th International Congress on Science and Technology, 22-25 November, Istanbul, Turkey, (2011) 248.
- F. Palla, N. Billeci, F.P. Mancuso, L. Pellegrino, C. Lorusso. Microscopy and molecular biology techniques to study biocenosis diversity in semi-confined environment. Conservation Science in Cultural Heritage, 10 (2010a) 185-194.
- F. Palla, G. Travagliato, V. Rosselli, F.P. Mancuso, M. Di Bella. Legature erratiche dell'Archivio storico Diocesano di Palermo, monitoraggio ambientale e microbico. Atti VI Congresso Nazionale di Archeometria "Scienza Beni Culturali", (2010b) 189

Author informations:

Noemi Billeci: noemibilleci.beniculturali@gmail.com
Franco Palla: franco.palla@unipa.it

Università degli Studi di Palermo, Dipartimento STEBICEF, Sezione di Botanica ed Ecologia Vegetale -Laboratorio Biologia e Biotecnologie per i Beni Culturali, Via Archirafi 28, 90123, Palermo.

A STUDY OF THE ACOUSTIC PARAMETERS OF ANCIENT THEATERS

Rodonò G
Franzitta V

INTRODUCTION

Although many centuries have passed, in many ancient theatres evocative theatrical performances still take place, especially during summer. Greek and Latin architects care for equilibrium of proportions offers not only an intense quality of view but also a high quality acoustics. In our study we did an analysis both theoretical and experimental of the acoustic parameters of the ancient theaters of Syracuse, Segesta, and Akrai, in Sicily and the theater of Bulla Regia, in Jendouba (Tunisia), it was only simulated, because of the inability to reach the scene for reasons due to the political turmoil.

A measurement session was carried out by our team in the framework of a wide research project on ancient theatres acoustics in the modern use. From data recorded “room criteria” parameters have been evaluated together with spectral analysis in order to gain deeper information on the acoustic field. Main results are compared to data collected during the team experience in the past years.

CASE STUDY:

1. SYRACUSE THEATRE

The ancient theatre in Syracuse is a greek-roman type. The orchestra is an semicircle with a 29 meters diameter and the stage (scena) is not preserved. The cavea extends for 180° around the orchestra and continues with two wings for about 5 m at the sides. It is radially split in nine sectors, *kerkides*, by eight stairs, *klimakes*, 0.6 m large: roughly each stair counts two steps every cavea step. First twelve cavea steps, from the bottom, constitute the *ima cavea* which has an average slope of 22,5°. This area is bounded on the upper part by a step 0.86 meters high, after which rows slope is about 20,8°. This area, *media cavea*, is bounded on the upper part by a large passage, *diàzoma*. Further on this passage up to the last row we have the *summa cavea*, with the same average slope of the *media cavea*. Most of the *summa cavea* is absent today and the grass appears after few rows. During the drama festival most of the cavea is covered by wood planks hiding the stone below while there were two kind of stage.

1.1 ACOUSTIC MEASURES

Measurements were carried out along a day [1], [5]. Several source-microphone couples were characterized using pink noise interrupted excitation and MLS based impulse response (IR) measurements in unoccupied state. Only few source-microphone couples were tested in a

partially occupied state (about 15 %).The theater acoustic was studied using main room criteria.



Figure 1. Syracuse ancient theatre plan and photo

This is justified by fact that a small reverberant field exists and a rough linear SPL decay occurs. In Fig. 2 a Syracuse and Segesta theaters RT values are plotted (source on the stage – average of three microphone position along the central sector for both theaters). These large differences are due to the presence of the stage but others indices, as EDT, C_{80} and D_{50} , here not reported, do not differ at all.

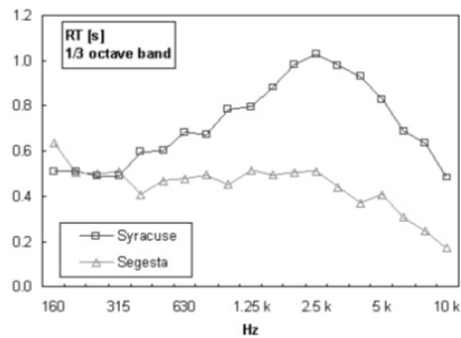


Figure 2. Comparison of Syracuse and Segesta theaters RT values

2. BULLA REGIA THEATRE

The theater is almost perfectly oriented to the north (the axis is deflected about 18° to the NW), the orchestra has the diameter of about 20 m; the cavea has a diameter of about 52 m and a slope of about 39° . The auditorium is built on a flat plot with the slope created artificially, usually used to do as the

Romans, it has the shape of a semicircle is not complete and is made up of 6 to 8 wedges and stairs. The three steps closer to the orchestra, reserved to the authorities, are delimited by a low wall of separation from the rest of the auditorium and have a slope of about 16.7° .

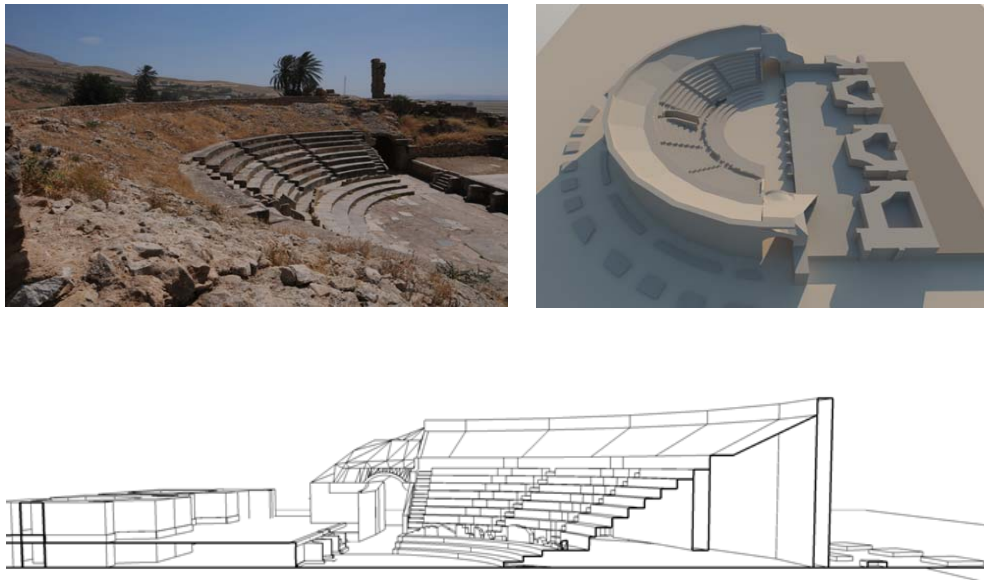


Figure 3. Bulla Regia ancient theatre plan and photo

2.1 ACOUSTIC SIMULATION

The software used for the acoustic simulation is "Odeon Program" ver. 10, developed by Christensen.

After constructing the model of the theater in its current configuration [7], it was desired to deepen, the acoustic parameters (L_p - STI - D_{50}) for configurations that were deemed the most interesting in the use of the theater.

In particular, it was considered the conduct of the theater:

- in the presence of the public and in the event of an extension of the auditorium;
- With scenes and backdrops of different forms and with different coating materials having an average absorption coefficient.

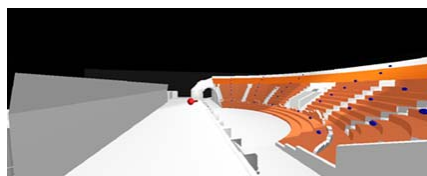


Figure 4. Odeon Simulation

The graphs of Fig. 5 show, for the acoustic parameters (EDT, T_{30} , SPL, C_{80} , D_{50}) averaged values between all points microphone, in function of the frequency (1 octave), for each position of the sound source (A, B, C, D, E) of the scheme showed in fig.4. [7]

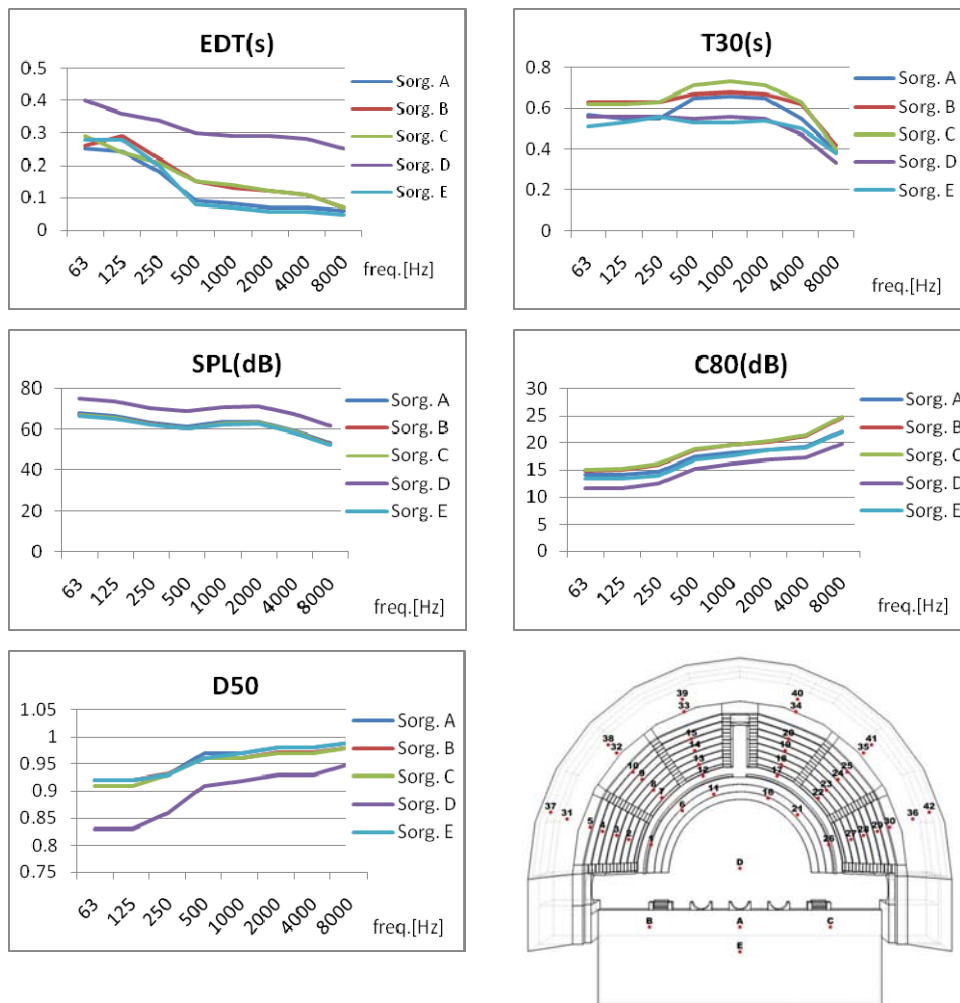


Figure5. Averaged values of all the points

3. SEGESTA THEATRE

The theatre is placed inside the archaeological site of Segesta, in the North of the acropolis. Built with solid tufa blocks, its structure presents the geometry and the proportions typical of the ancient Greek theatres, described in V book of Vitruvio's treatise "De Architectura" as the construction method of the three squares. The cavea diameter is of about 63 m with a slope of 26.57° . The semicircular orchestra, is actually without floor and its diameter is about 16.51m.

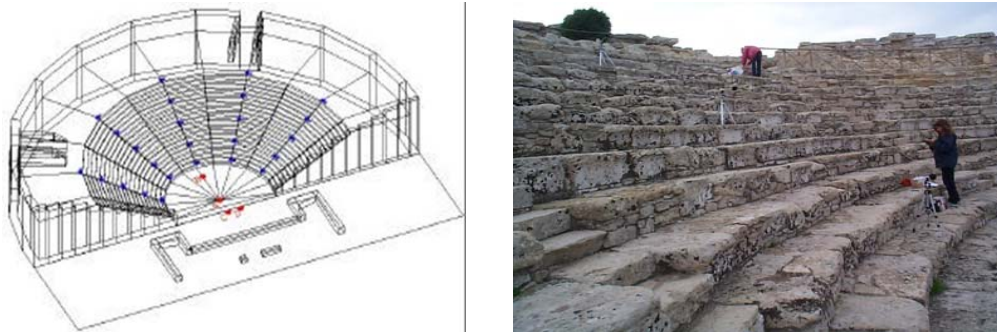


Figure 6. Segesta ancient theatre plan and photo

3.1 ACOUSTIC MEASURES AND SIMULATION

The sound source (a dummy pistol) has been placed in 4 points of the theatre. The condenser equipped microphones have been set at a height of 0.8 m above the respective gradine. Starting from the central sector, the microphones position changes with clock wise rotation. For each microphone setup the source has been placed in 4 different points [2], [4] and three measurements have been carried out for every source position, in order to execute a statistical average. In total 36 measurements have been carried out.

In Fig. 7, we are going to consider impulsive response for the microphone 1 with the source in A position (centre of the orchestra).

The relative decay has been executed by means of the backward integration method of the square impulsive response by Schroeder (see Fig. 8).

Reverberation times analysis shows values of about 0.4 s (see Fig. 9). Other reverberation times with values greater than 0.4 s have been observed, especially at low frequency and in the upper positions. This issue will be the subject of further research. By the studying of Vitruvius treatise, "De Architectura", the comprehension of geometrical methods and proportions used to plan the theatre was made possible; with the help of surveys a graphic reconstruction of the theatre was made in order to use it in the predictive ray tracing software Epidaure. Predictions have been obtained using two kinds of sound source that has been placed in 4 different positions of the orchestra:

- Directional: shouted human voice, simulated in accordance with the directional parameters of Dunnand Funnsworth study;
- Omnidirectional: white or pink noise emission.

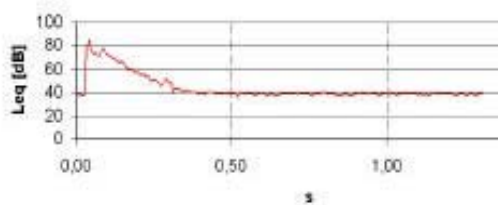


Figure 7. Statistical average of three shots impulsive response; source in A position, microphone 1, 1kHz centered third octave band

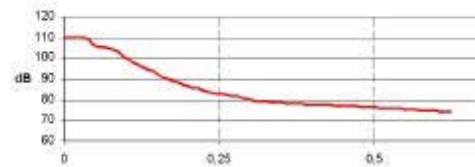


Figure 8. Sound decay, microphone 1, source in A position

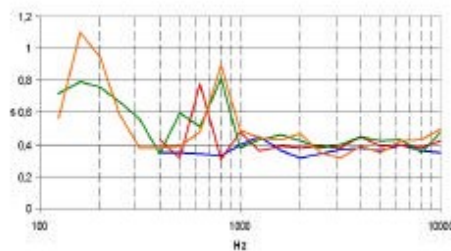


Figure 9. Reverberation times (T_{15}) source in A position: microphones 1(blu line), 2(red line), 3(green line), 4(yellow line)

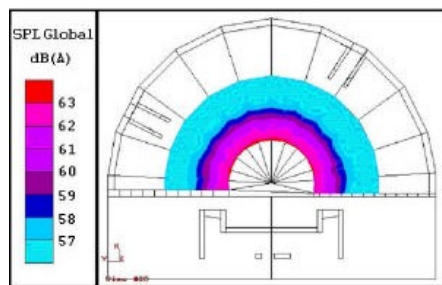


Figure 10. SPL global. The theatre is empty and the source in A

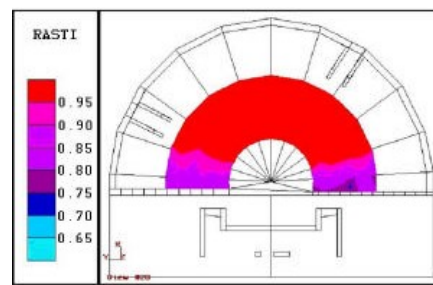


Figure 11. RASTI map. The theatre is empty and the source in A

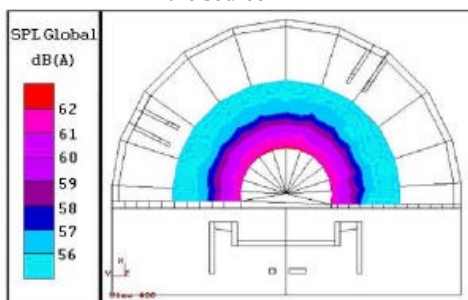


Figure 12. SPL global. The theatre is full and the source in A

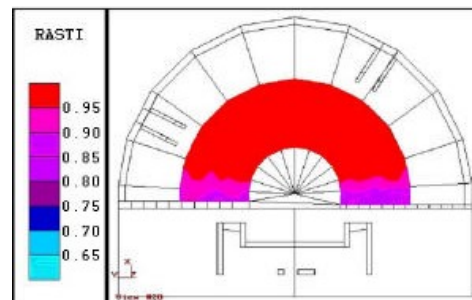


Figure 13. RASTI map. The theatre is full and the source in A

In the centre of the orchestra, A position, there was an altar consecrated to Dionysus (timele), that is an important place from the acoustical point of view. In facts all the cavea steps are like cylindrical mirrors (axis in A) and during a speech it is possible to listen to a very good reverberation effect that emphasizes the speaker's voice.

SPL maps analysis shows that sound field variation, related to the presence of the spectators, depends on the contribution due to reflections.

The RASTI index shows very good values (> 0.75) in both cases.

4. AKRAI THEATRE

The theater of Akrai, built in the third century BC, is located near Palazzolo Acreide at an altitude of 770 m. It's almost perfectly oriented to the north (the axis is deviated by 8.8° towards NE), facing Mount Etna and Anapo valley. The theater, partly on a natural slope, originally had a perfectly semi-circular and consisted of 9 wedges and 8 scales. Has a slope of about 24° and has a diameter of about 42 m, while the diameter of the orchestra is about 21 m (20.9 m).

4.1 - ACOUSTIC MEASURES AND SIMULATION

Several measurements were made of the sound response [6], in order to characterize the acoustic parameters of the theater in the following situations:

- steady-state,
- transient switching off the stationary source,
- transient with the impulse response,
- different pairs source-microphone.

The measurements were carried out in the absence of the public, and without any empty theater scene mounted.

Three positions were chosen for the source and 26 microphone positions.

The positions of the sources were chosen to simulate those likely than an actor playing at the level of the orchestra and an actor playing out a scene at a height of 80 cm.

Figure14 shows the sound pressure level L_p (A), in the form of iso-chromatic map obtained by interpolation of the experimental data. The maps of the sound level have good symmetry on the auditorium even when the source is slightly off-center.

Also in this theater the software used is Odeon.

To make predictive simulations of the acoustic parameters was first created a graphical representation (model) of the theater in which the three-dimensional surfaces reproduced in the model are the relevant ones from the acoustic point of view: each surface is characterized by its sound absorption coefficients of the materials of which is actually made.

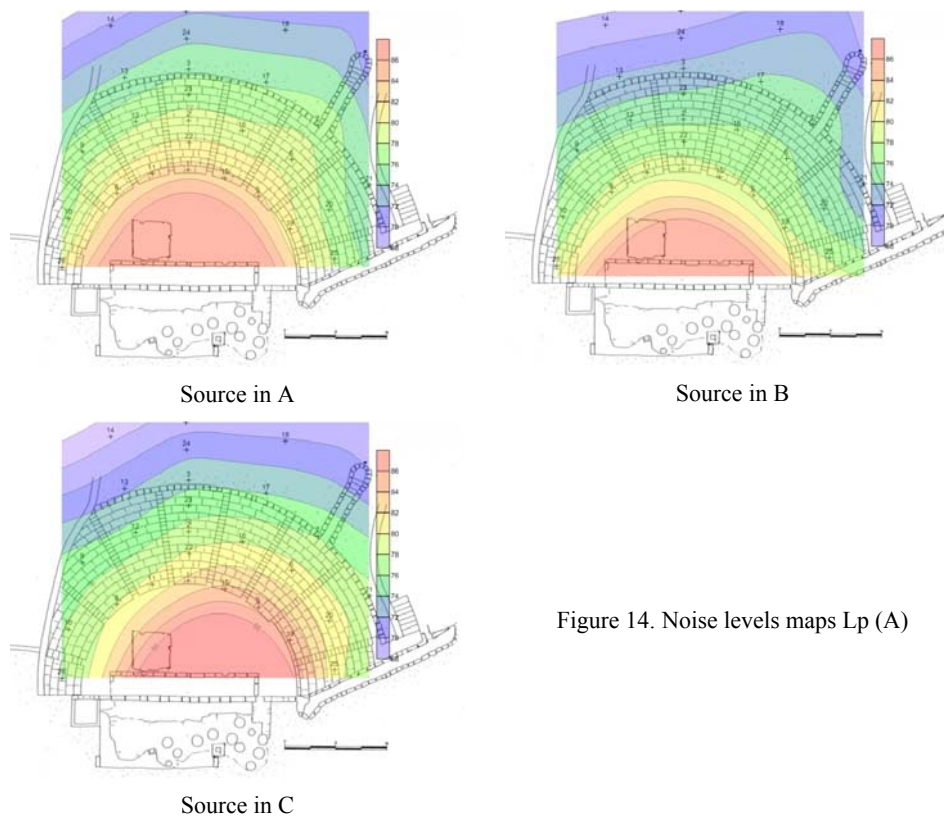


Figure 14. Noise levels maps L_p (A)

After constructing the model of the theater in its current configuration, it has been validated progressively refining the acoustic data and geometric as long as the data obtained experimentally were not reasonably overlapped with those obtained from the simulation . Once you have verified that the model was fully reliable values are derived by means of simulations and for configurations that are desired depth , the acoustic parameters of qualification (L_p - STI - D_{50}).

In particular, it was considered the following situations of the theater :

- Conditions in the absence and presence of the public;
- With scenes and backdrops of shapes and with different coating materials having absorption coefficients of the medium;
- In the case of an extension of the auditorium to increase the presence of the public.

In Figs. 15 are compared the measured data and the values obtained from simulation in the current state and in the absence of the public.

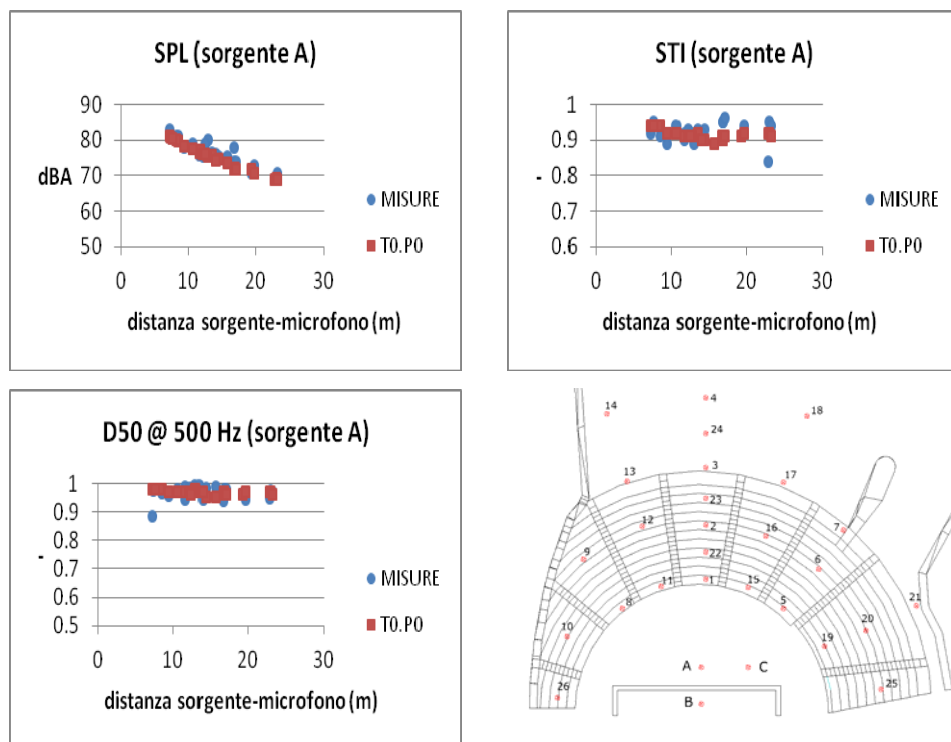


Figure 15. Comparison of data measured with data obtained from simulation

REFERENCES

1. A. La Pica, G. Rodonò, R. Volpes: Misure di livello sonoro nel teatro antico di Siracusa – Atti del XVIII Convegno nazionale dell'Associazione Italiana di Acustica. L'Aquila, 18-20 aprile 1990, pp. 211 – 220.
2. A. Daniele, M. Gullo, A. Leto, G. Rodonò: A study of the acoustic qualities of the ancient theatre in Segesta. ICA 2004 - The 18th International Congress on Acoustics, Kyoto, Japan; 4-9 april, 2004.
3. M. Gullo, A. Leto, G. Rodonò: Time-frequency analysis in an open-air theater, 29 August – 2 September 2005, Forum Acusticum Budapest 2005, Budapest.
4. M. Gullo, A. Leto, G. Rodonò: Caratteristiche in regime impulsivo del teatro antico di Segesta, 15 – 17 giugno 2005, 32° Convegno Nazionale AIA, Ancona, Italia.
5. M. Gullo, A. La Pica, G. Rodonò and V. Vinci: Acoustic characterization of the ancient theatre at Syracuse. Acoustics '08 Paris, June 29 – July 4 2008
6. G. Rodonò: Caratterizzazione acustica del teatro antico di Akrai. Convenzione tra C.R.P.R. e D.R.E.AM. 2012

7. G. Rodonò: Caratterizzazione acustica del teatro antico di Bulla Regia. Convenzione tra C.R.P.R. e D.R.E.AM. 2012

Author informations:

Giuseppe Rodonò: Giuseppe.rodono@unipa.it
Vincenzo Franzitta: vincenzo.franzitta@unipa.it

- Dipartimento Energia, Ingegneria dell'Informazione e Modelli Matematici – DEIM – Università degli Studi di Palermo.
- Laboratorio di Acustica – UNINETLAB – Università degli Studi di Palermo.

LA SPETTROSCOPIA DI RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE IN STATO SOLIDO PER LO STUDIO DELLO STATO DI CONSERVAZIONE DI MATERIALI CELLULOSICI

Bastone S
Chillura Martino D
Caponetti E

ABSTRACT

This work shows the potentiality of the solid state nuclear magnetic resonance (ss-NMR) technique applied to characterize cellulosic materials and the possibility of analyze small amounts of starting material within reasonable experimental time using a modern equipment. The NMR analyses were performed to assess the conservation state of a material in order to plan appropriate conservative and restorative interventions. ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ Cross Polarization (CP) Magic Angle Spinning (MAS) NMR was used to identify the paper and wood components and the crystalline degree of the cellulose. Besides, in wood holocellulose/lignin ratio and the condensation degree of the lignin were determined.

INTRODUZIONE

La tecnica dell'NMR allo stato solido (ss-NMR) ha avuto un grande sviluppo negli ultimi anni e, tra le altre applicazioni, si è rivelata particolarmente utile per la caratterizzazione strutturale e dinamica dei materiali polimerici amorfi [1,2]. Poiché la maggior parte degli elementi presentano almeno un isotopo magneticamente attivo, la struttura chimica può essere studiata osservando diversi tipi di nucleo. Questa tecnica presenta molti vantaggi rispetto ad altre: in primo luogo non è invasiva né distruttiva ed è molto pratica in quanto non è necessaria nessuna preparazione particolare del campione. Permette di analizzare campioni cristallini, ma anche campioni amorfi e sostanze in polvere.

Numerosi materiali quali la carta, il legno ed i tessuti, sono costituiti da fibre cellulosiche, derivanti da varie specie vegetali, sia arboree che erbacee. Tali materiali sono sottoposti ad un inevitabile processo naturale di degrado che avviene con modalità e intensità condizionate dall'ambiente nel quale il manufatto si è trovato. Gli effetti di tale degrado, nel tempo, consistono soprattutto nell'indebolimento e nella perdita di elasticità delle fibre cellulosiche che si depolimerizzano. Il degrado è causato da agenti biodeteriogeni e da fattori ambientali quali umidità, temperatura e pH. Le principali reazioni chimiche che portano a modificazioni della cellulosa sono l'idrolisi e l'ossidazione.

Il legno viene definito o asciutto o bagnato in funzione dell'ambiente in cui si è trovato e subisce tipologie di degrado differenti. I legni bagnati sono caratterizzati dalla perdita pressoché totale di cellulosa ed emicellulosa, e talvolta dal degrado parziale e alterazioni

strutturali della lignina, oltre che alla perdita degli estrattivi solubili. La cellulosa in un reperto ben conservato ha un alto grado di polimerizzazione ed è organizzata in domini amorfi e cristallini. L'aumento della frazione di cellulosa cristallina, che in generale costituisce circa il 50% della cellulosa, e la diminuzione della quantità d'acqua provoca danni alla struttura e di conseguenza provoca processi di deterioramento: per tale motivo il grado di cristallinità è un parametro fondamentale per stabilire lo stato di conservazione.

Lo stato di conservazione di queste tipologie di materiali è stato studiato ampiamente sia mediante analisi chimiche convenzionali che mediante tecniche strumentali come la microscopia ottica, la diffrazione di raggi X e la spettroscopia FT-IR. Nonostante i progressi della tecnica ss-NMR, sia teorici che strumentali, il numero di pubblicazioni riguardanti la sua applicazione ai materiali cellulosici di interesse nel campo dei beni culturali è veramente esiguo benché sia noto l'ampio impiego di tale tecnica nell'industria della carta, del legno e in altri settori affini.

Lo scopo di questo lavoro è quello di illustrare le potenzialità della tecnica ss-NMR per lo studio dello stato di conservazione di campioni di carta e di legno bagnato. In particolare, vengono qui riportati i risultati delle indagini condotte su campioni di legno bagnato appartenenti ad un rostro romano ritrovato al largo di Acqualadroni (Messina) [3] e su campioni di carta provenienti da un libro del 16° secolo gentilmente messo a disposizione dal Centro Regionale per la Protezione e il Restauro e ritrovato nella Biblioteca del Monastero di San Martino delle Scale che presenta un classico esempio di legatura martiniana. Questo libro è costituito da tre tomi che sono stati rilegati in un unico volume.[4]

L'ANALISI DEGLI SPETTRI ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CP MAS NMR

Le analisi sono state eseguite su una piccola quantità (10 mg) di campione che non viene trattato e che può essere utilizzato per ulteriori analisi. Il campionamento della parte lignea del rostro è effettuato sia nella zona superficiale sia mediante carotaggio e ha permesso di valutare lo stato di conservazione dell'intero reperto.

Sono stati acquisiti gli spettri del ^{13}C di campioni di legno e di carta, tali spettri permettono l'identificazione delle sostanze organiche presenti nel campione.

L'analisi degli spettri effettuati sui campioni di carta, di cui un esempio è riportato nella figura 1, ha evidenziato la presenza di degradazione ossidativa in un campione, come si evince dalla presenza di un picco a 175 ppm attribuito ai gruppi carbossilici. Un'analisi approfondita del picco a 105 ppm attribuito al carbonio anomero, ha mostrato che i campioni di carta prelevati dai tre tomi sono di origine differente. Il primo tomo è costituito da carta derivata dal cotone, la

carta del secondo e del terzo tomo è costituita da cellulosa di origine diversa, probabilmente cotone e canapa.

In figura 2 è riportato lo spettro del ^{13}C del campione più interno della parte lignea del rostro. Sono stati osservati i segnali relativi alla resina, alla cellulosa, alla lignina e, per il campione più interno, all'emicellulosa. Mediante l'analisi dello spettro è stato possibile osservare se vi sono state modificazioni strutturali o perdita di componenti durante il processo di degrado confrontando i dati ottenuti da ogni campione con un campione di legno nuovo della stessa specie. Dallo spettro si è evinto che il processo di degrado ha comportato la progressiva perdita delle componenti polisaccaridiche mentre ha lasciato intatta la lignina. Riguardo alle componenti polisaccaridiche, l'emicellulosa viene attaccata preferenzialmente rispetto alla cellulosa amorfa e alla cellulosa cristallina. Dai risultati ottenuti si evince che in tutti i campioni eccetto il campione più interno, la componente emicellulosica è assente, ciò ne conferma la vulnerabilità al degrado e indica la possibilità che il suo contenuto possa essere considerato un parametro utile per determinare il grado di deterioramento di un materiale lignocellulosico.

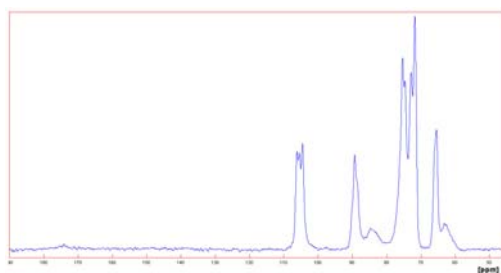


Figura 1. Spettro ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CP MAS NMR di un campione di seicentina

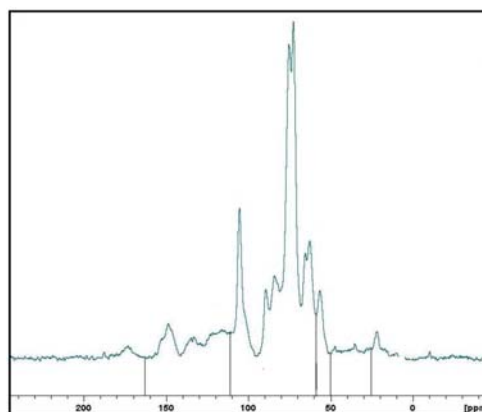


Figura 2. Spettro ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CP MAS NMR del campione più interno della parte lignea del rostro

Gli spettri acquisiti sui campioni sia di carta che di legno, sono stati inoltre utilizzati per calcolare il grado di cristallinità della cellulosa, per valutarne le modificazioni strutturali occorse in seguito al degrado. Da tale analisi, effettuata misurando le aree dei picchi attribuiti al carbonio C4 della cellulosa, si evince che la cellulosa amorfa è stata attaccata preferenzialmente. Poiché il grado di cristallinità del campione più interno del rostro, rimane invariato rispetto al campione di legno nuovo, è lecito affermare che solo l'emicellulosa ha subito il degrado batterico nella parte più interna.

L'ANALISI STRUTTURALE DELLA LIGNINA MEDIANTE SPETTRI NON QUATERNARY SUPPRESSION

Un'altra tecnica di analisi, per osservare se sono occorse modificazioni strutturali nella lignina, è la Non Quaternary Suppression. Tale tecnica permette di ottenere selettivamente uno spettro degli atomi di carbonio quaternari e calcolare il grado di condensazione, parametro utile per stimare se la lignina è degradata.

Il calcolo del grado di condensazione ha mostrato che in tutti i campioni esaminati la struttura della lignina non risulta profondamente modificata. Queste analisi hanno confermato così l'ipotesi che il tipo di degrado subito dal legno è essenzialmente di tipo batterico e acido.

L'ANALISI A TEMPO DI CONTATTO VARIABILE: UN APPROCCIO QUANTITATIVO.

Gli spettri NMR ottenuti in cross polarizzazione non possono essere considerati quantitativi poiché le misure sono eseguite mediante trasferimento di magnetizzazione dal nucleo ^1H al nucleo ^{13}C . L'area del segnale di ciascun nucleo di carbonio è perciò legata alla densità protonica attorno ad esso ed alla mobilità della molecola nel suo intorno immediato, ciò è da tenere presente se si analizzano campioni non omogenei come il legno, infatti la cellulosa e la lignina presentano atomi di carbonio differentemente mobili e a diversa densità protonica. Per avere una valutazione quantitativa dei segnali dei differenti nuclei di carbonio presenti nel campione è pertanto necessario effettuare uno studio mediante misure a tempo di contatto variabile (VCT). Gli esperimenti VCT sono stati condotti acquisendo spettri a differenti tempi di contatto, tali spettri permettono di ricavare delle curve di intensità di risonanza ai vari chemical shift contro i differenti tempi di contatto e il valore della magnetizzazione all'equilibrio è stato usato per l'analisi quantitativa. Tale analisi ha confermato che il degrado coinvolge prevalentemente i polisaccaridi e che tale degrado si localizza maggiormente negli strati superficiali e procede verso quelli interni.

CONCLUSIONI

I risultati ottenuti sulla parte lignea del rostro mostrano che l'NMR in stato solido è un'ottima tecnica per analizzare le modificazioni chimiche avvenute nella struttura del legno causate dal degrado.

L'analisi degli spettri ha prodotto informazioni utili sull'origine della carta e sull'entità del degrado della cellulosa presente.

Dai risultati ottenuti si evince che l'NMR in stato solido è un'ottima tecnica per lo studio dello stato di conservazione dei materiali cellulosici per le seguenti motivazioni:

Non è necessaria alcuna preparazione del campione e la tecnica è solvent free.

Tutte le analisi sono eseguite su un unico campione in piccola quantità che si può utilizzare in seguito per altre analisi in quanto la tecnica non è distruttiva.

La tecnica è versatile e permette il calcolo di parametri che sono un indice del degrado quali grado di cristallinità della cellulosa, grado di condensazione della lignina, rapporto in peso olocellulosa/lignina.

Si ottiene una chiara valutazione dell'entità del degrado in poche ore, i tempi di analisi risultano inferiori a quelli impiegati per le analisi gravimetriche tradizionali.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Bardet, M. Foray, Q. Tran, High-Resolution Solid-State CPMAS NMR Study of Archaeological Woods, *Anal. Chem.*, 17 (2002), 4386–4390.
- [2] D. Capitani, V. Di Tullio, N. Proietti, Nuclear Magnetic Resonance to characterize and monitor Cultural Heritage, *Prog. In NMR Spect.*, 64 (2012), 29-69.
- [3] S. Bastone, A. Spinella, M. Romagnoli, C. A. Buccellato, E. Caponetti. Solid State NMR characterization of the waterlogged wooden part of Acqualadrone roman rostrum. *Atti del Convegno “YOCOCU”*, Ed. IA-CS, Rome, Italy, 49-58, 2011.
- [4] A. Spinella, D. Capitani, S. Bastone, E. Caponetti. Solid state NMR to characterize paper and parchment samples from a 16th century book, *Conservation Science for the Cultural Heritage*, 208- 217, Ed. Springer, Thessaloniki , Greece, 2012.

Authors information:

S. Bastone:

D. Chillura Martino: delia.chilluramartino@unipa.it

E. Caponetti: Eugenio.caponetti@unipa.it

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche Chimiche e Farmaceutiche, Università di Palermo, Parco d'Orleans II, Viale delle Scienze pad.17, Palermo 90128, Italy

SPERIMENTAZIONE DI PRODOTTI NANOSTRUTTURATI IMPERMEABILIZZANTI SU CAMPIONI DI DIVERSE SPECIE LEGNOSE

Carotenuto M R
Marrale M
Longo A
Brai M

ABSTRACT

The potential efficacy of some nanostructured products to interfere with the absorption of water by wood and to slow down its thermo-hygrometric exchange with the environment have been investigated. The single-sided NMR approach has been proposed for water content analysis on wood samples and for monitoring the treatment effects.

INTRODUZIONE

E' globalmente condivisa l'aspettativa che le nanotecnologie costituiscano il motore dei più rilevanti progressi tecnico-scientifici di questo secolo così come lo è il loro straordinario potenziale applicativo nei più diversi ambiti. Introdurre materiali sviluppati con tale tecnologia nel settore dei Beni Culturali potrebbe rappresentare una nuova frontiera per la soluzione di alcune problematiche conservative e di ripristino.

La relativa esiguità di informazioni in merito al loro utilizzo nel settore ha fornito lo spunto per l'avvio di questa prima fase di ricerca e sperimentazione su prodotti attualmente in commercio. In questo lavoro lo studio di prodotti nanostrutturati impermeabilizzanti, applicati su campioni di legni appartenenti alle famiglie delle Conifere e delle Latifoglie, è stato affrontato per valutarne le prestazioni in termini di eventuale riduzione di assorbimento di acqua da parte della struttura porosa, in seguito a prove di bagnamento e cicli di invecchiamento accelerato. Questo aspetto è stato investigato perché molti dei problemi conservativi afferenti i manufatti lignei derivano proprio dalla spiccata affinità con l'acqua del materiale.

Monitorare il "comportamento" dell'acqua all'interno dei campioni e valutarne eventuali variazioni in seguito ai trattamenti è stato di fondamentale importanza ai fini dello studio e, in tal senso, la tecnica della rilassometria NMR si è rivelata un valido strumento. Tale indagine fisica, non distruttiva e non invasiva, è in grado di fornire indicazioni sulla distribuzione della dimensione dei pori all'interno dei campioni e di determinare, separatamente, il contributo dell'acqua libera dall'acqua legata alla struttura del legno.

MATERIALI E METODI

Campioni di *Picea Abies, L.* (abete rosso) e *Castanea Sativa, Mill.* (castagno) sono stati utilizzati per lo studio. Per ogni specie, si è disposto di un totale di 15 campioni di sezione rettangolare, di misura (6x4x2) cm, esenti da nodi e fenditure e ricavati da tavole moderne che presentavano un taglio di tipo tangenziale.

Riguardo i prodotti nanostrutturati, il SURFAPORE W[®] - NanoPhos e il MP NANOPROTECTOR[®] – Nanotech system, Multiproducts sono stati reperiti in questa prima fase di studio, in seguito a ricerche di mercato. Da quanto dichiarato dalle aziende produttrici, tali formulazioni consistono di particelle di dimensioni nanometriche differenti, progettate per penetrare in profondità nello spessore del materiale e per creare una sorta di barriera all'ingresso dell'acqua.

Nel presente studio, i tempi di rilassamento trasversali (T_2) sono stati acquisiti dallo spettrometro NMR unilaterale (Single-Sided NMR) della Bruker, utilizzando la sequenza CPMG con 8000 impulsi di rifocalizzazione.

Protocollo proposto per la valutazione dell'efficacia dei prodotti

Ai fini del progetto di ricerca, è stata proposta una procedura metodologica per la valutazione dell'efficacia dei trattamenti. Ogni singolo campione è stato sottoposto a specifiche indagini in grado di indagare le proprietà su cui ci si era prefissati di intervenire e per monitorarne le variazioni durante le varie fasi. I prodotti sono stati applicati a pennello su tutta la superficie dei campioni in modo da conferire, all'intero pezzo, un comportamento omogeneo alle condizioni ambientali e sperimentali. Per simulare il "possibile" invecchiamento cui ciascun campione, così trattato, potrebbe andare incontro durante il suo tempo-vita, sono stati effettuati dei cicli di invecchiamento artificiale in camera climatica, con valori di umidità e temperatura e fluttuazioni ambientali riferiti a valori registrati nella zona di Palermo nelle varie stagioni. La fase di irraggiamento UV non è stata condotta contestualmente per individuare, in un fattore rispetto ad un altro, la causa di eventuali variazioni.

Di seguito vengono riportate le fasi in cui si articola il protocollo proposto:

- Registrazione delle caratteristiche di ciascun campione ligneo (misurazioni dell'angolo di contatto, caratterizzazione della struttura interna tramite misure di rilassometria NMR, misure colorimetriche);
- Invecchiamento di almeno tre campioni per specie legnosa in camera climatica con cicli di stress termo-igrometrici predefiniti;

- Registrazione delle variazioni delle caratteristiche fisiche dovute ai cicli di invecchiamento artificiale sui campioni (misurazioni dell'angolo di contatto, caratterizzazione della struttura interna tramite misure NMR, in seguito ad assorbimento di acqua distillata per 48 ore, misure colorimetriche);
- Per ciascuna specie, applicazione del protettivo nanostrutturato su almeno tre campioni tal quali e su almeno tre campioni invecchiati artificialmente;



Figura 1. Bagnamento dei campioni per contatto con fogli di carta assorbente imbevuti periodicamente di acqua distillata



Figura 2. Spettrometro NMR unilaterale (Single-Sided NMR), prodotto dalla Bruker

- Ripetizione misure analitiche sopra citate per la valutazione delle prestazioni conferite dal prodotto sia sui campioni tal quali che su quelli precedentemente invecchiati (Misurazioni dell'angolo di contatto, Caratterizzazione della struttura interna tramite misure NMR, in seguito ad assorbimento di acqua distillata per 48 ore, Misure colorimetriche);
- Cicli di stress termo-igrometrici in camera climatica di tutti i campioni trattati;
- Ripetizione misure analitiche citate per la valutazione della permanenza e dell'efficacia del prodotto "nel tempo" e delle differenze di prestazione dovute all'applicazione del prodotto su superfici invecchiate e non.

Nel presente lavoro verranno riportati risultati relativi ad indagini di rilassometria NMR sui campioni lignei che hanno subito trattamenti con materiali nanostrutturati e cicli di invecchiamento.

RISULTATI E DISCUSSIONI

Di seguito, si riportano i dati ottenuti dalle misurazioni NMR, acquisite nelle varie fasi della procedura proposta (prima e dopo il trattamento ed in seguito ad invecchiamento).

Dal confronto tra i grafici, riportanti le distribuzioni dei tempi di rilassamento trasversali, è possibile ottenere informazioni sulle dimensioni dei pori dei campioni (pori più piccoli sono caratterizzati da tempi di rilassamento minori e viceversa) e sul tipo di legame che l'acqua presenta all'interno del campione (l'acqua maggiormente legata alla struttura del legno, avendo una minore mobilità, è caratterizzata da tempi di rilassamento più brevi, rispetto all'acqua libera).

Campioni di *Picea Abies, L.*: Sia prima che dopo il trattamento col prodotto SURFAPORE W[®] non si riscontrano variazioni nei contributi dell'acqua all'interno della struttura dei campioni. Sembrerebbe, dunque, che il trattamento non riesca ad apportare significativi cambiamenti a livello di assorbimento. In seguito ai cicli di invecchiamento accelerato, si nota, invece, un abbassamento del picco relativo al contributo dell'acqua libera, sia nei campioni non precedentemente trattati che in quelli trattati.

Anche nel caso dei campioni con MP NanoProtector[®] non sono state osservate differenze sostanziali prima e dopo il trattamento, così come in seguito ad invecchiamento.

Campioni di *Castanea Sativa, Mill.*: Dai grafici, si osserva che il contributo dell'acqua libera sembrerebbe diminuire in seguito al trattamento col prodotto SURFAPORE W[®]. In seguito ad invecchiamento, però, il picco ad elevati tempi T₂, relativo all'acqua libera, risulta essere presente e abbastanza intenso.

Nei campioni trattati con MP NanoProtector[®] sono presenti tutti e tre i contributi dell'acqua, in seguito al trattamento. Dopo esser stati invecchiati, sembrerebbe maggiore il contributo dell'acqua libera all'interno della struttura rispetto a quanto osservato per il prodotto precedente.

La riduzione dei picchi corrispondenti all'acqua libera, riscontrata nei campioni trattati col Surfapore W[®] e invecchiati, lascerebbe pensare che il prodotto, in seguito all'invecchiamento, riesca a limitare l'ingresso di acqua nel sistema. Tale dato ha bisogno di essere indagato ulteriormente in quanto si deve tener conto che i risultati della tecnica del NMR sono influenzati dalla presenza di specie paramagnetiche all'interno dei campioni, che potrebbe essere state indotte dal processo di invecchiamento. I momenti magnetici associati alle specie paramagnetiche (quali radicali liberi) possono, infatti, causare variazioni del campo magnetico locale, sufficienti ad indurre la riduzione dei tempi di rilassamento. Analisi diagnostiche complementari (come la risonanza paramagnetica elettronica e le osservazioni al Microscopio Elettronico a Scansione) sono fondamentali per acquisire maggiori dati per comprendere il complesso sistema all'interno della struttura.

CONCLUSIONI

La sperimentazione affrontata è stata fondamentale per acquisire i primi risultati per la programmazione di ricerche future. Ulteriori indagini e verifiche sperimentali sono necessarie per l'analisi e la valutazione del modo di interagire di questi materiali col substrato, dell'impatto sulle proprietà chimiche, chimico-fisiche e meccaniche dei materiali e della loro durabilità nel tempo.

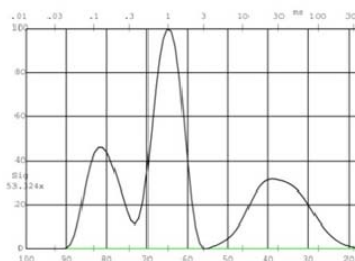


Grafico 1. Campione di castagno, non trattato, sottoposto a bagnamento con acqua distillata (imbibizione per risalita capillare) per 48 h.

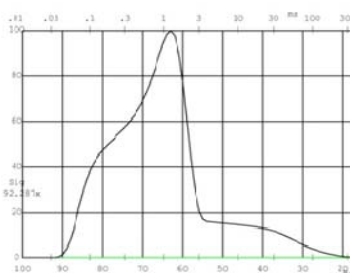


Grafico 2. Campione di castagno, trattato col prodotto Surfapore W® e sottoposto a bagnamento per 48 h con acqua distillata.

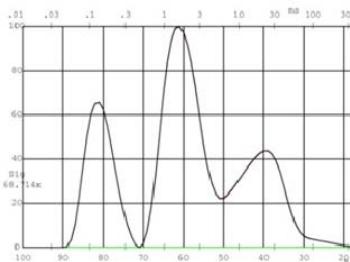


Grafico 3. Campione, trattato, sottoposto a bagnamento per 48 h, in seguito invecchiato in camera climatica e nuovamente bagnato per 48 h.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia il Laboratorio di Fisica e Tecnologie Relative - UniNetLab - del Dipartimento di Fisica dell'Università di Palermo, l'Ing. D. Enea, l'Ing. B. Megna, la Dott.ssa F. Fernandez e Dott.ssa P. Livreri.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] M. Brai, A. Longo, A. Maccotta, & M. Marrale. Electronic paramagnetic resonance power saturation of wooden samples. *Journal of Applied Physics* 105 (2009) 094913.
- [2] M.R. Carotenuto, M. Brai, F. Fernandez, D. Fontana, A. Gueli, M. Marrale, G. Stella & S.O. Troja. Nanostructured products for the preventive conservation of the wooden supports: evaluation of their effectiveness and durability. *Proceedings of the International Congress on Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage, Santiago de Compostela* (2012)
- [3] J. Ekstedt & A. Rosenkilde. Measurement of moisture content profiles in coated and uncoated Scots Pine using Magnetic Resonance Imaging. *COST E 53 Conference-Quality Control for Wood and Wood Products* (2007) 27-32.
- [4] Surfapore W® and MP NanoProtector ® Safety Data Sheets and Factsheets.

Author information:

Maria Rosalia Carotenuto: carotenutomr@gmail.com

Maurizio Marrale: maurizio.marrale@unipa.it

Anna Longo: anna.longo@unipa.it

Maria Brai: maria.brai@unipa.it

Dipartimento di Fisica e Chimica, Università di Palermo, Parco d'Orleans II, Viale delle Scienze Ed.18, Palermo 90128, Italy

CARATTERIZZAZIONE MOLECOLARE DI BATTERI IN REPERTI LIGNEI SOMMERSI

Palla F
Billeci N
Barresi G

ABSTRACT

The focus of this study was the identification of bacterial colonies in waterlogged wood fragments from the rostrum of a excellent workmanship, that is very likely one of the wrecks attributed to Sextus Pompey fleet (36 BC) and discovered in Acqualadroni, Messina, Sicily, Italy (2008). The wood samples were analyzed by light and Scanning Electron Microscopy (SEM), *in vitro* culture and molecular technique (DNA *base techniques*). The results, focused on bacterial consortia, allowed us to reveal the presence of *Pseudomonas* sp., *Sphingomonas* sp., *Xanthomonas* sp. besides *Marinobacter* sp. and *Desulforudis audaxviator*. A prompt and accurate characterization of bacterial colonization represents one of the preliminary step in preservation/restoration projects, especially for waterlogged wood since the metabolic activity of specific bacteria induce and accelerate the deterioration processes. Although it is reported in a case study, this multiple approach is useful for reveal and identify bacterial colonizing both organic and inorganic artifacts.

INTRODUZIONE

Lo stato di conservazione del legno archeologico sommerso dipende dai fattori relativi al luogo di giacitura del reperto, come la temperatura, il pH, la salinità dell'acqua e la concentrazione di ossigeno, fattori che condizionano la colonizzazione da parte di microrganismi. Il biodeterioramento del legno sommerso può manifestarsi sotto diverse forme in relazione alle attività metaboliche delle specie presenti, compromettendo le componenti strutturali del legno (cellulosa, emicellulosa e lignina) e conseguentemente le originali proprietà chimiche, fisiche e meccaniche (Blanchette, 2000). Negli ultimi due decenni sono stati condotti molti lavori sulla caratterizzazione del biodeterioramento del legno sommerso, causato da batteri che inducono differenti tipologie di degrado (*erosion, tunnelling, cavitation forms*). Inoltre, particolare attenzione deve essere rivolta alle specie batteriche in grado di ossidare alcuni composti dello zolfo che producono l'aumento dell'acidità con incremento dell'idrolisi delle molecole di cellulosa (Fors et al, 2008). I reperti lignei sommersi sono generalmente strutture compromesse, le quali, una volta sottratti dal sito di giacitura, risentono dell'impatto del nuovo ambiente, dunque anche la conoscenza dei meccanismi di deterioramento da parte dei

microrganismi assume una notevole importanza per archeologi e conservatori per una corretta tutela di tali reperti.

MATERIALI E METODI

Ricorrendo ad anse e bisturi sterili sono stati prelevati piccoli frammenti lignei da tre differenti zone del fasciame del rostro, come mostrato in figura 1 (RA1, RA 2, RA3). I campioni ottenuti sono stati impiegati sia per inoculare piastre di Nutrient Agar (NA-Difco), sia per l'estrazione diretta del DNA batterico. Inoltre sono state condotte analisi in microscopia ottica ed elettronica a scansione (SEM).

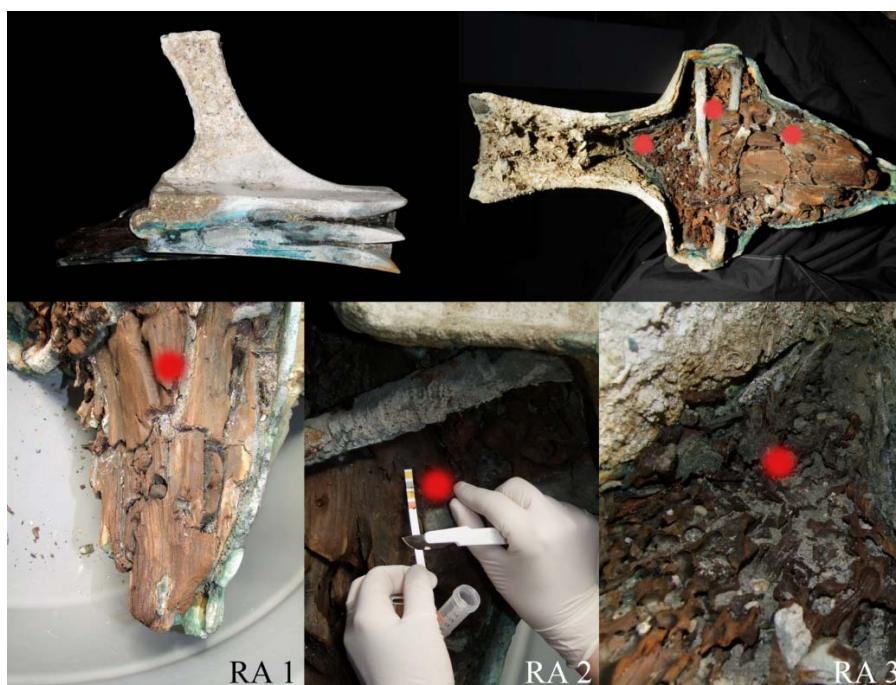


Figura 1. Rostro di Acqualadroni, campionamento e denominazione dei campioni lignei. Evidenziate in rosso le tre diverse zone di prelievo: RA1- tavola adiacente alla chiglia; RA2- zona compresa tra la lamina di rivestimento e la trave di cinta; RA3- zona con evidente degrado del dritto di prua.

Il DNA genomico batterico è stato estratto sia dalle singole colonie cresciute su N-Agar, dopo 18 h di incubazione a 30°C, mediante il kit *PrepMan Ultra* (Applied Biosystem), sia dai frammenti lignei con *Stool MiniKit* (QIAGEN) (Palla et al, 2002). Specifiche regioni di DNA ribosomale sono state amplificate con primer specifici per il gene 16S per identificare le specie batteriche *Cytophaga*, *Cellvibrio*, *Cellulomonas*, *Bacillus* e *Pseudomonas*, comunemente

riscontrate in reperti lignei sommersi (Chen, 2006). Sono stati inoltre utilizzati primer universali ITS (*Internal Transcribed Spacer*).

La miscela di reazione di PCR (*Polimerase Chain Reaction*) è composta da: DNA genomico, 1X Reaction Buffer, 10 μ M primer *forward*, 10 μ M primer *reverse*, 2mM dNTP mix, 2mM MgCl₂, 5 U/ μ l *Taq* DNA polimerasi (Invitrogen). Le reazioni di PCR sono state eseguite mediante Eppendorf Mastercycler gradient e ciascun profilo di amplificazione ha previsto: un ciclo di denaturazione iniziale a 95°C per 5 min; 30 cicli di amplificazione; denaturazione a 94°C per 1 min; annealing a 50°C (ITS) - 58°C (16S) per 1 min; estensione a 72°C per 2 min; un ciclo finale di estensione a 72°C per 7 min.

I prodotti di reazione di PCR, purificati con *Quick PCR purification kit* (QIAGEN) e risolti su gel d'agarosio al 2% in 1X TAE (figura 2), sono stati utilizzati per determinare la composizione nucleotidica ricorrendo al servizio *Eurofins MWG Operon*. Le sequenze ottenute sono state confrontate (% similarità) con quelle depositate nelle banche dati genomiche (NHI-USA, EMBL-GERMANY), ricorrendo alla piattaforma BLAST.

Infine, i campioni sono stati osservati sia al SEM Leica LEO-400, dopo averli fissati su opportuni *stub* e metallizzati con microparticelle in oro (AGAR AUTO SPUTTER COATER), sia al microscopio ottico in luce trasmessa e riflessa per valutare lo stato di conservazione della struttura e le alterazioni dei frammenti lignei causate da attacco biologico.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Il presente studio ha permesso di estrarre il DNA batterico direttamente dai frammenti lignei grazie alla messa a punto di un protocollo di estrazione idoneo basato sull'analisi del DNA genomico, in particolare specifiche porzioni sono state amplificate *in vitro* mediante PCR e in seguito ne è stata determinata la composizione nucleotidica. I risultati delle indagini molecolari, mostrate in tabella 1, hanno confermato la presenza di batteri come *Cellulomonas* sp., *Bacillus* sp., *Pseudomonas* sp., *Xanthomonas* sp., *Marinobacter* sp. (batterio ferro-ossidante) e *Desulforudis audaxviator* (batterio solfo-riduttore).

deformazione della struttura, riconducibili sia all'azione dei batteri che alle condizioni ambientali di giacitura del reperto. L'analisi delle sezioni sottili, ottenute mediante microscopia ottica in luce trasmessa e riflessa, ha permesso il riconoscimento dei vasi parenchimatici con cellule epiteliali a parete sottile e dei vasi resiniferi, struttura attribuibile a *Pinus* sp. (figura 5).

In conclusione, le metodiche molecolari (PCR e sequenziamento) associate alle tecniche tradizionali per l'identificazione dei microrganismi (microscopia e colture *in vitro*) forniscono

una panoramica più vasta sui consorzi batterici presenti che possono compromettere lo stato di conservazione di un manufatto di interesse storico-artistico.

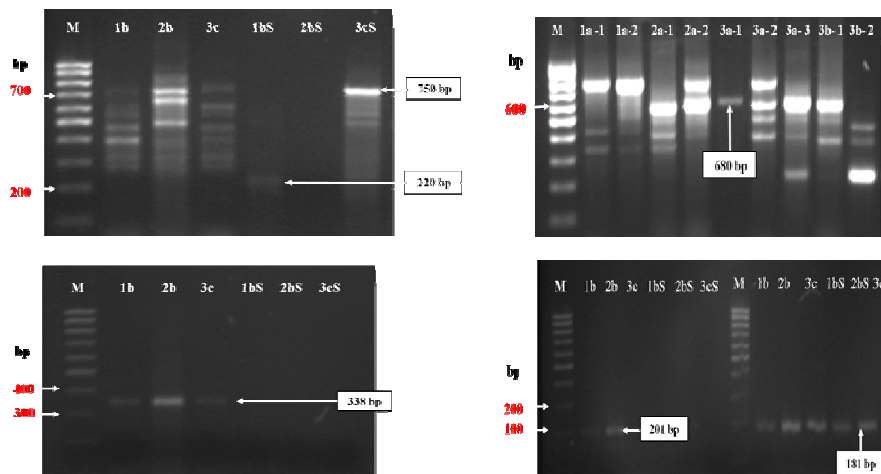


Figura 2. Prodotti di amplificazione risolti su gel d'agarosio. In alto quelli relativi alla regione ITS: DNA estratto da campioni lignei mediante DNA *Stool mini kit* QIAGEN (750-220 bp); DNA estratto dalle singole colonie (680 bp). In basso sono riportati i risultati relativi al marcatore molecolare 16S-rDNA: primer specifici per *Pseudomonas* sp. (338 bp) e primer specifici per *Cellulomonas* sp. e *Bacillus* sp. (201 bp e 181 bp).

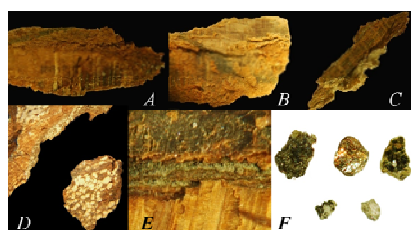


Figura 3. Osservazioni allo stereomicroscopio dei frammenti lignei: alterazioni cromatiche e depositi di origine chimica e biologica (A-E), residui metallici (rame, bronzo e ferro) e cristalli salini (F).

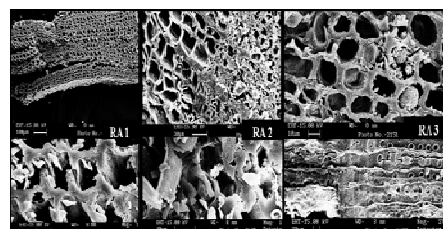


Figura 4. Micrografie SEM delle sezioni trasversali e radiali dei tre campioni lignei. È evidente la profonda alterazione della struttura che si presenta come una massa soffice disorganizzata e parzialmente collassata.



Figura 5. Sezioni sottili al microscopio ottico in luce trasmessa (A-B) e riflessa (C).

Tabella 1. Identificazione consorzi batterici presenti ottenuta mediante analisi molecolare.

<i>Campioni</i>	DNA da colonie isolate	DNA da frammenti lignei	
	ITS-PCR	ITS-PCR	16S-PCR
RA 1	Non determinato	<i>Desulforudis audaxviator</i>	<i>Pseudomonas</i> sp. <i>Cellulomonas</i> sp. <i>Bacillus</i> sp.
RA 2	Non determinato	Non determinato	<i>Pseudomonas</i> sp. <i>Cellulomonas</i> sp. <i>Bacillus</i> sp.
RA 3	<i>Xanthomonas</i> sp.	<i>Marinobacter</i> sp.	<i>Pseudomonas</i> sp. <i>Bacillus</i> sp.

Considerando la complessità del degrado microbico relativo al legno archeologico sommerso, il presente studio offre un contributo per arricchire la conoscenza sui consorzi batterici che colonizzano i reperti lignei sommersi recuperati nell'area del Mediterraneo al fine di progettare un'azione di conservazione mirata ed efficace.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano S.Tusa, C. Buccellato e la Soprintendenza del mare, regione Siciliana, Palermo; A.M. Mannino, (Università degli Studi di Palermo) per le analisi al SEM; B. Megna (Università degli Studi di Palermo) per la caratterizzazione dei frammenti lignei.

BIBLIOGRAFIA

- R. A Blanchette. A review of microbial deterioration found in archaeological wood from different environments. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 46 (2000) 189-204.
- Y. Fors, T. Nilsson, E.D. Risberg, M. Sandstrom, P. Torssander. Sulfur accumulation in pinewood (*Pinus sylvestis*) induced by bacteria in a simulated seabed environment: Implications for marine archaeological wood and fossil fuels. *International Biodeterioration & Biodegradation* 62 (2008) 336- 347.
- F. Palla, C. Federico, R. Russo, L. Anello. Identification of *Nocardia restricta*. *FEMS Microbiology Ecology* 39 (2002) 85-89.
- X. Chen, Y. Zeng, N. Jiao, Development and evaluation of specific 16S rDNA primers for marine *Cytophaga-Flavobacteria* cluster, *Molecular Ecology Notes* 6 (2006) 1278-1281.
- T. Nilsson, C. Björdal. Culturing wood-degrading erosion bacteria, *International Biodeterioration & Biodegradation* 61 (2008) 17-23.

Author informations:

Franco Palla: franco.palla@unipa.it, Noemi Billeci: noemibilleci.beniculturali@gmail.com, Giovanna Barresi: barresi.giovanna@libero.it, Università degli Studi di Palermo, Dipartimento STEBICEF, Sezione di Botanica e Ecologia Vegetale, Laboratorio Biologia e Biotecnologie per i Beni Culturali, Via Archirafi 28, 90123, Palermo

INDAGINE TRAMITE GC-MS SU ALCUNI MATERIALI UTILIZZATI COME ADESIVI PER UTENSILI NEL VILLAGGIO PREISTORICO PALEOFITTICOLO DI FIAVÈ

Agozzino P
Filizzola F

ABSTRACT

Adhesives based on natural substances such as resins, tars, were found during excavations in archaeological sites dating back to prehistoric times. In this study, the survey was carried out on artifacts from the prehistoric lake-dwelling village in Fiaavè near the city of Trento, in northern Italy. Were analyzed fragments of mastic which bound a flint to a sickle of wood and other fragments of mastic that bound another tool, in order to reveal substances used as adhesives in the construction of tools and weapons. The Gas Chromatography / Mass Spectrometry (GC-MS) is a suitable tool for the study of soluble compounds in fossil plants and analysis of extracts of resin. In crude extracts have been identified compounds known as biomarkers of birch bark tar, used in ancient times as adhesives.

INTRODUZIONE

Adesivi a base di sostanze naturali quali resine, catrami, sono stati trovati durante gli scavi in siti archeologici risalenti a periodi preistorici. In questo studio l'indagine è stata eseguita su reperti provenienti dal Villaggio preistorico paleofitticolo del sito archeologico del Biotopo Fiaavè vicino la città di Trento. Sono stati analizzati dei frammenti di mastice che legavano una selce ad un falchetto di legno e altri frammenti di mastice che legavano un'altro arnese, al fine di svelare sostanze utilizzate come adesivi nella costruzione di utensili ed armi. La Gascromatografia/Spettrometria di Massa (GC-MS) è uno strumento adatto per lo studio di composti solubili in piante fossili e l'analisi di estratti di resina. Negli estratti grezzi sono stati identificati composti noti come biomarkers del catrame della corteccia di betulla, utilizzati nell'antichità come adesivi.

MATERIALI E METODI

Lo studio si è concentrato sull'identificazione chimica di sostanze naturali usate come adesivi, per comprendere il modo in cui sono stati prodotti, per migliorarne la conservazione attuale e il restauro.

I materiali adesivi utilizzati nel periodo preistorico, circa 45.000 anni fa, hanno un'elevata sensibilità ai naturali processi di biodegradazione legati alla loro composizione organica, nonostante ciò analisi di adesivi, risalente al Paleolitico medio e al periodo romano sono già state eseguite utilizzando la GC-MS, tecnica che ha permesso di svelare composti ancora

conservati nei reperti archeologici (1-3). Le analisi in GC-MS sono necessariamente precedute da estrazione, purificazione e derivatizzazione dei campioni.

I composti presenti nei due frammenti di mastice: quello che legava una selce ad un falchetto di legno (Fr_Ma1) e quello che legava una selce ad un altro arnese (Fr_Ma2) sono stati estratti con due solventi organici a polarità crescente: prima con diclorometano e dopo con metanolo. Le estrazioni sono state condotte sia a freddo, introducendo i frammenti in palloncino da 50 ml con 10 ml di solvente per 1 h in un bagno ad ultrasuoni a 20 °C per 15 minuti, per facilitare il trasferimento delle sostanze organiche nel solvente; sia a caldo a ricadere per 1 h. I singoli estratti grezzi, riuniti, sono stati poi filtrati, concentrati con l'ausilio di un evaporatore rotante e analizzati con un Gas-Cromatografo Varian STAR 3400 CX abbinato a uno spettrometro di massa a trappola ionica Varian Saturn 3.

Parametri sperimentali del sistema GC-MS: colonna J&W Scientific DB5-MS, iniettore 300 °C, gas carrier Elio, pressione in colonna 12 psi, transferline 180°. L'analisi è stata eseguita con il metodo della ionizzazione elettronica (EI), l'intervallo di massa (m/z) analizzato è 40-500 Dalton, la frequenza di scansione è 1/sec. Programmata termica: isoterma iniziale 100 °C per 3 min, incremento di 7 °C/min fino 300 °C, ed isoterma finale di 20 min.

I composti sono stati identificati attraverso una comparazione ragionata e critica con gli spettri registrati nella libreria NIST 2002.

RISULTATI E DISCUSSIONI

Nell'indagine degli estratti grezzi, eseguita tramite GC-MS (Tabella 1), sono stati identificati prodotti con struttura ciclopentanoneperitrofenantrene (triterpeni penta ciclici), come il lupenone [Lup-20(29)-en-3one] e il lupeol [Lup-20(29)-en-3 β -ol] entrambi noti come biomarkers del catrame della corteccia di betulla (4), e molto usati nell'antichità come adesivi in tutta Europa (3-4).

Lo spettro del Lupenone (figura 1) presenta lo ione molecolare a (m/z 424), per perdita di metile forma lo ione a (m/z 409), i picchi a m/z 205 e a m/z 189 sono correlati alla struttura triterpenica della molecola (4).

Lo spettro del Lupeol (figura 1) presenta lo ione molecolare a (m/z 426), e tutte le altre frammentazioni di rilievo sono identiche a quelle del Lupenone, ma ovviamente con spostamento di massa di due Dalton, tranne il picco a 189 la cui formazione deriva dalla perdita dell'anello A.

Tabella 1. Composti identificati nei due frammenti di mastice.

T.R.	Composto	Fr Ma 1	Fr Ma 2
22,61	Estere etilico dell'acido linoleico	X	
31,56	Struttura ciclopentanoneperitrofenantrenica	X	
33,69	Struttura ciclopentanoneperitrofenantrenica	X	X
38,9	Lupenone	X	X
39,76	Lupeol	X	X

Anche le strutture degli altri due composti, svelati a T.R. 31,56 e 33,69 (Tabella 1), hanno una composizione triterpenica caratterizzata dai picchi a m/z 189, 203, 218, 297, 409.

Questi dati evidenziano che gli adesivi utilizzati in questo villaggio, come in altri dello stesso periodo, sono stati prodotti dal catrame ricavato da corteccia di betulla per semplice riscaldamento.

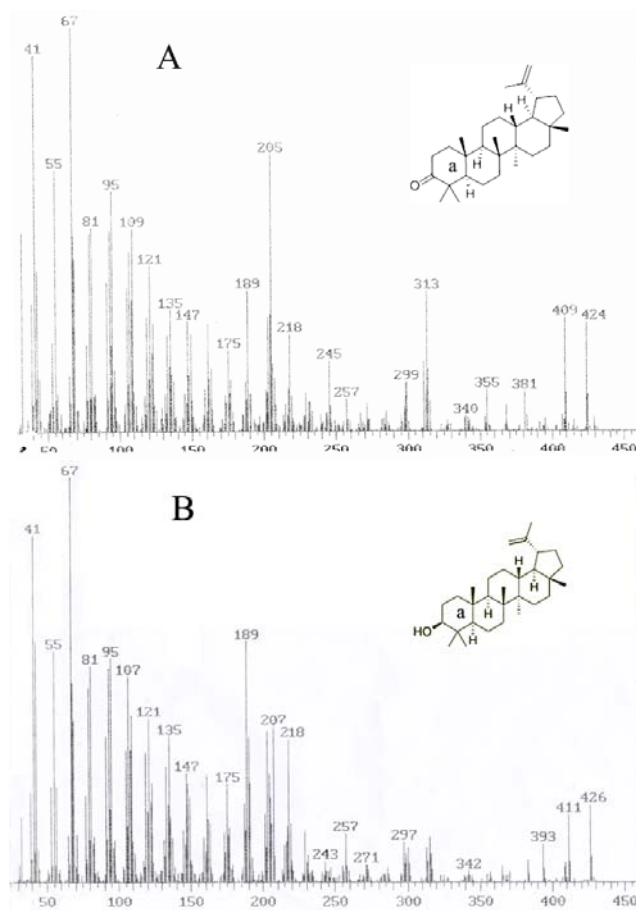


Figura 1. Spettro di massa del Lupenone (A) e del Lupeol (B)

CONCLUSIONI

La Gascromatografia/Spettrometria di Massa si è rivelata una tecnica potente e sensibilissima per la caratterizzazione di materiali, anche se in minime quantità, con strutture triterpeniche con diversi pesi molecolari, ma anche per distinguere fonti botaniche diverse contenenti biomarcatori in frammenti del periodo preistorico. Gli spettri di massa hanno svelato picchi caratteristici di composti con struttura Lupane, consentendo di accertare che uno dei tipi di resina utilizzati come adesivo per la costruzione di armi ed utensili era catrame di corteccia di betulla.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Otto, B.R.T. Simoneit, W. Wilde, L. Kunzmann, W. Püttmann. Terpenoid composition of three fossil resins from Cretaceous and Tertiary conifers. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 120 (2002) 203-215.
- [2] S.N. Dudd, R.P. Evershed. Unusual triterpenoid fatty acyl ester components of archaeological birch bark tars. *Tetrahedron Lett.*, 40 (1999) 359 – 362.
- [3] M. regert, V. Alexander, N. Thomas, A. Lattuali-Derieux. Molecular characterization of birch bark tar by headspace solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry: a new way for identifying archaeological glues. *Journal of Chromatography A*, 1101 (2006) 245-253.

Author informations:

Pasquale Agozzino: pasquale.agozzino@unipa.it;
Dipartimento STEBICEF, Università degli Studi di Palermo, via Archirafi n. 32 Palermo.

Felice Filizzola: felice.filizzola@unipa.it
Area Ricerca e Sviluppo, Università degli Studi di Palermo, Piazza Marina 61 Palermo



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PALERMO



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PALERMO



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PALERMO

ISBN 978-88-907460-5-5