

FOTOCATALIZZATORI FISSATI MEDIANTE LE FINITURE TRADIZIONALI DEL MARMORINO: UNA STRATEGIA ECOLOGICA TRA CHIMICA E RESTAURO PER RENDERE PIÙ PULITE LE NOSTRE CITTÀ

Federica Menegazzo*, Michela Signoretto*, Danny Zanardo*, Luca Scappin**

* CatMat Lab, Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia, Via Torino 155, 30172 Venezia Mestre, +39 041 2348552, federica.menegazzo@unive.it; michela.signoretto@unive.it; danny.zanardo@unive.it

** Università IUAV di Venezia, Venezia, +39 333 82457503, scappin@iuav.it

Abstract

Nella tradizione costruttiva veneziana del rivestimento ad intonaco in marmorino è noto che le finiture superficiali erano basate su particolari lavorazioni di pressatura e lamatura e sulla stesura di additivi di protezione organici (sapone, cera, olio di lino) in modo da rendere le superfici molto resistenti alle aggressioni ambientali. Negli interventi di restauro sulle facciate dell'edilizia storica, nei casi in cui si eseguono integrazioni di marmorini esistenti o rifacimenti estesi, è possibile operare con quelle sostanze protettive, in particolare calce e sapone, che riprendono le tecniche del passato e offrono durabilità simili a quelle antiche. Questa possibilità di lavorare con sostanze protettive fissate in superficie ha offerto l'occasione di sperimentare l'aggiunta di prodotti eco-compatibili e incolori che forniscano anche un miglioramento delle condizioni ambientali. Infatti, sono stati eseguiti una serie di campioni utilizzando materiali nanostrutturati multifunzionali che possono degradare i principali inquinanti ambientali organici e inorganici (NO_x, VOC) mediante fotocatalisi, oltre a ridurre gli attacchi batterici e conferire proprietà autopulenti. Sfruttando le caratteristiche leganti della calce e del sapone impiegati per rinforzare i marmorini preesistenti, allo stato secco, o i marmorini di nuova esecuzione, con stesure superficiali a fresco, si sono studiati gli effetti di due fotocatalizzatori basati sul biossido di titanio e sull'ossido di zinco, entrambi considerati in una versione commerciale e in una versione sintetizzata in laboratorio. Per simulare il degrado superficiale è stato impiegato il blu di metilene come modello di inquinante organico in modo da valutare le proprietà fotocatalitiche dei materiali mediante analisi colorimetriche; inoltre sono stati caratterizzati i materiali con altre tecniche di laboratorio: diffrazione ai raggi X (XRD), fisisorbimento di azoto, microscopia elettronica a scansione (SEM) accoppiata ad analisi EDX (Energy Dispersive X ray). I migliori risultati sono stati ottenuti con il biossido di titanio commerciale e l'ossido di zinco sintetizzato in laboratorio applicati sfruttando la capacità legante del sapone. I risultati sono soddisfacenti e aprono un settore innovativo nel campo del restauro che trova nella chimica un supporto verso la biocompatibilità dei materiali impiegati anche per ridurre l'inquinamento presente nell'aria, oltre a ridurre gli attacchi batterici e conferire proprietà autopulenti.

Introduzione

L'intonaco a marmorino è un tipico rivestimento murario della tradizione veneziana, utilizzato sia negli ambienti interni che sulle superfici esterne degli edifici. Ciò che lo distingue dai tipi di intonaco più diffusi, quelli in sabbia, è l'impiego dell'aggregato lapideo carbonatico in granulometria variabile da scaglia a polvere, una particolare compattazione e una lavorazione superficiale tesa a simulare una superficie marmorea lucidata. Storicamente, la presenza dell'intonaco con aggregato lapideo risale al tempo dell'antica Roma: Vitruvio, nel I° secolo a.C. ne dà testimonianza nel suo famoso trattato *De Architectura* quando descrive i materiali utilizzati all'epoca per l'edilizia. Nel corso del Rinascimento, con la riscoperta della cultura classica, si recupera la tecnica antica e a partire dal XVI secolo nella città lagunare si inizia ad utilizzare questo tipo di intonaco con una riduzione degli spessori e diverse combinazioni con strati di fondo di altri aggregati, come il cocchiopesto e la sabbia, in modo da ottenere intonaci sia in monoaggregato sia con sovrapposizione di marmorino su strato di cocchiopesto e/o su strato di sabbia. [1-3] La tradizione del marmorino veneziano si diffonde nel corso del XVII e XVIII secolo specialmente in area veneta e la tecnica esecutiva si mantiene nel tempo sostanzialmente identica.

La formulazione del marmorino tradizionale in calce viene utilizzata anche oggi impiegando le stesse modalità di esecuzione e protezione. Come i più comuni intonaci, viene applicato sulla muratura in diversi strati via via più sottili. Al di sopra dello strato di fondo, detto *rinzafo* generalmente di impasto più magro con proporzione di volume di 1/3 tra grassello di calce e aggregato, sono solitamente applicati almeno due strati di marmorino, composto di grassello di calce e di due differenti granulometrie di aggregato carbonatico, in proporzione 1/1/2: la parte grossolana utilizzata ha granuli di dimensioni comprese tra 1 e 3 mm, mentre la parte fine è composta da granuli inferiori al mm, detto *spolverone*, e può essere aggiunta una parte ancora più fine con diametro inferiore a 0.07 mm chiamata *impalpabile di marmo*. La stesura degli strati come in tutti gli intonaci realizzati prima del XIX secolo, avveniva in successione di strato a *fresco su fresco*, cioè quando lo strato sottostante è ancora in fase di presa. Successivamente viene applicato un ultimo strato più sottile, di ca.1 mm, mescolando calce e polvere di

marmo in proporzione 1/2. Quest’ultimo strato viene pressato maggiormente in modo da ottenere una superficie più liscia ed omogenea e costituisce lo strato su cui sono applicati i materiali di protezione che conferiscono proprietà idrorepellenti oltre ad un aspetto estetico di riflessione della luce. Quest’ultima stesura può essere fatta sia *a fresco*, sia successivamente a secco, a seconda dei risultati che si vogliono ottenere.

Le materie di finitura e protezione utilizzate tradizionalmente nella cultura costruttiva veneziana sono a base di oli vegetali, cere o saponi naturali, che determinano un effetto opaco o lucido della superficie in relazione sia al materiale sia all’impiego della lavorazione di lucidatura a ferro detta lamatura. Queste tecniche di finitura aumentano l’idrofobicità della superficie, riducendo in tal modo l’attivazione di fenomeni di degrado. Le specifiche tecniche di finitura di questo tipo di intonaco, impiegato sia sulle superfici interne che esterne di edilizia storica o di nuova costruzione, ha permesso di associare alcuni materiali che possono migliorare le proprietà del rivestimento e allo stesso tempo la qualità dell’aria circostante.

La crescente presenza di sostanze inquinanti nell’atmosfera e le sempre più critiche condizioni meteorologiche inducono un preoccupante aumento dei fenomeni di degrado dei beni architettonici, che ha fatto accrescere l’interesse per lo studio e lo sviluppo di materiali che siano in grado di combattere e proteggere il patrimonio architettonico-culturale anche da queste tipologie di attacchi. Gli inquinanti atmosferici sono sostanze prodotte principalmente da cause antropiche. Essi possono essere classificati in due categorie: gli inquinanti primari, come il monossido di carbonio (CO), non subiscono modifiche una volta rilasciati nell’ambiente, mentre quelli secondari, più dannosi, sono sottoprodotti di reazioni chimico-fisiche che avvengono nell’ambiente stesso. Tra tutti, particolarmente dannose sono le catene di reazioni che portano a processi di ossidazione che coinvolgono gli ossidi di azoto (NO_x), come l’ossidazione del monossido di azoto (NO) e del biossido di azoto (NO₂) e la conseguente produzione di ozono (O₃) [4]. L’insieme dei prodotti di queste reazioni porta ad un particolare tipo di inquinamento dell’aria, che viene descritto con il termine di *smog fotochimico*. Infatti, gli NO_x, insieme ai composti organici volatili (VOC) presenti nell’atmosfera, portano ad un complesso sistema di reazioni fotochimiche, causate dall’interazione con i raggi ultravioletti della luce solare. Gli inquinanti atmosferici e i loro derivati, oltre a ledere la salute dell’uomo e dell’ambiente, possono anche provocare fenomeni di degrado superficiale, danneggiando spesso irreparabilmente edifici e monumenti di interesse storico, artistico e culturale. Le opere architettoniche e statuarie, spesso esposte all’esterno, sono le prime a subire le conseguenze di tali processi di degrado e pertanto devono essere particolarmente salvaguardate e protette. [5]. È importante ricordare che difficilmente un fenomeno di degrado superficiale è dovuto ad un’unica causa (chimica, fisica o biologica), ma è la combinazione di esse che può ledere l’opera. La presenza di croste, macchie, pellicole, alterazioni cromatiche e patine biologiche sono solo alcune delle forme in cui il degrado superficiale si presenta. La presenza di un ambiente inquinato e di queste tipologie di degrado possono provocare diversi effetti secondari, come degrado di tipo strutturale del materiale, forme di decoesione, fessurazioni, smagliature, corrosione e alveolizzazione [6].

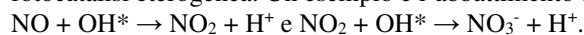
La ricerca e il progresso scientifico hanno sviluppato varie metodologie per combattere questi tipi di degrado. Tra esse la fotocatalisi eterogenea appare una via promettente per abbattere gli inquinanti atmosferici che causano le forme di degrado appena descritte, utilizzando inoltre una fonte energetica pulita ed ecosostenibile, come la radiazione solare. Tipicamente un fotocatalizzatore è un semiconduttore, ovvero un materiale dotato di certe proprietà elettriche. Secondo la teoria delle bande vengono definiti due insiemi di orbitali molto ravvicinati in energia: la banda di valenza (VB), che in condizioni di equilibrio presenta orbitali molecolari pieni di elettroni e la banda di conduzione (CB), che invece è costituita da orbitali vuoti. I materiali possono essere classificati in base alla differenza energetica tra le due bande, che è definita come *band gap*. In un materiale semiconduttore, l’ampiezza energetica del *band gap* è compresa tra 1 e 6 eV. Poiché la distanza è relativamente piccola, un gran numero di elettroni può essere eccitato e passare dalla banda di valenza a quella di conduzione. È infatti possibile eccitare un elettrone facendovi incidere un fotone e, se l’energia incidente è uguale o maggiore al *band gap* tra la banda di valenza e quella di conduzione, l’elettrone può essere promosso, assorbendo l’energia del fotone, e passare da una banda all’altra. Questo provoca la formazione di una buca elettronica sulla banda di valenza e la presenza di elettroni a maggior energia su quella di conduzione. Queste cariche (elettroni e buche) possono andare incontro a due fenomeni distinti: o la ricombinazione, in cui l’elettrone eccitato decade perdendo l’energia come luce o calore, oppure dare una reazione chimica. In quest’ultimo caso, è necessario che siano presenti due tipi di specie chimiche diverse, interagenti con la superficie del semiconduttore: un accettore di elettroni, caratterizzato da un’energia più bassa della banda di conduzione, dove staziona l’elettrone eccitato e un donatore di elettroni, con un’energia più alta della banda di valenza, nella quale è presente la buca elettronica. Quando il processo è condotto in presenza di aria od ossigeno, le prime specie chimiche a formarsi sono i ROS (*Reactive Oxygen Species*), quali ad esempio lo ione superossido (O²⁻), il perossido di idrogeno (H₂O₂) o il radicale ossidrilico (HO•). Tali specie sono altamente reattive e possono quindi attaccare altri componenti, come ad esempio gli inquinanti, i coloranti organici o altri composti non desiderati che sono presenti nell’ambiente, convertendoli in sostanze più innocue come anidride carbonica (CO₂), acqua e ioni inorganici.

sistono diversi materiali utilizzabili come fotocatalizzatori: il più studiato in assoluto è il biossido di titanio (TiO₂), ma anche altri materiali come ossido di zinco (ZnO), triossido di tungsteno (WO₃) o ossido di gallio (Ga₂O₃) possono risultare interessanti [7].

TiO₂ è il materiale fotocatalitico che ha sicuramente riscosso più interesse, in quanto possiede importanti caratteristiche quali ottima stabilità chimica e fotochimica a lungo termine, bassa tossicità, facile reperibilità in natura e basso costo. Esso viene impiegato come fotocatalizzatore, principalmente nella forma cristallina dell'anatase, in quanto è più attivo nella fotocatalisi rispetto alle altre forme [8]. Esso possiede un *band gap* di 3.2 eV, e può essere eccitato da radiazioni elettromagnetiche con lunghezze d'onda inferiori ai 388 nm (UVA).

ZnO è un materiale semiconduttore, che presenta un *band gap* energetico di 3.3 eV, ha elevata stabilità meccanica, basso costo e bassa tossicità [9]. L'ossido di zinco ha inoltre proprietà antibatteriche: esso, infatti, riesce a danneggiare la parete cellulare esterna dei microorganismi [10]. Queste funzionalità potrebbero risultare molto interessanti in un'applicazione nell'ambito dell'edilizia e della conservazione.

Utilizzando questi materiali è inoltre possibile abbattere i principali inquinanti atmosferici, tramite i processi della fotocatalisi eterogenea. Un esempio è l'abbattimento degli NO_x, convertiti a nitrati o nitriti inorganici [11]:



Per quanto riguarda i VOC la reazione di abbattimento li converte invece in sostanze meno tossiche o di più facile smaltimento quali H₂O e CO₂ [12]. Studi precedenti hanno inoltre dimostrato che, applicando i materiali fotocatalitici come rivestimento superficiale di materiali lapidei, è possibile conferire al materiale protezione e rimuovere le patine di degrado anche tramite processi di *self-cleaning* [13].

Lo scopo di questo lavoro è dunque quello di conferire al marmorino tradizionale, preparato in collaborazione con la ditta Uni.S.Ve. (Unione Stuccatori Veneziani), proprietà di *self cleaning*, abbattimento di inquinanti atmosferici e miglioramento delle proprietà antibatteriche, tramite l'utilizzo di materiali fotocatalitici multifunzionali. In particolare, verrà valutata sia la possibilità di introdurre il materiale fotocatalitico all'interno dell'impasto dell'ultimo strato di marmorino, sia quella di utilizzarlo nel rivestimento superficiale, analizzando due tra le principali tecniche di finitura usate tradizionalmente nella cultura veneziana, quali il sapone e l'acqua di calce. L'intento è quello di combinare la tradizione veneziana con l'innovazione della ricerca sui materiali nanostrutturati.

Parte sperimentale

Preparazione dei fotocatalizzatori

Sono stati sintetizzati con la tecnica di precipitazione due fotocatalizzatori, uno a base di TiO₂ (Ti-LAB) e l'altro a base di ZnO (Zn-LAB). Per sintetizzare Ti-LAB sono stati utilizzati una soluzione acquosa di TiOSO₄ e NH₃ 9M per mantenere il pH =5. Per sintetizzare Zn-LAB sono stati utilizzati una soluzione acquosa di Zn(NO₃)₂ • 6 H₂O e una soluzione di Na₂CO₃ 1M per mantenere il pH=9. Dopo invecchiamento alla temperatura di ebollizione per 20 ore e filtrazione, i precipitati ottenuti sono stati lavati, essiccati per 18 ore a 110 °C e infine calcinati a 400 °C in flusso d'aria per 4 ore. Due campioni commerciali, TiO₂ P25 della ditta Evonik (Ti-COM) e ZnO commercializzato dalla ditta Carlo Erba (Zn-COM) sono stati studiati per confronto.

La preparazione del marmorino veneziano con fotocatalizzatori all'interno dell'impasto

Per valutare l'attività dei materiali fotocatalitici si è innanzitutto deciso di inserirli all'interno dell'impasto del tradizionale marmorino veneziano, preparato in collaborazione con la ditta Uni.S.Ve. Il rivestimento a marmorino è stato applicato su alcune mattonelle in cotto, per simulare lo spessore murario, ma allo stesso tempo rendere i campioni di facile trasporto e movimento. Innanzitutto, si sono bagnate con acqua le mattonelle, azione importante perché il materiale faccia presa sul supporto e non si distacchi o crepi. Successivamente si sono applicati il *rinzafo*, a base di sabbia grossa e grassello di calce (in rapporto 1/3) e i due strati di marmorino composti da grassello di calce (Ca(OH)₂), polvere di marmo (CaCO₃) e impalpabile di marmo (CaCO₃), in proporzione 1/1/2. Tra un'applicazione e la successiva si è atteso che facesse presa. Prima di applicare il terzo e ultimo strato di marmorino si sono prelevate cinque aliquote da 20 g di impasto; quattro di esse sono state impastate con 4 g di materiale fotocatalitico e applicate sulla mattonella, quindi in rapporto di 20% in peso. La quinta aliquota è stata invece impastata con 4 g di impalpabile di marmo e stesa come le precedenti.

Le mattonelle sono state lasciate riposare e asciugare a temperatura ambiente per circa 20 giorni, durante i quali si è sviluppato parte del processo di carbonatazione. Le mattonelle sono state denominate MTi-LAB, MTi-COM, MZn-LAB e MZn-COM a seconda del fotocatalizzatore inserito nell'impasto del marmorino (M). Sulle mattonelle sono state fatte tre stesure differenti: una con il fotocatalizzatore da solo, una di fotocatalizzatore e acqua di calce, e una con fotocatalizzatore e sapone. Tutte le tipologie di rivestimento sono state applicate a pennello e lasciate asciugare per almeno 18 ore.

Le tecniche di caratterizzazione dei materiali

La tecnica della diffrazione a raggi X è stata utilizzata per determinare le fasi cristalline, la cristallinità e la dimensione dei cristalliti presenti nel campione. Per le analisi si è utilizzato un diffrattometro automatico Philips PW 1829/00, dotato di monocromatore sul raggio diffratto (radiazione CuKα_{1,2}) ed operante a 40kV e 30mA.

Il fisisorbimento di N₂ a -196°C è stato utilizzato per determinare l'aria superficiale e la dimensione del diametro medio dei pori. È stato utilizzato un analizzatore automatico Micromeritics TriStar II Plus. Il campione (300 mg circa) è stato preventivamente essiccato a 110 °C e prerotato in vuoto a 200 °C per 2 ore.

Le analisi di microscopia elettronica a scansione accoppiata alla tecnica EDX sono state eseguite con uno strumento FEG LEO 1525 ZEISS, con detector *inlense* per gli elettroni secondari.

Il pH dei composti solidi è stato determinato seguendo la procedura ASTM, misurando l'acidità della loro soluzione di lavaggio utilizzando un pH-metro 691 della Metrohm.

I test fotocatalitici

Si sono eseguite delle prove preliminari su piastra di Petri, che possono essere descritte in tre passaggi: la formazione del film sottile, l'applicazione del colorante e l'esposizione alla radiazione luminosa.

Per preparare il film sottile, il fotocatalizzatore (100 mg) viene disperso con alcool isopropilico o etilene e la soluzione inserita in un bagno ad ultrasuoni e poi gocciolata in una piastra di Petri, posta su piastra riscaldata a 150 °C, per far evaporare il solvente e poi in forno a 100 °C per 1 ora.

Si sono inoltre eseguite delle prove formando dei film sottili come appena descritto, ma mescolando il fotocatalizzatore a due delle più comuni tecniche di finitura del tradizionale marmorino naturale veneziano, la tecnica di rivestimento ad acqua di calce e quella a sapone. Nel primo caso i materiali fotocatalitici sono stati dispersi in 5 mL di acqua di calce (concentrazione $\text{Ca(OH)}_2 = 54.4 \text{ mg/L}$), nel secondo invece 100 mg di sapone naturale di Aleppo sono stati solubilizzati insieme ai 100 mg di fotocatalizzatore in 5 mL H_2O deionizzata. Una volta pronto il film sottile di fotocatalizzatore, si è gocciolato 1 mL di colorante organico (blu di metilene) sulla piastra di Petri, sempre posta su una piastra riscaldante a $T = 50 \text{ °C}$. La piastra di Petri così preparata è quindi stata messa ad essiccare in forno a 50 °C per 30 minuti e poi posta sotto una sorgente luminosa di luce visibile per 4 ore. Durante l'esposizione si sono fatte delle fotografie ogni ora per valutare, a livello preliminare, il degrado del colorante. È stato eseguito un test analogo anche su un film sottile di allumina, un materiale che non ha proprietà fotocatalitiche ed è pertanto stato utilizzato quale "bianco". Per riprodurre il degrado superficiale i dischi di Petri sono inoltre stati sporcati con diverse tipologie di materiali: caffè, aceto, ketchup, tè, olio, Aperol, matita, bomboletta spray di colore nero, inchiostro blu, evidenziatore arancione, evidenziatore giallo, inchiostro rosso, sangue, vino, pennarello blu e penna nera.

Una volta effettuate le prove preliminari su piastra di Petri, si sono utilizzate le mattonelle di marmorino addizionate dei materiali fotocatalitici all'interno dell'impasto e/o abbinata alla finitura. Ognuno di questi campioni è stato ricoperto con il colorante (0.19 g/L ; $7 \text{ mL}/1000 \text{ cm}^2$) ed esposto alla radiazione luminosa per 4 ore. Le analisi colorimetriche e spettrofotometriche sono state eseguite ogni 30 minuti utilizzando il colorimetro Konica-Minolta modello 2600-d con illuminante standard D65 (T di colore di 6504 K) Area di misura: diametro = 5 mm (modello SAV) Modalità SCE.

Risultati e discussione

I fotocatalizzatori: caratterizzazioni e test preliminari su piastra di Petri

I fotocatalizzatori sintetizzati in laboratorio a base di TiO_2 e ZnO (Ti-LAB e Zn-LAB) sono stati confrontati con i rispettivi prodotti commerciali (Ti-COM e Zn-COM). I materiali sono stati analizzati al fine di investigare struttura, morfologia e composizione. L'analisi di diffrazione a raggi X (XRD) consente di ottenere informazioni in merito alle fasi cristalline presenti ed alle dimensioni dei cristalliti (piccoli cristalli primari componenti il materiale). Dal confronto delle analisi XRD del campione Ti-LAB e Ti-COM, si può evidenziare in entrambi la fase cristallina anatasio (A) (Figura 1, sezione a). Tuttavia, i picchi di ampiezza maggiore nel campione Ti-LAB, indicano cristalliti più piccoli, della dimensione di circa 9 nm rispetto ai 20 nm del campione Ti-COM. Quest'ultimo è composto da una miscela di due fasi cristalline presentando, oltre all'anatasio, anche il rutilo (R). Per quanto riguarda i campioni a base di ossido di zinco, si può osservare (Figura 1, sezione b) che sia il campione *lab-made* (Zn-LAB), che quello di origine commerciale (Zn-COM), mostrano il profilo di diffrazione caratteristico della fase cristallina zincite ma che i picchi del campione Zn-LAB sono di ampiezza maggiore, indice della minore dimensione dei cristalliti del materiale, rispettivamente di 15 nm e 158 nm. Le analisi di fisisorbimento di azoto permettono di ottenere informazioni sulla porosità del materiale, in particolare l'area superficiale (superficie interna dei pori), dimensioni e forma dei pori stessi. Interessante osservare che i fenomeni catalitici avvengono sulla superficie del materiale, rivestendo dunque quest'ultima una notevole importanza nei fenomeni di catalisi eterogenea. Dalle isoterme di adsorbimento-desorbimento di azoto (Figura 1, sezione c), si può osservare la presenza di un loop, denominato isteresi, in tutti i campioni fuorché Zn-COM: questo è indice della presenza, in tali campioni, di mesopori, cioè cavità con dimensioni comprese fra 2 e 50 nm. Inoltre, l'isteresi si chiude a valori di pressione relativa pari a 1, indicando che sono presenti cavità di dimensioni maggiori, sebbene non quantificabili con questa tecnica di analisi. I valori dell'area superficiale sono molto diversi nei vari campioni, risultando maggiori nel caso dei campioni a base di TiO_2 (120 vs 52 m^2/g per Ti-LAB e Ti-COM, rispettivamente), rispetto a ZnO (42 m^2/g vs 5 m^2/g per Zn-LAB e Zn-COM, rispettivamente). Ciò indica che sia la scelta del materiale che la tecnica preparativa adottata, influenzano notevolmente questo parametro.

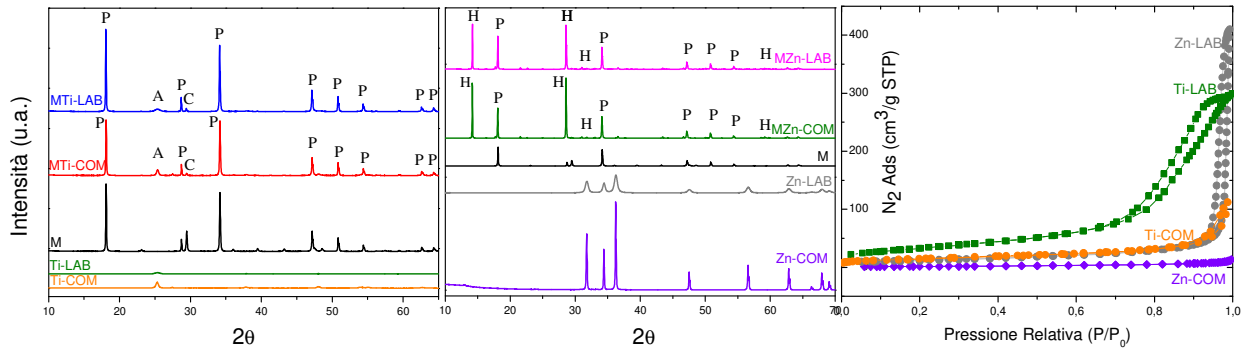


Figura 1: Spettri XRD dei campioni a base di biossido di titanio (sezione a) e di ossido di zinco (sezione b); isoterme di fisisorbimento dei fotocatalizzatori (sezione c).

Per verificare l'attività fotocatalitica dei diversi campioni sono state effettuate una serie di prove preliminari su piastra di Petri. Si è concentrato lo studio sul blu di metilene, usato come molecola modello, che oltre ad avere un adeguato *range* di assorbimento, che è risultato chimicamente stabile all'irraggiamento in assenza di fotocatalizzatore (test su allumina, un materiale non fotocatalitico). Sui fotocatalizzatori applicati come film sottili su piastre di Petri ed esposte alla radiazione visibile, sono state fatte delle fotografie ad intervalli di 60 minuti. Tutti e quattro i campioni sono risultati fotoattivi, in quanto in tutti e quattro i casi è possibile osservare il degrado del colorante. In Figura 2 (sezione a) è riportato come esempio il campione Ti-COM. Si è proceduto con lo studio della combinazione dei film di fotocatalizzatore con le due tecniche di finitura del tradizionale marmorino naturale veneziano, per valutare se essi vadano a inficiare o meno le proprietà e l'attività dei materiali fotocatalitici in esame. Il colorante posto sui campioni con finitura ad acqua di calce si è degradato poco durante l'esposizione (Figura 2, sezione b), indice che l'acqua di calce sembra apportare modifiche rilevabili sull'attività dei fotocatalizzatori. I campioni con finitura a sapone invece hanno dimostrato di incrementare l'attività dei fotocatalizzatori, accelerando il processo di degrado del colorante durante l'esposizione (Figura 2, sezione c).

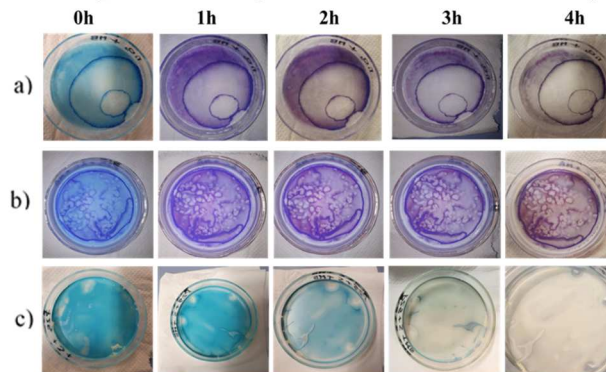


Figura 2: Test fotocatalitici preliminari su piastre di Petri prima e durante le quattro ore di esposizione rispettivamente con Ti-COM (sezione a), Ti-COM e acqua di calce (sezione b), Ti-COM e sapone (sezione c)

La caratterizzazione dei campioni di marmorino con fotocatalizzatori nell'impasto

Dopo aver effettuato le prove preliminari su piastra di Petri, si è proceduto con l'introduzione dei materiali fotocatalitici nell'impasto del tradizionale marmorino naturale veneziano, preparato in collaborazione con la ditta Uni.S.Ve. Innanzitutto, sono state eseguite delle analisi per valutare la struttura e la morfologia dei fotocatalizzatori inseriti nell'impasto del marmorino e l'eventuale interazione tra i vari componenti. Tramite gli spettri di diffrazione a raggi X dei campioni MTi-LAB e MTi-COM (Figura 1, sezione a) è possibile osservare che essi hanno un comportamento simile, presentando, oltre alle fasi cristalline portlandite (P) e calcite (C) derivanti rispettivamente dal grassello di calce e dalla polvere di marmo, la fase anatasio (A) precedentemente indentificata nei materiali fotocatalitici in purezza. Gli spettri XRD dei campioni MZn-LAB e MZn-COM (Figura 1, sezione b) hanno invece un comportamento diverso: oltre alle fasi P e C, è stata rilevata una piccola frazione di fase zincite (Z) ed una nuova fase cristallina caratterizzata da due picchi molto intensi. La nuova fase osservata è ascrivibile al composto idrossido di calcio e zinco (H): questo è indice che quasi tutto l'ossido di zinco ha reagito con la portlandite per formare il composto.

Le isoterme di assorbimento-desorbimento del marmorino "tal quale" e dello stesso caricato con i quattro fotocatalizzatori mostrano andamenti molto simili, ancora una volta associati a sistemi con pori molto grandi al limite della macroporosità. L'area superficiale è per tutti i campioni inferiore ai 25 m²/g e mantiene lo stesso *trend* osservato nel caso dei fotocatalizzatori "tal quali". Sono stati eseguiti inoltre i test per determinare il pH dei

formulati, dato che questo fattore potrebbe incidere le proprietà finali dei materiali. Tutti i campioni hanno dimostrato un pH simile, intorno a 12,1, in linea con il campione di solo marmorino, indice che i fotocatalizzatori non sono andati a modificare in modo significativo la basicità del materiale.

La morfologia e la dimensione delle particelle del marmorino “tal quale” e modificato è stata investigata attraverso misure di microscopia elettronica a scansione (SEM). Il campione di solo marmorino presenta particelle globulari di dimensioni intorno a 50-100 nm, distribuite omogeneamente (Figura 3, sezione a). Le analisi con rilevatore EDX hanno confermato la presenza di carbonio, calcio e ossigeno, dovuti al CaCO_3 (Figura 3, sezione b), con in alcuni casi una prevalenza di Ca e O dovute invece al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Figura 3, sezione c). I campioni MTi-COM e MTi-LAB presentano una struttura simile, con una morfologia superficiale frastagliata, caratterizzata dalla presenza di agglomerati sferici di biossido di titanio. Il campione MTi-COM mostra una distribuzione omogenea del titanio all’interno dell’impasto del marmorino. Le particelle sferiche dovute al biossido di titanio presentano dimensioni simili a quelle trovate tramite XRD. Al contrario il campione MTi-LAB presenta particelle di dimensioni elevate (alcuni micron) solo in alcune zone. Questa disomogeneità è confermata dai *mapping* con rilevatore EDX, che evidenzia che il titanio è presente in zone diverse rispetto al calcio. I campioni MZn-COM e MZn-LAB presentano caratteristiche simili. Le microscopie di entrambi i materiali mostrano particelle di forma globulare ed allungata, con strutture a *flakes*. In essi, a differenza di quanto osservato nel caso dei sistemi a base di TiO_2 , il calcio e lo zinco hanno una distribuzione omogenea e le aree in cui sono presenti sono sovrapponibili, come mostrano le mappe EDX. A conferma di quanto evidenziato nelle analisi XRD, anche la mappatura EDX evidenzia che l’ossido di zinco ha reagito con il calcio, formando un idrossido idrato di calcio e zinco.

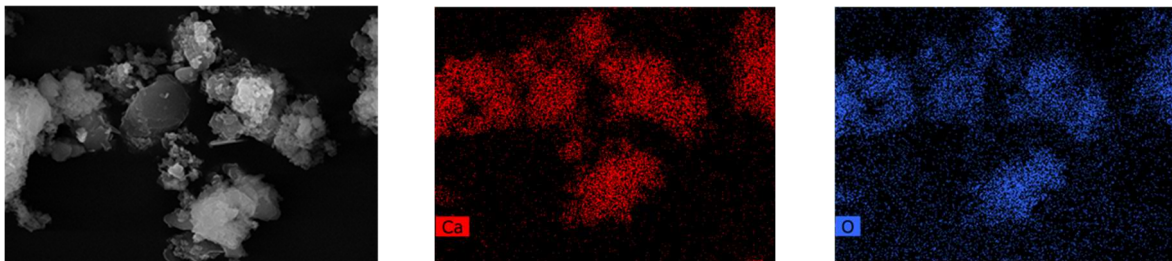


Figura 3: Analisi SEM e mapping EDX del campione di marmorino

Determinazione dell’attività fotocatalitica

Al fine di verificare le proprietà fotocatalitiche delle formulazioni di marmorino accoppiato ai diversi fotocatalizzatori, sono state eseguite delle analisi colorimetriche. Dai grafici è possibile osservare la variazione del parametro b^* , in funzione del tempo: il primo punto a -30 min rappresenta il campione prima dell’applicazione del colorante, il punto a 0 min indica invece il campione una volta applicato il blu di metilene ed infine gli altri punti rappresentano la variazione del colore durante l’esposizione. Per ottenere una decolorazione completa, a seguito dell’irraggiamento si dovrebbe raggiungere un valore b^* simile a quello del punto a -30, prima dell’applicazione del colorante.

Tra tutte le formulazioni testate con il fotocatalizzatore all’interno dell’impasto, solamente il campione MZn-LAB con finitura a sapone ha presentato un buon miglioramento del parametro b^* e dei relativi spettri di riflettanza, come dimostrato in Figura 4 (sezione a). Per gli altri campioni, pur essendoci un profilo crescente delle curve, dopo 240 minuti il valore è ancora di molto inferiore rispetto a quello iniziale, indicando la non completa decolorazione del colorante.

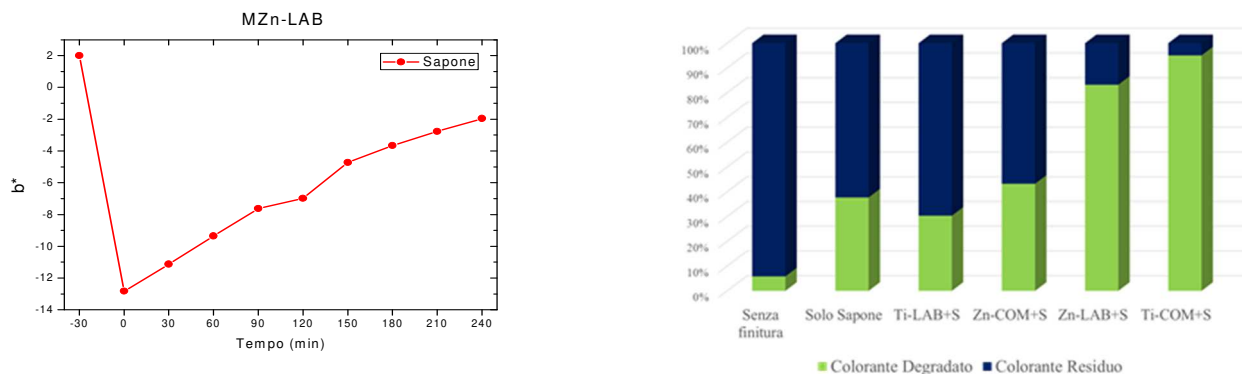


Figura 4: Analisi colorimetriche e relativi spettri di riflettanza per il campione di marmorino con il catalizzatore MZn-LAB all’interno dell’impasto e la finitura a sapone (sezione a) e schema del degrado del colorante dopo test di irraggiamento di 4 ore per i fotocatalizzatori come finitura (sezione b).

Quindi, sebbene i fotocatalizzatori avessero ottime proprietà, come dimostrato dalle analisi preliminari su piastra di Petri, non si può ritenersi soddisfatti dei risultati ottenuti da queste applicazioni, in quanto non si è avuto un degrado ottimale del colorante. Si suppone che ciò sia dovuto o al mancato contatto tra il colorante e le particelle di fotocatalizzatore o al fatto che il materiale fotocatalitico si trovi in una zona troppo interna del marmorino e quindi non riesca ad essere irradiato a sufficienza. Poiché nei test preliminari su piastra di Petri era evidente l’attività dei fotocatalizzatori, si è deciso di applicare i fotocatalizzatori come rivestimento superficiale del tradizionale marmorino naturale veneziano. I quattro diversi fotocatalizzatori sono stati applicati sia da soli, sia accoppiati alle due tecniche di finitura considerate in questo lavoro (acqua di calce e sapone).

Innanzitutto, sono state analizzate le applicazioni con i materiali fotocatalitici “tal quali”, non accoppiati ad alcuna tecnica di finitura. I migliori risultati sono stati ottenuti con il campione Ti-COM, in cui il valore b^* ritorna quasi allo stato originario, segno di un deciso degrado del colorante. Per quanto riguarda i campioni in cui il rivestimento di fotocatalizzatore è stato accoppiato all’acqua di calce, i risultati non sono stati completamente soddisfacenti poiché il colorante non è stato degradato a sufficienza. Si ipotizza che l’acqua di calce ricopra le particelle di materiale, formando uno strato superficiale di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 che impedisce il processo fotocatalitico. Al contrario, le finiture di fotocatalizzatori applicati insieme al sapone hanno portato ad un aumento dell’attività autopulente. Ciò potrebbe essere dovuto ad un effetto sinergico dei componenti del sapone con i materiali fotocatalitici. In particolare, l’effetto positivo del sapone potrebbe essere dovuto alla presenza di ioni metallici nel sapone di Aleppo, principalmente ioni di Fe e Cu, che potrebbe portare ad una riduzione del *gap* energetico del fotocatalizzatore. Come mostrato in Figura 4, sezione b, che rappresenta la % di colorante degradato, i migliori risultati sono stati ottenuti con i campioni Ti-COM e Zn-LAB. Essi esposti sotto l’irradiazione sono stati in grado di degradare il colorante e riportare i valori colorimetrici della superficie praticamente allo stato originario dopo sole 4 ore. I risultati migliori, ottenuti con i materiali applicati in superficie, sono ascrivibili alle diverse proprietà dei fotocatalizzatori. In generale, un buon materiale fotocatalitico deve possedere area superficiale, importante perché il fenomeno, come già espresso, avviene in superficie, e cristallinità, necessaria a minimizzare i deleteri fenomeni di ricombinazione, siano ben bilanciati. Nel caso di TiO_2 , questo compromesso si ha in Ti-COM, suggerendo che la cristallinità ha un ruolo più importante dell’area superficiale. Viceversa, per ZnO, si osserva l’effetto opposto: l’incremento di area superficiale risulta essere più importante della cristallinità. È stata inoltre osservata un’altra qualità dell’ossido di zinco *lab-made*, ovvero la trasparenza del film sottile di rivestimento; essa è di gran importanza, soprattutto in un’applicazione su beni di interesse artistico.

Successivamente, al posto del colorante, sono state prese in analisi delle macchie riconducibili ad alimenti, o causate da atti vandalici reali”, per testare le proprietà di *self-cleaning* su un sistema più reale, fino ad oggi non ancora sperimentato nel caso di materiali lapidei. Sia le piastre di Petri che le mattonelle sono state sporcate con diverse tipologie di materiali: caffè, aceto, ketchup, tè, olio, Aperol, matita, bomboletta spray di colore nero, inchiostro blu, evidenziatore arancione, evidenziatore giallo, inchiostro rosso, sangue, vino, pennarello blu e penna nera. In Figura 5 viene riportato come esempio il grafico della decolorazione, ottenuta dopo 4 ore, della mattonella di marmorino tal quale, con le diverse finiture: sia la penna nera che il pennarello blu hanno degradato di più sulla finitura di Ti-COM e sapone di Aleppo, a conferma dell’effetto sinergico di questo fotocatalizzatore e del sapone. Un trend analogo è stato osservato per le mattonelle di marmorino con il fotocatalizzatore anche all’interno della formulazione, e in questo caso i risultati sono stati ancora superiori. Quindi l’aggiunta dei fotocatalizzatori nell’impasto di marmorino ha incrementato l’efficienza delle tecniche di finitura, aumentando la decolorazione dei materiali applicati anche nel caso di sporchi reali.

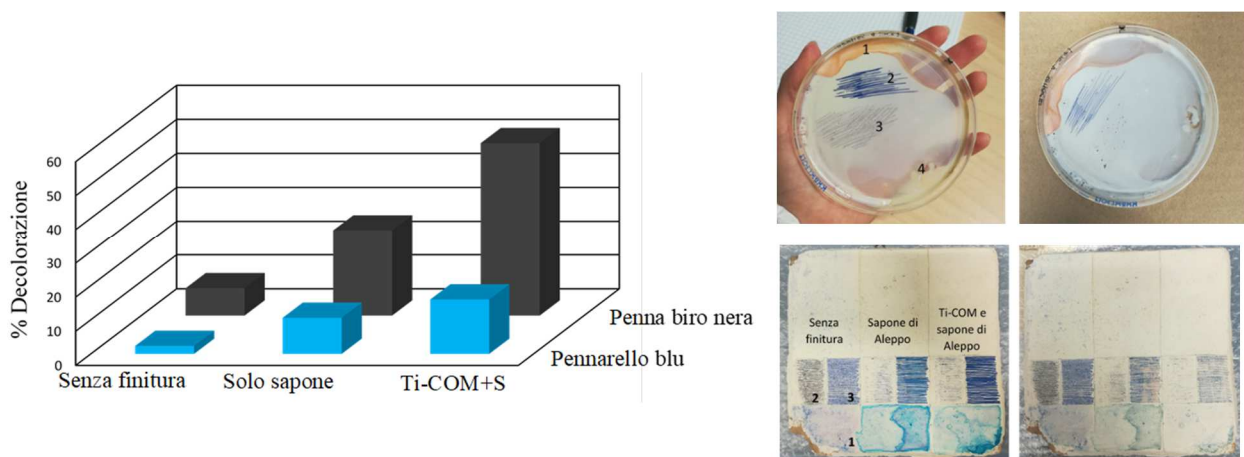


Figura 5: Decolorazione dei materiali nelle diverse finiture su marmorino tal quale

Conclusioni

Lo scopo di questo lavoro è stato quello di conferire proprietà fotocatalitiche al marmorino tradizionale veneziano, preparato in collaborazione con la ditta Uni.S.Ve. (Unione Stuccatori Veneziani), confrontando l'efficacia di due fotocatalizzatori a base di biossido di titanio (uno commerciale e uno *lab-made*) e due a base di ossido di zinco (uno commerciale e uno *lab-made*). Per verificare la fotoattività sono stati eseguiti dei test colorimetrici utilizzando sia il blu di metilene che sporchi reali.

Inizialmente si sono applicati i materiali fotocatalitici all'interno dell'impasto, ma i risultati non sono stati ottimali. Si ipotizza infatti che i fotocatalizzatori, sebbene fossero stati applicati nello strato più superficiale del marmorino, non fossero in grado di ricevere sufficiente radiazione luminosa per essere attivati, oppure che non ci sia stato sufficiente contatto tra essi e il colorante organico, a causa delle concentrazioni utilizzate.

I fotocatalizzatori sono successivamente stati impiegati come rivestimenti superficiali, applicati "tal quali" e abbinati a due sostanze riferite alle tecniche di finitura del marmorino veneziano (acqua di calce e sapone). In questo caso i risultati sono stati migliori, in particolare nel campione di TiO₂ di origine commerciale, applicato con la tecnica di finitura a sapone. In questo campione il fotocatalizzatore è riuscito a degradare il 95% del colorante applicato. Un altro risultato significativo si è ottenuto con l'impiego dell'ossido di zinco sintetizzato in laboratorio, fissato anch'esso con la tecnica della saponatura, il quale è riuscito a decolorare l'82% del colorante applicato. Le proprietà di *self cleaning* sono state dimostrate anche nel caso di macchie reali. Il rivestimento effettuato presenta elevata trasparenza, qualità che in un'applicazione di interesse artistico ricopre un ruolo di grande importanza.

Tramite questo lavoro si è dimostrato quindi che è possibile combinare la tradizione veneziana con l'innovazione della ricerca sui materiali nanostrutturati, ottenendo dei prodotti per il restauro e la conservazione dei beni culturali, che siano allo stesso tempo innovativi e multifunzionali, con caratteristiche *green* che non falsino i prodotti naturali della tradizione.

BIBLIOGRAFIA

1. Scappin L. "La stagione dell'intonaco veneziano: affreschi, marmorini, rivestimenti a cocchiopesto e altri intonaci tra la fine del XV e la metà del XIX secolo", in Doglioni, F., Scappin, L., Squassina, A., Trovò, F. (a cura di), *Conoscenza e restauro degli intonaci e delle superfici murarie esterne di Venezia. Campionature, esemplificazioni, indirizzi di intervento*, Saonara, Il prato, 2017, pp. 64-137.
2. Scappin L. "Il saper fare gli intonaci 'par modo che li stiano bene'. Dalle fonti scritte alle sperimentazioni", in Doglioni, F., Scappin, L., Squassina, A., Trovò, F. (a cura di), *Conoscenza e restauro degli intonaci e delle superfici murarie esterne di Venezia. Campionature, esemplificazioni, indirizzi di intervento*, Saonara, Il prato, 2017, pp. 374-383.
3. Berto, G., Scappin, L. "Campionature di intonaci realizzati con materiali e procedimenti operativi riferiti alla tradizione", in Doglioni, F., Scappin, L., Squassina, A., Trovò F. (a cura di), *Conoscenza e restauro degli intonaci e delle superfici murarie esterne di Venezia. Campionature, esemplificazioni, indirizzi di intervento*, Saonara, Il prato, 2017, pp. 408-423.
4. Massey S. W. "The effects of ozone and NOx on the deterioration of calcareous stone" in *Science of The Total Environment* 227(2-3) (1999) 109-121.
5. Bergamonti, L., Predieri, G., Paz, Y., Fornasini, L., Lottici, P.P., Bondioli, F. "Enhanced self-cleaning properties of N-doped TiO₂ coating for Cultural Heritage" in *Microchemical Journal* 133 (2017) 1-12.
6. Graziani, L. Quagliarini, E. D'Orazio, M. *Superfici autopulenti e biocidi nel Restauro Archeologico di pietre e laterizi*, Firenze University Press. (2016).
7. Huang, Y. Ho, S. S. H., Lu, Y., Niu, R., Xu, L. Cao, J. Lee, S. "Removal of Indoor Volatile Organic Compounds via Photocatalytic Oxidation: A Short Review and Prospect" in *Molecules* 21 (2016) 56.
8. Kim, T.K., Lee, M.N., Lee, S.H., Park, Y.C., Jung, C.K., Boo, J.-H. "Development of surface coating technology of TiO₂ powder and improvement of photocatalytic activity by surface modification" in *Thin Solid Films* 475 (2005) 171-177.
9. Dash, P. Manna, A. Mishra, N.C. Varma, S. "Synthesis and characterization of aligned ZnO nanorods for visible light photocatalysis" in *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 107 (2019) 38-46.
10. Sharma, D., Rajput, J., Kaith, B.S., Kaur, M., Sharma, S. "Synthesis of ZnO nanoparticles and study of their antibacterial and antifungal properties" in *Thin Solid Films* 519 (2010) 1224-1229.
11. Luévano-Hipólito, E., Martínez-de la Cruz, A. "Photocatalytic stucco for NOx removal under artificial and by real weatherism" in *Construction and Building Materials* 174 (2018) 302-309.
12. Zou, W. Gao, B. Ok, T.S. Dong L. "Integrated adsorption and photocatalytic degradation of volatile organic compounds (VOCs) using carbon-based nanocomposites: A critical review" in *Chemosphere* 218 (2019) 845-859.
13. Munafò, P., Goffredo, G.B., Quagliarini, E. "TiO₂-based nanocoatings for preserving architectural stone surfaces: An overview" in *Construction and Building Materials* 84 (2015) 201-218.