

PROGETTO SILPROC

PRODOTTO PROTETTIVO PF4

**Prove di efficacia protettiva e caratterizzazione delle interazioni
con il substrato**



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PAVIA



CISRIC - CENTRO INTERDIPARTIMENTALE DI STUDI E RICERCHE PER LA
CONSERVAZIONE DEL PATRIMONIO CULTURALE dell'Università degli Studi di Pavia



DIPARTIMENTO DI CHIMICA dell'Università degli Studi di Pavia

laboratorio
ARVEDI

diagnostica avanzata per lo studio dei manufatti lignei

A.T. MARMO SERVICE S.r.l.

via Belvedere, 14
20017 RHO (MI)
P.IVA 12060280158



Obiettivi

L'obiettivo della ricerca è stato quello di valutare le caratteristiche protettive del prodotto PF4 nel trattamento della pietra. È stata selezionata un'arenaria (pietra serena) quale unico litotipo su cui testare il prodotto, in quanto possiede una porosità media rispetto ai litotipi indicati dalle UNI Normal per effettuare le prove. I test sono stati condotti secondo le indicazioni fornite dalle norme UNI 10921, UNI 11207, UNI 10859, NORMAL 43/93.

1. La protezione dei materiali lapidei nell'ambito dei beni culturali

Il patrimonio culturale rappresentato dal costruito (edifici, monumenti, reperti archeologici, ecc.) e dai manufatti lapidei (sculture, mosaici, bassorilievi, ceramiche, stucchi, fregi, ecc.) costituisce una testimonianza di grande rilevanza per delineare l'evoluzione culturale, sociale ed economica e la storia di popoli e nazioni. I materiali litoidi non sono immuni da processi degradativi naturali (fisici, chimici, biologici, ecc.) la cui velocità e tipologia sono fortemente dipendenti dalla natura dei componenti costitutivi e dalle caratteristiche dell'ambiente circostante (inquinanti, umidità, sali, escursioni termiche, sollecitazioni meccaniche, ecc.). Per queste ragioni, periodicamente il Patrimonio Artistico deve essere sottoposto a procedure di manutenzione e di restauro conservativo al fine di rallentare l'insieme dei processi di deterioramento, naturali e di natura antropica, a cui, inevitabilmente, sono interessati. Attualmente un numero rilevante di varie formulazioni a base di prodotti polimerici di sintesi viene impiegato nelle operazioni di recupero e protezione dei Beni Culturali, soprattutto nei riguardi dei manufatti lapidei.

Il trattamento di **protezione** è una *“tecnica che prevede l'utilizzo di sostanze, caratterizzate da specifiche caratteristiche fisiche ed ottiche, che vengono applicate alla superficie dei manufatti, in forma di film sottili, trasparenti e semipermeabili, con lo scopo di proteggere l'oggetto da ulteriori danni”* [C. Paolini, M. Faldi, Glossario delle tecniche artistiche e del restauro, Edizioni Palazzo Spinelli, Firenze (2005)]. Idealmente, le caratteristiche che un agente di protezione superficiale dovrebbe avere sono ben definite: idrorepellenza, inerzia chimica nei confronti del materiale lapideo, stabilità chimica agli agenti atmosferici, trasparenza ed assenza di colore, stabilità al calore, bassa volatilità, permeabilità all'aria e al vapore d'acqua, aderenza e compatibilità con la pietra, e, probabilmente la caratteristica più importante, reversibilità e durabilità del trattamento. Allo stato





attuale, le aziende cercano di sviluppare e perfezionare prodotti in grado di possedere il maggior numero possibile delle proprietà richieste.

I nuovi formulati di sintesi, anche se non possiedono le caratteristiche sopra elencate, dovranno ad ogni modo corrispondere ad alcune esigenze fondamentali [Martuscelli E., La chimica macromolecolare applicata alla conservazione dei manufatti lapidei, a cura dell'Istituto per l'arte ed il restauro di Palazzo Spinelli, Paideia Firenze]:

- semplicità applicativa ed economicità;
- efficacia per tempi relativamente lunghi;
- eco-compatibilità;
- atossicità;
- incapacità di produzione di sottoprodotti atti a generare processi degradativi collaterali;
- reversibilità ed invisibilità.

1.1. Il prodotto protettivo PF4

Il protettivo PF4 è un prodotto idrorepellente foto catalitico, formulato per la protezione di materiali minerali da costruzione, che dovrebbe essere in grado di rispondere ad alcuni requisiti: atossicità, stabilità a contatto con soluzioni acquose acide ed alcaline, non penetrante, in grado di eliminare la formazione di efflorescenze saline e di mantenere la porosità naturale della pietra. La sua formulazione è il risultato della dispersione acquosa di nano-particelle di diossido di Titanio fotocatalitico in alchilalcossisilani organo-modificati idrorepellenti. Il prodotto si presenta come un liquido bianco lattescente a $\text{pH}=4.5\pm0.2$, con un peso specifico di 1g/mL. La combinazione della nanodispersione di Titanio diossido in idrorepellenti silanici dovrebbe conferire alle superfici trattate l'innovativa caratteristica di self-cleaning nei confronti delle sostanze organiche con cui viene a contatto. L'azione fotocatalitica si sviluppa solo in presenza di luce solare e consente la riduzione degli inquinanti atmosferici abbassando la percentuale di





NO_x e SO_x. Il protettivo è di facile impiego, pronto all'uso e va applicato su superfici pulite dove non si manifestano fenomeni di risalita capillare, a pennello o a spruzzo sino a rifiuto.

Le analisi di laboratorio per la valutazione delle caratteristiche chimico-fisiche del PF4 hanno riguardato lo studio dell'idrofobicità delle superfici trattate, delle variazioni cromatiche superficiali pre e post applicazione, dei fenomeni legati alla risalita dell'acqua per assorbimento capillare, della profondità di penetrazione all'interno dei materiali e dell'attività di **fotocatalisi** del prodotto.

2. Note operative

Il procedimento per la valutazione del prodotto protettivo PF4 applicato su provini di materiale lapideo ha riguardato le seguenti fasi:

- Preparazione dei provini;
- Applicazione del prodotto protettivo PF4;
- Misurazione spettrofotometrica del colore della superficie;
- Determinazione dell'angolo di contatto;
- Determinazione dell'assorbimento d'acqua per capillarità;
- Indagini in microscopia ottica ed elettronica della superficie trattata e della sezione trasversale;
- **Valutazione dell'attività fotocatalitica.**

I risultati acquisiti post-trattamento sono stati confrontati con quelli ottenuti dalle medesime indagini condotte sui provini prima dell'applicazione del protettivo.

2.1. Preparazione dei provini (UNI10921 feb.2001)

I test sono stati condotti su provini 5x5x2cm di arenaria varietà "pietra serena" e le prove sono state condotte in triplo per la valutazione statistica dei risultati analitici. La superficie ruvida scelta per il trattamento è stata abrasa a umido con carta al carburo di silicio P180 e lavata in acqua corrente; la superficie è stata poi pulita con una spazzola a setole morbide ed immersa in acqua deionizzata per





30 min. I provini sono stati quindi condizionati a $(20 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ e a $(50 \pm 5) \% \text{UR}$ per 24 h all'interno di un essiccatore.

2.2. Applicazione del prodotto protettivo PF4

Le superfici ruvide dei provini sono state bagnate con acqua deionizzata, come indicato sulla scheda tecnica; su ognuna di esse, utilizzando un pennello a setola morbida, sono state applicate numerose mani (più di 10) di protettivo PF4, in quantità pari a 100 g/m^2 fino a rigetto senza produzione di film visibile.

2.3. Misurazione spettrofotometrica del colore della superficie (NORMAL 43/93)

L'analisi è stata condotta avvalendosi dello spettrofotometro Konica Minolta 2600d con illuminante CIE ad un angolo di osservazione di $0-10^{\circ}$ nel campo spettrale 400-700 nm. I dati sono stati acquisiti con metodo SCE (Componente Speculare Esclusa - dato colorimetrico affine a ciò che un osservatore è in grado di vedere in condizioni standard di illuminazione) nello spazio colorimetrico $L^*a^*b^*$. Per ciascun provino sono state raccolte 10 misure di colore caratteristiche di altrettante aree circolari (dia. 3 mm); in corrispondenza di ognuna di esse sono state condotte tre acquisizioni, esprimendone poi il valore medio.

2.4. Determinazione dell'angolo di contatto statico (UNI 11207 mag.2007)

I provini sono stati condizionati in stufa a $(60 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ fino al raggiungimento della massa costante e successivamente sono stati conservati in essiccatore fino al momento della misurazione. Avvalendosi dello strumento Lorentzen & Wettre sono stati misurati gli angoli di contatto statico (α) delle gocce d'acqua deionizzata depositate sulle superfici dei tre campioni. I valori dei parametri d e h (rispettivamente la base dell'immagine della goccia in millimetri e l'altezza dell'immagine della goccia in millimetri) sono stati raccolti dopo 15 s dall'istante di contatto tra la goccia e la superficie. Per ciascun provino sono state condotte 10 misure, per un totale di 30.





2.5. Determinazione dell'assorbimento d'acqua per capillarità (UNI 10859 gen.2000)

I provini sono stati posti in stufa a ventilazione forzata (60 ± 2)°C e conservati poi in essiccatore per almeno 3 h. In un recipiente è stato appoggiato un multistrato di 1 cm di fogli di carta da filtro ed è stata poi versata acqua deionizzata fino ad ottenere la completa imbibizione della carta. I provini sono stati dunque pesati (t_0) ed immediatamente appoggiati su quest'ultimo, mettendo a contatto diretto la superficie trattata. I provini sono stati successivamente pesati su bilancia analitica, previa tamponatura su carta da filtro, ai seguenti intervalli di tempo: 10 min, 20 min, 30 min, 60 min, 4 h, 6 h, 24 h, 48 h, 72 h. In questo caso si è scelto di proseguire il test fino agli intervalli di tempo di 96 h e 168 h.

2.6. Indagini in microscopia ottica ed elettronica della superficie trattata e della sezione

In corrispondenza del centro di ciascun provino sono stati effettuati due prelievi, uno caratteristico della sezione trasversale ed uno della superficie. Il primo di essi è stato inglobato in resina acrilica bicomponente, tagliato con microtomo e lucidato con carte abrasive in carburo di silicio (800, 1200, 2400, 4000). Le sezioni lucide ottenute ed i frammenti di superficie dei provini sono stati poi preliminarmente osservati tramite microscopio ottico a luce polarizzata Olympus BX51TF, equipaggiato con lampada per luce riflessa Olympus TH4-200, sia in luce bianca che UV per valutare il grado di penetrazione del legante all'interno del provino. I campioni sono stati poi resi conduttivi con un coating di Au depositato grazie al metallizzatore Cressington 208HR e successivamente analizzati in microscopia elettronica a scansione, utilizzando un FE-SEM Tescan Mira 3XMU-series equipaggiato con spettrometro EDAX, ad un voltaggio di accelerazione di 15-20 kV in modalità alto vuoto. Le immagini ad ingrandimenti superiori, unite alle mappe caratteristiche degli elementi presenti in percentuale maggiore ed alla traversa compositiva hanno permesso di valutare il grado di dispersione superficiale ed il livello di penetrazione all'interno del provino delle nanoparticelle di biossido di Titanio.





3. Risultati e discussioni

Le indagini spettrofotometriche sono state condotte in corrispondenza della superficie di tre provini pre (t0) e post trattamento (t1) con il prodotto protettivo PF4.

t0				
name	series	a*	b*	L*
t0_01	1	-0,63	3,26	66,84
t0_02	1	-0,66	3,21	65,26
t0_03	1	-0,5	3,1	63,41
t0_04	1	-0,5	2,79	65,23
t0_05	1	-0,35	3,33	61,17
t0_06	1	-0,47	3,72	61,98
t0_07	1	-0,53	3,23	64,6
t0_08	1	-0,69	3,4	63,31
t0_09	1	-0,46	3,96	63,89
t0_10	1	-0,29	3,41	61,48
t0_01	2	-0,54	3,3	62,08
t0_02	2	-0,46	3,34	63,55
t0_03	2	-0,64	3,13	65,21
t0_04	2	-0,47	3,25	63,79
t0_05	2	-0,47	3,35	65,29
t0_06	2	-0,47	3,03	64,19
t0_07	2	-0,54	3,45	64,34
t0_08	2	-0,76	3,58	64,98
t0_09	2	-0,44	3,35	62,77
t0_10	2	-0,62	3,17	64,3
t0_01	3	-0,49	3,49	63,14
t0_02	3	-0,55	3,25	64,3
t0_03	3	-0,46	3,49	64,2
t0_04	3	-0,47	3,56	62,03
t0_05	3	-0,65	3,09	63,57
t0_06	3	-0,59	3,34	63,24
t0_07	3	-0,6	3,83	62,52
t0_08	3	-0,57	3,41	64,64
t0_09	3	-0,68	2,52	65,08
t0_10	3	-0,62	3,49	62,77

a

t1				
name	series	a*	b*	L*
t1_01	1	-0,32	5,21	55,71
t1_02	1	-0,45	5,04	56,59
t1_03	1	-0,41	5,09	56,1
t1_04	1	-0,25	5,35	55,73
t1_05	1	-0,12	4,92	55,52
t1_06	1	-0,22	5,12	57,77
t1_07	1	-0,54	4,7	56,7
t1_08	1	-0,05	5,28	54,17
t1_09	1	-0,28	4,87	56,31
t1_10	1	-0,64	4,53	55,51
t1_01	2	-0,29	4,82	56,11
t1_02	2	-0,35	5,24	56,8
t1_03	2	-0,59	4,49	56,19
t1_04	2	-0,5	4,94	57,08
t1_05	2	-0,46	4,95	58,7
t1_06	2	-0,54	4,76	55,46
t1_07	2	-0,51	5,17	57,02
t1_08	2	-0,38	4,11	55,18
t1_09	2	-0,6	4,65	57,31
t1_10	2	-0,41	4,81	55,87
t1_01	3	-0,49	4,87	56,44
t1_02	3	-0,31	5,24	55,2
t1_03	3	-0,63	4,75	56,03
t1_04	3	-0,64	4,78	56,02
t1_05	3	-0,2	5,11	57,61
t1_06	3	-0,42	4,92	58,95
t1_07	3	-0,38	4,91	54,9
t1_08	3	-0,28	4,99	55,2
t1_09	3	-0,39	5,04	57,77
t1_10	3	-0,37	5,16	56,8

b

series 1 (t0)			
	a*	b*	L*
Mean	-0.5	3.34	63.72
standard deviation	0.13	0.32	1.82
Min	-0.69	2.79	61.17
Max	-0.29	3.96	66.84

series 1 (t1)			
	a*	b*	L*
Mean	-0.33	5.01	56.01
standard deviation	0.18	0.26	0.94
Min	-0.64	4.53	54.17
Max	-0.05	5.35	57.77

series 2 (t0)			
	a*	b*	L*
Mean	-0.54	3.29	64.05
standard deviation	0.10	0.16	1.04
Min	-0.76	3.03	62.08
Max	-0.44	3.58	65.29

series 2 (t1)			
	a*	b*	L*
Mean	-0.46	4.79	56.57
standard deviation	0.1	0.33	1.03
Min	-0.6	4.11	55.18
Max	-0.29	5.24	58.7

series 3 (t0)			
	a*	b*	L*
Mean	-0.57	3.35	63.55
standard deviation	0.07	0.35	0.99
Min	-0.68	2.52	62.03
Max	-0.46	3.83	65.08

series 3 (t1)			
	a*	b*	L*
mean	-0.41	4.98	56.49
standard deviation	0.14	0.16	1.3
min	-0.64	4.75	54.9
max	-0.2	5.24	58.95

c

d





	a*	b*	L*
Mean t0	-0,54	3,32	63,79
Standard deviation t0	0,1	0,28	1,31
min t0	-0,76	2,52	61,17
max t0	-0,29	3,96	66,84

e

	a*	b*	L*
Mean t1	-0,4	4,93	56,37
Standard deviation t1	0,15	0,27	1,1
min t1	-0,64	4,11	54,17
max t1	-0,05	5,35	58,95

f

Δa^*	Δb^*	ΔL^*	ΔE^*
0.14	1.61	-7.42	7.59

Tab. 1 Dati spettrofotometrici caratteristici della superficie di tre provini, tempo t0 (a) e tempo t1 (b); media, deviazione standard, valore massimo e minimo dei parametri a^* , b^* ed L^* di ciascuna serie, tempo t0 (c) e tempo t1 (d); valori medi totali, deviazione standard, minimi e massimi di ciascun parametro a tempo t0 (e) ed a tempo t1 (f)

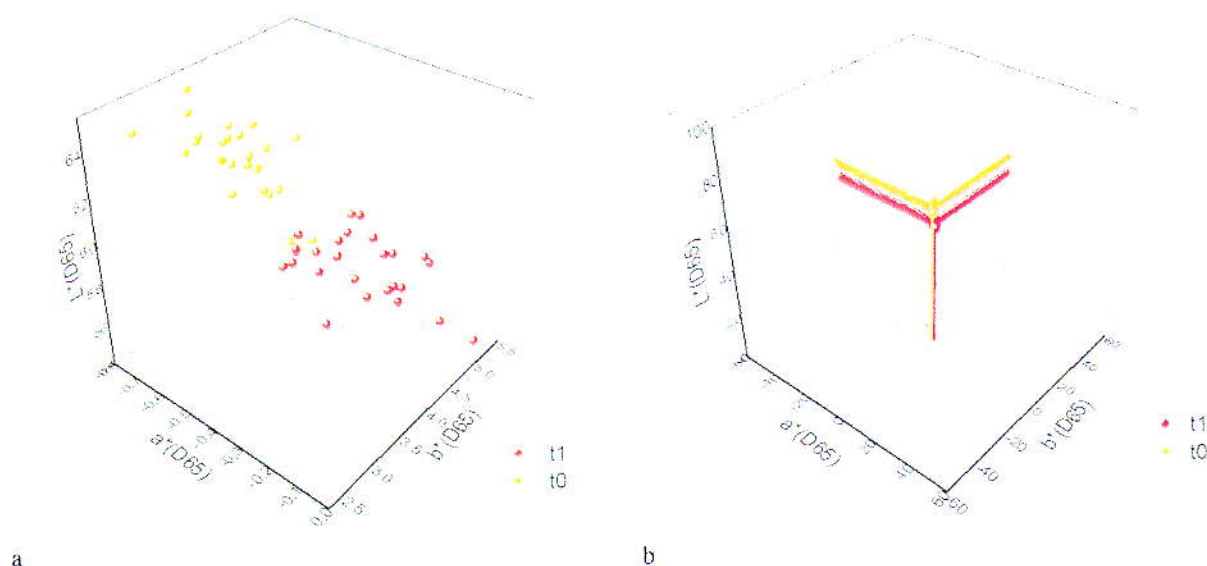


Fig. 1 Confronto grafico tridimensionale tra i dati caratteristici del colore superficiale dei provini a tempo t0 e tempo t1; scala ridotta (a) e scala completa (b)

I risultati ottenuti dall'indagine spettrofotometrica (Tabella 1) mettono in evidenza una variazione colorimetrica principalmente nella componente L^* (Fig.1 b e Fig. 2), che si manifesta cromaticamente con imbrunimento della superficie post trattamento; tuttavia, pur non essendo consistenti le variazioni di a^* e di b^* tra il tempo t0 e t1, il parametro $\Delta E^*=7,59$ è risultato essere





comunque di poco superiore al limite ($\Delta E^*=5$) oltre il quale si ritiene convenzionalmente che la variazione sia percepita dall'occhio umano.

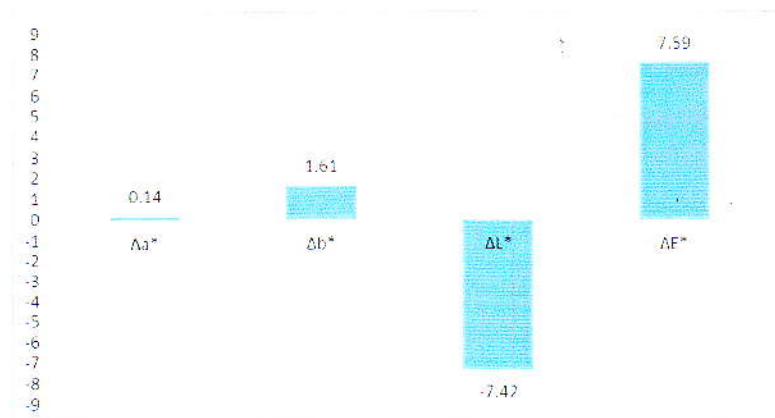


Fig. 2 Variazione dei parametri a^* , b^* ed L^* ($t_1 - t_0$) e ΔE^*

E' stato possibile determinare l'angolo di contatto statico ($\alpha=2\arctg(2h/d)$) soltanto in corrispondenza delle superfici trattate con il prodotto protettivo. Dai risultati riassunti in Tab.2. è stato possibile calcolare un valore medio di angolo di contatto di $115^\circ \pm 7^\circ$ relativo alla funzione protettiva esercitata dal prodotto PF4.

Provino	Angolo di contatto statico		
	d (mm)	h (mm)	α (°)
I	35	30	119
	33	28	119
	52	33	104
	38	34	122
	41	34	118
	57	33	98
	34	33	125
	45	36	116
	54	35	105
	41	34	118
	Media		114
	Deviazione standard		9

a

Provino	Angolo di contatto statico		
	d (mm)	h (mm)	α (°)
II	35	32	123
	46	36	115
	24	24	127
	33	26	115
	32	26	117
	45	40	121
	45	36	116
	40	32	116
	38	34	122
	41	36	121
	Media		119
	Deviazione standard		4

b

Provino	Angolo di contatto statico		
	d (mm)	h (mm)	α (°)
III	34	24	109
	39	26	106
	45	39	120
	36	36	127
	39	33	119
	40	32	116
	55	34	102
	57	35	102
	48	34	110
	45	32	110
	Media		112
	Deviazione standard		8

c

Tab. 2 Angoli di contatto statico, media dei valori e deviazione standard caratteristici dei tre provini dopo il trattamento con protettivo PF4

I valori degli angoli di contatto statico ottenuti, superiori a 90° , sono caratteristici di una superficie idrofobica e soddisfano pertanto il requisito di impermeabilità all'acqua del prodotto protettivo PF4.



CISRiC



DIPARTIMENTO DI CHIMICA

laboratorio
ARVEDI



E' probabilmente possibile avere angoli di contatto superiori aumentando la quantità di prodotto per cm^2 di superficie, correndo però il rischio di aumentare ancora di più l'indice colorimetrico ΔE .

Il buon grado di impermeabilità all'acqua dei provini trattati è stato valutato anche grazie ai risultati ottenuti dai test di assorbimento capillare. La quantità d'acqua Q_i assorbita per unità di superficie (espressa in milligrammo al centimetro quadrato) dai provini, al tempo $t_i(\sqrt{s})$ (espresso in secondi, 10 min, 20 min, 30 min, 60 min, 4 h, 6 h, 24 h, 48 h, 72 h, 96 h, 168 h), è stata calcolata con la formula seguente:

$$(m_i - m_0) / A \cdot 1000$$

Con m_1 = massa in grammi del provino al tempo $t_i(\sqrt{s})$

m_0 = massa in grammi del provino essiccato

A = superficie in cm^2 del provino in contatto con il multistrato di carta da filtro

I valori di Q_i ottenuti sono stati infine messi in relazione grafica con quelli della radice quadrata del tempo t (Fig.3.) che evidenzia gli andamenti dell'assorbimento nel corso del tempo.

		tempo (s)						
Sample		0	24,49	34,64	42,43	60	120	
t0 Qi mg/cm ²	I	0	66,82	90,66	108,16	151,84	310,16	
	II	0	70	91,6	110,5	157,28	323,8	
	III	0	67,76	90,04	108,26	154,04	318,1	
t1 Qi mg/cm ²	I	0	4,8	5,9	7,7	13,78	43,82	
	II	0	4,02	5,4	7,82	13,02	41,48	
	III	0	3,56	5,76	7,72	12,7	41,42	
		146,97	293,94	415,69	509,12	587,87	777,69	
t0 Qi mg/cm ²	I	381,22	631,14	649,4	655,2	659,02	671,42	
	II	396,32	632,32	650,78	655,22	661,52	674,28	
	III	391,04	634,76	650,4	655,62	660,04	675,46	
t1 Qi mg/cm ²	I	63,04	193,4	312,22	388,82	457,82	563,42	
	II	58,82	181,84	298,84	373,66	452,02	554,42	
	III	58	183,96	306,38	387,32	456,44	573,98	



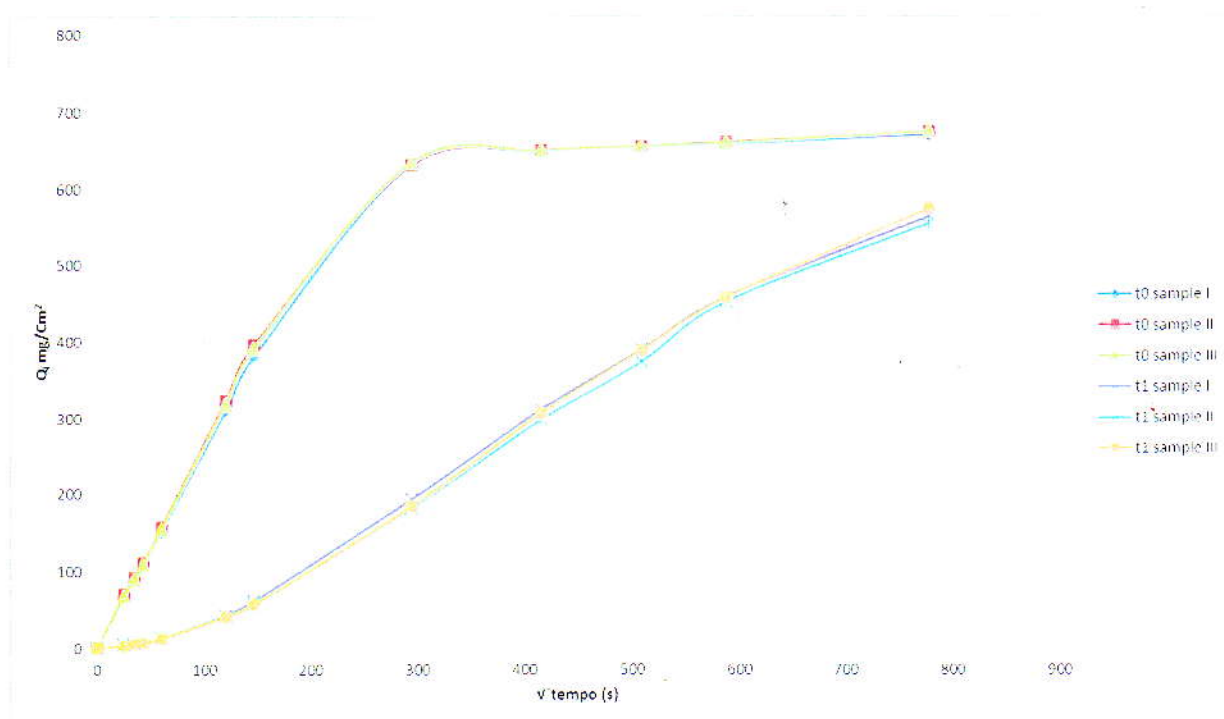


Fig. 3 Provini pre e post trattamento con protettivo: quantità d'acqua assorbita Q_i per unità di superficie (mg/cm^2) dal provino, al tempo t_i (s)

Le curve caratteristiche dell'assorbimento d'acqua nel tempo dei provini non trattati (t0 samples I, II, III) mettono in evidenza il raggiungimento della saturazione già dopo sole 24 ore dall'inizio del test. Diverso è invece l'andamento di quelle dei provini sottoposti a trattamento (t1 sample I, II, III), con un buon livello di protezione del prodotto evidenziato da un andamento costante dell'assorbimento.

La continuità a livello superficiale della barriera generata dal legante è stata verificata osservando le superfici dei provini in microscopia ottica in luce riflessa ed UV. Mentre in luce visibile non è possibile distinguere alcuna differenza a livello cromatico tra t0 e t1 (Fig. 4 a,b), in luce UV si osserva invece una fluorescenza indotta dal trattamento protettivo che risulta non visibile sul provino non trattato (Fig. 4 c,d). L'intensità di fluorescenza superficiale sembrerebbe indicare una distribuzione del legante organico omogenea.



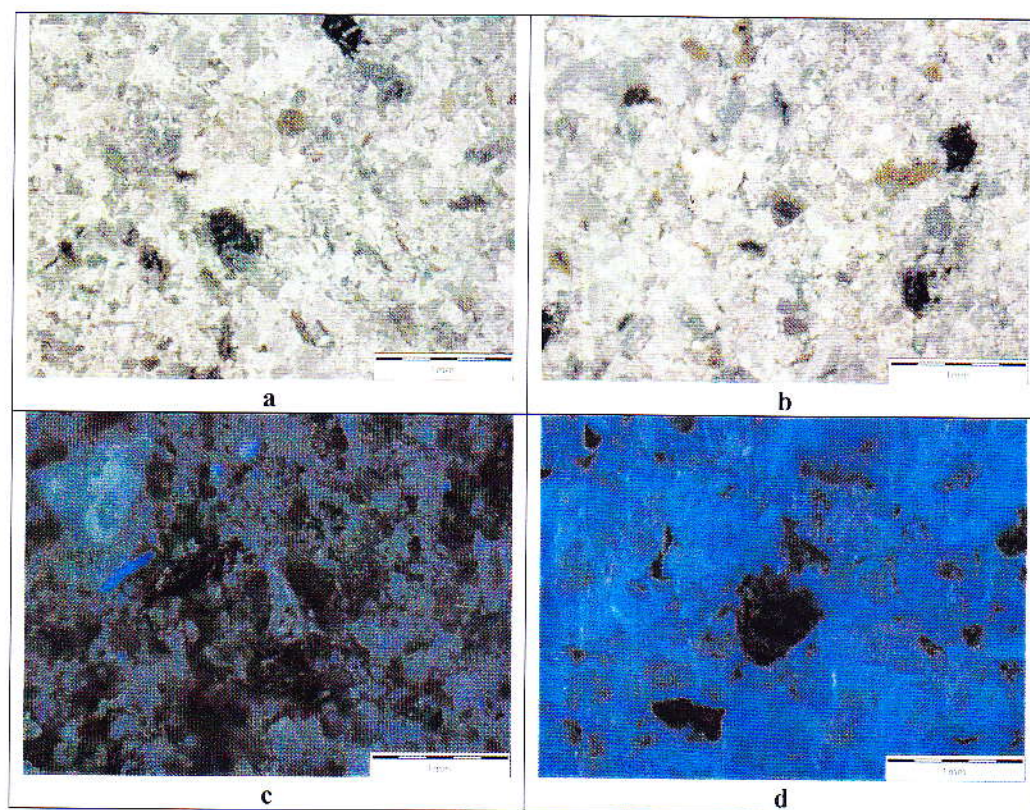


Fig. 4 Microscopio ottico a luce polarizzata, superfici dei provini; luce visibile, 4x, t0 e t1(a, b); luce ultravioletta, 4x, t0 e t1 (c, d)

L'indagine in microscopia ottica in fluorescenza condotta con le medesime modalità sulle sezioni lucide non ha consentito di distinguere alcuna variazione cromatica tra i provini a tempo t0 e quelli a tempo t1 (Fig. 5 a,b).



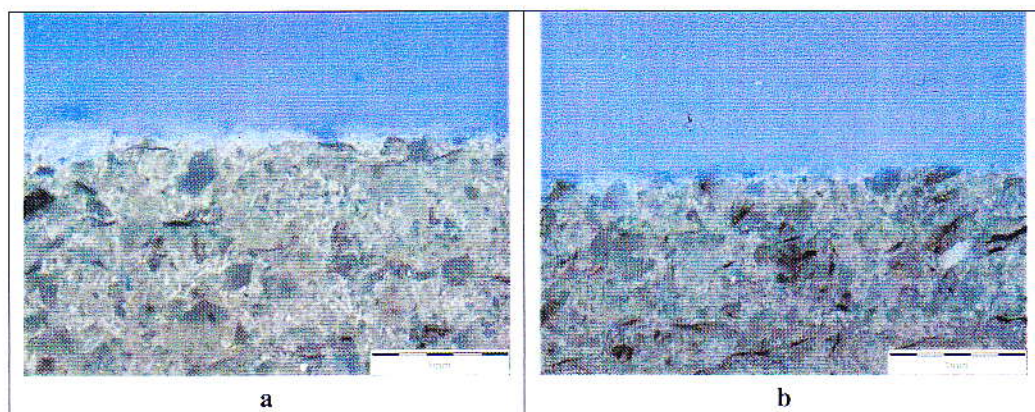


Fig. 5 Microscopio ottico a luce polarizzata, sezioni lucide: luce ultravioletta, 4x, t0 e t1 (a, b)

Si può pertanto presumere che il prodotto protettivo tenda a non penetrare nel bulk. Per verificare empiricamente l'ipotesi, si è scelto di immergere in acqua deionizzata la sezione di un provino trattato con protettivo PF4. Le parti trattate dovrebbero rimanere di colore chiaro per l'effetto idrofobico del prodotto mentre quelle che non hanno subito il trattamento dovrebbero scurire per l'assorbimento dell'acqua. Dalle immagini è possibile osservare come la bagnabilità del provino abbia riguardato l'intera sezione (Fig.6 a) lasciando chiaro solo il livello più superficiale (Fig. 6 b).

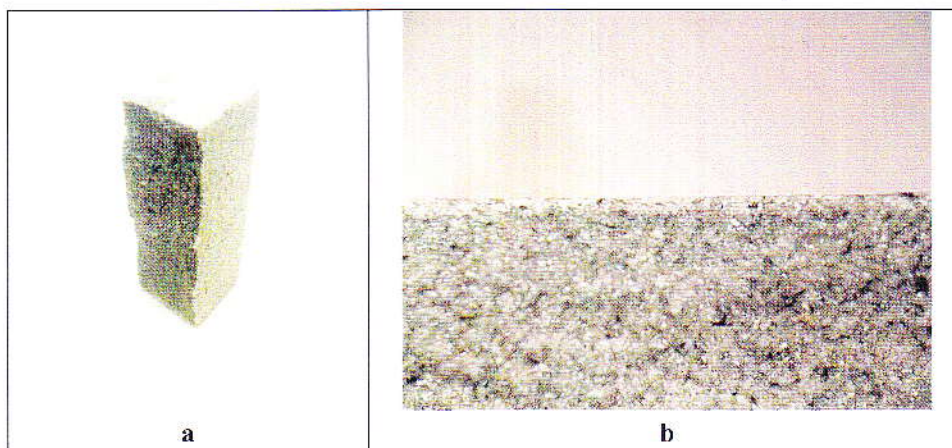


Fig. 6 Provino trattato, spezzato e bagnato; (a) profondità di penetrazione dell'acqua, (b) superficie allo stereomicroscopio

Lo studio della morfologia superficiale e delle sezioni lucide prima e dopo il trattamento è proseguito attraverso indagini in microscopia elettronica a scansione e microanalisi EDS, nel





tentativo di studiare il livello di dispersione delle nanoparticelle di TiO_2 sulla superficie e di determinare la rispettiva profondità di penetrazione all'interno del campione.

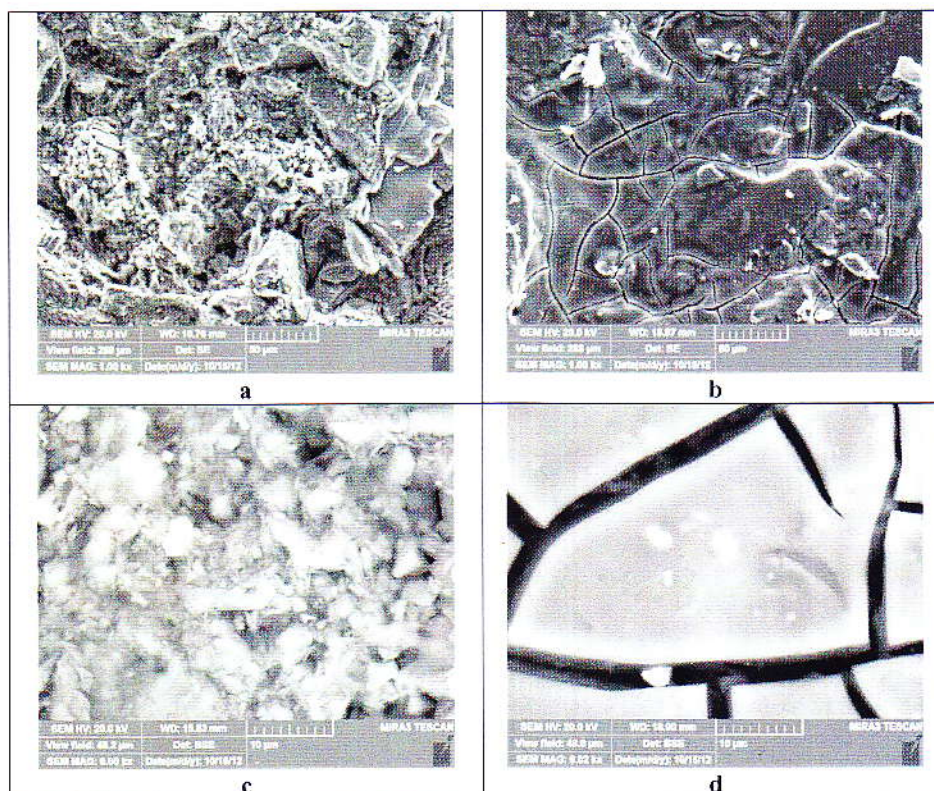


Fig. 7 SEM, analisi delle superfici: t0, 1000x, SE (a); t1, 1000x, SE (b); t0, 6000x, BSE (c); t1, 6000x, BSE (d)

Sulla superficie del provino trattato con PF4 (Fig.7 b, d) è evidente, sia in modalità SE che BSE, uno strato di coating prodotto dal legante organico, caratterizzato da fenomeni di cracking diffusi, che copre in maniera uniforme la superficie del litotipo, invisibile invece in t0 (Fig.7 a, c). Osservando le sezioni lucide è stato possibile misurare uno spessore medio del coating di circa 5 μm (Fig 8 b).



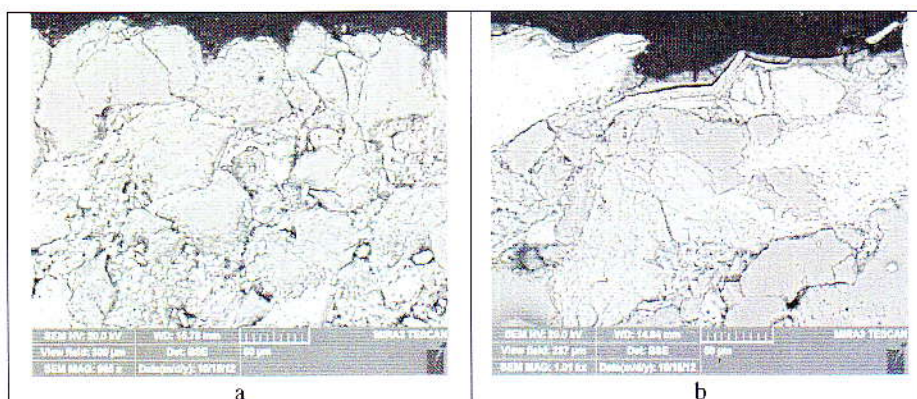


Fig. 8 SEM, analisi delle sezioni: t0, 1000x, BSE (a); t1, 1000x, BSE (b)

Allo scopo di investigare la distribuzione del PF4 sono state condotte analisi in EDS che hanno fornito gli spettri di alcune aree delle superfici dei campioni al tempo t0 e t1. Il segnale caratteristico del Titanio, seppur presente in piccole quantità, è visibile esclusivamente negli spettri dei provini sottoposti a trattamento (Fig. 9 b).

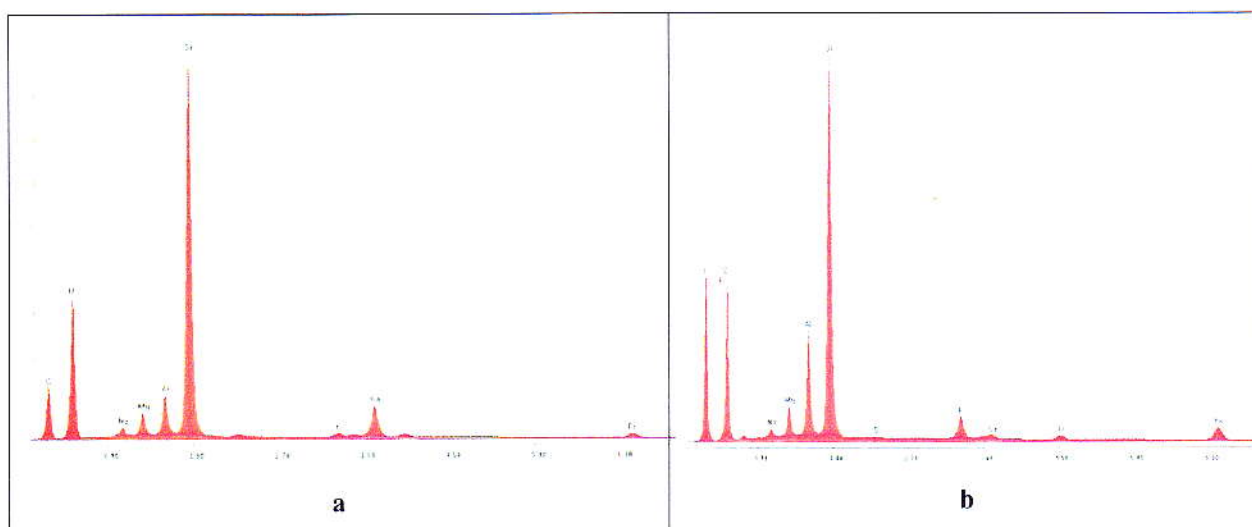


Fig. 9 Spettri EDS, analisi delle superfici: t0, 1000x (a); t1, è presente Ti, 1000x (b)

Alla luce di questo risultato sono state realizzate mappe EDS per caratterizzare la distribuzione degli elementi presenti in maggior concentrazione, sia delle superfici che delle sezioni dei provini trattati, al fine di valutare l'abbondanza e la distribuzione delle particelle di diossido di titanio tra la superficie ed il bulk.



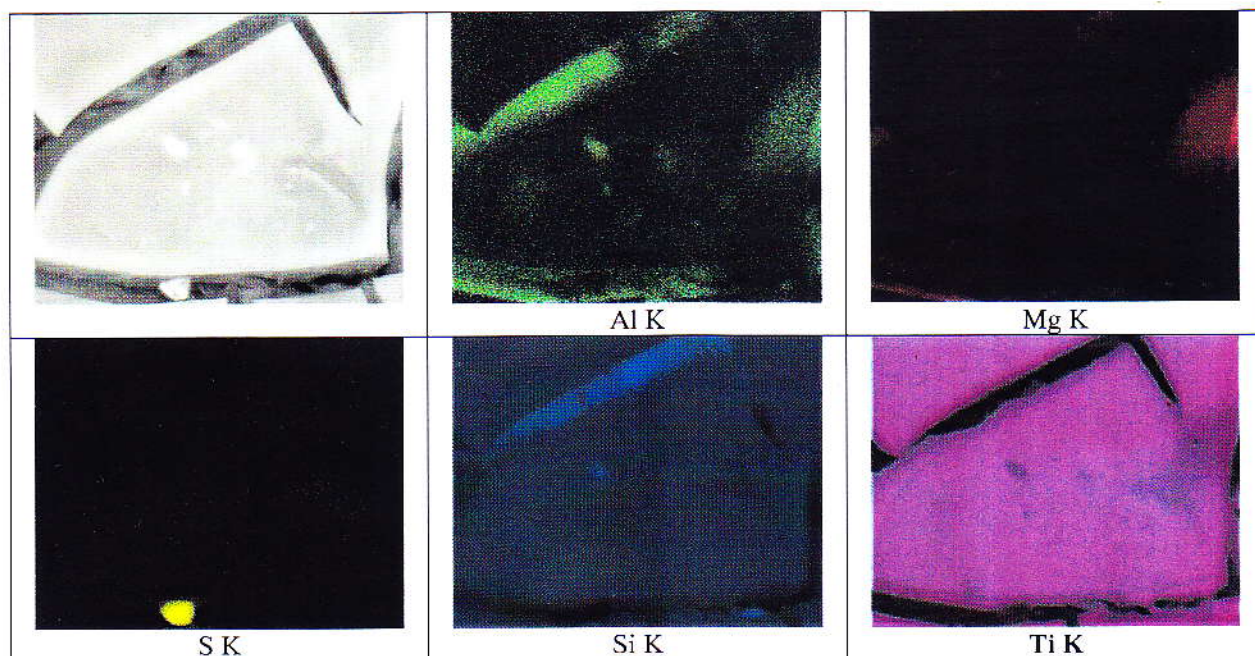


Fig. 10 mappe in falsi colori degli elementi presenti in maggiore concentrazione in corrispondenza della superficie dei provini trattati

Le mappe elementali caratteristiche della superficie dei provini trattati mostrano nel caso del Titanio una dispersione all'interno del coating estremamente fine ed omogenea (Fig. 10).

Le mappe EDS delle sezioni ottenute in corrispondenza dei primi 200 μ m all'interno del bulk evidenziano la distribuzione degli elementi caratteristici dei minerali presenti e confermano la presenza di titanio solo nello strato di deposito superficiale (Fig. 11).



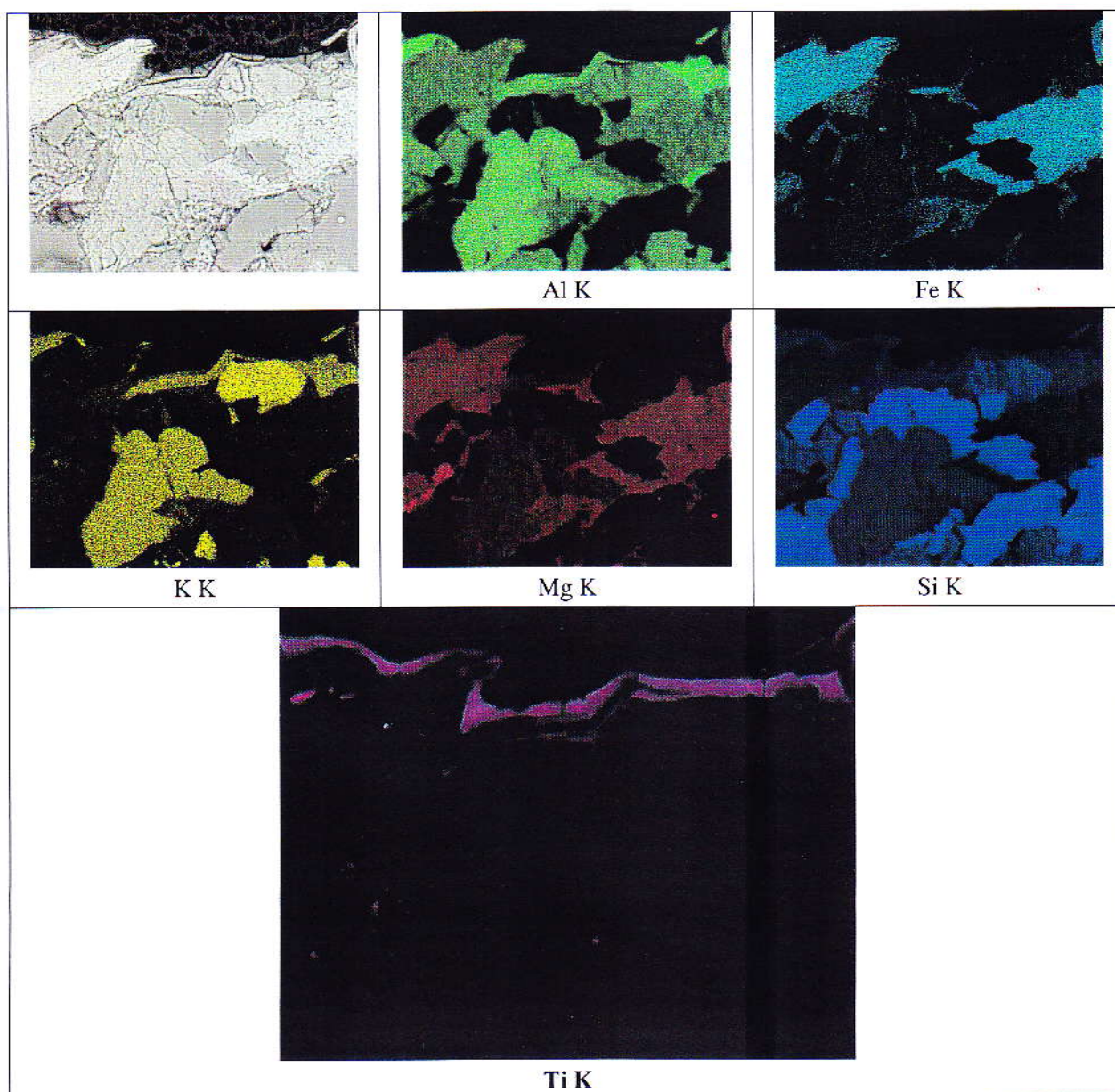


Fig. 11 Mappe in falsi colori degli elementi presenti in maggiore concentrazione in corrispondenza della sezione dei provini trattati.

La profondità di penetrazione del titanio all'interno della sezione è stata misurata attraverso l'analisi EDS con traversa composizionale. Il grafico riportato nella figura 12 mostra come il prodotto PF4 produca un coating superficiale di spessore di circa 8-10 μ m, con un abbattimento della





concentrazione di Ti all'interno della pietra a partire dalla sua superficie. E' possibile pertanto affermare che la penetrazione del prodotto protettivo all'interno del provino è praticamente assente.

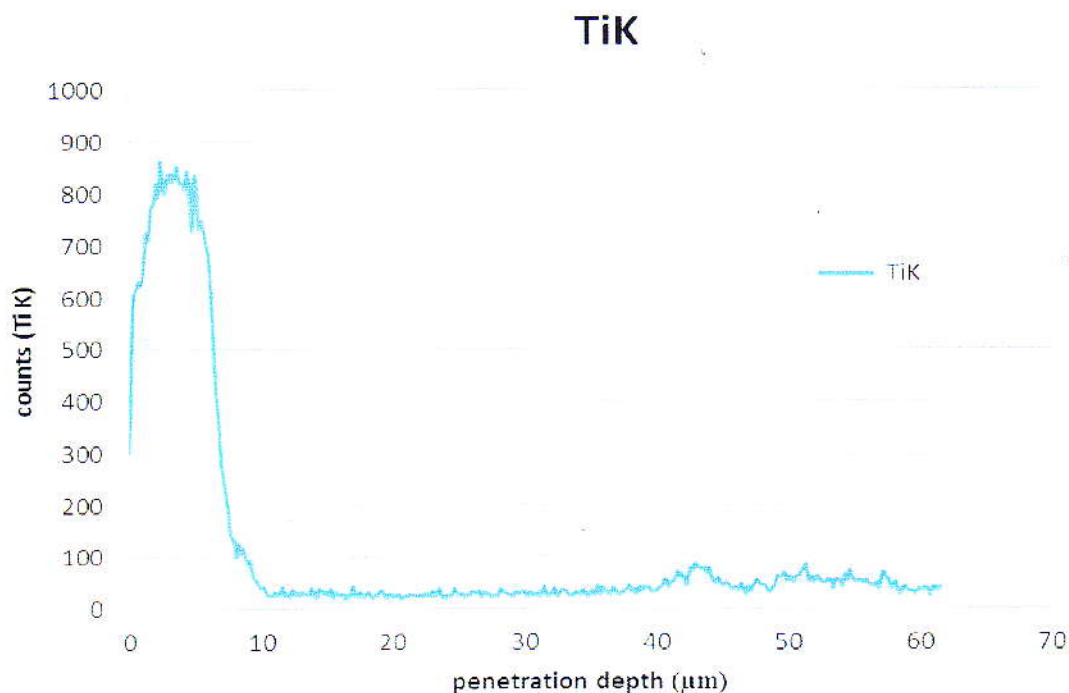


Fig. 12 Traversa composizionale della sezione di un provino trattato con protettivo PF4, caratteristica della concentrazione di Ti K nei primi micron di profondità al di sotto della superficie





Conclusioni

I test di laboratorio condotti hanno permesso di valutare le principali caratteristiche chimico-fisiche del protettivo idrorepellente fotocatalitico PF4, formulato per la protezione di materiali minerali da costruzione. Le indagini sono state realizzate su tre provini di arenaria varietà "pietra serena" prima (t0) e dopo (t1) trattamento con il prodotto. I risultati ottenuti dalle analisi spettrofotometriche mettono in evidenza una variazione cromatica minima tra il provino tal quale e il trattato, che si esplicita maggiormente nella componente caratteristica della luminosità (L^*). Tuttavia, il valore del parametro ΔE^* , lievemente superiore al limite convenzionalmente accettato per la percezione visiva, è da considerarsi accettabile. L'idrorepellenza delle superfici trattate, caratteristica peculiare del prodotto protettivo, è inoltre confermata dai risultati ottenuti nelle misure dell'angolo di contatto statico, attestando un valore medio di $115^\circ \pm 7^\circ$. Le caratteristiche protettive del PF4 sono state confermate dai test d'assorbimento per capillarità, che indicano una lenta imbibizione del provino trattato fino a 168 ore di assorbimento. Le indagini in microscopia ottica ed elettronica hanno permesso di osservare un ottimo grado di distribuzione del prodotto a livello superficiale, sia per quanto riguarda il legante organico che per le nanoparticelle di diossido di titanio. Le mappe in EDS caratteristiche degli elementi presenti in maggior concentrazione e la traversa compositiva lungo la sezione hanno infine messo in evidenza l'incapacità delle nanoparticelle di TiO_2 di penetrare all'interno del provino, restando incluse nel coating prodotto dal legante organico.

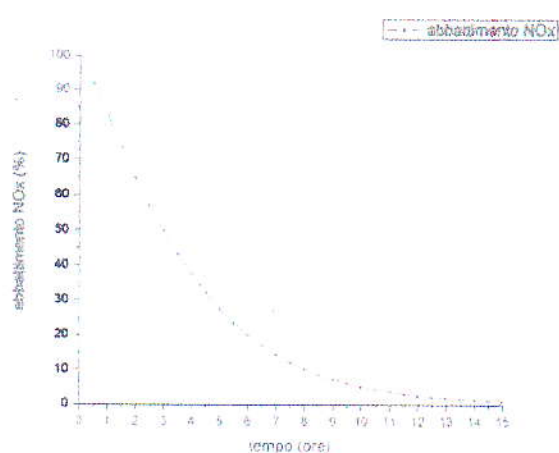
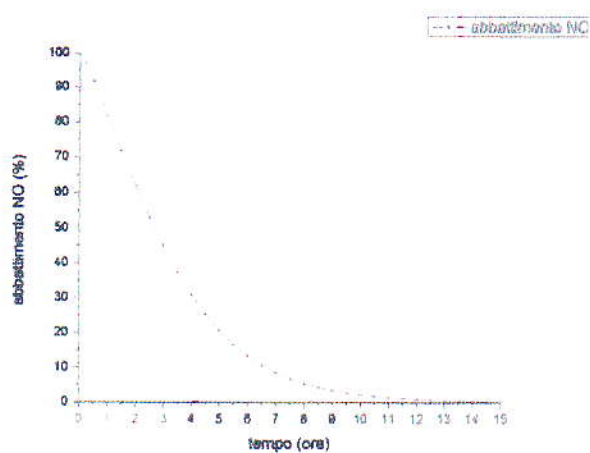




Nel corso della sperimentazione sono state effettuate attività di misura fotocatalitica dei provini trattati con il prodotto in esame.

Le prove sono state condotte presso i laboratori del Centro Ricerche Colorobbia, secondo le norme UNI 11247.

I risultati evidenziano un'elevata efficacia fotocatalitica del prodotto in esame, con rapidi abbattimenti dei contenuti di NO e NO_x.





Conclusioni

I test di laboratorio condotti hanno permesso di valutare le principali caratteristiche chimico-fisiche del protettivo idrorepellente fotocatalitico PF4, formulato per la protezione di materiali minerali da costruzione. Le indagini sono state realizzate su tre provini di arenaria varietà "pietra serena" prima (t0) e dopo (t1) trattamento con il prodotto. I risultati ottenuti dalle analisi spettrofotometriche mettono in evidenza una variazione cromatica minima tra il provino tal quale e il trattato, che si esplicita maggiormente nella componente caratteristica della luminosità (L^*). Tuttavia, il valore del parametro ΔE^* , lievemente superiore al limite convenzionalmente accettato per la percezione visiva, è da considerarsi accettabile. L'idrorepellenza delle superfici trattate, caratteristica peculiare del prodotto protettivo, è inoltre confermata dai risultati ottenuti nelle misure dell'angolo di contatto statico, attestando un valore medio di $115^\circ \pm 7^\circ$. Le caratteristiche protettive del PF4 sono state confermate dai test d'assorbimento per capillarità, che indicano una lenta imbibizione del provino trattato fino a 168 ore di assorbimento. Le indagini in microscopia ottica ed elettronica hanno permesso di osservare un ottimo grado di distribuzione del prodotto a livello superficiale, sia per quanto riguarda il legante organico che per le nano-particelle di diossido di titanio. Le mappe in EDS caratteristiche degli elementi presenti in maggior concentrazione e la traversa composizionale lungo la sezione hanno infine messo in evidenza l'incapacità delle nano-particelle di TiO_2 di penetrare all'interno del provino, restando incluse nel *coating* prodotto dal legante organico. Le attività di misura fotocatalitica hanno dimostrato un'eccellente capacità di abbattimento di NO e NOx già nel corso delle prime 15 ore.