



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PALERMO

Dipartimento
Culture e
Società



DI PARTIMENTO DI SCIENZE E TECNOLOGIE
BIOLOGICHE CHIMICHE E FARMACUTICHE (STEBICEF)

Dottorato in Patrimonio Culturale

Ciclo XXXVIII

**SISTEMI NANOSTRUTTURATI PER
LA CONSERVAZIONE PREVENTIVA E IL RESTAURO
DEL PATRIMONIO DI INTERESSE ARCHEOLOGICO**

PHD COORDINATOR

PROF.SSA ELISA CHIARA PORTALE

TUTOR

PROF.SSA MARIA LUISA SALADINO

CO- TUTOR

PROF.SSA EMMA VITALE

PHD CANDIDATE

CHIARA TUCCIO

ANNO ACCADEMICO 2024 – 2025

INDICE

Abstract

1. Introduzione	1
1.1 Obiettivo della ricerca e metodologie operative	4
1.2 Problematiche conservative dei materiali lapidei archeologici	8
1.3 Stato dell'arte: soluzione in uso	15
1.3.1 Sistemi consolidanti	15
1.3.2 Sistemi biocidi	21
2. Pianificazione e sviluppo dei sistemi nanostrutturati	24
2.1 Sistemi consolidanti: Sintesi di nanoparticelle di idrossido di bario, stronzio e magnesio	24
3. Dipinti murali in ambienti ipogei	37
3.1 Il Complesso Monumentale di Santa Maria della Grotta	39
3.2 Indagini diagnostiche per la valutazione dello stato di conservazione e della tecnica esecutiva	43
3.3 Valutazione dei sistemi consolidanti su provini di laboratorio	66
3.4 Applicazioni in situ	77
3.5 Validazione in altri contesti ipogei	87
3.5.1 L'ipogeo di Crispia Salvia	87
3.5.2 La Chiesa ipogea di Sotterra	92
3.6 Valutazione dei risultati ottenuti	97
4. Mattoni crudi	101
4.1 Area Archeologica di Solunto	101
4.3 Valutazione dei sistemi consolidanti su provini di laboratorio	111
4.4 Applicazioni in situ	119
4.5 Validazione presso il Castello di Sagunto	124
4.6 Valutazione dei risultati ottenuti	131
5. Substrati lapidei affetti da biodeterioramento	133
5.1 Sistemi biocidi a rilascio controllato: oli essenziali inglobati in silice mesoporosa	136
5.2 Applicazioni in situ	147
5.2.1 La fontana del chiostro di Santa Maria di Gesù (PA)	148

5.2.2 Castello di Sagunto	158
5.3 Valutazione dei risultati ottenuti	165
6. Considerazioni finali	168
7. Ringraziamenti	171
8. Reference	173
9. Appendice	184
10. Pubblicazioni e comunicazioni a congresso	189

Abstract

La conservazione del patrimonio archeologico rappresenta una sfida complessa, anche in ragione della natura stratigrafica dei contesti di scavo e della necessità di preservare non solo i materiali, ma anche le informazioni storiche e culturali a essi associate. Tale complessità è accentuata dalla fragilità intrinseca dei reperti e dalle condizioni ambientali spesso critiche in cui essi si trovano, sia durante che dopo le attività di scavo. In particolare, dipinti murali collocati in ambienti ipogei, manufatti in terra cruda e substrati lapidei spesso esposti a repentini cambiamenti microclimatici risultano particolarmente vulnerabili alla presenza di umidità, alla migrazione e cristallizzazione dei sali solubili e ai fenomeni di biodeterioramento, con conseguenti rischi di perdita sia materiale sia informativa.

La presente ricerca di dottorato si inserisce in questo contesto e ha avuto l'obiettivo di sviluppare e sperimentare sistemi nanostrutturati innovativi per la conservazione preventiva e il restauro di materiali di interesse archeologico. In particolare, l'impiego di materiali nanostrutturati consente di intervenire su scala nanometrica, migliorando la penetrazione e la compatibilità con i substrati originali, nonché l'efficacia dei trattamenti consolidanti senza alterarne significativamente le proprietà chimico-fisiche e l'aspetto estetico. Particolare attenzione è stata inoltre rivolta alla sostenibilità dei sistemi sviluppati, intesa in termini ambientali, operativi e conservativi, privilegiando l'uso di solventi a basso impatto ambientale, come sistemi idroalcolici, e riducendo l'impiego di composti potenzialmente nocivi per l'operatore e per l'ambiente. Sono stati progettati due differenti sistemi funzionali: formulazioni idroalcoliche con funzione consolidante basate su nanoparticelle di idrossidi alcalino-terrosi ($\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$) e sistemi biocidi a rilascio controllato costituiti da nanoparticelle di silice mesoporosa caricate con oli essenziali (BioTersus®, prodotto sviluppato da Exentiae S.r.l., Italia). I sistemi nanostrutturati sono stati caratterizzati dal punto di vista strutturale e morfologico. Le prestazioni dei sistemi sviluppati, in termini di consolidamento, sono state valutate inizialmente tramite prove su campioni che simulano i substrati di interesse, e successivamente mediante applicazioni in situ, accompagnate da un monitoraggio nel tempo. Sono stati infatti condotti test di invecchiamento accelerato, finalizzati a valutare la stabilità e la durabilità dei trattamenti nel tempo, simulando le condizioni ambientali cui i materiali sono esposti nei contesti archeologici. Allo stesso tempo, le performance di alcuni sistemi sono state confrontate con quelle di sistemi già utilizzati e disponibili sul mercato. I sistemi sono stati testati in diversi contesti archeologici

caratterizzati da problematiche conservative differenti, tra cui il complesso monumentale di Santa Maria della Grotta e l'ipogeo di Crispia Salvia a Marsala (Trapani), entrambi sotto la tutela del Parco Archeologico Lilibeo, la chiesa ipogea di Sotterra (Paola), l'area archeologica di Solunto, il Castello di Sagunto (Spagna) e la fontana del chiostro di Santa Maria di Gesù a Palermo. I risultati ottenuti evidenziano il potenziale dei sistemi nanostrutturati sviluppati come strumenti efficaci e compatibili per la conservazione di substrati lapidei, aprendo nuove prospettive per strategie di intervento sostenibili e durature. La presente ricerca di dottorato è stata sviluppata nell'ambito del Dottorato in Patrimonio Culturale dell'Università degli Studi di Palermo e si inserisce nelle attività del progetto SAMOTHRACE – Sicilian Micro and Nano Technology Research and Innovation Center (PNRR)¹. Nell'ambito del medesimo Dottorato e delle attività del progetto SAMOTHRACE, gli aspetti di carattere archeologico sono stati approfonditi da Dott. Alessio Zito e dal Dott. Alessio Amico, i cui contributi hanno fornito il quadro di riferimento storico-archeologico entro cui si inserisce la presente ricerca. Lo sviluppo della ricerca è stato reso possibile grazie alla collaborazione con numerose istituzioni scientifiche, enti di ricerca e istituti impegnati nella tutela e nello studio del patrimonio culturale, presso i quali sono state condotte attività sperimentali, analisi diagnostiche e applicazioni in situ. In ambito nazionale, parte delle attività di ricerca è stata svolta presso il CNR-IPCF – Istituto per i Processi Chimico-Fisici di Messina, dove sono state condotte analisi finalizzate alla caratterizzazione dei materiali costitutivi degli affreschi del complesso di Santa Maria della Grotta (Marsala). In particolare, l'identificazione dei pigmenti è stata effettuata mediante spettroscopia Raman, consentendo di definire la natura dei materiali pittorici e di distinguere eventuali fasi esecutive differenti; la collaborazione con il CNR-IPCF ha inoltre previsto l'impiego di indagini termografiche, finalizzate alla valutazione dello stato di conservazione. Le attività condotte presso il complesso di Santa Maria della Grotta e presso la chiesa di Sotterra (Paola, CS) sono state altresì sviluppate in collaborazione con SNAPTECH, spin-off dell'Università degli Studi dell'Aquila, vincitore di un bando a cascata nell'ambito del progetto SAMOTHRACE; tale collaborazione ha previsto il confronto tra i sistemi sviluppati nell'ambito della presente ricerca e il prodotto brevettato NANOLAQ. Presso il sito di Santa Maria della Grotta, le analisi biologiche finalizzate allo studio dei biodeteriogeni sono state effettuate in collaborazione con il CNR-IMM di Catania, con il contributo della Dott.ssa Maria Antonietta Buccheri, nell'ambito delle attività del progetto SAMOTHRACE. Per quanto

¹ Progetto SAMOTHRACE – Sicilian Micro and Nano Technology Research and Innovation Center, finanziato nell'ambito del Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza (PNRR), Missione 4, Componente 2, Investimento 1.5 – NextGenerationEU. Codice identificativo ECS00000022. CUP B73C22000810001.

concerne le indagini biologiche, ulteriori collaborazioni sono state sviluppate con il Prof. Franco Palla, afferente al Dipartimento STEBICEF dell'Università degli Studi di Palermo, per le analisi condotte sui campioni prelevati presso il Castello di Sagunto (Valencia).

Per quanto concerne i mattoni crudi, le analisi mineralogico-petrografiche sono state effettuate in collaborazione con il Prof. Giuseppe Montana, afferente al Dipartimento di Scienze della Terra e del Mare dell'Università degli Studi di Palermo.

Un periodo di ricerca svolto in collaborazione con il Centro Regionale per la Progettazione e il Restauro (CRPR) di Palermo, afferente all'Assessorato dei Beni Culturali e dell'Identità Siciliana della Regione Siciliana, ha riguardato l'applicazione in situ di sistemi biocidi a rilascio controllato presso la fontana monumentale del chiostro del convento di Santa Maria di Gesù (Palermo), con l'obiettivo di valutare l'efficacia dei trattamenti su substrati lapidei interessati da fenomeni di biodeterioramento. Un ulteriore periodo di attività, sviluppato in collaborazione con il Parco Archeologico di Lilibeo, è stato dedicato alle indagini diagnostiche non invasive e alle applicazioni in situ dei sistemi consolidanti presso il complesso monumentale di Santa Maria della Grotta, con successive fasi di monitoraggio delle prestazioni dei trattamenti nel tempo. Parte dell'attività di ricerca è stata svolta presso la Facoltà di Chimica e Geoscienze dell'Università di Vilnius (Lituania) e presso l'Istituto di Scienze dei Materiali (ICMUV) dell'Università di Valencia (Spagna), grazie alla quale è stato possibile ampliare il confronto scientifico e sviluppare collaborazioni con gruppi di ricerca impegnati nello studio dei materiali per la conservazione del patrimonio culturale. Le collaborazioni con istituzioni accademiche, centri di ricerca ed enti di tutela del patrimonio culturale hanno rappresentato un elemento fondamentale per lo sviluppo interdisciplinare della ricerca e per la sperimentazione dei materiali sviluppati in contesti archeologici reali. La presente tesi è articolata in cinque capitoli.

Il **Capitolo 1** introduce il quadro teorico della ricerca, illustrando le principali problematiche conservative dei materiali archeologici e lo stato dell'arte relativo ai sistemi consolidanti e ai sistemi biocidi impiegati nel settore della conservazione dei beni culturali.

Il **Capitolo 2** descrive la pianificazione e lo sviluppo dei sistemi nanostrutturati a base di nanoparticelle di idrossidi alcalino-terrosi ($\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$), incluso lo studio della stabilità della formulazione idroalcolica sviluppata.

Il **Capitolo 3** è dedicato allo studio dei dipinti murali collocati in ambienti ipogei. Dopo la fase di sperimentazione in laboratorio, che ha previsto la realizzazione e il trattamento di provini rappresentativi dei substrati in esame e la valutazione dei sistemi mediante prove di invecchiamento accelerato, vengono presentati i risultati delle applicazioni in situ nei casi

studio di Santa Maria della Grotta, dell'ipogeo di Crispia Salvia e della Chiesa ipogea di Sotterra.

Il **Capitolo 4** affronta la problematica conservativa dei manufatti in terra cruda, presentando i test sperimentali condotti sui provini in laboratorio, compreso l'invecchiamento accelerato, e le applicazioni nei contesti archeologici di Solunto e del Castello di Sagunto.

Il **Capitolo 5** riguarda lo sviluppo dei sistemi biocidi a rilascio controllato basati su nanoparticelle di silice mesoporosa caricate con oli essenziali e il trattamento di substrati lapidei interessati da fenomeni di biodeterioramento, con particolare riferimento alla fontana del chiostro di Santa Maria di Gesù (Palermo) e alle superfici lapidee del Castello di Sagunto. Infine, nelle **Considerazioni finali** vengono discussi i risultati complessivi della ricerca, le potenzialità e le prospettive future relative all'impiego di sistemi nanostrutturati nella conservazione del patrimonio archeologico.

Dettagli sulle tecniche delle strumentazioni utilizzate sono riportati in **Appendice**.

1. Introduzione

La conservazione del patrimonio culturale rappresenta una delle sfide più complesse e interdisciplinari nell'ambito dei beni culturali, poiché implica la necessità di preservare manufatti unici e irripetibili, portatori di valori storici, artistici, identitari e scientifici, spesso caratterizzati da materiali eterogenei, condizioni conservative critiche e un forte legame con il contesto ambientale in cui sono inseriti. In particolare, il patrimonio di interesse archeologico si distingue per una fragilità intrinseca, dovuta sia alla natura dei materiali costitutivi sia alla frequente esposizione a condizioni ambientali instabili, che ne accelerano i processi di degrado.

In ambito archeologico, il valore dei manufatti non risiede esclusivamente nella loro materialità, ma nel loro essere parte integrante di un contesto stratigrafico complesso, esito di processi di lunga durata che comprendono fasi di realizzazione, uso, trasformazione e abbandono. I beni archeologici costituiscono pertanto sistemi materiali e informativi, nei quali la componente fisica è indissolubilmente legata al contesto di provenienza e alle relazioni che ne determinano il significato storico e culturale.

In tale prospettiva, i manufatti non possono essere considerati entità isolate, ma elementi di un sistema più ampio, la cui comprensione richiede una lettura integrata tra dato materiale e contesto. Le condizioni attuali di conservazione sono il risultato di trasformazioni progressive, legate sia ai processi naturali sia alle vicende storiche e alle modalità di fruizione e gestione del sito.

In questo quadro, lo studio dei manufatti archeologici implica necessariamente un approccio multidisciplinare, basato sull'integrazione tra indagini archeologiche, analisi dei materiali e osservazione dei fenomeni di alterazione, al fine di restituire una lettura il più possibile completa e coerente del bene e del suo stato di conservazione.

Il dibattito teorico sul restauro, sviluppatosi nel corso del Novecento, ha progressivamente definito un sistema di principi condivisi a livello internazionale, a partire dalla *Carta di Atene del 1931* fino alla *Carta di Venezia del 1964*, che ha sancito il ruolo centrale dell'autenticità materiale, del rispetto della stratificazione storica, del minimo intervento e della compatibilità dei materiali impiegati. Il *Documento di Nara sull'Autenticità* del 1994 ha ulteriormente ampliato il concetto di autenticità includendone le dimensioni culturali e contestuali. In ambito nazionale, tali indirizzi trovano un riferimento nel *Codice dei Beni Culturali e del Paesaggio (D.Lgs. 42/2004)*, che inquadra la conservazione come insieme di

attività finalizzate al mantenimento dell'integrità materiale e alla trasmissione dei valori del bene. In questo scenario, il restauro si configura come intervento diretto sulla materia, da condurre secondo criteri di compatibilità, riconoscibilità e controllabilità. Accanto a esso, la conservazione preventiva assume un ruolo strategico nella gestione dei fattori di rischio e delle condizioni ambientali, riducendo la necessità di interventi ripetuti e invasivi. Già John Ruskin, nella sua opera *The Seven Lamps of Architecture* del 1849, richiamava con forza l'esigenza di "sorvegliare" e proteggere il patrimonio per limitare la necessità di restauri futuri, anticipando un'impostazione oggi pienamente condivisa.

In tale quadro, i manufatti archeologici non possono essere considerati sistemi statici, bensì entità dinamiche in equilibrio con l'ambiente. I materiali oggetto della presente ricerca, in particolare materiali lapidei, dipinti murali e manufatti in terra cruda presentano tecniche esecutive e materiali costitutivi differenti, ma condividono una vulnerabilità marcata in condizioni termo-igrometriche instabili: elevata umidità relativa, scarsa ventilazione, presenza di acqua per risalita, infiltrazione o condensazione e limitato controllo microclimatico. Queste condizioni, tipiche sia dei contesti ipogei sia di molte aree archeologiche all'aperto, favoriscono l'insorgere e la coesistenza di molteplici meccanismi di degrado, compromettendo la stabilità materica e la leggibilità storico-artistica. In ambito archeologico, tali dinamiche risultano ulteriormente accentuate dalla natura stessa dei contesti di conservazione, caratterizzati da una limitata possibilità di controllo delle condizioni ambientali e dalla necessità di operare su sistemi complessi e stratificati. I siti archeologici presentano infatti una compresenza di materiali differenti e livelli di degrado eterogenei, spesso esito di processi di lunga durata e di interazioni continue con l'ambiente circostante.

La parziale conoscenza delle vicende conservative e delle trasformazioni subite nel tempo rappresenta un ulteriore elemento di criticità, che limita la possibilità di interpretazioni univoche e impone un approccio metodologico prudente. In questo contesto, la conservazione dei manufatti archeologici richiede strategie quanto più conservative possibile, evitando integrazioni estese o ricostruttive che possano alterare la lettura del bene o introdurre elementi non coerenti con la sua storia materiale.

Ne deriva, quindi, la necessità di soluzioni efficaci e coerenti con i principi della teoria del restauro, evitando approcci invasivi e l'impiego di prodotti incompatibili con i manufatti². A tal proposito, la letteratura ha evidenziato come alcuni trattamenti polimerici largamente impiegati nella conservazione dei materiali lapidei possano manifestare nel tempo criticità

²Weththimuni, 2023, p. 457

significative. In particolare, studi su resine acriliche comunemente utilizzate come protettivi e consolidanti, quali Paraloid B72 e Paraloid B67, hanno mostrato che l'esposizione agli agenti ambientali può indurre modificazioni irreversibili, con riduzione delle proprietà conservative, variazioni cromatiche, irrigidimento del film polimerico e crescente difficoltà, fino in alcuni casi all'impossibilità di una completa rimozione dal substrato ³.

Ulteriori criticità sono state riscontrate anche per miscele acrilico-siliconiche come il cosiddetto "Bologna Cocktail" (miscela costituita da Paraloid B72 e Dri Film 104, disciolti in solventi organici), ampiamente applicato in passato su superfici lapidee monumentali. Studi successivi hanno infatti evidenziato perdita dell'idrorepellenza, scarsa profondità di penetrazione e processi di degrado legati all'azione combinata della radiazione luminosa e dei sali, con perdita delle proprietà conservative e verifica di tali fenomeni anche su casi reali studiati a Venezia ⁴.

Già la letteratura precedente segnalava inoltre alcuni limiti intrinseci dei sistemi acrilici, tra cui una penetrazione spesso modesta nei substrati porosi e una progressiva riduzione della reversibilità per effetto di fenomeni di cross-linking indotti dall'invecchiamento ⁵. In alcuni casi è stata anche osservata una rapida diminuzione dell'idrorepellenza in seguito a cicli umido-secco, con possibili ripercussioni sul comportamento del materiale trattato ⁶.

Tali evidenze confermano come la scelta dei materiali per la conservazione non possa basarsi unicamente sull'efficacia immediata del trattamento, ma debba considerare attentamente anche la compatibilità con il substrato, la stabilità nel tempo, la reversibilità o almeno la ritrattabilità e l'assenza di effetti secondari sul comportamento fisico-chimico del manufatto ⁷.

Negli ultimi decenni, la ricerca applicata alla conservazione ha conosciuto un progresso significativo grazie allo sviluppo di nuove metodologie diagnostiche e alla disponibilità di materiali innovativi. In questo contesto, la scienza dei materiali, e in particolare le nanoscienze, ha fornito un contributo determinante, proponendo sistemi in grado di interagire con i substrati in modo più mirato e controllabile ⁸. I sistemi nanostrutturati rappresentano un'innovazione di grande rilevanza nell'ambito della conservazione e restauro dei beni culturali, questi presentano proprietà specifiche quali: elevata area superficiale specifica, maggiore reattività, potenziale incremento della penetrazione nei

³ Favaro et al., 2006, pp. 3083–96;

⁴ Favaro et al., 2007, pp. 335–51.

⁵ Tabasso, 1995, pp. 17–21.

⁶ Lazzari et al, 2000, pp. 6447–55; Chiantore et al, 2001, pp. 17–27.

⁷ M. Favaro et al., 2007, pp. 335–51.

⁸ Madalina et al., 2020; Piero Baglioni et al., 2013, pp. 5110–22

sistemi porosi e possibilità di modulare le prestazioni in funzione del caso in esame ⁹. La riduzione dimensionale aumenta l'interfaccia tra particelle e ambiente e può migliorare l'efficienza dei meccanismi di interazione con il substrato; inoltre, particelle solide disperse in opportuni solventi possono essere applicate con modalità operative controllate (pennellatura, nebulizzazione, impacco), riducendo il rischio di residui dopo l'evaporazione del mezzo disperdente ¹⁰. In tale cornice si colloca la presente ricerca di dottorato, orientata allo sviluppo e alla sperimentazione di sistemi nanostrutturati progettati ad hoc per rispondere a criticità conservative ricorrenti nel patrimonio archeologico. Il lavoro adotta un approccio integrato che combina: analisi del contesto e dei casi studio; diagnostica in situ per la definizione della tecnica esecutiva e dello stato di conservazione; progettazione e sintesi dei materiali; sperimentazione in laboratorio su provini sperimentali; applicazioni in situ e monitoraggio nel tempo. L'attenzione è rivolta in particolare a sistemi consolidanti e sistemi biocidi a rilascio controllato. Attraverso casi studio selezionati, prevalentemente siciliani, con confronti in ambito nazionale e internazionale, la ricerca mira a verificare l'efficacia dei sistemi sviluppati in condizioni reali, contribuendo alla definizione di metodologie operative replicabili e coerenti con i principi della conservazione preventiva, con l'obiettivo di integrare innovazione tecnologica e responsabilità culturale nella tutela del patrimonio archeologico.

1.1 Obiettivo della ricerca e metodologie operative

L'obiettivo della presente ricerca di dottorato è stato lo sviluppo e la sperimentazione di sistemi nanostrutturati per la conservazione preventiva e il restauro del patrimonio di interesse archeologico. In particolare, l'attenzione è stata rivolta a dipinti murali collocati in ambienti ad elevata umidità, manufatti in terra cruda di siti archeologici e substrati litoidi affetti da fenomeni di biodeterioramento. La ricerca nasce dall'esigenza di affrontare criticità conservative frequentemente riscontrabili in tali materiali di interesse storico-artistico-archeologico, per i quali i sistemi tradizionali consolidanti e biocidi evidenziano talvolta limiti in termini di compatibilità con i substrati, durabilità nel tempo, controllo dell'azione e capacità di penetrazione nei sistemi porosi. In tale ambito, i contesti archeologici di rinvenimento, spesso caratterizzati da condizioni microclimatiche instabili e da una delicata fase di passaggio tra ambiente di seppellimento ed esposizione, costituiscono scenari particolarmente complessi che richiedono approcci conservativi altamente mirati e

⁹ Tortora et al., 2020

¹⁰ Sierra-Fernandez et al., 2017; Chelazzi et al., 2013, pp. 42–49

adattativi. In particolare, ambienti ipogei e strutture in mattoni crudi sono fortemente influenzati da microclimi caratterizzati da elevata umidità relativa, scarsa ventilazione e limitate variazioni termiche, condizioni che favoriscono fenomeni di degrado fisico, chimico e biologico e rendono necessari interventi conservativi altamente mirati e compatibili con la natura dei materiali.

Il lavoro si è articolato in diverse fasi operative (fig. 1.1). Una prima fase ha riguardato la selezione e l'analisi dei contesti di studio, prevalentemente localizzati in ambito siciliano, ma anche in contesti nazionale e internazionale. Tra questi si includono due siti del Parco Archeologico di Lilibeo, Marsala (TP)¹¹: il Complesso Monumentale di S. Maria della Grotta e l'ipogeo di Crispia Salvia, entrambi ambienti ipogei caratterizzati da elevata umidità e interessati dalla presenza di dipinti murali in situ. Un ulteriore contesto ipogeo oggetto di sperimentazione è stato la Chiesa di Sotterra (Paola, CS)¹², anch'essa caratterizzata da decorazioni pittoriche murali di rilevante interesse storico-artistico. In ambito siciliano è stata inoltre considerata l'Area Archeologica di Solunto (PA) appartenente al Parco archeologico di Himera, Solunto e Iato¹³, con particolare riferimento ai manufatti in terra cruda. La sperimentazione sui mattoni crudi è stata estesa anche al Castello di Sagunto (Valencia, Spagna)¹⁴, sito nel quale sono state analizzate e trattate sia strutture in terra cruda sia aree selezionate di substrati litoidi affette da biodeterioramento. In relazione a quest'ultima tematica, è stata inclusa tra i casi studio anche la fontana del Chiostro monumentale del Convento di S. Maria di Gesù (Palermo). Una seconda fase ha riguardato la valutazione delle condizioni microclimatiche dei siti e l'esecuzione di indagini diagnostiche in situ, finalizzate all'identificazione delle tecniche esecutive, alla caratterizzazione dei materiali costitutivi e alla valutazione dello stato di conservazione. Le indagini in situ sono state condotte mediante strumentazione portatile e tecniche non invasive o microinvasive, al fine definire e studiare i meccanismi di degrado in atto.

Sulla base delle informazioni raccolte, si è proceduto alla progettazione e allo sviluppo di sistemi nanostrutturati mirate alle specifiche problematiche conservative riscontrate. In particolare, sono stati sintetizzati sistemi a base di nanoparticelle di idrossidi alcalino-terrosi ($Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ e $Mg(OH)_2$) sviluppati per il consolidamento di dipinti murali in ambienti ipogei e di manufatti in terra cruda, nonché sistemi biocidi a rilascio controllato basati su nanoparticelle di silice mesoporosa caricate con oli essenziali. I materiali sviluppati sono stati sottoposti a caratterizzazione strutturale e morfologica. Una fase successiva ha

¹¹ <https://www.parcollilibeo.it/>

¹² <https://www.diocesicosenza.it/>

¹³ <https://parchiarcheologici.regione.sicilia.it/himera-solunto-iato/>

¹⁴ <https://www.aytosagunto.es/>

riguardato la valutazione delle prestazioni dei sistemi sviluppati, attraverso il confronto con prodotti commerciali comunemente impiegati nel restauro. Le prove sono state inizialmente condotte in laboratorio su provini appositamente realizzati, al fine di valutare in modo controllato le prestazioni dei sistemi attraverso test fisico-meccanici eseguiti in conformità alle normative vigenti. In particolare, sono state effettuate misure colorimetriche, prove di assorbimento d'acqua per capillarità, test di permeabilità al vapore acqueo, Scotch Test per la valutazione della coesione superficiale, prove meccaniche e analisi porosimetriche. Tali prove hanno consentito di valutare sia l'efficacia dei trattamenti in termini di consolidamento, sia il loro impatto sulle proprietà fisiche ed estetiche dei substrati trattati. I sistemi che hanno evidenziato i risultati più promettenti in termini di efficacia e compatibilità sono stati successivamente selezionati per l'applicazione in situ nei casi studio precedentemente descritti. L'efficacia dei trattamenti è stata verificata mediante test fisici eseguiti prima e dopo l'applicazione, integrate da un monitoraggio a distanza di diversi mesi, finalizzato a valutare la stabilità nel tempo dei risultati ottenuti. La validazione in situ dei sistemi sviluppati è stata condotta mediante una campagna multisito, articolata su contesti nazionali e internazionali. La selezione dei siti è stata effettuata sulla base della presenza di tecniche esecutive analoghe e di fenomeni di degrado comparabili, al fine di verificare l'efficacia e la compatibilità dei sistemi in differenti contesti conservativi e condizioni ambientali.

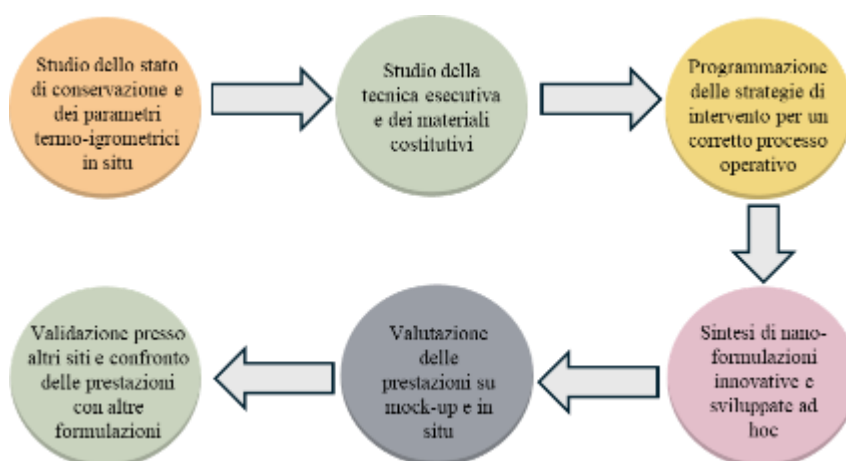


Fig. 1.1 Schema dell'approccio metodologico utilizzato.

La ricerca si inserisce inoltre nell'ambito delle attività previste dal progetto SAMOTHRACE, Sicilian Micro and Nano Technology Research and Innovation Center¹⁵

¹⁵ Progetto SAMOTHRACE – Sicilian Micro and Nano Technology Research and Innovation Center, finanziato nell'ambito del Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza (PNRR), Missione 4, Componente 2, Investimento 1.5 – NextGenerationEU. Codice identificativo ECS00000022. CUP B73C22000810001.

(Spoke 3, WP4), contribuendo allo sviluppo e alla sperimentazione di sistemi nanostrutturate applicate alla conservazione del patrimonio culturale.

1.2 Problematiche conservative dei materiali lapidei archeologici

I beni culturali, e in particolare i manufatti archeologici, costituiscono testimonianze materiali di una storia stratificata che si estende dal momento della loro realizzazione fino ai giorni nostri. In essi si conserva non solo l'informazione relativa ai materiali originari e alle tecniche esecutive, ma anche la traccia delle trasformazioni subite nel tempo: condizioni ambientali, modalità di conservazione, eventi naturali, interventi antropici e processi di degrado che ne hanno progressivamente modificato l'aspetto e le proprietà fisiche e chimiche. La diagnosi dello stato di conservazione non può quindi essere intesa come un'analisi statica, bensì come il diretto legame tra il bene, il contesto in cui è inserito e le vicissitudini che lo hanno caratterizzato il suo "tempo-vita". Per rispondere all'esigenza di un linguaggio condiviso e di criteri comuni nella descrizione e valutazione dello stato di conservazione, proseguendo il percorso normativo avviato dal gruppo NORMAL e successivamente sviluppato attraverso le normative UNI-NORMAL, il 19 giugno 1996 è stata stipulata una convenzione tra il Ministero per i Beni Culturali (oggi Ministero della Cultura) e l'UNI – Ente Italiano di Normazione. L'accordo aveva l'obiettivo di elaborare norme tecniche specifiche per il settore, valide a livello nazionale e proponibili in sede europea. Da tale collaborazione è scaturito un corpus di standard (UNI e UNI-NORMAL) sviluppato nell'ambito delle attività di normazione promosse dall'UNI – Ente Italiano di Normazione in collaborazione con il Ministero per i Beni Culturali¹⁶, che ha contribuito in modo significativo alla standardizzazione delle metodologie di indagine, alla definizione della terminologia del degrado e alla valutazione delle prestazioni dei materiali impiegati negli interventi di restauro. In questo quadro, l'analisi delle problematiche conservative assume un ruolo centrale, poiché costituisce il presupposto per la pianificazione di strategie di intervento consapevoli, controllabili e scientificamente fondate. Le cause che innescano i fenomeni di alterazione e degrado nei materiali archeologici sono molteplici e possono essere ricondotte sia a fattori intrinseci, legati alla natura dei materiali costitutivi e alle tecniche esecutive, sia a fattori estrinseci, connessi alle condizioni ambientali e all'azione dell'uomo¹⁷. In termini generali, i processi possono essere raggruppati in quattro

¹⁶ UNI EN 15898:2019, Conservazione del patrimonio culturale – Termini generali e definizioni, UNI, Roma, 2019; UNI 11897:2023, Conservazione del patrimonio culturale – Linee guida per l'applicazione dei criteri generali di qualità negli interventi di conservazione e restauro dei beni culturali, UNI, Roma, 2023; per le raccomandazioni relative alla caratterizzazione e alla valutazione dello stato di conservazione dei materiali lapidei si veda il corpus UNI-NORMAL (NORMAL 1/88). Disponibile su: <https://www.uni.com>

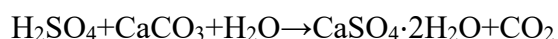
¹⁷ Ruffolo et al., 2023.

macrocategorie: degrado fisico, chimico, biologico e antropico. È tuttavia necessario sottolineare che, nella realtà operativa, tali meccanismi risultano frequentemente interconnessi e difficilmente isolabili, con effetti sinergici che amplificano la vulnerabilità del manufatto.

In questa sezione, ci concentreremo, in particolare, sui degradi che affliggono i manufatti oggetto della presente ricerca di dottorato: dipinti murali situati in ambienti ipogei, mattoni crudi all'interno di siti archeologici e materiali lapidei affetti da fenomeni di biodeterioramento.

Le pitture murali collocate in ambienti ipogei sono particolarmente vulnerabili ai fenomeni di degrado correlati alla presenza di umidità persistente, scarsa ventilazione e incontrollate escursioni termiche. In tali contesti, l'acqua, proveniente da risalita capillare, infiltrazioni o condensazione superficiale, agisce come principale veicolo di trasporto dei sali solubili all'interno del sistema poroso costituito da supporto murario, strati preparatori e pellicola pittorica. La migrazione delle soluzioni saline e la successiva evaporazione dell'acqua in prossimità della superficie determinano la formazione di efflorescenze, ovvero cristallizzazioni visibili che si sviluppano esternamente al materiale. Quando la cristallizzazione avviene all'interno del sistema poroso o immediatamente al di sotto della superficie, si parla di sub-efflorescenze: un fenomeno particolarmente insidioso poiché le pressioni di cristallizzazione si sviluppano internamente al materiale, generando microfessurazioni, perdita di coesione e progressiva disgregazione degli strati costitutivi. Al contrario, quando la cristallizzazione si verifica al di fuori della superficie, si formano le cosiddette efflorescenze e, nei casi più evoluti, vere e proprie concrezioni saline. Queste possono dar luogo a prodotti di alterazione anche molto coerenti e compatti, talvolta fortemente aderenti al substrato. Se diffuse in modo omogeneo sotto forma di patina o crosta, esse alterano significativamente la percezione cromatica e materica della superficie dipinta, compromettendo la leggibilità iconografica dell'opera e mascherando dettagli esecutivi e stratigrafici di rilevante valore storico-artistico. La presenza di efflorescenze e concrezioni saline è collegata alla presenza di anidride solforosa (SO_2), che idratandosi forma acido solforico (H_2SO_4), il quale reagisce con il carbonato di calcio (CaCO_3) trasformandolo in gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La formazione del gesso comporta un aumento di volume rispetto al minerale originario, generando tensioni meccaniche nella matrice porosa. Inoltre, la relativa solubilità del gesso favorisce cicli ripetuti di dissoluzione e ricristallizzazione in funzione

delle variazioni termoigrometriche, amplificando i danni strutturali ¹⁸. L'acido solforico corrode il carbonato di calcio formando gesso, secondo la seguente reazione:



Oltre ai solfati, negli ambienti ipogei sono frequentemente presenti cloruri, nitrati e ossalati alcalini o alcalino-terrosi. Alcuni di questi sali, come il nitrato di calcio tetraidrato ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), sono fortemente deliquescenti e possono assorbire umidità dall'atmosfera, mantenendo le superfici costantemente umide e favorendo ulteriori cicli di migrazione e cristallizzazione ¹⁹. Negli ambienti ipogei, la persistenza di condizioni microclimatiche critiche rende tali fenomeni non occasionali ma persistenti, in tali contesti, la scelta delle strategie conservative rappresenta una sfida complessa: gli interventi non possono basarsi sull'idea di una completa rimozione dei sali, poiché ciò implicherebbe l'eliminazione totale dell'acqua dal sistema, inclusa l'umidità ambientale, condizione irrealizzabile in ambienti ipogei caratterizzati da elevata umidità ²⁰. Inoltre, la limitata ventilazione di tali contesti può determinare un accumulo di CO_2 , fattore che contribuisce a modificare gli equilibri chimici tra substrato, acqua e atmosfera, influenzando i processi di degrado. Risulta, quindi, fondamentale il controllo microclimatico, con particolare attenzione alla stabilizzazione dell'umidità relativa e alla minimizzazione delle escursioni termiche, al fine di limitare il trasporto dell'acqua all'interno del sistema poroso e, di conseguenza, la migrazione e la ricristallizzazione dei sali.

Un'altra sezione riguarda i materiali in terra cruda, particolarmente diffusi nel patrimonio archeologico e architettonico. Questi materiali presentano una porosità aperta e interconnessa, comune anche a numerosi materiali lapidei, che nei manufatti in terra cruda si associa a una limitata resistenza meccanica e a una maggiore sensibilità all'acqua, rendendoli particolarmente vulnerabili a fenomeni di erosione, dilavamento e perdita di coesione. In molti casi, la frazione argillosa svolge il ruolo di legante per le componenti più grossolane (sabbia e limo) e risulta fortemente sensibile alle variazioni di umidità. La circolazione prolungata di acqua nei pori può innescare fenomeni di rigonfiamento e ritiro dei minerali argillosi, con conseguente formazione di microfessurazioni, deformazioni e progressivo disgregamento. Per evitare fessurazioni durante l'asciugatura e migliorare la durabilità, le ricette tradizionali dei mattoni in adobe prevedono spesso la correzione delle frazioni granulometriche o l'aggiunta di stabilizzanti, in particolare fibre organiche naturali

¹⁸ Giustetto et al, 2020.

¹⁹ Baglioni et al, 2016, pp. 66–71.

²⁰ Iafrate et al., 2025.

(paglia, erba secca) o, talvolta, piccole percentuali di calce. Nonostante ciò, la conservazione dei manufatti in terra cruda resta una sfida complessa ²¹. Una soluzione radicale come la copertura integrale delle aree di scavo per limitare la dissoluzione dovuta all'acqua non è sempre attuabile per vincoli economici e operativi; risultano quindi necessarie strategie alternative di protezione e consolidamento, calibrate sulle caratteristiche del materiale e sul contesto climatico.

In questi contesti, il consolidamento si configura come l'insieme delle operazioni finalizzate a ristabilire un adeguato grado di coesione interna nei materiali degradati, mediante l'introduzione di sostanze compatibili in grado di ripristinare, per quanto possibile, la continuità fisica tra le parti che il tempo e gli eventi hanno progressivamente separato. Il consolidante deve pertanto essere in grado di penetrare nei sistemi porosi, interagire in modo coerente con la matrice originaria e garantire stabilità nel tempo senza alterare le proprietà fisiche e chimiche del substrato ²².

Un'ulteriore e rilevante problematica di degrado è rappresentata dal biodeterioramento, legato alla colonizzazione delle superfici lapidee da parte di organismi viventi quali alghe, cianobatteri, funghi, batteri, licheni, muschi e microfauna. La presenza di queste comunità biologiche determina inizialmente alterazioni di tipo estetico, patine, macchie, biofilm e pigmentazioni di origine biologica, ma può evolvere in modifiche strutturali più profonde. La penetrazione di ife fungine e apparati radicali all'interno di pori e microfessure favorisce infatti l'ampliamento delle discontinuità e l'indebolimento della matrice ²³. Parallelamente, l'attività metabolica degli organismi può comportare la produzione di sostanze reattive, come acidi organici, capaci di interagire con i componenti minerali del substrato, promuovendone la dissoluzione, la trasformazione chimica e la mobilizzazione ionica. Il biodeterioramento può dunque essere definito come qualsiasi alterazione indesiderata del materiale indotta dall'attività biologica ²⁴. Nello specifico, è un processo indotto da macro e micro-sistemi biologici che, in relazione alle condizioni ambientali e ai materiali costitutivi del substrato, sono in grado di moltiplicarsi e colonizzarlo. In particolare, lo sviluppo di taxa microbici è determinato da fattori come umidità relativa, oscillazioni repentine di temperatura, illuminazione, oltre alla tipologia di particolato e contenuto di polveri che possono depositarsi sulla superficie. L'entità, la velocità e la tipologia della colonizzazione dipendono in modo significativo dalle condizioni ambientali, in particolare umidità relativa e temperatura, nonché dalla natura chimico-fisica del substrato. Nei contesti caratterizzati da

²¹ Friesem et al., 2011, pp. 1135–47; Matero, 2015, pp. 209–23.

²² Borsoi et al., 2013, pp. 942–47

²³ Altieri et al., 2026; Peraza et al., 2002, pp. 1000–1008

²⁴ Mazzoli et al., 2018, pp. 6393–407

condizioni termoisometriche favorevoli allo sviluppo microbico, quali elevata umidità relativa, scarsa ventilazione e disponibilità di nutrienti, i fenomeni di biodeterioramento risultano particolarmente frequenti. Il controllo del biodeterioramento comprende l'insieme delle strategie volte a eliminare o ridurre l'attività metabolica degli organismi colonizzatori e, ove possibile, a ritardarne la ricomparsa.

La comprensione dei meccanismi che governano alterazioni e degrado, insieme alla loro frequente interdipendenza, costituisce dunque il punto di partenza per definire strategie di intervento coerenti con i materiali, con il contesto ambientale e con i principi cardine della conservazione.

Un aspetto fondamentale nella definizione delle strategie conservative riguarda la valutazione critica degli interventi di restauro eseguiti nel tempo, sia in termini di efficacia sia di compatibilità con i materiali originari. In questo ambito, la letteratura più recente ha evidenziato la necessità di adottare un approccio metodologico strutturato per la valutazione degli interventi, basato su parametri quali qualità, compatibilità, efficacia e durabilità. Tali concetti non assumono un significato assoluto, ma risultano fortemente dipendenti dal contesto applicativo, dalla natura dei materiali e dalle condizioni ambientali, rendendo necessaria una valutazione caso per caso²⁵.

In particolare, la compatibilità viene intesa come la capacità di un materiale o di un trattamento di interagire con il substrato senza alterarne in modo significativo le proprietà chimico-fisiche, meccaniche ed estetiche, mentre l'efficacia non può essere limitata al miglioramento immediato delle prestazioni, ma deve essere valutata in relazione al comportamento nel tempo. In tale prospettiva, il monitoraggio post-intervento assume un ruolo centrale, consentendo di verificare la reale risposta del sistema trattamento-substrato nel medio e lungo periodo²⁶.

Alla luce di questo quadro teorico, l'analisi di casi studio documentati consente di comprendere come specifiche scelte operative possano condurre a esiti differenti, evidenziando sia criticità sia esempi di interventi più coerenti con i principi della conservazione.

In letteratura, numerosi studi hanno affrontato il tema della conservazione dei materiali lapidei attraverso approcci differenti, che includono lo sviluppo di materiali compatibili, sistemi protettivi e metodologie di intervento controllate. In particolare, sono stati proposti rivestimenti protettivi a base polimerica e bio-based, finalizzati a migliorare le proprietà idrofobiche delle superfici e a ridurre l'assorbimento d'acqua, come nel caso dei coating a

²⁵ Cairoli et al., 2025.

²⁶ Cairoli et al., 2025.

base di zeina, in grado di formare film continui con buone prestazioni in termini di idrorepellenza e stabilità cromatica²⁷. Parallelamente, l'impiego di malte a base di calce idraulica naturale (NHL), opportunamente modificate mediante additivi e componenti gelo disgelo e alla cristallizzazione dei sali, garantendo al contempo una maggiore compatibilità con i materiali storici²⁸.

Accanto allo sviluppo di nuovi materiali, particolare attenzione è stata dedicata anche alla definizione di criteri metodologici per la valutazione degli interventi, come nel caso degli studi sulla pulitura delle superfici lapidee, in cui l'efficacia dell'azione di rimozione viene considerata congiuntamente alla controllabilità dell'intervento e alla conservazione delle patine storiche²⁹.

L'analisi della letteratura evidenzia, inoltre, come numerosi interventi di restauro eseguiti con materiali non pienamente compatibili con il substrato abbiano determinato, nel medio-lungo termine, un peggioramento dei fenomeni di degrado. Un caso significativo è rappresentato dall'intervento condotto sull'abside romanica di Talamanca de Jarama (Spagna), in cui l'impiego combinato di materiali cementizi e resine sintetiche ha alterato profondamente il comportamento igrometrico della pietra. In particolare, la presenza di uno strato superficiale a bassa permeabilità ha favorito l'accumulo di umidità e la cristallizzazione dei sali negli strati subsuperficiali, innescando fenomeni di blistering, microfessurazione e distacco degli elementi decorativi, con conseguente perdita di materiale originale³⁰.

Tali criticità risultano coerenti con quanto evidenziato da studi sperimentali sui sistemi polimerici applicati ai materiali lapidei, nei quali è stato dimostrato come l'incompatibilità tra substrati idrofili e rivestimenti idrofobici possa generare tensioni all'interfaccia, ostacolando gli scambi di vapore e favorendo l'innescamento e l'accelerazione dei processi di degrado. In questi casi, l'efficacia iniziale del trattamento, spesso legata al miglioramento delle proprietà superficiali, non si traduce in una reale durabilità nel tempo, evidenziando l'importanza di considerare non solo le prestazioni immediate, ma anche gli effetti a lungo termine degli interventi³¹.

Al contrario, la letteratura documenta anche casi in cui l'adozione di materiali e metodologie compatibili ha portato a risultati più stabili e duraturi. In particolare, interventi basati sull'impiego di nanoparticelle di idrossido di calcio (nanolime) applicate su superfici

²⁷ Zucchelli et al., 2021.

²⁸ Destefani et al. 2023.

²⁹ Biscontin et al., 2024, pp. 117–26.

³⁰ Varas-Muriel et al., 2015, pp. 611–22.

³¹ Varas-Muriel et al., 2013, pp. 1127–34.

affrescate e materiali carbonatici hanno mostrato un efficace miglioramento della coesione, senza alterare significativamente la traspirabilità del supporto. Studi applicativi su dipinti murali hanno evidenziato come tali sistemi, grazie alla formazione di carbonato di calcio in continuità con la matrice originale, consentano un consolidamento compatibile e duraturo, con limitate variazioni cromatiche e buone prestazioni nel tempo³².

Un esempio significativo di intervento conservativo efficace in cui l'applicazione di nanoparticelle di idrossido di calcio (nanolime) ha evidenziato risultati particolarmente promettenti è rappresentato dagli studi condotti sulla biocalcarenite della Valle dei Templi di Agrigento³³. Il trattamento ha permesso di ottenere un consolidamento superficiale efficace, con un incremento della coesione del materiale e una riduzione significativa della perdita di particelle, accompagnati da un miglioramento delle proprietà meccaniche nei primi millimetri di profondità. Parallelamente, è stata osservata una riduzione dell'assorbimento d'acqua per capillarità fino a circa il 50%, associata a una modificazione della distribuzione dei pori senza occlusione completa del sistema poroso.

Un aspetto di particolare rilevanza è rappresentato dall'elevata compatibilità del trattamento, dovuta alla formazione di carbonato di calcio in continuità con la matrice originale, che consente di preservare le caratteristiche fisico-chimiche del substrato. Le limitate variazioni cromatiche riscontrate e l'assenza di alterazioni estetiche significative rendono inoltre il trattamento idoneo per applicazioni su beni culturali. Nel complesso, tali risultati confermano come l'impiego di nanolime rappresenti un approccio efficace e compatibile per il consolidamento di materiali lapidei carbonatici.

I risultati ottenuti nei trattamenti a base di nanolime evidenziano come l'impiego di consolidanti inorganici nanostrutturati, capaci di ristabilire una continuità chimica con la matrice originale attraverso la formazione di fasi carbonatiche, rappresenti un approccio efficace e compatibile per il restauro di materiali lapidei. In questo contesto, l'utilizzo di idrossidi alcalino-terrosi nanostrutturati, quali idrossido di bario, stronzio e magnesio, si inserisce in una linea di ricerca coerente, con l'obiettivo di superare alcune limitazioni del nanolime tradizionale, quali la limitata profondità di penetrazione o la variabilità dei processi di carbonatazione, e di ottimizzare le prestazioni in funzione delle specifiche condizioni ambientali e dei fenomeni di degrado presenti.

³² Iafrate et al., 2023.

³³ Taglieri et al., 2018, pp. 92–99.

1.3 Stato dell'arte: soluzione in uso

Negli ultimi decenni, la scienza della conservazione ha beneficiato di importanti sviluppi grazie all'integrazione di conoscenze provenienti dalla chimica dei materiali, dalla fisica dei sistemi colloidali e dalla nanoscienza. L'applicazione delle nanotecnologie, intese come controllo e manipolazione della materia alla scala nanometrica, ha aperto nuove prospettive nella progettazione di materiali capaci di interagire in modo più efficace con le matrici storiche³⁴. In ambito conservativo, l'impiego di nanoparticelle ha consentito di sviluppare sistemi caratterizzati da maggiore penetrazione, elevata area superficiale e reattività controllata, offrendo strumenti innovativi per il trattamento di manufatti affetti da perdita di coesione e fenomeni di biodeterioramento³⁵.

1.3.1 Sistemi consolidanti

Il consolidamento rappresenta una delle operazioni più complesse nell'ambito della conservazione del patrimonio archeologico, poiché mira a ripristinare la coesione interna di materiali che, a seguito di processi fisico-chimici e dell'azione dell'ambiente, hanno progressivamente perso integrità strutturale (fig.1.2).



Fig. 1.2 Esempi di degrado su superfici affrescate in ambienti ipogei. A sinistra, Chiesa ipogea di Sotterra (Paola, CS): lacune dello strato pittorico e dell'intonaco, con diffusi fenomeni di imbianchimento superficiale che compromettono la leggibilità. A destra, Santa Maria della Grotta (Marsala): estese efflorescenze e sub-efflorescenze saline con formazione di concrezioni.

³⁴ Baglioni et al., 2021.

³⁵ Doni et al, 2024; Gherardi et al, 2022, pp. 20–29; Baglioni et al, 2013, pp. 345–71.

La scelta del consolidante deve quindi basarsi su criteri rigorosi: compatibilità chimico-fisica con il substrato, adeguata capacità di penetrazione e distribuzione nel sistema poroso, stabilità nel tempo, assenza di effetti e, soprattutto, rispetto del comportamento igroscopico originario del materiale, in modo da non compromettere la traspirabilità e l'equilibrio termogrometrico del manufatto. A partire dagli anni Sessanta, i polimeri sintetici (acrilici, vinilici, siliconici, epossidici) ³⁶ sono stati ampiamente impiegati per le loro prestazioni iniziali apparentemente soddisfacenti e per la presunta stabilità nel tempo. L'esperienza maturata negli ultimi decenni ha tuttavia evidenziato limiti importanti: questi materiali possono degradarsi sotto l'azione di temperatura, umidità, soluzioni saline e radiazione UV-Vis, con variazioni di colore e modifiche della solubilità che, nel lungo periodo, rendono talvolta difficoltosa o impraticabile la loro rimozione con solventi tradizionali. Inoltre, i polimeri possono alterare profondamente le proprietà fisico-chimiche delle matrici porose inorganiche, riducendo permeabilità al vapore e idrofilia superficiale e ostacolando la traspirabilità del substrato. Tale riduzione dello scambio igrometrico favorisce la permanenza di acqua e soluzioni saline nei pori, amplificando i cicli di cristallizzazione e dissoluzione dei sali e inducendo tensioni meccaniche responsabili di distacchi, esfoliazioni e perdita di materiale ³⁷ (fig. 1.3).

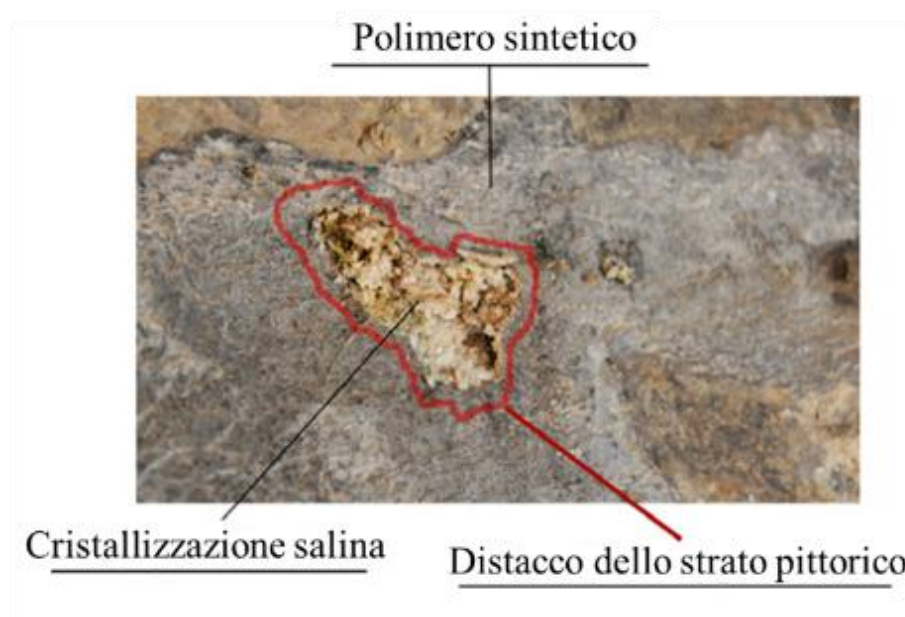


Fig. 1.3 Esempio di degrado indotto dall'applicazione di un rivestimento polimerico su pittura murale presso il sito archeologico di Tulum (Messico). La presenza di un film polimerico superficiale, caratterizzato da proprietà fisico-chimiche differenti rispetto al substrato inorganico, favorisce fenomeni di cristallizzazione salina sub-superficiale e il conseguente distacco dello strato pittorico. (adattato da Chelazzi et al., 2013, p. 44)

³⁶ Varas-Muriel et al., 2015, pp. 611–22; Giuntoli et al., 2011

³⁷ Chiantore et al., 2001, pp. 17–27; Lazzari et al. 2000, pp. 6447–55; Favaro et al., 2007, pp. 335–51; Carretti et al., 2004, pp. 282–89

Queste criticità hanno progressivamente orientato la ricerca verso materiali compatibili, in grado di interagire con il substrato senza formazione di discontinuità chimiche o fisiche e con prestazioni più affidabili nel tempo ³⁸.

In questo quadro si inserisce lo sviluppo di sistemi inorganici micro e nanostrutturati, che negli ultimi decenni hanno rappresentato un'evoluzione concettuale e applicativa dei consolidanti tradizionali ³⁹. Nel caso delle pitture murali a matrice carbonatica, l'impiego di idrossidi alcalino-terrosi ha posto le basi per trattamenti più coerenti con la chimica del manufatto⁴⁰. Un riferimento storico fondamentale è il metodo messo a punto da Enzo Ferroni alla fine degli anni Sessanta ⁴¹, basato sull'applicazione sequenziale di carbonato d'ammonio e idrossido di bario in impacchi di polpa di cellulosa, con duplice funzione: da un lato la rimozione/trasformazione dei solfati (conversione del gesso in solfato di bario insolubile), dall'altro la rigenerazione di idrossido di calcio all'interno della porosità, successivamente convertito in carbonato di calcio per carbonatazione. L'idrossido di calcio è infatti considerato il consolidante più compatibile per opere a base carbonatica; tuttavia, la bassa solubilità in acqua (1,7 g/L a 20 °C) limita l'efficacia delle tradizionali applicazioni in soluzione e rende non idoneo l'apporto di grandi quantità di acqua, soprattutto in presenza di sali. L'impiego di dispersioni di particelle solide ha permesso di superare tali limiti aumentando la quantità di fase attiva applicabile: le particelle penetrano nella porosità e, reagendo con la CO₂ atmosferica, formano un reticolo di CaCO₃ che agisce come legante in grado di ristabilire coesione. Il passaggio alla scala nanometrica ha ulteriormente migliorato sia la reattività sia la capacità di diffusione nel sistema poroso, rendendo più efficace e omogenea la carbonatazione. Un aspetto cruciale riguarda il mezzo disperdente, che influisce sulla stabilità e sull'efficacia applicativa delle nanoparticelle di Ca(OH)₂. Le dispersioni acquose risultano generalmente instabili per fenomeni di aggregazione, mentre l'impiego di alcoli a corta catena, o miscele alcol/acqua, migliora la stabilità colloidale e la capacità di penetrazione nel substrato ⁴². Un'eccezione è rappresentata da sviluppi più recenti di nanoparticelle di Ca(OH)₂ in acqua, come il sistema Nanolaq® brevettata dall'Università dell'Aquila ⁴³.

³⁸ Giorgi et al., 2010, pp. 695–704; Baglioni et al., 2013, pp. 345–71.

³⁹ Chelazzi et al., 2018, pp. 151–73.

⁴⁰ Delgado Rodrigues et al., 2018, pp. 43–53; Matteini, 2008, pp. 13–27; Giorgi et al., 2010, pp. 9374–82.

⁴¹ Baglioni et al., 1996.

⁴² Baglioni et al., 1996.

⁴³ Iafrate et al., 2023, p. 317; Daniele et al., 2008, pp. 294–301; Daniele et al., 2010, pp. 102–6.

A partire dagli anni Novanta, la produzione di dispersioni stabili in solventi alcolici e la loro commercializzazione (ad es. Nanorestore®) hanno segnato un punto di svolta, rendendo questi sistemi standardizzati e ampiamente applicabili nel settore della conservazione.



Fig. 1.4 Intervento di restauro su superficie pittorica nel sito archeologico di Ixcaquixtla (Messico). A sinistra, polverizzazione dello strato pittorico dovuta a cristallizzazione salina. A destra, la stessa area dopo trattamento con nanoparticelle di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e desolfatazione con carbonato di ammonio, con recupero della coesione del materiale. (Modificato da Chelazzi et al., 2013, p.48).

Accanto al nanolime, l'utilizzo di idrossido di bario in forma nanometrica ha ampliato le potenzialità di intervento su pitture murali e supporti calcarei interessati da solfatazione. In questi casi, il consolidamento può essere associato a un'azione di "immobilizzazione" dei solfati tramite formazione di fasi insolubili, riducendo la mobilità salina e contribuendo alla stabilizzazione del sistema ⁴⁴ (fig.1.4).

L'attenzione verso idrossidi alternativi rientra quindi in una più ampia tendenza della ricerca a progettare sistemi inorganici mirati non solo al recupero della coesione, ma anche alla mitigazione di specifici meccanismi di degrado⁴⁵.

Il consolidamento dei materiali in terra cruda presenta criticità ulteriori, legate alla natura non cotta, argillosa e fortemente igroscopica del substrato. A differenza dei laterizi cotti, nei quali la sinterizzazione determina legami stabili tra le particelle, la terra cruda mantiene una microstruttura fragile in cui la coesione è affidata prevalentemente a interazioni fisiche (fig.1.5). Di conseguenza, l'obiettivo del consolidamento non può ridursi all'incremento della resistenza meccanica, ma deve necessariamente considerare l'equilibrio termo-

⁴⁴ Bengtsson, 2012; Tesser et al., 2022, pp. 3280–97; Delgado Rodrigues et al, 2016, pp. 467–76.

⁴⁵ Karatasios et al., 2009, pp. 2803–12.

igrometrico del materiale e la sua risposta alle variazioni di umidità, che costituiscono uno dei principali fattori di degrado.



Fig. 1.5 Degrado di strutture in mattoni crudi presso l'area archeologica di Solunto (PA). A sinistra, vista d'insieme della muratura, in cui la porzione in mattoni crudi risulta arretrata rispetto ai blocchi litici, a causa di fenomeni di perdita di materiale e disgregazione. A destra, dettaglio della superficie, con evidenti fenomeni di decoesione e distacco del materiale costitutivo anche sotto minime sollecitazioni meccaniche.

Tra gli approcci più studiati rientrano i consolidanti silicatici, in particolare il tetraetilortosilicato (TEOS), ampiamente utilizzato su pietre naturali e valutato anche per laterizi e materiali porosi. In presenza di acqua, il TEOS idrolizza formando silanoli, che successivamente policondensano dando origine a un gel di silice (Si–O–Si) capace di precipitare all'interno della porosità e, in alcuni casi, di interagire con gruppi ossidrilici del substrato ⁴⁶. Tuttavia, l'efficacia del trattamento e le caratteristiche del reticolo silicatico formato dipendono fortemente dall'umidità relativa dell'ambiente. In condizioni di elevata umidità, l'idrolisi del TEOS avviene rapidamente, con formazione di numerosi gruppi silanolici (Si–OH); durante la successiva essiccazione, il ritiro del gel può favorire la comparsa di microfessurazioni. Al contrario, in condizioni di bassa umidità, l'idrolisi procede più lentamente e porta alla formazione di un gel più compatto e vetroso; tuttavia, la maggiore evaporazione dei monomeri può ridurre la quantità di silice effettivamente depositata all'interno della porosità del materiale. Nei materiali in terra cruda, tali variabili possono tradursi in irrigidimenti superficiali e discontinuità meccaniche tra strato trattato e nucleo interno, con potenziali incompatibilità e rischio di distacchi o fessurazioni. Parallelamente, sono stati esplorati approcci basati su soluzioni alcaline (NaOH, KOH), silicati alcalini e sistemi a base calce, con l'obiettivo di indurre effetti "indurenti" e ridurre i

⁴⁶ Martinez et al., 2016, pp. 209–17

fenomeni di rigonfiamento/ritiro della frazione argillosa ⁴⁷. Tuttavia, anche in questo caso, la risposta del materiale risulta altamente dipendente dalla composizione mineralogica, dalla tessitura, dalla porosità e dalle condizioni ambientali di esposizione.

Negli ultimi anni, un filone particolarmente promettente ha proposto l'impiego di nanocompositi progettati per attivare reazioni pozzolaniche in situ, ispirandosi alla chimica di presa dei leganti idraulici. In questa prospettiva, la formazione di silicato di calcio idrato (CSH) all'interno della porosità dell'adobe viene ottenuta mediante l'interazione tra nanoparticelle di silice e nanoparticelle di Ca(OH)₂, talvolta in presenza di additivi organici compatibili (ad es. eteri di cellulosa) con funzioni di modificatori di viscosità e regolatori del rilascio d'acqua. I risultati riportati mostrano incrementi di resistenza a distacco e abrasione e una migliore risposta ai cicli di gelo-disgelo, senza alterazioni estetiche significative, aprendo prospettive concrete per la conservazione di un patrimonio vastissimo e particolarmente vulnerabile ⁴⁸.

Nel complesso, la letteratura conferma che il consolidamento, sia per pitture murali sia per materiali in terra cruda, non può essere considerato un'operazione standardizzabile. Le prestazioni e la durabilità del trattamento dipendono dall'interazione tra sistema, substrato e condizioni microclimatiche; in ambienti umidi e/o con presenza di sali, la dinamica dell'acqua all'interno della porosità e la possibilità di reazioni secondarie influenzano in modo determinante l'esito dell'intervento. Ne consegue la necessità di consolidanti progettati in modo mirato e valutati attraverso protocolli sperimentali che integrino compatibilità, efficacia nel ristabilire la coesione tra le parti, mantenimento della traspirabilità e controllo di effetti indesiderati, in coerenza con i principi di conservazione e con le esigenze specifiche del contesto archeologico.

⁴⁷ La Russa et al., 2019, pp. 4643–52

⁴⁸ Camerini et al., 2019, pp. 504–15.

1.3.2 Sistemi biocidi

Accanto ai fenomeni di perdita di coesione e alle trasformazioni fisico-chimiche dei materiali, il biodeterioramento costituisce una delle principali cause di degrado nei manufatti archeologici e nei materiali lapidei (fig. 1.6).



Fig. 1.6 Esempi di fenomeni di biodeterioramento su substrati lapidei. A sinistra: Complesso ipogeo di Santa Maria della Grotta (Marsala), sviluppo diffuso di patina algale sulle pareti della navata e dell'abside. A destra: tappeto di licheni su superfici in cotto della fontana del chiostro di Santa Maria di Gesù (Palermo).

Il controllo del biodeterioramento si è storicamente basato su interventi correttivi di natura prevalentemente chimica. A partire dalla seconda metà del Novecento, sono stati ampiamente impiegati biocidi sintetici ad ampio spettro, in particolare sistemi a base di sali di ammonio quaternari, fenoli, aldeidi e altri composti organici dotati di elevata attività antimicrobica ⁴⁹. Accanto a questi, sono stati utilizzati anche biocidi inorganici, spesso di natura salina, quali fluoruri e fluorosilicati. Sebbene tali prodotti mostrino generalmente una buona efficacia nel breve periodo, l'esperienza applicativa ha evidenziato numerosi limiti: tossicità per operatori e ambiente, scarsa biodegradabilità, possibile formazione di residui e sottoprodotti, interazioni indesiderate con i materiali storici e necessità di applicazioni ripetute. In molti casi, l'efficacia dei trattamenti risulta temporanea, con ricomparsa delle colonizzazioni biologiche in intervalli relativamente brevi, soprattutto in condizioni microclimatiche favorevoli allo sviluppo microbico ⁵⁰.

Le criticità connesse alla tossicità ⁵¹ e all'impatto ambientale dei biocidi tradizionali hanno progressivamente condotto a una revisione normativa a livello europeo "Direttiva sui biocidi

⁴⁹ De Riva, 2025; Macchia et al., 2022.

⁵⁰ Michaelsen et al., 2013, pp. 333-41.

⁵¹ De Riva, 2025.

(BPD)⁵², con limitazioni o divieti per diverse sostanze ad elevato rischio per la salute pubblica e per l'ambiente. In tale contesto si colloca l'impiego di materiali nanostrutturati, che rappresentano una delle linee di ricerca più promettenti nel campo della conservazione. Tra le soluzioni investigate figurano nanoparticelle metalliche (ad esempio argento) e nanoparticelle di ossidi (ZnO, TiO₂), caratterizzate da attività antimicrobica intrinseca, nonché materiali porosi nanostrutturati utilizzati come carrier per il rilascio controllato di molecole biocide⁵³. In particolare, i materiali silicei mesoporosi hanno suscitato notevole interesse per l'elevata area superficiale e la possibilità di modulare dimensioni e funzionalità dei pori⁵⁴. La natura relativamente inerte e la possibilità di funzionalizzazione superficiale rendono questi sistemi particolarmente interessanti nell'ottica di coniugare efficacia antimicrobica e compatibilità con i substrati lapidei. Nonostante i progressi compiuti, permangono questioni aperte relative alla valutazione dell'efficacia in condizioni in situ, alla durabilità nel tempo dei trattamenti e alla piena compatibilità dei sistemi nanostrutturati con i materiali archeologici.

Il controllo del biodeterioramento non può essere considerato un'operazione standardizzabile, ma richiede sistemi progettati in funzione del substrato, del contesto ambientale e della comunità microbica presente. L'evoluzione dai biocidi tradizionali verso sistemi a rilascio controllato basati su materiali nanostrutturati si inserisce coerentemente nel più ampio orientamento della conservazione contemporanea, volto a integrare efficacia, compatibilità materica e sostenibilità ambientale. La crescente attenzione verso la sostenibilità ambientale ha inoltre favorito l'esplorazione di alternative a basso impatto, tra cui l'impiego di oli essenziali dotati di attività antimicrobica naturale⁵⁵. Composti quali timolo, carvacrolo ed eugenolo hanno dimostrato efficacia nei confronti di diversi ceppi microbici; tuttavia, l'elevata volatilità e la rapida degradazione in condizioni ambientali reali ne limitano la persistenza sulle superfici trattate, rendendo necessario lo sviluppo di strategie capaci di modularne il rilascio e prolungarne l'azione nel tempo. Per superare tali criticità, la ricerca più recente si è orientata verso sistemi a rilascio controllato, nei quali il principio attivo viene incorporato in una matrice inorganica o ibrida capace di regolarne la diffusione⁵⁶. Questi sistemi, noti anche come host guest, consentono di ridurre la quantità

⁵² https://health.ec.europa.eu/biocides/regulation_it

⁵³ Caneva et al., 2022, pp. 185–91

⁵⁴ Vitale et al., 2022; Ruggiero, 2025; Campostrini, 2025; Bartoli et al., 2024.

⁵⁵ Isola et al., 2025; Antonelli et al., 2024; Roberta Occhipinti et al., 2024; Macchia et al., 2022; Ranaldi et al., 2025.

⁵⁶ Marconi et al., 2023; Ruggiero et al., 2018, pp. 705–11.

complessiva di biocida impiegata, limitarne la dispersione nell'ambiente e prolungarne l'efficacia, diminuendo la frequenza delle applicazioni.

2. Pianificazione e sviluppo dei sistemi nanostrutturati

Lo sviluppo dei sistemi nanostrutturati oggetto della presente ricerca è stato concepito a partire dall'analisi delle principali criticità conservative emerse nei casi studio indagati, in particolare la perdita di coesione e la progressiva disgregazione dei materiali costitutivi (dipinti murali e manufatti in terra cruda), nonché i fenomeni di biodeterioramento delle superfici lapidee caratterizzati da ricolonizzazioni successive ai trattamenti tradizionali.

In risposta a tali problematiche, sono stati progettati e sviluppati:

- sistemi nanostrutturati con funzione consolidante (idrossidi di metalli alcalino terrosi)
- sistemi biocidi nanostrutturati a rilascio controllato (nanoparticelle di silice mesoporosa caricate con olii essenziali).

La progettazione dei sistemi è stata guidata da criteri di compatibilità chimico-fisica con i materiali costitutivi originali, di selettività ed efficacia rispetto ai meccanismi di degrado riscontrati e di durabilità dell'intervento, con l'obiettivo di sviluppare trattamenti mirati, sostenibili e stabili nel tempo.

2.1 Sistemi consolidanti: Sintesi di nanoparticelle di idrossido di bario, stronzio e magnesio

Per rispondere alle specifiche criticità conservative emerse nei casi studio, sono stati progettati e sintetizzati sistemi nanostrutturati differenziati in funzione della natura dei materiali e dei meccanismi di degrado individuati. Nel caso dei dipinti murali interessati da efflorescenze e concrezioni saline, responsabili di fenomeni di distacco e perdita degli strati costitutivi, è stata sviluppata un sistema a base di nanoparticelle di idrossido di bario, selezionata per la sua potenziale interazione con i solfati e per la capacità di contribuire al recupero di coesione del sistema pittorico. Per le strutture in terra cruda, caratterizzate da disgregazione superficiale e perdita di compattezza della matrice argillosa, sono state invece sintetizzate nanoparticelle di idrossido di stronzio e di idrossido di magnesio, con l'obiettivo di valutare sistemi consolidanti compatibili con la composizione mineralogica e la porosità dei mattoni crudi.

Gli idrossidi di bario, stronzio e magnesio sono stati sintetizzati mediante metodo solvotermale, utilizzando come reagenti $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ e $Mg(OH)_2$ in forma

micrometrica e impiegando differenti solventi. Tutti i reagenti e i solventi utilizzati sono stati forniti da Sigma Aldrich: idrossido di bario di grado tecnico ($\text{Ba}(\text{OH})_2$), idrossido di stronzio di grado tecnico (~95%) ($\text{Sr}(\text{OH})_2$), idrossido di magnesio (~94%) BioUltra con purezza $\geq 99,0\%$ (KT), alcol isopropilico $\geq 99,7\%$ (FCC, FG) e 1-propanolo $\geq 99,5\%$ (ACS). L'acqua deionizzata è stata ottenuta mediante un sistema di purificazione per acqua ionizzata (demineralizzatore modello Minidem, CTS Conservation) ed è stata impiegata in tutte le procedure sperimentali.

Le concentrazioni di idrossido di bario e idrossido di stronzio sono state stabilite in funzione del loro limite di solubilità in acqua a 25 °C, pari rispettivamente a 17 g/L e 18 g/L. Poiché la solubilità dell'idrossido di magnesio in acqua è molto bassa (0,009 g/L a 25 °C), per la sintesi sono stati utilizzati 1 g di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in 50 mL di soluzione. La sintesi è stata condotta in autoclave (Parr Instrument Company, Moline, IL, USA), utilizzando un reattore Model 4838 dotato di controller e accoppiato a vessel pressurizzati Model 4793 per uso generale, muniti di quattro valvole. Lo schema di sintesi è riportato in fig. 2.1.

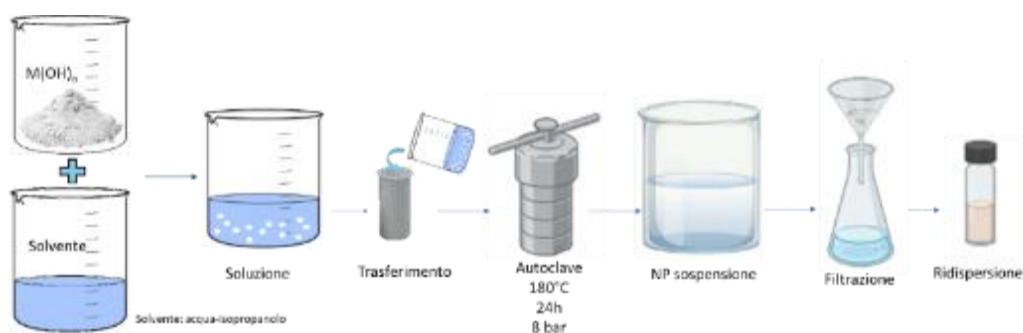


Fig. 2.1 Schema di sintesi degli idrossidi.

La preparazione della sintesi è stata articolata nelle seguenti fasi:

1. **Frantumazione preliminare:** i granuli di idrossido a dimensione micrometrica sono stati posti in un mortaio e sottoposti a macinazione. Questo processo meccanico ha consentito di ridurre la dimensione delle particelle, aumentarne la superficie esposta e migliorare l'efficienza delle fasi successive.
2. **Dispersione nel solvente:** le particelle macinate sono state successivamente disperse nei solventi prescelti.
3. **Trattamento in autoclave:** la sospensione è stata trasferita in autoclave, in un contenitore sigillato in grado di resistere a elevate temperature e pressioni. Il sistema è stato riscaldato a 180 °C e 8 bar per 24 ore.
4. **Valutazione della stabilità del sistema:** al termine del processo si è ottenuta una sospensione di nanoparticelle disperse nel solvente. Le miscele risultanti sono state

sottoposte a sonicazione in bagno a ultrasuoni per 30 minuti; quindi, recuperate mediante filtrazione ed essiccate a 60 °C per una notte.

5. **Ridispersione:** le nanoparticelle ottenute sono state infine ridisperse nel solvente appropriato.

Una sintesi delle particelle ottenute nelle diverse condizioni sperimentali è riportata nella tabella 2.1.

Tabella 2.1. Condizioni di sintesi e prodotti ottenuti a 180 °C, 8 hPa, 24 h.

Campione	Tipo	solvente	concentrazione (mol/L)	Aspetto	Particelle	Composizione
CT1	Ba(OH) ₂	acqua	0.099	Particelle in sospensione	Polvere	Ba(OH) ₂ e BaCO ₃
CT2	Ba(OH) ₂	isopropanolo	0.099	Soluzione colloidale	Polvere	Ba(OH) ₂
CT3	Ba(OH) ₂	1-propanolo	0.099	Precipitato	Polvere	Ba(OH) ₂
CT4	Ba(OH) ₂	acqua:isopropanolo=25:75	0.025	Soluzione colloidale lattiginosa instabile	Polvere e cristalli	Ba(OH) ₂
CT5	Ba(OH) ₂	acqua:isopropanolo=75:25	0.070	Soluzione colloidale stabile per 1 ora	cristalli	Ba(OH) ₂
CT6	Ba(OH) ₂	acqua:isopropanolo=50:50	0.050	Soluzione colloidale instabile	Polvere	Ba(OH) ₂
CT7	Ba(OH) ₂	acqua in atmosfera di azoto	0.099	Particelle in sospensione	Polvere	Ba(OH) ₂ e BaCO ₃
SR1	Sr(OH) ₂	acqua:isopropanolo=75:25	0.148	Soluzione colloidale lattiginosa stabile per 1 h	cristalli	Sr(OH) ₂
MG1	Mg(OH) ₂	acqua:isopropanolo=75:25	0.017	Soluzione colloidale stabile per 1 h	Polvere	Mg(OH) ₂

Per quanto riguarda la sintesi delle particelle di Ba(OH)₂, la loro composizione e stabilità risultano influenzate dal solvente impiegato. In tutti gli esperimenti il volume totale di solvente è stato mantenuto costante a 50 mL, variando esclusivamente la tipologia di solvente e il rapporto percentuale tra i componenti. Il prodotto ottenuto utilizzando acqua come unico solvente è risultato costituito da una miscela di idrossidi e carbonati, anche in presenza di insufflazione di azoto. L'impiego di 1-propanolo come solvente ha consentito di ottenere l'idrossido, ma la dispersione risultava instabile. I migliori risultati in termini di composizione e stabilità sono stati ottenuti utilizzando una miscela di acqua e isopropanolo. In particolare, la dispersione più stabile è stata osservata con un rapporto 75% acqua e 25% isopropanolo.

Sulla base dei risultati promettenti ottenuti per il $\text{Ba}(\text{OH})_2$, la medesima metodologia sintetica, nonché la stessa tipologia e proporzione di solventi, è stata applicata anche alla preparazione di $\text{Sr}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Tutte le dispersioni hanno mostrato buona stabilità nelle medesime condizioni sperimentali. La stabilità delle dispersioni è stata inizialmente valutata in modo qualitativo mediante osservazione visiva nel tempo, monitorando l'eventuale comparsa di torbidità o sedimentazione. In tali condizioni, i sistemi si sono mantenuti macroscopicamente stabili per circa un'ora a temperatura ambiente, con le migliori prestazioni osservate per la miscela acqua/isopropanolo 75:25. Sebbene qualitative, tali osservazioni sono risultate riproducibili in diverse preparazioni, confermando il miglioramento della stabilità colloidale in queste condizioni di solvente. Per una valutazione più approfondita della stabilità delle dispersioni sono state effettuate misure turbidimetriche. L'assorbanza delle dispersioni è rimasta invariata per 60 minuti, indicando stabilità nell'intervallo temporale considerato. Inoltre, dopo lieve agitazione, le dispersioni apparivano omogenee e l'effetto Tyndall risultava chiaramente visibile se illuminate con un laser rosso, confermandone la natura colloidale (fig. 2.2).



Fig. 2.2 Effetto Tyndall osservato nella dispersione di $\text{Sr}(\text{OH})_2$ sotto illuminazione con laser rosso. La freccia indica il percorso del fascio laser attraverso la dispersione.

Alla luce dei risultati sopra descritti, si riporta di seguito la caratterizzazione dei tre campioni preparati nella miscela 75% acqua e 25% isopropanolo ($\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MG1}$; $\text{Sr}(\text{OH})_2 = \text{SR1}$; $\text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{CT5}$).

I diffrattogrammi XRD delle polveri evidenziano le fasi cristalline formatesi in condizioni di sintesi in autoclave (fig 2.3, sinistra).

Il campione MG1 presenta picchi caratteristici riconducibili alla fase brucite (idrossido di magnesio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ref. code 01-074-2220), con sistema cristallino esagonale.

Il campione SR1 è identificato come idrossido di stronzio ottaidrato ($\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ref. code 00-027-1438), con sistema cristallino tetragonale, in cui il picco (202) risulta più intenso e più largo. Analogamente, il campione CT5 corrisponde a idrossido di bario

ottaidrato ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ref. code 01-076-0916), cristallizzato in sistema monoclinico. La sintesi in autoclave favorisce la formazione di fasi idrossidiche idrate per stronzio e bario, poiché le condizioni controllate di temperatura e pressione promuovono l'incorporazione di molecole d'acqua nella struttura cristallina. Nel caso del magnesio, il ridotto raggio ionico del catione probabilmente limita l'incorporazione di acqua nella struttura.

Gli spettri FTIR dei composti (fig. 2.3, destra) sintetizzati per i diversi metalli mostrano tre profili sostanzialmente simili. Tutti gli spettri presentano un'ampia banda di assorbimento nell'intervallo intorno a 3000 cm^{-1} , attribuibile alla vibrazione di stretching O–H dei gruppi ossidrilici. L'assenza delle bande caratteristiche dei carbonati indica che durante il trattamento solvotermale non si è verificata la formazione di specie CO_3^{2-} , in accordo con i risultati XRD che confermano la presenza esclusiva di fasi idrossidiche. Nella regione a basso numero d'onda ($<600\text{ cm}^{-1}$) si osservano bande attribuibili alle vibrazioni reticolari M–O e M–OH (dove M = Ba, Sr o Mg), che confermano ulteriormente la formazione di strutture cristalline idrossidiche. In accordo con i diffrattogrammi XRD, l'assenza di bande carbonatiche indica che la sintesi condotta con la miscela solvente sopra descritta in autoclave ha favorito la stabilizzazione delle fasi idrossidiche senza formazione di carbonati.

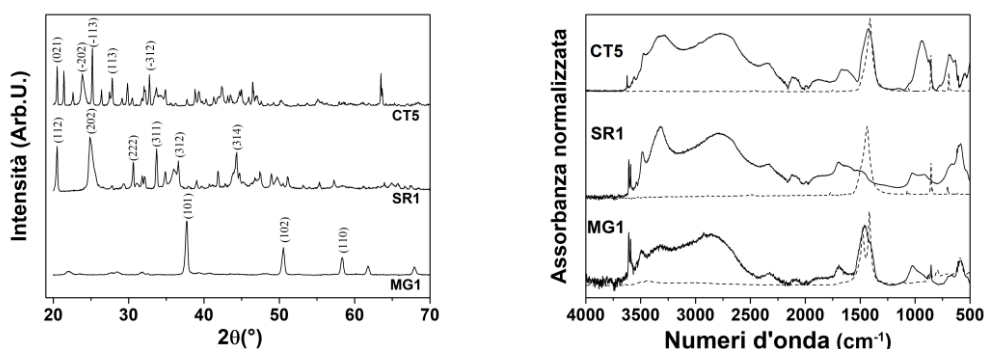


Fig 2.3. (sinistra) Diffrattogrammi XRD e (destra) spettri FTIR dei composti $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ e $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ottenuti mediante sintesi idrotermale ($\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MG1}$, $\text{Sr}(\text{OH})_2 = \text{SR1}$, $\text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{CT5}$).

Inoltre, nelle immagini SEM (fig. 2.4) sono stati osservati i cristalli aciculari tipici dell'idrossido di bario e dell'idrossido di stronzio nelle dispersioni preparate con la miscela 75% acqua e 25% isopropanolo, caratterizzate da una distribuzione particellare omogenea. Al contrario, nel caso dell'idrossido di magnesio (campione MG1), non è stata osservata macroscopicamente una morfologia caratteristica; ulteriori dettagli sono stati evidenziati mediante osservazione al microscopio ottico. I campioni di idrossido di bario (CT5) e di idrossido di stronzio (SR1) mostrano particelle con morfologia sia aciculare sia cubica, di dimensioni nanometriche. La presenza di cristalli cubici suggerisce che la cristallizzazione

controllata sia favorita dalle miscele di solventi impiegate. Le particelle di idrossido di magnesio (MG1) presentano invece una distribuzione omogenea e morfologia prevalentemente sferica.

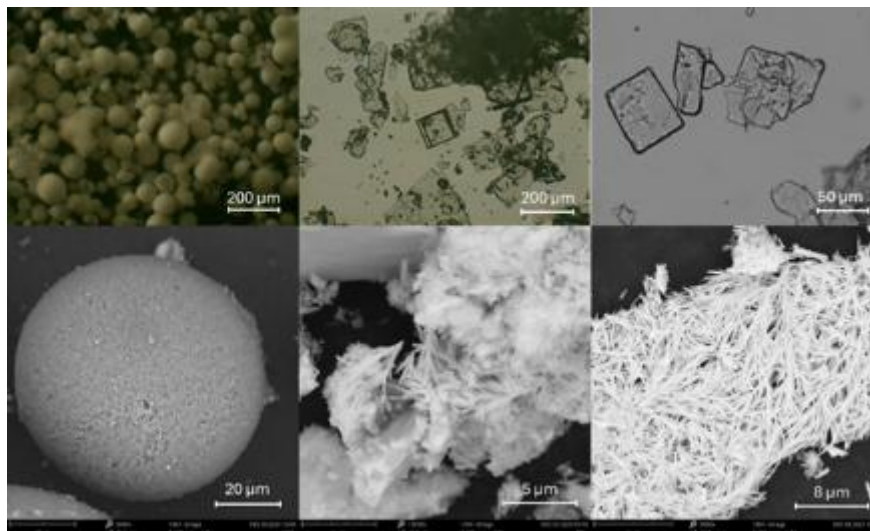


Fig 2.4. (in alto) Immagini ottenute al microscopio ottico (OM); (in basso) micrografie SEM dei campioni MG1, SR1 e CT5.

Le osservazioni SEM hanno confermato le analogie riscontrate nei campioni di idrossido di bario (CT5) e idrossido di stronzio (SR1), entrambi caratterizzati da una struttura fibrosa. Per i campioni di idrossido di magnesio (MG1) si osserva invece una morfologia perfettamente sferica, la cui distribuzione dimensionale delle particelle è riportata in figura 2.5. Dal grafico si evidenzia che le dimensioni delle particelle variano approssimativamente tra 60 μm e 290 μm (fig. 2.5).

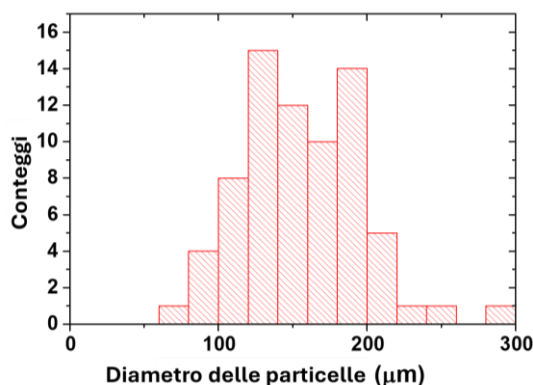


Fig 2.5. Distribuzione dimensionale delle particelle di $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ottenuta da immagini MO (microscopia ottica).

Le micrografie TEM (fig. 2.6) del campione CT5 evidenziano tre differenti morfologie delle particelle di idrossido di bario. Le strutture di tipo 2 e 3 mostrano una marcata morfologia aciculare, tipica dell'idrossido di bario: nelle strutture di tipo 2 si osservano aghi ben definiti

disposti secondo un pattern radiale, mentre nelle strutture di tipo 3 si formano fasci di nanocristalli flessibili. La struttura di tipo 1, invece, presenta aggregati disordinati di nanosheet, indicativi di una crescita meno orientata. La varietà morfologica osservata riflette l'influenza delle condizioni di sintesi sullo sviluppo strutturale del materiale.

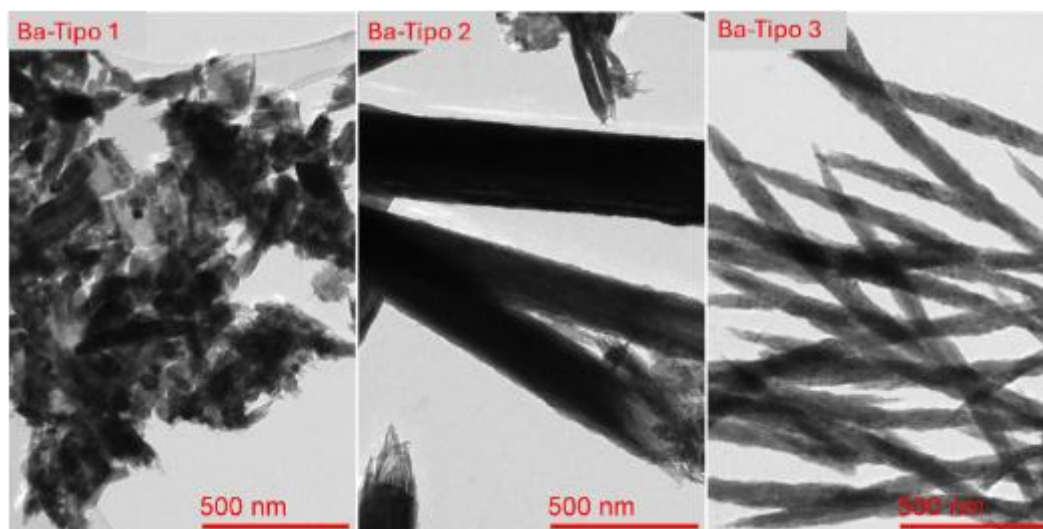


Fig 2.6. Micrografie TEM del campione CT5.

L'analisi delle micrografie (tabella 2.2) conferma le differenze morfologiche tra le tre tipologie di particelle di idrossido di bario. Il tipo 2 presenta la lunghezza media più elevata (~ 163 nm) e l'area maggiore (~ 121 nm²), in accordo con la formazione di cristalli aciculari ben definiti e disposti radialmente. L'ampia deviazione standard relativa a lunghezza e area indica, inoltre, una significativa variabilità dimensionale, probabilmente dovuta a differenze nella crescita degli aghi o a fenomeni di sovrapposizione parziale. Le strutture di tipo 3, pur mostrando lunghezze inferiori (~ 53 nm), sono caratterizzate da intensità di pixel più elevate, indice di nanocristalli più densi o spessi organizzati in configurazioni a fascio. Il tipo 1, al contrario, presenta le dimensioni più ridotte (lunghezza media ~ 50 nm, area ~ 51 nm²) e un intervallo di intensità più moderato, coerente con la morfologia a nanosheet disordinati. Tali differenze quantitative confermano che le condizioni di sintesi determinano percorsi di cristallizzazione marcatamente distinti, influenzando non solo la forma, ma anche la distribuzione dimensionale e la densità delle particelle ottenute.

Tabella 2.2 Analisi della morfologia delle particelle ricavata dalle micrografie TEM del campione CT5. Area: area proiettata della particella; Mean: valore medio della dimensione della particella; Min e Max: dimensioni minima e massima della particella; Angle: angolo di orientazione della particella rispetto all'asse di riferimento; Length: lunghezza della particella. I parametri sono stati ottenuti mediante elaborazione delle immagini con il software ImageJ.

CT5-Tipo 1						
Label	Area	Mean	Min	Max	Angle	Lenght
Mean	50.967	74.845	58.235	118.942	-53.685	49.98
SD	14.485	37.161	32.813	56.004	82.66	14.538
Min	30	18.565	14.91	30	-165.5	29
Max	77	160.855	144.093	241.136	175.236	76.485
CT5-Tipo 2						
Label	Area	Mean	Min	Max	Angle	Lenght
Mean	121.088	48.872	29.815	156.531	-67.419	162.673
SD	70.634	22.027	18.928	61.880	56.562	95.338
Min	22.488	16.214	5.054	61.000	-145.491	29.624
Max	217.750	105.665	77.000	255.000	14.931	293.412
CT5-Tipo 3						
Label	Area	Mean	Min	Max	Angle	Lenght
Mean	39.491	115.408	89.863	168.329	-85.771	52.615
SD	13.88	28.427	28.341	40.109	54.933	18.747
Min	18.1	60.057	43.927	92	-175.236	23.884
Max	67.464	164.805	144.796	254.667	20.323	90.68

Le micrografie TEM del campione MG1 (fig. 2.7) evidenziano particelle di idrossido di magnesio caratterizzate da una morfologia relativamente omogenea, costituita principalmente da strutture lamellari sovrapposte associate a particelle esagonali ben definite. La coesistenza di forme lamellari ed esagonali suggerisce una crescita controllata lungo piani cristallografici preferenziali, influenzata dalle condizioni idrotermali di sintesi.

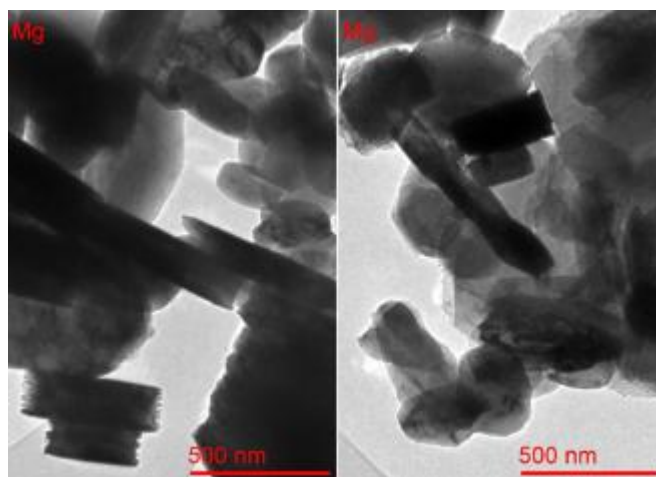


Fig. 2.7 Micrografie TEM del campione MG1

Tabella 2.3. Analisi della morfologia delle particelle ricavata dalle micrografie TEM del campione MG1.

MG1 (immagine sinistra)						
Label	Area	Mean	Min	Max	Angle	Lenght
Mean	199.556	59.086	45.028	116.717	-100.87	139.199
SD	51.374	29.015	23.948	59.915	36.37	36.257
Min	96.787	27.325	23.961	42.713	-170.074	66.981
Max	360.936	158.205	135.354	255	-25.074	252.955
MG1 (immagine destra)						
Label	Area	Mean	Min	Max	Angle	Lenght
Mean	225.702	40.944	27.241	81.298	-85.167	157.486
SD	107.575	25.117	22.143	46.628	41.144	75.625
Min	118.968	5.009	0	14	-147.171	82.958
Max	594.838	107.997	91.71	215	-3.521	416.796

Le immagini delle micrografie (tabella 2.3) confermano una distribuzione relativamente uniforme in termini di dimensione e forma delle particelle di idrossido di magnesio, nonostante siano osservabili variazioni morfologiche locali in differenti regioni dello stesso campione. L'area media delle particelle risulta compresa approssimativamente tra 200 e 225 nm², con lunghezze medie variabili tra 139 e 157 nm. Le deviazioni standard, in particolare nella seconda area analizzata, indicano una moderata polidispersione, verosimilmente attribuibile a fenomeni di sovrapposizione o aggregazione delle particelle. Si osserva inoltre che l'intensità dei pixel risulta inferiore nella seconda regione, suggerendo una diminuzione locale dello spessore o della densità elettronica, probabilmente correlata a differenze nell'impilamento o nell'orientazione delle strutture lamellari.

Nel complesso, i dati supportano l'interpretazione di un materiale omogeneo costituito da particelle di forma lamellare ed esagonale, con un pattern di cristallizzazione controllato

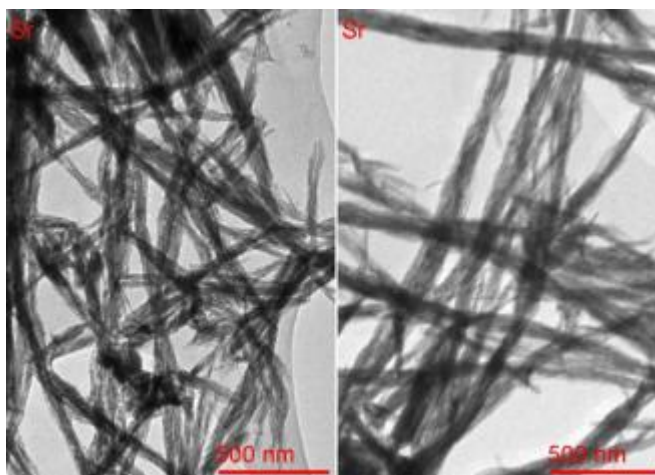


Fig 2.8. Micrografie TEM del campione SR1.

Le micrografie TEM (fig. 2.8) del campione SR1 mostrano particelle di idrossido di stronzio caratterizzate da una morfologia omogenea costituita da sottili strutture aciculari allungate, intrecciate a formare fasci e reti fibrillari. Tale organizzazione suggerisce una crescita anisotropa marcata, tipica dell'idrossido di stronzio e favorita dalle condizioni di sintesi idrotermale. L'analisi delle micrografie (tabella 2.4) conferma l'omogeneità morfologica osservata al TEM. Entrambe le regioni analizzate del campione $\text{Sr}(\text{OH})_2$ mostrano caratteristiche simili, con particelle allungate organizzate in reti fibrose. La lunghezza media delle particelle aumenta da circa 66 nm nella regione sinistra a circa 91 nm nella regione destra, accompagnata da una maggiore dispersione (deviazione standard ~32 nm), indicativa di variabilità nello spessore dei fasci e di possibili fenomeni di sovrapposizione. L'area media più elevata nella seconda regione (~166 nm²) suggerisce la presenza di nanofibre più dense o maggiormente aggregate. I valori di intensità dei pixel risultano coerenti tra le due regioni, con variazioni moderate, riflettendo una densità o uno spessore relativamente uniformi delle fibrille. La distribuzione angolare ristretta supporta ulteriormente la struttura allineata e intrecciata degli aggregati aciculari, tipica di una crescita cristallina anisotropa in condizioni idrotermali.

Tabella 2.4. Analisi della morfologia delle particelle ricavata dalle immagini TEM del campione SR1.

SR1 (immagine sinistra)						
Label	Area	Mean	Min	Max	Angle	Lenght
Mean	120.638	101.344	69.482	164.1	-89.693	65.584
SD	38.842	31.937	25.643	43.278	70.48	21.576
Min	67.738	17.917	8	31	-173.157	35.559
Max	232.244	141.83	108.086	218.638	15.642	128.071
SR1 (immagine destra)						
Label	Area	Mean	Min	Max	Angle	Lenght
Mean	165.904	94.001	69.293	155.544	-100.689	90.622
SD	57.631	30.005	25.698	52.173	41.601	32.11
Min	103.22	14.756	7	44	-163.301	56.109
Max	322.562	155.239	123.333	232	-26.565	177.867

Le differenze morfologiche osservate tra le particelle di $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sono principalmente attribuibili alla diversa natura chimica e solubilità dei cationi, che influenzano i processi di nucleazione e crescita durante il trattamento solvotermale. Anche la composizione del solvente riveste un ruolo significativo, poiché il sistema misto

acqua/isopropanolo può modificare l'energia superficiale e la direzione di crescita cristallina, determinando la formazione di morfologie distinte quali strutture aciculari, lamellari o sferiche.

Le misure di adsorbimento–desorbimento di azoto hanno fornito informazioni sulla superficie specifica e sulla porosità dei campioni di idrossido (Tabella 2.5). Tra i tre campioni analizzati, MG1 ha mostrato la superficie specifica BET più elevata, con un valore pari a $14,55 \pm 0,03 \text{ m}^2/\text{g}$, indicativo di una struttura porosa ben sviluppata. Il campione SR1 presenta un valore intermedio di $5,18 \pm 0,09 \text{ m}^2/\text{g}$, mentre CT5 mostra un valore significativamente inferiore, pari a $2,52 \pm 0,06 \text{ m}^2/\text{g}$, suggerendo una morfologia più compatta o un maggiore grado di aggregazione delle particelle. Anche i diametri medi dei pori risultano variabili: CT5 presenta i pori di dimensioni maggiori (14,24 nm), seguito da SR1 (11,35 nm) e MG1 (9,85 nm).

Tali dati indicano che MG1 possiede una struttura mesoporosa più fine, in accordo con la morfologia lamellare osservata nelle immagini TEM. Al contrario, la bassa superficie specifica associata a un diametro medio dei pori più elevato nel campione CT5 può essere attribuita alla formazione di strutture aciculari dense o aggregate. I valori intermedi osservati per SR1 riflettono verosimilmente la sua morfologia fibrillare, caratterizzata da una porosità moderata e da una discreta apertura strutturale.

Tabella 2.5. Risultati dell'analisi BET: superficie specifica e diametro medio dei pori.

Sample	BET surface area, m^2/g	Average pore size, nm
SR1	5.17 ± 0.09	11.3
MG1	14.55 ± 0.03	9.8
CT5	2.52 ± 0.06	14.2

Questi risultati evidenziano come condizioni di sintesi ottimizzate, in particolare l'impiego di un sistema solvente acqua/isopropanolo e parametri solvotermali moderati, favoriscano la crescita controllata di strutture cristalline idrossidiche e la formazione di nanoparticelle stabili e ben definite. La forte correlazione tra morfologia delle particelle (osservata al TEM) e superficie specifica/porosità (derivata dall'analisi BET) conferma l'affidabilità e la riproducibilità del metodo one-pot proposto. In generale, le diverse morfologie delle particelle di idrossido derivano dall'influenza combinata di fattori termodinamici e cinetici durante i processi di nucleazione e crescita. In particolare, la composizione del solvente, la concentrazione dei precursori, la temperatura e la solubilità intrinseca di ciascun idrossido svolgono un ruolo cruciale.

Il rapporto acqua/alcol influisce sulla costante dielettrica e sulla polarità del mezzo, modificando la solvatazione ionica e il grado di sovrasaturazione, che a loro volta regolano i tassi di nucleazione e crescita cristallina. Inoltre, le differenti solubilità di $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ determinano cinetiche di precipitazione distinte: gli idrossidi meno solubili tendono a nucleare rapidamente, producendo particelle più piccole e meno ordinate, mentre le specie più solubili sono soggette a una crescita più lenta e a processi di ricristallizzazione, che portano alla formazione di morfologie più grandi o meglio definite. Le molecole di alcol possono inoltre adsorbirsi selettivamente su specifiche facce cristalline, influenzando la crescita anisotropa e contribuendo ulteriormente alla diversità morfologica osservata.

Le fasi finali hanno previsto la filtrazione ed essiccazione della dispersione risultante per ottenere le particelle in forma di polvere. Le particelle sono state quindi disperse (fig. 2.9) in differenti solventi al fine di ottenere un sistema disperso stabile nel tempo. Le polveri ottenute sono state ridisperse in acqua, isopropanolo e in una miscela acqua/isopropanolo (75:25), con l'obiettivo di individuare il sistema di dispersione più idoneo. Per migliorare la stabilità e l'omogeneità del sistema, le dispersioni sono state sottoposte a sonicazione in bagno a ultrasuoni per 30 minuti.



Fig 2.9. Ridispersione degli idrossidi in acqua, isopropanolo e nella miscela acqua/isopropanolo 75:25.

I risultati hanno mostrato che le dispersioni si mantengono stabili per circa un'ora, con le migliori prestazioni osservate nella miscela acqua/isopropanolo (75:25), corrispondente alle stesse percentuali impiegate nella sintesi idrotermale. Rispetto ad approcci precedentemente riportati in letteratura, spesso basati su strategie bottom-up multi-step e sull'impiego di più precursori, la metodologia sviluppata nel presente lavoro si distingue per l'adozione di un approccio top-down, che consente di semplificare il processo rendendolo più efficiente e sostenibile. L'utilizzo dell'isopropanolo è stato oggetto di indagine anche in altri studi; tuttavia, un elemento di ottimizzazione significativo introdotto in questa ricerca riguarda la riduzione della quantità di alcol impiegata. Tale scelta contribuisce non solo a diminuire la tossicità complessiva del processo, ma anche a ridurre i costi di produzione.

La sintesi idrotermale condotta in autoclave, utilizzando una miscela solvente composta da 75% acqua e 25% isopropanolo a 180 °C per 24 ore, si è dimostrata un metodo altamente

efficace e riproducibile per la produzione di nanoparticelle stabili e ben disperse di idrossido di bario, stronzio e magnesio. La composizione ottimizzata del solvente ha favorito la formazione di sospensioni uniformi con limitata aggregazione delle particelle. Il metodo one-pot ha consentito di ottenere nanoparticelle con morfologie distinte: per $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e $\text{Sr}(\text{OH})_2$ si sono osservate strutture aciculari e fibrose, mentre $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ha mostrato morfologie sferiche ed esagonali. La semplicità procedurale e la ripetibilità di questo approccio ne fanno una strategia promettente per la produzione di nanomateriali con funzione consolidante per la conservazione e il restauro di manufatti artistici

3. Dipinti murali in ambienti ipogei

I dipinti murali collocati in ambienti ipogei o in contesti caratterizzati da elevata umidità rappresentano una delle sfide più complesse dal punto di vista conservativo. In tali ambienti si attivano dinamiche di degrado strettamente legate a parametri termoigrometrici non idonei e, soprattutto, alla presenza di acqua in diverse forme (risalita capillare, infiltrazioni, condensazione), che può determinare distacchi e progressiva perdita dei materiali costitutivi. Il presente capitolo descrive il percorso metodologico adottato, articolato in una prima fase sperimentale in laboratorio, durante la quale sono stati applicati, su provini che riproducono la tecnica esecutiva dell'affresco, i sistemi consolidanti sintetizzati in laboratorio e messi a confronto con prodotti nanometrici commerciali. Le prestazioni sono state valutate mediante test fisici e meccanici, al fine di individuare i sistemi più efficaci. I sistemi che hanno mostrato i risultati migliori sono stati successivamente applicati in situ, mantenendo il confronto con consolidanti commerciali, per verificarne il comportamento in condizioni reali.

A partire da questo approccio, la ricerca è stata sviluppata da un sito pilota rappresentativo di tali criticità, il complesso monumentale di Santa Maria della Grotta (Marsala), presso il quale sono state condotte indagini diagnostiche e valutazioni preliminari dello stato di conservazione, con particolare attenzione ai parametri microclimatici e ai meccanismi di degrado legati alla presenza di umidità.

Le evidenze emerse nel sito pilota hanno guidato la progettazione della fase sperimentale in laboratorio, consentendo di riprodurre su provini condizioni quanto più possibile rappresentative del sistema reale. I sistemi consolidanti sviluppati sono stati quindi selezionati sulla base dei risultati ottenuti e successivamente applicati in situ nel medesimo contesto, al fine di verificarne l'efficacia in condizioni operative reali.

La validazione dei sistemi è stata quindi estesa ad altri contesti ipogei caratterizzati da analoghe condizioni conservative e dalla presenza di dipinti murali soggetti a fenomeni di degrado indotti dall'umidità. In particolare, le applicazioni sono state condotte presso l'ipogeo di Crispia Salvia (Marsala) e presso la chiesa ipogea di Sotterra (Paola), consentendo di valutare il comportamento dei trattamenti su differenti supporti e in condizioni ambientali variabili.

Le applicazioni in situ, presso il Complesso Monumentale di Santa Maria della Grotta (Marsala) e presso la chiesa ipogea di Sotterra (Paola), sono state svolte in collaborazione con Snaptech⁵⁷, spin-off dell'Università dell'Aquila, partner del progetto SAMOTHRACE

⁵⁷ <https://www.snaptechsrl.it/>

– Sicilian Micro and Nano Technology Research and Innovation Center (PNRR) nell’ambito dei bandi a cascata. Lo spin-off ha sviluppato e brevettato sistemi consolidanti nanostrutturati per i beni culturali, tra cui il sistema commerciale Nanolaq⁵⁸, impiegata anche per il consolidamento di dipinti murali in ambienti ipogei.

Al fine di rendere più chiaro il percorso metodologico adottato, è stato elaborato uno schema riassuntivo (fig. 3.1) che sintetizza le principali fasi della ricerca: analisi del degrado nel sito pilota, sperimentazione in laboratorio, selezione dei sistemi e validazione in situ su più casi studio.

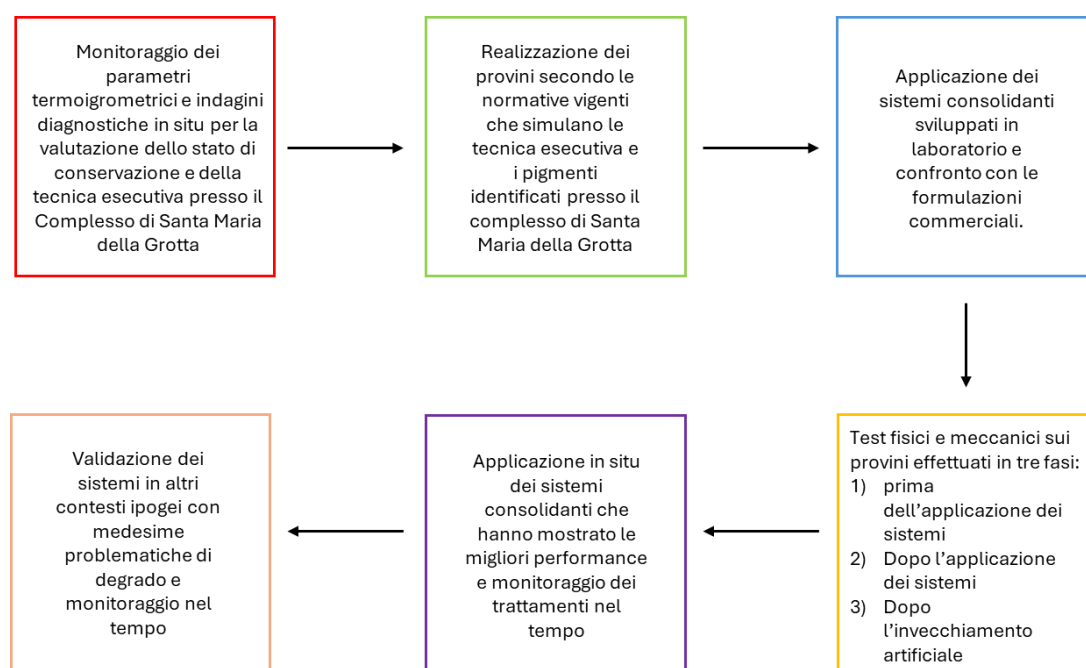


Fig. 3.1 Schema dell’approccio metodologico adottato, articolato in fasi sequenziali.

⁵⁸ R. Volpe, G. Taglieri, V. Daniele, G. Del Re, “A process for the synthesis of Ca(OH)₂ nanoparticles by means of ionic exchange resin”, European patent EP2880101.2016;
G. Taglieri, L. Macera, V. Daniele, “Procedimento per la sintesi di nanoparticelle di Ossido di Calcio e Ferro idrato, Ca₄Fe₂O₇·13H₂O, mediante resine a scambio ionico”, Brevetto Italiano N. 102020000030155, 12/12/2022, (data di deposito: 09/12/2020)

3.1 Il Complesso Monumentale di Santa Maria della Grotta

Nell'ambito del progetto SAMOTHRACE – Sicilian Micro and Nano Technology Research and Innovation Center (PNRR), il complesso monumentale di Santa Maria della Grotta è stato oggetto di uno studio archeologico condotto dal Dott. Alessio Amico, nell'ambito del XXXVIII ciclo di dottorato, tesi dal titolo “*Il complesso ipogeo di Santa Maria della Grotta di Marsala (TP). Indagine archeologica e restauro virtuale degli apparati pittorici*”, contribuendo in modo significativo all'inquadramento storico e funzionale del complesso. Il sito ricade sotto la tutela del Parco Archeologico di Lilibeo⁵⁹. Negli ultimi anni, il Parco, anche in collaborazione con la Società Cooperativa ArcheOfficina⁶⁰, ha promosso attività di studio, valorizzazione e divulgazione, finalizzate a incrementare la conoscenza del complesso e a sensibilizzare la comunità e le istituzioni sull'importanza della sua tutela, conservazione e fruizione consapevole.

Il complesso monumentale ipogeo di Santa Maria della Grotta, situato nell'area di Marsala (Trapani), si inserisce in un contesto territoriale caratterizzato da una lunga continuità d'uso e da una marcata stratificazione funzionale, che riflette le trasformazioni storiche, sociali e religiose dell'area (fig. 3.2).



Fig. 3.2 Veduta esterna del complesso.

⁵⁹ <https://www.parcoliberalico.it/>

⁶⁰ <https://archeofficina.com/>

Il sito si sviluppa infatti all'interno di cavità scavate nella roccia calcarenitica, originariamente utilizzate come latomia in età antica e successivamente riadattate a differenti funzioni nel corso dei secoli. Le evidenze archeologiche indicano che il primo utilizzo dell'area risale al periodo punico ed ellenistico romano, quando nel pianoro roccioso, che molti secoli dopo diventerà il sagrato superiore della chiesa, vennero ricavate profonde tombe a pozzo e a camera, tombe a fossa e più tarde incinerazioni entro piccole cavità. L'espansione edilizia della città romana, in una fase successiva, comportò lo sfruttamento dell'area, già adibita a necropoli, per la cavatura della pietra, con la realizzazione di gallerie che intaccarono anche gli ipogei e i pozzi punici. Cessata l'attività di cava, in epoca paleocristiana la latomia venne riutilizzata come spazio sepolcrale organizzato, determinando una ulteriore trasformazione significativa della funzione originaria del sito⁶¹. La svolta più rilevante nella storia del complesso si colloca tuttavia in età normanna, quando le cavità ipogee vennero convertite in un cenobio basiliano di rito greco, che si configura come uno dei principali centri monastici della Sicilia occidentale. La fondazione del monastero è documentata già tra la fine dell'XI e l'inizio del XII secolo, in un periodo in cui il monachesimo greco rivestiva un ruolo centrale nella riorganizzazione religiosa del territorio, favorendo la diffusione del rito bizantino e la produzione artistica ad esso connessa⁶². In questo contesto, Santa Maria della Grotta assume una funzione non solo culturale ma anche culturale, inserendosi in una rete di insediamenti monastici che contribuirono alla trasmissione e alla rielaborazione della tradizione bizantina in Sicilia. Le indagini archeologiche condotte nel 1991, nell'ambito degli interventi di restauro del complesso, hanno fornito dati fondamentali per la ricostruzione della sequenza stratigrafica e dell'evoluzione funzionale del sito. Lo scavo ha interessato la navata centrale, gli ambienti ipogei e le grotte laterali, evidenziando una complessa successione di fasi caratterizzate da riutilizzi, livelli di riempimento e modifiche strutturali. In particolare, le evidenze stratigrafiche hanno confermato il passaggio da una fase di sfruttamento come cava a una fase funeraria, seguita da una progressiva riorganizzazione degli spazi in funzione culturale. La presenza di arcosoli, tombe e strutture liturgiche, insieme alla realizzazione di banchi e superfici decorate, testimonia la trasformazione dell'ambiente ipogeo in uno spazio ecclesiastico articolato e funzionale alle esigenze della comunità monastica⁶³. Lo scavo ha inoltre restituito un significativo insieme di materiali archeologici, tra cui ceramiche, vetri e oggetti di uso quotidiano, che contribuiscono a delineare il quadro della vita nel complesso

⁶¹ Caruso, 1997, pp. 161–71; Tisseyre, 1995, pp. 247–54.

⁶² Messina, 2001, pp.61-66; Caruso, 1993, pp. 12–19.

⁶³ Tisseyre, 1995, pp. 247–54.

monastico. Le ceramiche, databili prevalentemente tra la fine del XII e la prima metà del XIII secolo, comprendono sia produzioni locali sia materiali di importazione, in particolare dall’Africa settentrionale e dall’Italia meridionale, indicando l’inserimento del sito all’interno di circuiti commerciali mediterranei⁶⁴. Analogamente, il rinvenimento di lucerne, bicchieri e altri oggetti d’uso suggerisce la presenza di spazi destinati non solo al culto ma anche alla vita comunitaria, rafforzando l’interpretazione del complesso come un insediamento monastico attivo e strutturato⁶⁵. Dal punto di vista architettonico, il complesso appare come il risultato di un articolato processo di trasformazione e adattamento di cavità preesistenti. L’ambiente principale, di forma rettangolare e di notevoli dimensioni, presenta caratteristiche assimilabili a quelle di una chiesa rupestre, con spazi laterali scavati nella roccia e collegati tra loro, nei quali si riconoscono le diverse fasi di utilizzo del sito. La presenza di elementi quali banchi e superfici predisposte alla decorazione pittorica evidenzia una chiara organizzazione funzionale dello spazio, coerente con le esigenze liturgiche della comunità basiliana⁶⁶. In questo contesto, l’apparato decorativo pittorico rappresenta uno degli elementi di maggiore rilevanza del complesso, costituendo una testimonianza significativa della pittura medievale di tradizione greco-bizantina in Sicilia. Le pitture, realizzate in più fasi tra l’XI e il XV secolo, documentano la presenza di cicli decorativi sovrapposti e di interventi eseguiti da maestranze differenti, riflettendo la lunga durata e la complessità della vita del sito. Tra le raffigurazioni identificabili si annoverano immagini della Madonna Odigitria, figure di santi e scene narrative di carattere religioso, inserite in un programma iconografico coerente con la tradizione ortodossa⁶⁷. L’analisi stilistica delle pitture evidenzia una base culturale bizantina, legata alla presenza del monachesimo greco, che nel corso del tempo si arricchisce di influenze occidentali. Tale processo di trasformazione è particolarmente evidente nell’affresco raffigurante il martirio di Santo Stefano, databile alla fine del XIII secolo, nel quale si riconoscono elementi riconducibili sia alla tradizione bizantina sia a modelli gotici di matrice europea, configurandosi come un esempio significativo di transizione stilistica e di apertura verso nuovi linguaggi figurativi⁶⁸. Le pitture risultano strettamente integrate con lo spazio architettonico e con le strutture liturgiche, suggerendo una progettazione decorativa funzionale alla fruizione degli ambienti e alle pratiche devozionali della comunità monastica. In tal senso, il ciclo pittorico di Santa Maria della Grotta si inserisce pienamente nel più ampio fenomeno della diffusione della

⁶⁴ Caruso, Griffo, 2024.

⁶⁵ Tisseyre.

⁶⁶ Agnello, 2000, pp. 1.8.

⁶⁷ Lima, 1997, pp. 171–81; Testa, 1994, pp. 560–75.

⁶⁸ Patera, 1978, pp. 229–38.

pittura bizantina in Sicilia, caratterizzato da una notevole continuità anche durante le fasi di dominazione araba e normanna e strettamente connesso al ruolo del monachesimo greco come veicolo di trasmissione culturale ⁶⁹. Attualmente, le pitture murali si presentano in condizioni di conservazione frammentarie, a causa di fenomeni di degrado che ne hanno compromesso in parte la leggibilità. Tuttavia, le tracce ancora visibili consentono di ricostruire, almeno parzialmente, l'originaria articolazione decorativa e di comprendere il ruolo centrale che tali pitture rivestivano nella definizione dello spazio sacro e nella costruzione dell'identità culturale del complesso monastico ⁷⁰.

⁶⁹ Testa, 1994, pp. 559-582.

⁷⁰ A. Lima, 1997, pp. 171-81; Patera, 1978, pp. 229-38.

3.2 Indagini diagnostiche per la valutazione dello stato di conservazione e della tecnica esecutiva

La campagna diagnostica condotta presso il Complesso di Santa Maria della Grotta ha avuto lo scopo di valutare lo stato di conservazione e la tecnica esecutiva delle pitture murali mediante indagini in situ.

Per la valutazione dello stato di conservazione, le indagini in situ sono state effettuate mediante tecniche di imaging multispettrale (luce visibile, fluorescenza UV, riflettografia IR e fluorescenza indotta da luce blu) e termografia a infrarossi. Tecniche non invasive sono state inoltre impiegate per lo studio della tecnica esecutiva e per l'identificazione dei pigmenti, in particolare fluorescenza a raggi X (XRF), spettroscopia Raman portatile supportata da Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) e spettroscopia di riflettanza in fibra ottica (FORS), integrate con le informazioni fornite dall'imaging multispettrale sulla distribuzione dei colori e sulle possibili stratificazioni pittoriche. Il monitoraggio ambientale (temperatura e umidità relativa) è stato condotto per un periodo di un anno. Inoltre, la diffrazione a raggi X (XRD) è stata utilizzata per identificare i minerali costituenti le efflorescenze saline. Una descrizione dettagliata dei principi di funzionamento, della strumentazione impiegata e dei protocolli di acquisizione delle diverse tecniche analitiche è riportata nell'Appendice.

Durante la campagna diagnostica sono stati esaminati sette affreschi situati negli ambienti laterali dell'area ipogea. In dettaglio, all'interno dell'ambiente identificato in pianta⁷¹ come B, sono state analizzate tre pitture murali: *La Teoria dei Santi*, *Il Martirio di Santo Stefano* e la nicchia raffigurante *La Madonna della Grotta*. Nell'ambiente indicato come C sono stati studiati ulteriori quattro affreschi: *San Marco Evangelista*, *Vergine e San Vito*, *Odigitria e San Gabriele Arcangelo* e *Odigitria tra le anime purganti* (fig. 3.3).

⁷¹ Caruso, 1995, pp. 239–45.

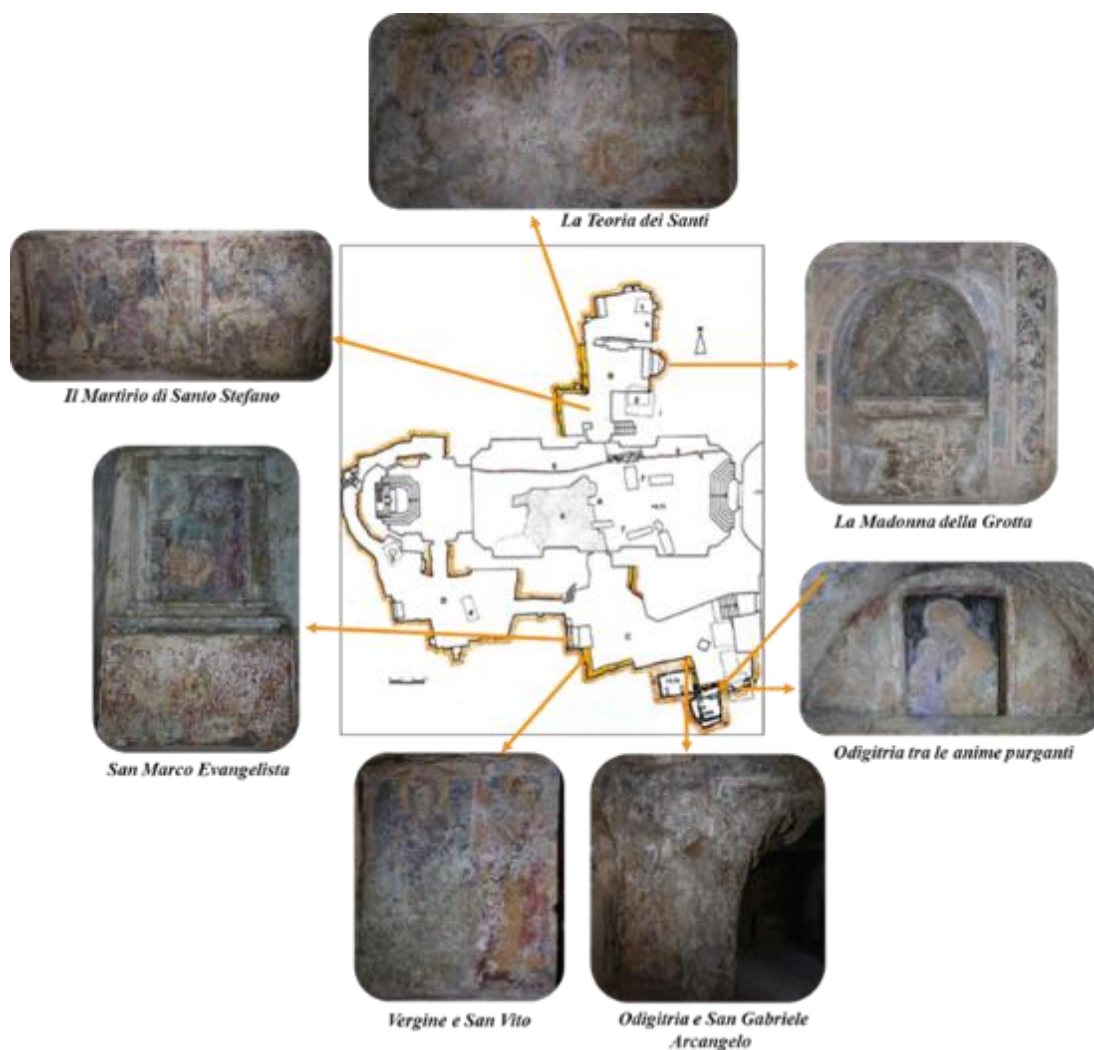


Fig. 3.3 Planimetria del complesso ipogeo di Santa Maria della Grotta (Marsala, Italia), riprodotta da Caruso (1995). Le fotografie degli affreschi e l'elaborazione grafica sono state realizzate dall'autrice.

Per ciascun affresco sono state realizzate mappe dettagliate delle aree selezionate per le analisi in situ e, ove necessario, sono stati individuati punti di micro-campionamento mirati. L'approccio diagnostico è stato progettato per essere il più possibile non invasivo, privilegiando l'impiego di strumentazione portatile per analisi in situ.

Non è stato effettuato alcun campionamento dei materiali originali, né dello strato pittorico né del supporto. Sono state raccolte esclusivamente efflorescenze saline e concrezioni per le analisi mineralogiche.

La selezione dei punti di misura e di campionamento è stata guidata dallo stato di conservazione osservato, con particolare attenzione alle aree caratterizzate da fenomeni di degrado significativi, quali efflorescenze saline, distacchi e alterazioni cromatiche, nonché alla varietà dei pigmenti e delle tonalità cromatiche presenti sugli affreschi.

Per valutare i parametri termo-igrometrici del sito che influenzano i processi di degrado degli affreschi, sono stati installati due datalogger nell'ambiente B, rispettivamente in prossimità dell'area della Madonna della Grotta (nord-est, 3.4, in alto) e dell'area del Martirio di S. Stefano (sud-ovest, fig.3.4, in basso). I sensori hanno registrato temperatura e umidità relativa a intervalli regolari per un periodo di sei mesi, coprendo l'intera stagione primaverile ed estiva.

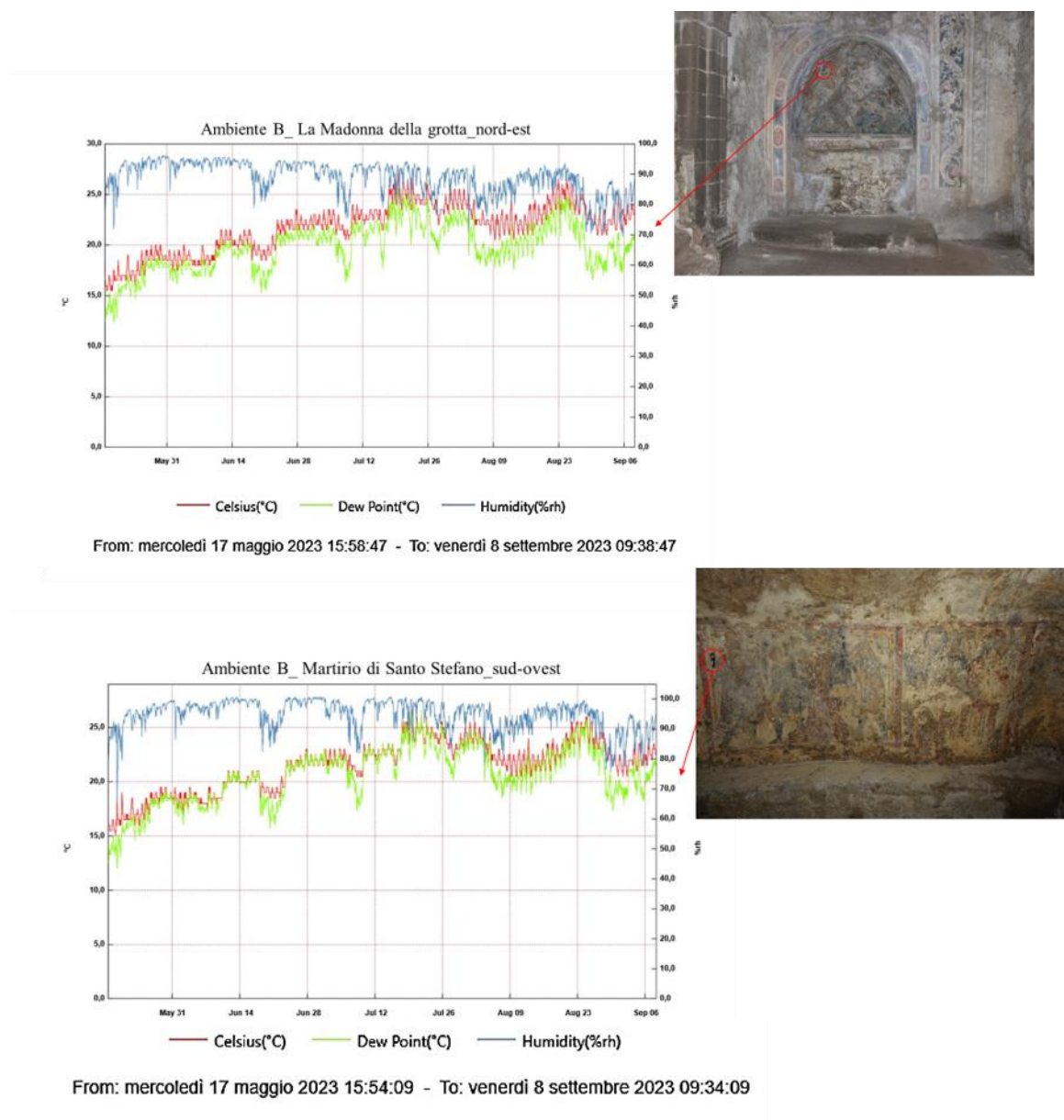


Fig. 3.4 Monitoraggio microclimatico nell'ambiente B: nord-est (in alto); sud-ovest (in basso).

I dati acquisiti sono stati elaborati al fine di determinare i valori massimi e minimi e analizzare l'andamento temporale dei parametri microclimatici. I risultati finora ottenuti mostrano che l'ambiente ipogeo è caratterizzato da un'umidità relativa estremamente

elevata, con valori costantemente compresi tra l'80% e il 100%, e da limitate variazioni di temperatura, tipiche degli spazi sotterranei.

Il monitoraggio microclimatico ha evidenziato condizioni persistenti di elevata umidità relativa, spesso prossima alla saturazione, associate a variazioni termiche influenzate dall'andamento stagionale. Tali condizioni favoriscono la mobilizzazione dei sali e accelerano i processi di degrado che interessano gli affreschi.

Gli affreschi conservati all'interno del complesso ipogeo di Santa Maria della Grotta presentano uno stato di conservazione generalmente omogeneo e fortemente compromesso. L'osservazione macroscopica ha evidenziato la presenza diffusa di depositi superficiali, sia incoerenti sia coerenti, un'estesa sbiancatura dovuta a efflorescenze saline, macchie di umidità, distacchi degli strati costitutivi e ampie lacune nel film pittorico. In molte aree, le concrezioni di efflorescenza e sub-efflorescenza hanno causato rigonfiamenti, fessurazioni e perdita di materiale originale.

Tali fenomeni di degrado sono principalmente legati alla presenza di acqua in diverse forme, quali risalita capillare, infiltrazioni e condensazione. I processi di deterioramento interessano l'intero apparato decorativo, sebbene con differenti gradi di intensità, e risultano strettamente connessi alle condizioni microclimatiche critiche che caratterizzano l'ambiente ipogeo. In particolare, l'elevata umidità relativa, combinata con variazioni termiche non controllate, favorisce cicli ripetuti di dissoluzione e cristallizzazione dei sali solubili all'interno della struttura porosa degli intonaci. Questi processi determinano la formazione diffusa di efflorescenze, sub-efflorescenze e concrezioni saline, presenti in misura variabile su tutti gli affreschi del complesso.

La progressiva cristallizzazione dei sali all'interno degli strati costitutivi provoca perdita di coesione, disgregazione granulare e distacco dell'intonaco, con conseguente formazione di lacune che interessano sia lo strato pittorico sia i livelli preparatori sottostanti. Tali fenomeni sono spesso accompagnati da depositi superficiali coerenti e incoerenti che compromettono ulteriormente la leggibilità delle scene dipinte. Nelle sezioni seguenti sono presentati alcuni casi rappresentativi, selezionati per illustrare i principali pattern di degrado osservati nell'intero apparato decorativo del complesso.

L'imaging multispettrale è stato impiegato per documentare lo stato di conservazione degli affreschi e per evidenziare caratteristiche non visibili in condizioni di illuminazione standard. Le tecniche in luce visibile (VIS), luce radente, fluorescenza indotta da luce blu (BF) e fluorescenza indotta da radiazione ultravioletta (UVF) hanno fornito informazioni complementari sulla morfologia superficiale, sui fenomeni di degrado e sugli elementi pittorici residui.

Le immagini in luce visibile hanno evidenziato una diffusa patina salina che compromette significativamente la leggibilità delle figure, insieme a perdite che interessano sia lo strato pittorico sia l'intonaco sottostante, oltre a fessurazioni e macchie.

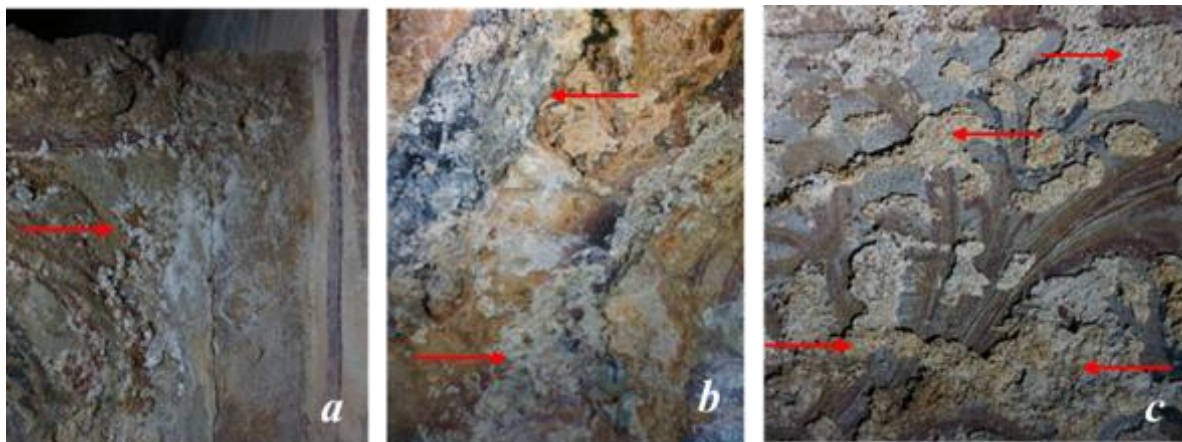


Fig. 3.5 Immagini in luce visibile che mostrano fenomeni di degrado rappresentativi che interessano le superfici affrescate: efflorescenze saline (a), concrezioni saline (b) e lacune che coinvolgono sia lo strato pittorico sia l'intonachino sottostante (c).

Esempi rappresentativi di tali fenomeni di degrado sono mostrati in fig. 3.5. In particolare, le immagini illustrano la presenza di efflorescenze saline (fig. 3.5a), concrezioni saline (fig. 3.5b) e lacune che interessano sia lo strato pittorico sia l'intonachino sottostante (fig. 3.5c), che compromettono significativamente la leggibilità e l'integrità strutturale delle superfici affrescate. Le frecce rosse indicano le aree in cui i fenomeni di degrado descritti risultano chiaramente visibili.



Fig. 3.6 Immagine in luce visibile degli affreschi Il Martirio di Santo Stefano (sinistra) e Odigitria e San Gabriele Arcangelo (destra), che mostra una diffusa patina salina concrezionata che ricopre la superficie pittorica e compromette significativamente la leggibilità della scena dipinta.

Nel dipinto raffigurante il Martirio di Santo Stefano (fig. 3.6, sinistra), una diffusa patina salina ricopre quasi interamente la superficie pittorica, riducendo drasticamente la leggibilità della scena dipinta e mascherando numerosi dettagli iconografici. Nel caso dell'affresco dell'Odigitria e San Gabriele Arcangelo (fig. 3.6, destra), la situazione appare ancora più critica: spessi depositi e concrezioni saline ricoprono ampie porzioni della superficie, rendendo in molti casi difficile persino riconoscere gli elementi pittorici sottostanti.

Nel fresco della Teoria dei Santi, ad esempio, la figura del santo risulta appena distinguibile: i tratti del volto sono quasi completamente perduti e sono visibili soltanto deboli tracce dell'aureola e pochi residui cromatici (Fig. 3.7 a).

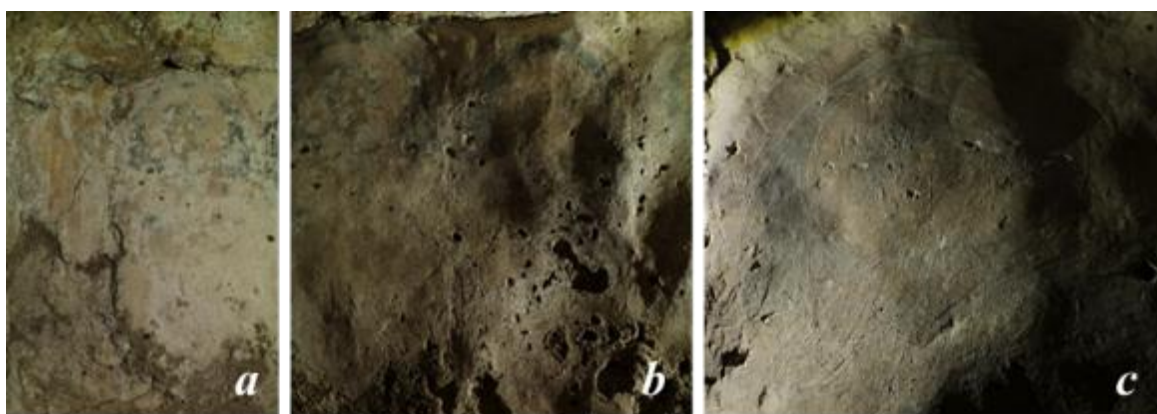


Fig. 3.7 Immagine in luce visibile dell'affresco Teoria dei Santi (sinistra); immagini in luce radente dell'affresco Teoria dei Santi (centro e destra).

L'imaging in luce radente ha evidenziato chiaramente le irregolarità del supporto murario, rivelando numerose cavità, microfori e fenomeni erosivi difficilmente individuabili in condizioni di illuminazione diffusa (fig. 3.7 b). La luce radente ha inoltre permesso di riconoscere la direzione e la tessitura delle pennellate applicate dall'artista sull'intonachino ancora fresco durante la stesura del colore, migliorando così la leggibilità della tecnica esecutiva originaria (fig. 3.7 c).

L'imaging multispettrale (VIS, UVF e BF) applicato a una porzione dell'affresco Odigitria tra le anime purganti (fig. 3.8) ha fornito informazioni complementari sia sullo stato di conservazione sia sugli elementi pittorici ancora conservati.



Fig. 3.8 Imaging multispettrale di una porzione dell'affresco Odigitria tra le anime purganti: a sinistra, luce visibile (VIS); al centro, fluorescenza indotta da luce blu (BF); a destra, fluorescenza indotta da radiazione ultravioletta (UVF).

La luce visibile ha evidenziato estese perdite di materia pittorica e alterazioni cromatiche che rendono difficile l'interpretazione delle figure. La fluorescenza UV ha messo in evidenza l'assenza di protettivi o materiali di restauro, confermando che l'affresco non è stato oggetto di interventi conservativi recenti.

Le immagini in fluorescenza indotta da luce blu (BF) hanno migliorato la leggibilità dei contorni dei volti, dei capelli e delle linee dei panneggi, rivelando dettagli iconografici non percepibili a occhio nudo, nonché microfessurazioni e sottili depositi superficiali.

La fluorescenza UV (UVF) ha inoltre evidenziato numerosi punti a luminescenza intensa distribuiti sulla superficie dell'affresco Il Martirio di S. Stefano (fig. 3.9).

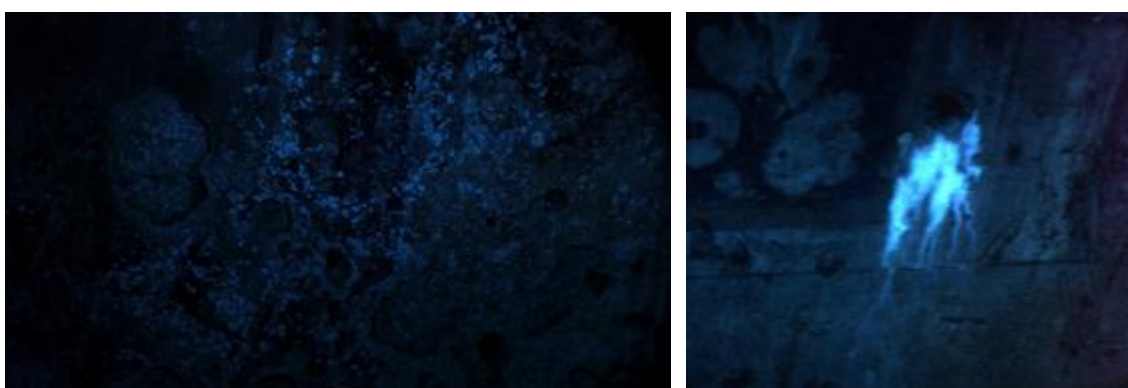


Fig. 3.9 Fluorescenza indotta da radiazione ultravioletta (UVF) sull'affresco Il Martirio di Santo Stefano (sinistra) e sull'affresco La Madonna della Grotta (destra).

Queste micro-aree fluorescenti risultano concentrate nei settori interessati da efflorescenze saline concrezionate. L'intensa fluorescenza puntiforme è verosimilmente attribuibile alla presenza di batteri fluorescenti, poiché i sali da soli non producono generalmente questo tipo

di risposta luminescente. Una risposta fluorescente analoga è stata osservata anche nella porzione inferiore destra dell'affresco Madonna della Grotta (fig. 3.9, destra). In questo caso, tuttavia, la luminescenza si presenta come un'area più concentrata e localizzata, piuttosto che sotto forma di punti discreti, indicando un accumulo localizzato di prodotti di alterazione legati all'umidità, ai sali e a una possibile attività biologica. L'interpretazione dei fenomeni di biodeterioramento è stata oggetto di approfondimenti specifici condotti in collaborazione con la Dott.ssa Maria Antonietta Buccheri (CNR-IMM, Catania), nell'ambito delle attività del progetto SAMOTHRACE. I dati derivanti da tali indagini sono attualmente in fase di elaborazione e, pertanto, non sono stati inclusi nel presente lavoro, ma costituiranno oggetto di sviluppi futuri.

La riflettografia infrarossa si è rivelata fondamentale per migliorare la leggibilità degli affreschi, la cui interpretazione in luce visibile risulta fortemente compromessa dalla presenza di depositi superficiali coerenti, patine saline e diffuse perdite dello strato pittorico.

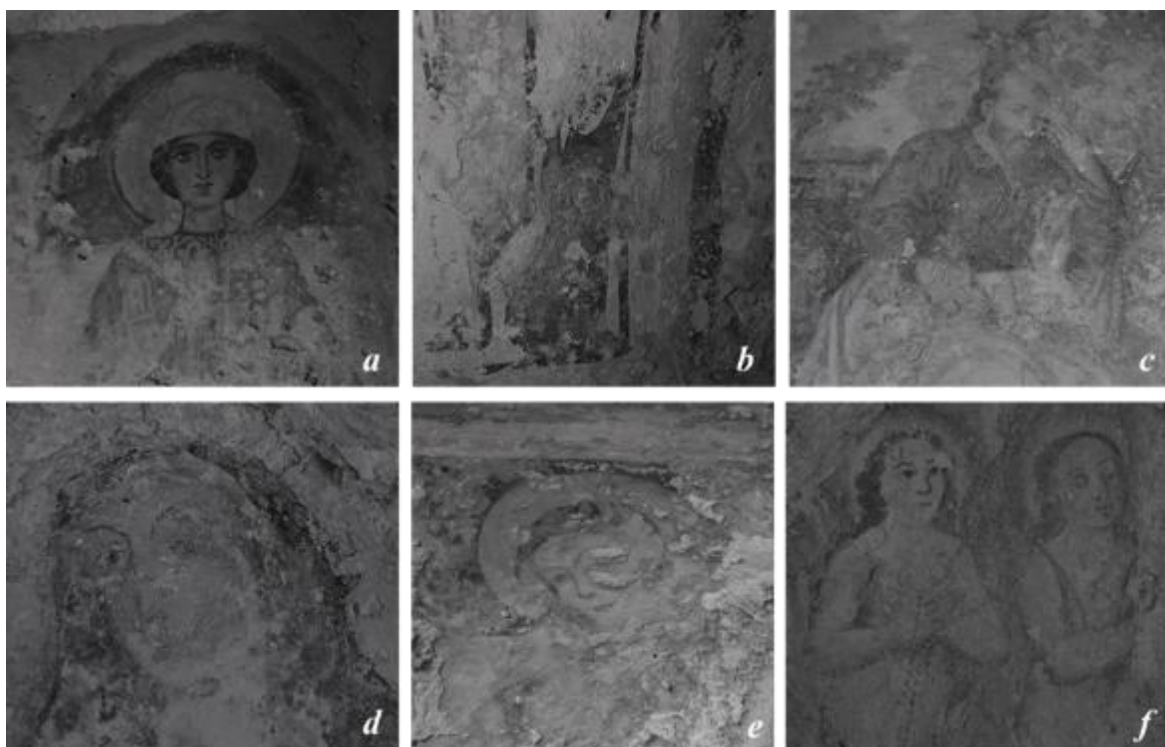


Fig. 3.10 Riflettografia infrarossa (IR) di alcuni dettagli degli affreschi: (a) Teoria dei Santi; (b) Il Martirio di Santo Stefano; (c) San Marco Evangelista; (d) Madonna della Grotta; (e) Odigitria e San Gabriele Arcangelo; (f) Odigitria tra le anime purganti.

Le immagini IR hanno migliorato la definizione delle linee di contorno, dei tratti fisionomici e degli elementi strutturali delle figure, consentendo una lettura più chiara del disegno originario e della tecnica esecutiva. Nell'affresco della Teoria dei Santi, ad esempio, la figura

di S. Lucia, appena percepibile a occhio nudo, risulta più distinguibile nelle immagini IR, in cui diventano visibili i contorni residui e la modellazione del volto (fig. 3.10 a).

Analogamente, nel Martirio di Santo Stefano, l'imaging infrarosso ha rivelato porzioni del disegno preparatorio e dettagli iconografici nascosti, altrimenti occultati da incrostazioni e fenomeni di degrado superficiale (fig. 3.10 b). Nell'affresco raffigurante San Marco Evangelista, la riflettografia IR ha migliorato la visibilità delle linee di contorno e dei tratti del volto, consentendo una più chiara identificazione del profilo del santo e della struttura dell'aureola (fig. 3.10 c). Sebbene la superficie pittorica appaia fortemente alterata in luce visibile a causa di depositi superficiali e degrado cromatico, le immagini IR hanno evidenziato elementi grafici residui della composizione originaria, tra cui il contorno della testa e parti del panneggio, contribuendo a una migliore ricostruzione dello schema iconografico.

Un risultato analogo è stato ottenuto per l'affresco noto come Madonna della Grotta, in cui il volto della Vergine risulta significativamente più leggibile nelle immagini infrarosse (fig. 3.10 d). Il riflettogramma IR mette in evidenza la modellazione dei tratti fisionomici e il profilo circolare dell'aureola, appena percepibili in luce visibile a causa dell'estesa presenza di depositi salini e alterazioni superficiali.

Nell'affresco raffigurante Odigitria e San Gabriele Arcangelo, l'imaging IR ha permesso di distinguere chiaramente il volto della Vergine e parti degli elementi compositivi circostanti (fig. 3.10 e). La tecnica aumenta il contrasto tra le tracce pittoriche residue e la superficie dell'intonaco alterato, consentendo di individuare le linee strutturali della figura e suggerendo la configurazione originaria della scena iconografica nonostante la grave perdita dello strato pittorico.

Infine, nell'affresco dell'Odigitria tra le anime purganti, la riflettografia IR ha rivelato le figure delle anime purganti, appena distinguibili in luce visibile (fig. 3.10 f). Le immagini infrarosse evidenziano i contorni delle teste e delle parti superiori dei corpi, nonché alcune tracce di modellato dei volti, fornendo informazioni preziose sulla composizione e sull'organizzazione spaziale della scena.

Questi risultati dimostrano come la riflettografia IR rappresenti uno strumento fondamentale per la ricostruzione della struttura grafica originaria delle pitture e per la comprensione del processo esecutivo in un contesto in cui la conservazione della superficie è fortemente compromessa.

Infine, la termografia infrarossa è stata utilizzata per individuare variazioni legate alla presenza di umidità, fenomeni di distacco e discontinuità termiche nelle pitture murali. Di seguito vengono presentati due affreschi rappresentativi come casi studio: la nicchia

raffigurante la Madonna della Grotta (ambiente B) e l'affresco di San Marco Evangelista (ambiente C).

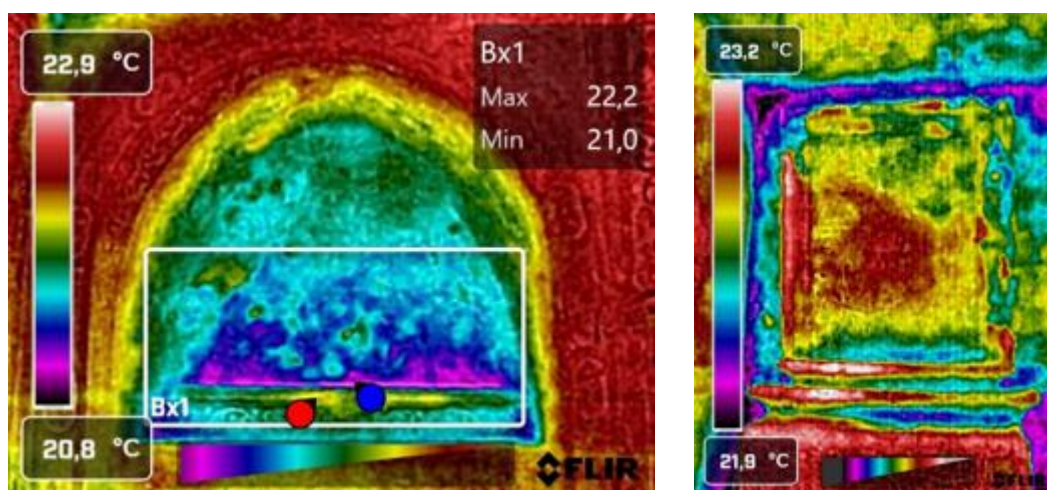


Fig. 3.11 Termografia infrarossa della nicchia della Madonna della Grotta (sinistra) e dell'affresco San Marco Evangelista (destra).

La termografia della nicchia della Madonna della Grotta ha evidenziato un chiaro gradiente termico tra le porzioni inferiori e superiori della cavità (fig. 3.11, sinistra). Le zone più fredde ($\approx 21,0\text{--}21,2\text{ }^{\circ}\text{C}$), concentrate nel registro inferiore, indicano la presenza di accumulo di umidità, coerente con fenomeni di risalita capillare e prolungata ritenzione idrica. Tali aree corrispondono a evidenti fenomeni di degrado, tra cui efflorescenze saline, perdita di coesione e disgregazione granulare dell'intonaco.

Le zone periferiche più calde ($\approx 22,7\text{--}22,9\text{ }^{\circ}\text{C}$) risultano invece più asciutte e strutturalmente più stabili, suggerendo una minore penetrazione dell'umidità. La marcata discontinuità termica tra i settori più freddi e quelli più caldi indica inoltre la possibile presenza di fenomeni di distacco e vuoti interni.

L'affresco di San Marco Evangelista presenta un intervallo termico più ristretto ma comunque significativo ($\approx 21,9\text{--}23,2\text{ }^{\circ}\text{C}$) (fig. 3.11, destra). Le aree più fredde lungo il margine inferiore e il bordo sinistro indicano ritenzione di umidità e possibili distacchi dell'intonaco, mentre la zona centrale più calda è verosimilmente riconducibile a porzioni più asciutte e meglio conservate. Un'anomalia termica localizzata nel registro centrale potrebbe essere associata alla presenza di vuoti interni o a variazioni nella densità del materiale.

In entrambi gli affreschi, le anomalie termiche più fredde risultano sistematicamente correlate a superfici ricche di sali, a zone soggette a efflorescenze e ad aree in cui l'imaging multispettrale aveva già suggerito fenomeni di degrado legati all'umidità. I dati termografici, in accordo con il monitoraggio microclimatico, confermano che la risalita capillare e

l'elevata umidità persistente rappresentano i principali fattori di degrado nel complesso ipogeo.

La spettroscopia XRF portatile, Raman/SERS e la spettroscopia di riflettanza in fibra ottica (FORS) sono state utilizzate in modo integrato per l'identificazione dei pigmenti. Gli affreschi indagati appartengono a diverse fasi decorative del complesso ipogeo, comprese tra il periodo medievale e interventi successivi. Per tutti i sette affreschi, i risultati ottenuti mediante le tre tecniche sono risultati coerenti e hanno consentito la ricostruzione della tavolozza cromatica associata alle diverse fasi.

Di seguito è riportata la tabella riassuntiva dei punti analizzati mediante le suddette tecniche (Tabella 3.1).

Tabella 3.1 Localizzazione dei punti analizzati mediante spettroscopia XRF e Raman nelle aree indagate.

Punti analizzati mediante spettroscopia XRF e/o Raman



La Madonna Odigitria



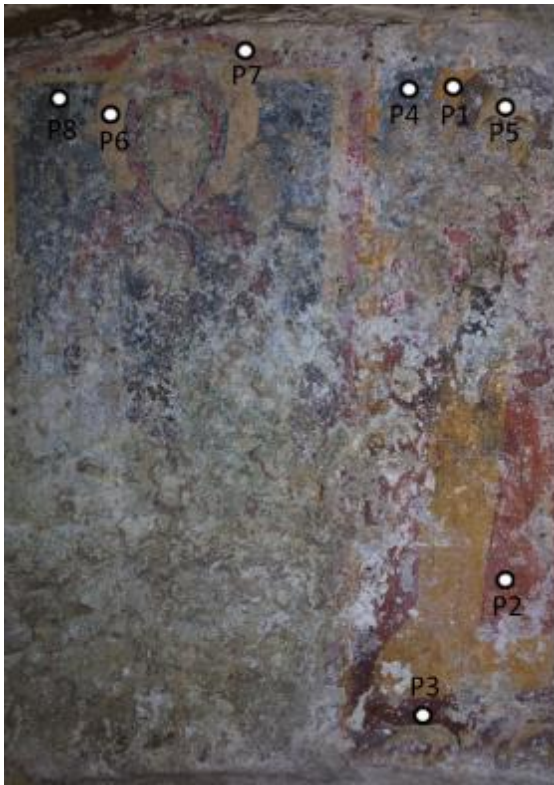
Il Martirio di Santo Stefano



San Marco Evangelista



San Marco Evangelista-Altare



Vergine e San Vito



Odigitria e San Gabriele Arcangelo



La Teoria dei Santi



Madonna Odigitria tra anime purganti

I risultati analitici evidenziano chiare similitudini nei materiali impiegati negli affreschi medievali, generalmente databili tra il XII e il XIII secolo. Tali dipinti sono caratterizzati da una tavolozza cromatica coerente con l'uso di pigmenti minerali tradizionali tipici della pittura murale medievale. Una situazione differente si osserva nell'affresco raffigurante San Marco Evangelista, attribuibile a una fase decorativa successiva del complesso, che mostra alcune differenze compositive nei pigmenti utilizzati.
































La nicchia della Madonna della Grotta, pur appartenendo alla fase medievale, presenta inoltre la presenza di pigmenti non compatibili con l'esecuzione originaria. È opportuno precisare che l'affresco della Madonna della Grotta non è di per sé databile al XVII secolo: la fase seicentesca è invece riferibile agli elementi decorativi che incorniciano la nicchia, quali fasce, motivi ad ovuli e decorazioni floreali, nonché a limitati interventi di ridipintura



all'interno della stessa. Tra gli affreschi analizzati, l'unico attribuibile con certezza a una fase post-medievale è la figura di San Marco Evangelista. Tali materiali sono verosimilmente riconducibili a campagne di ridipintura o a interventi di restauro successivi, indicando che la superficie pittorica ha subito modifiche dopo la sua realizzazione originaria.

L'integrazione dei dati XRF, Raman e FORS evidenzia una tavolozza dominata da pigmenti minerali naturali (tabella 3.2). L'impiego di misure assistite da SERS ha inoltre supportato l'interpretazione molecolare in aree selezionate in cui l'analisi Raman diretta risultava critica. In questi casi, la tecnica SERS ha consentito di individuare sia pigmenti originali presenti in tracce sia composti secondari legati ai processi di degrado indotti dai sali.

Gli affreschi medievali sono caratterizzati dalla presenza di ossidi di ferro per le tonalità rosse e gialle, nero carbone per le aree scure e calcite e bianco di piombo (quest'ultimo identificato solo in un'area limitata dell'affresco della Madonna della Grotta, nello specifico nel bianco dell'occhio della Vergine) per i bianchi, in piena coerenza con la pratica tradizionale dell'affresco. Cinabro e realgar, sebbene meno comuni, sono stati impiegati selettivamente per enfatizzare specifici elementi iconografici: il cinabro è stato identificato in una zona rossa della Madonna della Grotta e nelle stelle del Martirio di S. Stefano, mentre il realgar è stato rilevato nelle fasce rosse che incorniciano la scena e nel panneggio di una delle figure del Martirio di S. Stefano, oltre che nella fascia decorativa della Teoria dei Santi. Nonostante l'assenza di analisi microstratigrafiche, diversi indicatori diagnostici quali l'adesione intima tra pigmento e intonachino, l'uso esclusivo di pigmenti minerali negli strati originali e l'assenza di leganti organici superficiali supportano l'attribuzione delle pitture murali a una tecnica a fresco o a mezzo fresco.

Tabella 3.2 Sintesi dei pigmenti identificati in ciascun affresco del complesso ipogeo di Santa Maria della Grotta, sulla base delle analisi XRF, Raman e FORS.

Colore	Madonna della Grotta	Il martirio di S. Stefano	La teoria dei Santi	S. Marco	Vergine e S. Vito	Odigitria e S. Gabriele arcangelo	Madonna Odigitria tra anime purganti
Rosso	Ocra rossa, Cinabro, Ematite 	Cinabro, realgar 	Ocra rossa, realgar 	Ocra rossa 	Ocra rossa 	Ocra rossa 	Ocra rossa 
Giallo	Ocra gialla 	Ocra gialla 	Ocra gialla 	Ocra gialla 	Ocra gialla 	Ocra gialla 	
Nero	Nero fumo 	Nero fumo 	Nero fumo 	Nero fumo 	Nero fumo 	Nero fumo 	Nero fumo 
Marrone		Terra d'ombra bruciata 	Terra d'ombra bruciata 	Terra d'ombra bruciata 	Terra d'ombra bruciata+ 		Terra d'ombra bruciata 
Bianco	Calcite, bianco di piombo 	Calcite 	Calcite 	Calcite 		Calcite 	
Rosa	Ocra rossa + calcite 						
Blu	Blu ftalocianina + bianco di titanio 						

Viola				Viola di manganese + nero carbone 			
Grigio					Calcite + nero carbone 		

Le tonalità rosse sono state principalmente ottenute mediante l'uso di ocre rossa (fig. 3.12) ed ematite, entrambi pigmenti a base di ferro.

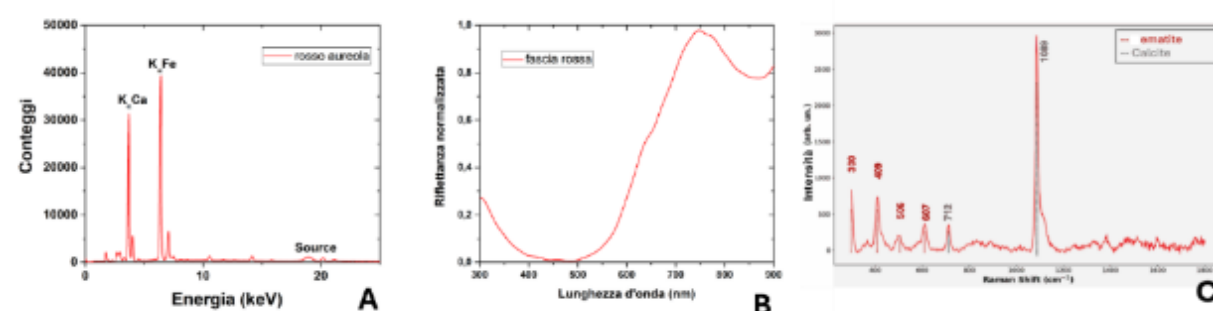


Fig. 3.12 (A) Spettri XRF acquisiti sull'aureola dell'affresco Teoria dei Santi, che mostrano il contributo del Fe compatibile con la presenza di pigmenti a base di ocre rossa; (B) spettro di riflettanza FORS acquisito sulla fascia esterna (cornice) dell'affresco Madonna della Grotta. La curva di riflettanza evidenzia il comportamento spettrale caratteristico dell'ocra rossa. (C) spettro ottenuto dal substrato SERS su un'area rossa dell'affresco Madonna Odigitria (PT15), che mostra le bande caratteristiche dell'ematite in associazione con quelle della calcite.

Uno dei risultati più significativi riguarda l'identificazione del cinabro (HgS), un pigmento di particolare interesse storico e conservativo per la sua ben nota suscettibilità ai fenomeni di alterazione in condizioni ambientali sfavorevoli.

Il cinabro è stato identificato in un punto analizzato sull'affresco della *Madonna della Grotta*, in prossimità degli incarnati del Bambino sorretto dalla Vergine, dove risulta verosimilmente miscelato con un pigmento bianco per ottenere la tonalità rosata della pelle. Inoltre, è stato identificato in tutte le stelle dell'affresco del *Martirio di Santo Stefano* (fig. 3.13).

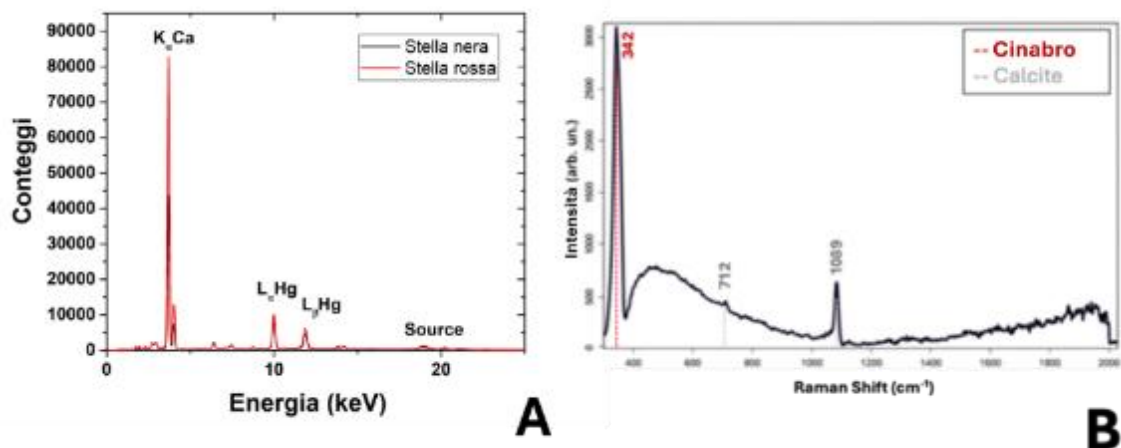


Fig. 3.13 (A) Spettri XRF e (B) spettro Raman delle stelle nere e delle stelle rosse dell'affresco Il Martirio di Santo Stefano.

Un fenomeno particolarmente rilevante è stato osservato in quest'ultimo caso: le stelle nere, originariamente dipinte con cinabro rosso, non conservano più la tonalità originaria e appaiono oggi scurite. Studi recenti hanno dimostrato che l'annerimento del cinabro non è necessariamente dovuto alla sua trasformazione in metacinabro nero (β -HgS), ma è più frequentemente associato a processi di degrado secondari che coinvolgono cloruri di mercurio e alla formazione di croste gessose arricchite da particolato atmosferico e inquinanti⁷².

Questi meccanismi di degrado sono noti essere favoriti da fattori quali la presenza di umidità ricca in cloruri, atmosfere acide o contenenti composti solforati e una prolungata esposizione a condizioni di elevata umidità e circolazione dei sali. Tali condizioni risultano coerenti con le caratteristiche ambientali del contesto ipogeo di Santa Maria della Grotta. Inoltre, un terzo pigmento rosso contenente arsenico (realgar) è stato identificato nelle fasce decorative dell'affresco della Teoria dei Santi e nei panneggi del Martirio di Santo Stefano.

Un ulteriore aspetto significativo riguarda lo stato di conservazione della nicchia raffigurante la Madonna della Grotta. L'affresco risulta gravemente compromesso a causa della diffusa presenza di efflorescenze saline (fig. 3.14 a), che hanno determinato perdite di materiale e significative alterazioni sia degli strati strutturali sia di quelli pittorici. Durante la campagna è stato inoltre possibile distinguere la sovrapposizione di diversi strati pittorici riferibili a differenti fasi storiche (fig. 3.14 b).

⁷² Nöller, 2015, pp. 79–87; Pérez-Diez et al., 2021, pp. 15870–77.



Fig. 3.14 Nicchia della Madonna della Grotta. (A) Vista generale dell'affresco, che mostra il grave stato di conservazione dovuto alla diffusa presenza di efflorescenze saline concrezionate che interessano sia l'intonaco sia gli strati pittorici. (B) Dettaglio di un'area degradata che evidenzia la presenza di strati pittorici sovrapposti riferibili a differenti fasi storiche.

In dettaglio, al di sotto della pittura attuale è stato individuato uno strato di pigmento rosso identificato come ocre rossa, suggerendo l'esistenza di un ciclo pittorico precedente all'interno della stessa nicchia. Questo livello sottostante, visibile soprattutto in corrispondenza delle lacune, sembra appartenere a una composizione iconografica antecedente non documentata dalle fonti storiche (Fig. 3.14 b). Le aree gialle sono state costantemente associate all'ocra gialla.

Le tonalità brune sono state attribuite a pigmenti terrosi di tipo terra d'ombra sulla base delle caratteristiche spettrali complessive. Le aree nere sono state assegnate a pigmenti a base di carbonio (nero carbone), in accordo con gli spettri Raman che mostrano le ampie bande D e G tipiche del carbonio amorfo (fig. 3.15).

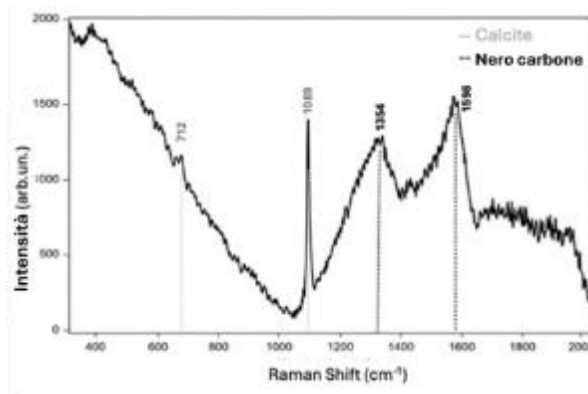


Fig. 3.15 Spettro Raman del nero carbone su uno strato di calcite.

Nell'affresco di San Marco Evangelista è stato identificato un pigmento viola a base di manganese, interpretabile come pigmento sintetico moderno non compatibile con una tavolozza medievale. La sua presenza è coerente con un intervento successivo, plausibilmente databile alla fine del XIX secolo.

Per quanto riguarda i pigmenti bianchi, il materiale più frequentemente identificato è il bianco di calce. Nell'affresco della Madonna della Grotta è stato inoltre identificato il bianco di titanio, in miscela con un pigmento sintetico moderno a base di ftalocianina blu. In particolare, uno spettro rappresentativo, mostrato in fig. 3.16, è caratterizzato dalle bande Raman diagnostiche del bianco di titanio a 443 e 611 cm^{-1} , insieme alle caratteristiche del blu di ftalocianina (680, 747, 951, 1143, 1340, 1451 e 1527 cm^{-1}).

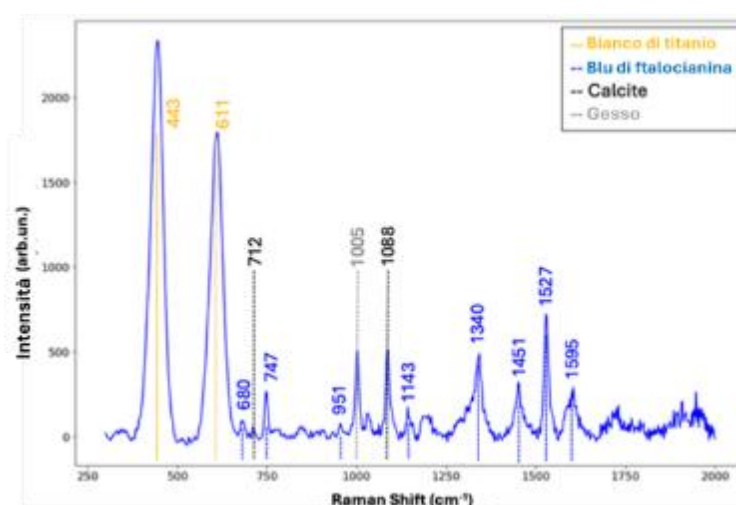


Fig. 3.16 Spettro Raman acquisito su un'area blu dell'affresco *Madonna della Grotta* (B2), che mostra le bande diagnostiche del blu di ftalocianina (etichette blu) e del bianco di titanio (etichette arancioni). Lo spettro include inoltre contributi dello strato preparatorio e dei prodotti di alterazione, con bande attribuibili alla calcite (etichette nere) e al gesso (etichette grigie).

Ulteriori bande a 1005 cm^{-1} indicano la presenza di gesso, mentre i segnali a 712 e 1089 cm^{-1} rivelano la presenza di calcite. Lo spettro risulta coerente con uno strato di ritocco moderno di colore blu a base di ftalocianina e bianco di titanio, sovrapposto a un substrato a base di calce e interessato da fenomeni di alterazione legati alla formazione di gesso.

Poiché i blu di ftalocianina sono in uso solo dalla metà del XX secolo, questo pigmento indica chiaramente un intervento di ritocco recente, non riconducibile alla fase pittorica medievale originaria. Tali differenze nella composizione dei pigmenti riflettono non solo distinte fasi cronologiche, ma anche differenti comportamenti conservativi. In particolare, le ridipinture più tarde, spesso realizzate con materiali e tecniche diverse, possono interagire in modo differente con l'ambiente ipogeo umido, mostrando una maggiore suscettibilità

all'umidità e ai processi di cristallizzazione dei sali rispetto agli affreschi originari a base minerale.

È opportuno sottolineare che le prestazioni analitiche della spettroscopia Raman portatile su queste pitture murali sono risultate limitate dalla marcata alterazione salina e dall'elevata eterogeneità superficiale, tipiche dei contesti ipogei. Per tale motivo, l'identificazione dei pigmenti è stata sempre formulata attraverso una valutazione integrata dei dati Raman, XRF, FORS e delle evidenze visive/multispettrali.

Gli spettri acquisiti dai substrati SERS hanno fornito un ulteriore supporto diagnostico in diverse aree selezionate degli affreschi di Santa Maria della Grotta, in particolare laddove le superfici pittoriche risultavano interessate da efflorescenze saline, elevata friabilità e/o deboli residui cromatici. Nell'affresco della Madonna Odigitria, uno spettro SERS acquisito su un'area con tracce rosse (PT15) ha evidenziato segnali attribuibili a un'ocra rossa ricca in ematite, con bande a circa 300, 409, 506 e 607 cm^{-1} , insieme alle bande della calcite dello strato preparatorio bianco a circa 712 e 1088 cm^{-1} (fig. 3.12 C). In un'area con tracce blu dello stesso affresco (P16), la tecnica SERS ha rilevato le bande caratteristiche del blu di ftalocianina (492, 680, 747, 951, 1143, 1340, 1451 e 1527 cm^{-1}), associate a calcite e gesso, documentando sia un pigmento di ritocco moderno sia un indicatore di solfatazione (fig. 3.17 A).

Nel Martirio di Santo Stefano, l'analisi SERS su una delle stelle rosse (P2) ha evidenziato il marcatore del cinabro a circa 342 cm^{-1} (fig. 3.17 B), in accordo con le misure Raman dirette, insieme alle bande della calcite dello strato preparatorio friabile. Ulteriori spettri SERS acquisiti in settori alterati dello stesso affresco, in particolare nell'area G2, hanno mostrato la presenza ricorrente di gesso come prodotto di degrado sugli strati pittorici.

Questi risultati indicano che l'approccio SERS si è dimostrato non solo efficace nel rilevare segnali residui dei pigmenti, ma anche particolarmente utile per l'identificazione di marcatori di alterazione direttamente correlati allo stato di conservazione delle pitture murali.

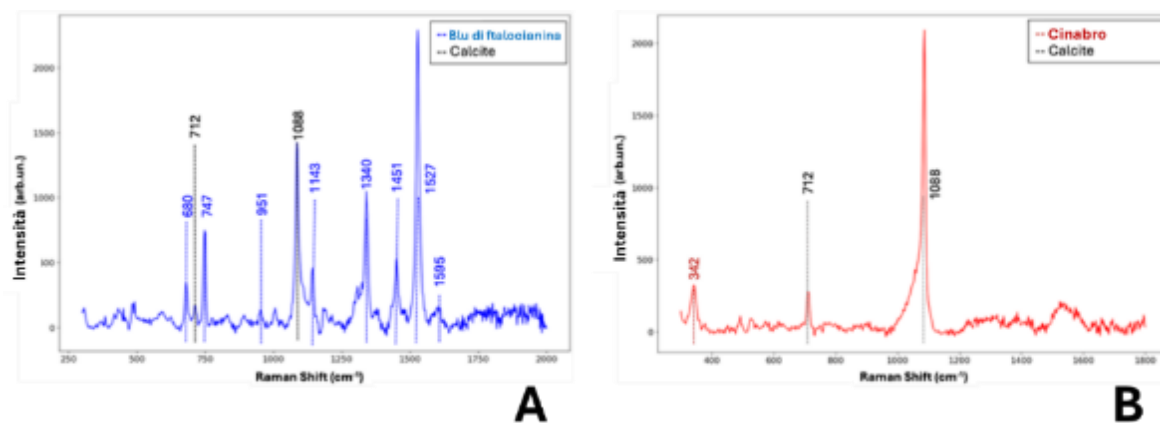


Fig. 3.17 (A) Spettro SERS rappresentativo di un'area dipinta in blu (PT16) dell'affresco Madonna Odigitria, caratterizzato dalle bande diagnostiche del blu di ftalocianina (etichette blu). (B) Spettro SERS acquisito su un'area dipinta in rosso (PT2) del Martirio di Santo Stefano, che mostra la banda caratteristica del cinabro a 342 cm^{-1} (etichetta rossa). Entrambi gli spettri sono caratterizzati dal contributo della calcite, attribuibile all'intonaco o allo strato preparatorio sottostante la ridipintura.

Per le analisi SERS, alcune aree (pigmenti terrosi, nero, rosa) hanno mostrato un potenziamento limitato, risultato che può dipendere dall'adsorbimento dell'analita, dallo stato della superficie e dalle interazioni locali tra substrato e molecola.

Sono stati analizzati mediante XRD n. 9 campioni di efflorescenze e concrezioni saline (Tabella 3.3; fig. 3.19). Di seguito è riportata la mappa dei punti di campionamento (fig.3.18).

Fig. 3.18 Analisi e identificazione dei sali.

Aree di campionamento dei sali



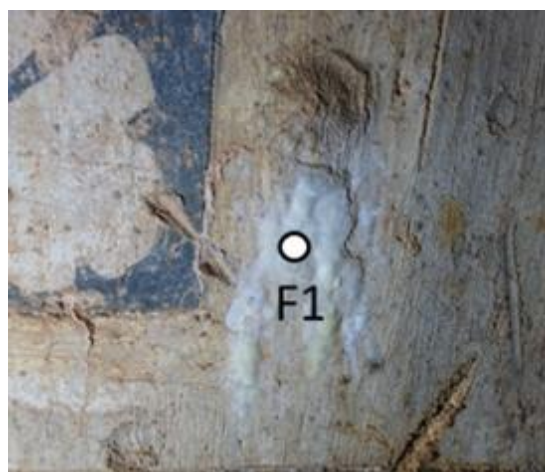
Altare– San Marco Evangelista



Il Martirio di Santo Stefano



La Madonna Odigitria



Cornice- La Madonna Odigitria

Tabella 3.3. Punti di campionamento, descrizione visiva e localizzazione dei depositi salini prelevati dalle superfici affrescate. Sono inoltre riportate le fasi mineralogiche identificate mediante diffrazione a raggi X e i relativi codici PDF di riferimento.

Punto	Descrizione	Collocazione	Identificazione dei minerali	Codice di riferimento
M1	Concrezioni saline di forma circolare	Cielo- Il Martirio di Santo Stefano	Gesso Calcite	00-033-0311 01-072-1937
M2	Sale bianco	Stelle	Gesso	00-033-0311
O1	Sale bianco	Madonna della Grotta	Gesso Calcite	00-033-0311 01-086-2342
O2	Sale grigio	Madonna della Grotta	Gesso Syngenite	00-033-0311 00-028-0739
O3	Concrezione salina	Madonna della Grotta	Gesso Calcite	00-033-0311 01-086-2342
P4	Concrezione salina	San MarcoEvangelista	Gesso Calcite	00-033-0311 01-086-2342
P6	Efflorescenza salina	Altare- San MarcoEvangelista	Rapidcreekite	01-086-1399
P7	Film di concrezione salina	San MarcoEvangelista	Gesso Rapidcreekite	00-033-0311 01-086-1399
F1	Concrezione salina fluorescente	In basso a destra della Madonna della Grotta	Calcite Gesso Mascagnite	00-003-0569 00-033-0311 00-001-0363

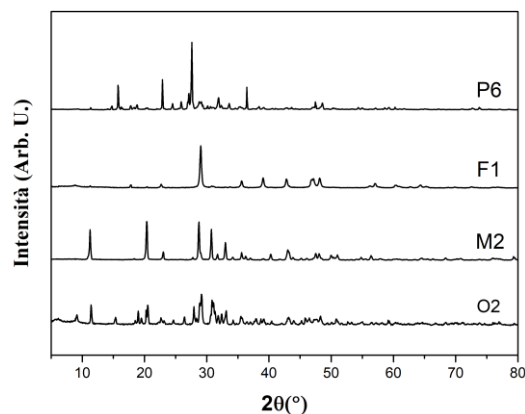


Fig. 3.19 Pattern XRD di campioni di sali selezionati (P6, F1, M2, O2).

I risultati evidenziano la presenza di sali dominati dai solfati, in accordo con le condizioni microclimatiche altamente umide e instabili tipiche dell'ambiente ipogeo. Il gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) rappresenta la fase più diffusa, rilevata in tutti gli affreschi (campioni M1–M2, O1–O3, P4, P7). In diversi casi si associa alla calcite, indicando un'alterazione della matrice carbonatica dell'intonaco. Il campione O2 contiene syngenite ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), suggerendo processi di cristallizzazione influenzati da fluttuazioni di umidità o da soluzioni ricche in potassio. I campioni P6 e P7 (S. Marco / Altare) presentano rapidcreekite ($\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), una rara fase solfato-carbonatica che si forma in condizioni di umidità estrema e cicli ripetuti di dissoluzione e precipitazione.

Nel complesso, i sali identificati possono essere attribuiti all'interazione tra infiltrazioni di umidità, soluzioni contenenti solfati e attività biologica, tutti fattori favoriti dalle condizioni microclimatiche instabili dell'ambiente ipogeo. Il campione F1, prelevato in prossimità della nicchia della Madonna della Grotta, contiene gesso, calcite e mascagnite ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), un solfato di ammonio comunemente associato ad attività biogenica ⁷³.

La sua presenza è correlata alla marcata fluorescenza UV osservata in situ, coerente con una colonizzazione batterica fluorescente piuttosto che con il comportamento di sali inorganici (fig. 3.9). Per queste ragioni è stata condotta un'indagine microbiologica, i cui risultati saranno presentati in un altro lavoro. Nel complesso, i dati mineralogici confermano un intenso degrado da sali, guidato da elevata umidità relativa, instabilità termo-igrometrica e attività microbica locale. Tali processi spiegano i fenomeni di degrado osservati, tra cui disgregazione granulare, perdita di coesione e formazione di efflorescenze e croste persistenti.

Un approccio multi-analitico, prevalentemente non invasivo, è stato impiegato per investigare sette affreschi conservati nel complesso monumentale ipogeo di Santa Maria della Grotta (Marsala, Italia). L'uso integrato di imaging multispettrale (VIS, riflettografia IR, UF e UVF), termografia a infrarossi, spettroscopie portatili (XRF, Raman, FORS), monitoraggio microclimatico e diffrazione a raggi X ha fornito un quadro completo dei materiali, della tecnica esecutiva e dei processi di degrado.

Gli affreschi, realizzati su un substrato poroso in calcarenite, risultano fortemente interessati da fenomeni di degrado legati all'umidità e alla cristallizzazione dei sali. Il pessimo stato di conservazione può essere spiegato dalla predominanza di sali ricchi in solfati, principalmente gesso, con la presenza secondaria di rapidcreekite e mascagnite, in combinazione con valori elevati e persistenti di umidità relativa. Le immagini termografiche

⁷³ Sterflinger et al, 2013, pp. 9637–46

confermano la presenza di accumuli di umidità e possibili distacchi nelle porzioni inferiori delle pareti, mentre l'imaging multispettrale evidenzia diffuse lacune, concrezioni saline e dettagli nascosti degli strati figurativi.

Le analisi spettroscopiche hanno identificato una tavolozza pigmentaria di tipo minerale, basata su ocre rosse e gialle, pigmenti terrosi e nero carbone, con l'uso locale di cinabro e realgar, oltre a evidenze di annerimento del cinabro e di successive fasi di ridipintura. Tale alterazione è verosimilmente legata all'instabilità chimica del cinabro in condizioni di elevata umidità e esposizione alla luce, che ne favorisce la trasformazione in composti del mercurio più scuri. Le differenze nei pigmenti impiegati negli affreschi realizzati nel '600 riflettono non solo una diversa tecnica esecutiva, ma anche un differente stato di conservazione.

Inoltre, l'applicazione di dispositivi SERS si è dimostrata particolarmente efficace nelle aree diagnosticamente critiche, consentendo l'identificazione sia dei pigmenti residui sia dei marcatori di solfatazione in condizioni sfavorevoli caratterizzate da umidità, salinità e fluorescenza. L'approccio combinato Raman-SERS rappresenta quindi una promettente strategia metodologica per l'indagine non invasiva di pitture murali fragili in contesti conservativi complessi.

Correlando le condizioni microclimatiche, la cristallizzazione dei sali e la distribuzione dei materiali, questo studio fornisce un solido quadro analitico per la pianificazione degli interventi conservativi in ambienti ipogei. I risultati evidenziano la necessità di un controllo ambientale a lungo termine e di interventi mirati di desalinizzazione prima di qualsiasi trattamento consolidante, e dimostrano l'efficacia di un workflow diagnostico integrato e multi-tecnica nel supportare le decisioni conservative per affreschi in contesti sotterranei.

3.3 Valutazione dei sistemi consolidanti su provini di laboratorio

Al fine di valutare l'efficacia dei sistemi consolidanti sviluppati in laboratorio, la procedura operativa ha previsto la realizzazione di provini/repliche di affresco riproducendo la tecnica esecutiva identificata nel corso della campagna di indagini diagnostiche. Per ciascun sistema consolidante sono stati preparati e trattati tre provini indipendenti, utilizzati per la valutazione delle prestazioni dei trattamenti. I provini sono stati preparati secondo criteri dimensionali definiti dagli standard UNI EN. Nello specifico le dimensioni dei provini $5 \times 5 \times 1$ cm e $5 \times 5 \times 2$ cm, in conformità alle normative per la determinazione dell'assorbimento d'acqua per capillarità (UNI EN 15801) e della permeabilità al vapore acqueo (UNI EN 15803).

Ciascun provino è costituito da una base in calcarenite, sulla quale sono stati realizzati tre strati (fig. 3.20):

- 1) *Arriccio*, strato preparatorio composto da sabbia e calce in rapporto 2:1;
- 2) *Tonachino*, strato di finitura costituito da calce e polvere di marmo in rapporto 1:1;
- 3) *Film pittorico*, applicato mediante pigmenti a base di ocre gialla e ocre rossa, coerenti con quelli identificati nel complesso ipogeo di riferimento (Complesso Monumentale di S. Maria della Grotta, Marsala, TP).

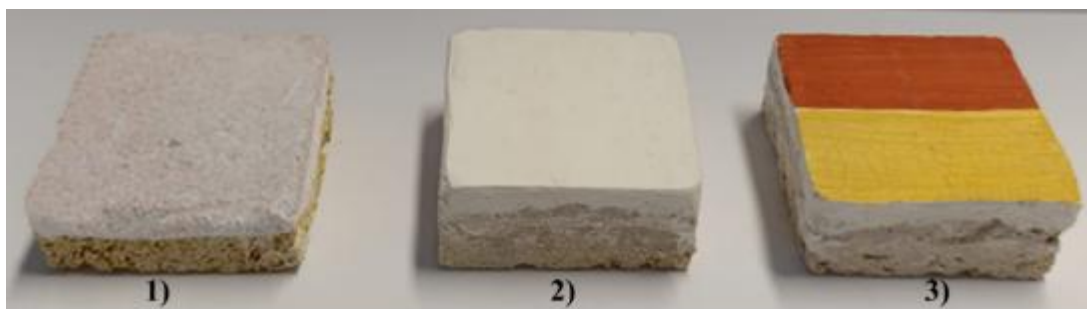


Fig. 3.20 Fasi esecutive per la realizzazione dei provini di affresco.

L'invecchiamento accelerato dei provini è stato effettuato ponendoli all'interno di un essiccatore (fig.3.21), con la base riempita d'acqua al fine di mantenere un'elevata umidità relativa, simulando le condizioni termo-igrometriche registrate presso il complesso monumentale di Santa Maria della Grotta. Preventivamente all'inserimento dei provini all'interno dell'essiccatore la superficie di è stata abrasa con carta abrasiva al fine di simulare il degrado della pellicola pittorica e il suo distacco.



Fig. 3.21 Provini di affresco all'interno dell'essiccatore durante l'invecchiamento artificiale (sinistra); datalogger per monitorare T e UR.

All'interno dell'essiccatore è stato posizionato un datalogger per il monitoraggio continuo dei valori di temperatura e umidità relativa. I dati di Temperatura e Umidità Relativa (UR) raccolti durante l'invecchiamento artificiale (fig. 3.22, sinistra) sono stati successivamente confrontati con quelli acquisiti in situ (fig. 3.22, destra).

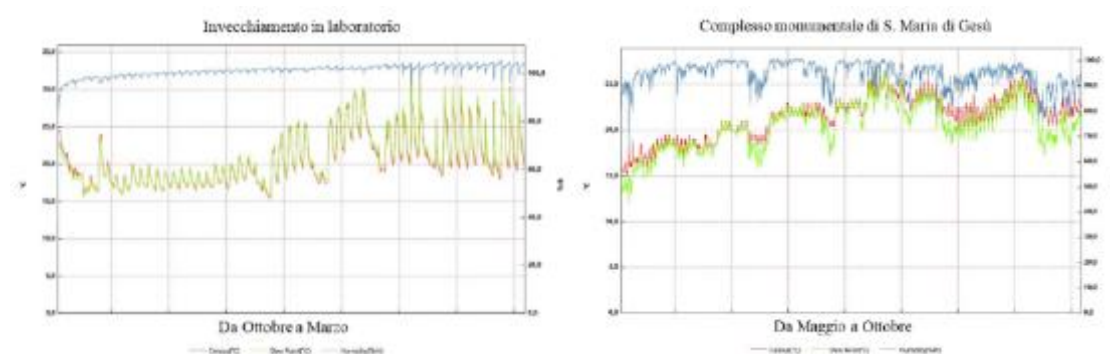


Fig. 3.22 Parametri termoigrometrici acquisiti in laboratorio all'interno dell'essiccatore utilizzato per l'invecchiamento artificiale (sinistra); e presso il Complesso Monumentale di S. Maria della Grotta (destra).

Le applicazioni dei sistemi consolidanti sono state eseguite a pennello, fino a rifiuto (fig. 3.23), al fine di garantire la massima penetrazione compatibile con la capacità assorbente dei substrati. Sui provini di affresco sono stati testati quattro differenti sistemi: A) $Ba(OH)_2$ disperso in 75% acqua e 25% isopropanolo (10 g/L); B) $Ba(OH)_2$ disperso in 75% isopropanolo e 25% acqua (10 g/L); C) nanocalce commerciale (Nanorestore®, CTS, dispersione di nanoparticelle di $Ca(OH)_2$ in alcool isopropilico); D) nanosilice commerciale (Nanosil OR®, CTS, fluorosilani nanometrici in dispersione acquosa). La scelta dei diversi sistemi è stata finalizzata a confrontare l'efficacia dei sistemi nanostrutturati sintetizzati con prodotti consolidanti nano-strutturati commerciali già impiegati in interventi di conservazione per i substrati in esame.

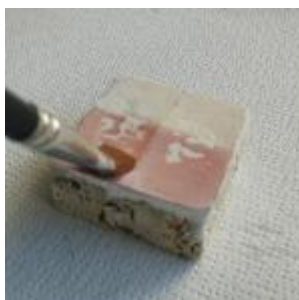


Fig. 3.23 Applicazione dei sistemi consolidanti a pennello

La fase sperimentale in laboratorio è stata progettata con l'obiettivo di valutare in maniera controllata l'efficacia, la compatibilità e il comportamento nel tempo dei sistemi consolidanti sviluppati e selezionati nel presente lavoro. L'impiego di provini realizzati con materiali e stratigrafie coerenti con quelli riscontrati nei casi studio ha consentito di riprodurre condizioni rappresentative dei supporti originali, isolando le variabili ambientali e operative e permettendo un confronto diretto tra i diversi trattamenti applicati. Le prestazioni dei consolidanti sono state valutate attraverso una serie di prove standardizzate, tra cui: analisi colorimetrica (UNI EN 15886); prove di bagnabilità (contact angle); test di coesione superficiale (Scotch Tape Test, ASTM D3359) eseguito per valutare l'efficacia dei consolidanti nel migliorare la coesione superficiale dello strato pittorico; permeabilità al vapore acqueo (UNI EN 15803); assorbimento d'acqua per capillarità (UNI EN 15801); indagini microstrutturali (SEM-EDS); Prove meccaniche a compressione; Porosimetria a intrusione di mercurio (MIP). L'approccio integrato ha permesso di confrontare non solo l'efficacia consolidante in termini meccanici, ma anche l'impatto estetico dei trattamenti e i loro effetti sulle proprietà fisiche del materiale, con particolare attenzione al mantenimento della traspirabilità, parametro cruciale nei contesti ipogei ad elevata umidità e per materiali fortemente porosi. La valutazione di laboratorio è stata finalizzata a verificare l'efficacia e la compatibilità delle nanoparticelle di idrossido di bario come consolidante per affreschi, in confronto con due prodotti nanostrutturati commerciali: nanosilice e nanocalce. Le prove sono state condotte su provini artificialmente invecchiati, riproducenti la stratigrafia e i materiali degli affreschi originali. Le misure colorimetriche sono state eseguite secondo la norma UNI EN 15886. Le acquisizioni sono state effettuate prima del trattamento, dopo l'applicazione dei consolidanti e dopo l'invecchiamento artificiale, sulle stesse tre aree selezionate per ciascun pigmento dei provini (ocra rossa e ocra gialla); i valori riportati rappresentano la media delle misure acquisite. Le variazioni delle coordinate cromatiche e della differenza cromatica totale della superficie pittorica, dopo il trattamento (tabella 3.4) e dopo l'invecchiamento (tabella 3.5), sono riportate di seguito.

Tabella 3.4. Variazione delle coordinate cromatiche e della differenza cromatica totale della superficie pittorica dopo il trattamento.

Pigmento	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Ocra rossa (A)	4,9	1,2	-3,7	6,3
Ocra gialla (A)	4,1	-0,4	2,5	6
Ocra rossa (B)	6,2	2,8	-5,1	8,4
Ocra gialla (B)	5,5	1,3	-3,1	8
Ocra rossa (C)	10,4	2,5	-6,2	12,1
Ocra gialla (C)	9,2	-1,6	-6	11,3
Ocra rossa (D)	7,6	2	-5,7	10,1
Ocra gialla (D)	8,1	1,1	-5,2	10,7

A=Ba(OH)₂ disperso in 75% acqua e 25% isopropanolo; B=Ba(OH)₂ disperso in 75% isopropanolo e 25% acqua; C=nanocalce commerciale; D=nanosilice commerciale.

Tabella 3.5. Variazione delle coordinate cromatiche e della differenza cromatica totale della superficie pittorica dopo l'invecchiamento artificiale.

Pigmento	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Ocra rossa (A)	5,2	1,4	-4,8	7
Ocra gialla (A)	4,9	-0,6	3,3	6,6
Ocra rossa (B)	6,9	3,2	-5,5	9,7
Ocra gialla (B)	6,1	1,5	-3,9	9,4
Ocra rossa (C)	11,7	2,8	-6,7	14,2
Ocra gialla (C)	10,8	-1,9	-7,1	15,6
Ocra rossa (D)	8,6	2,5	-6,4	11,5
Ocra gialla (D)	9	1,6	-5,9	12

A=Ba(OH)₂ disperso in 75% acqua e 25% isopropanolo; B=Ba(OH)₂ disperso in 75% isopropanolo e 25% acqua; C=nanocalce commerciale; D=nanosilice commerciale.

Prima dell'invecchiamento, il sistema A ha mostrato la migliore compatibilità cromatica ($\Delta E^* \approx 6$), mentre il sistema B ha prodotto variazioni leggermente superiori ($\Delta E^* \approx 8$) e nanocalce e nanosilice hanno superato $\Delta E^* 10$. Dopo l'invecchiamento artificiale, il sistema A ha mantenuto parametri cromatici stabili ($\Delta E^* \approx 7$), confermando una buona compatibilità nel lungo periodo, mentre il sistema B ha evidenziato un incremento moderato ($\Delta E^* > 9$). La nanocalce ha mostrato il più marcato effetto sbiancante, mentre la nanosilice ha determinato un aumento della luminosità attribuibile alla formazione di un film superficiale. Nel complesso, il sistema A ha mostrato le variazioni cromatiche più contenute e una

maggior stabilità nel tempo, rispetto agli altri sistemi esaminati, supportandone la selezione per le applicazioni in situ.

Per valutare la variazione della bagnabilità superficiale indotta dai trattamenti consolidanti, è stato eseguito il test della bagnabilità.



Fig. 3.24 Test di bagnabilità dei sistemi consolidanti. A = $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in 75% acqua, 25% isopropanolo; B = $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in 75% isopropanolo, 25% acqua; C = nanocalce; D = nanosilice.

La bagnabilità è stata valutata misurando l'angolo di contatto di una goccia d'acqua da 10 μL sulle superfici trattate, prima e dopo l'invecchiamento artificiale. Non sono state riscontrate variazioni significative, a conferma della stabilità superficiale nel tempo. Come mostrato in fig. 3.24, i sistemi a base di idrossido di bario (A e B) hanno evidenziato bassi angoli di contatto, coerenti con un comportamento idrofilo favorevole alla permeabilità al vapore; il sistema A ha mostrato una bagnabilità leggermente inferiore rispetto al sistema B. La nanocalce (C) ha assorbito immediatamente l'acqua (angolo di contatto = 0°), confermando la sua elevata idrofilicità, mentre la nanosilice fluorurata (D) ha mostrato un comportamento marcatamente idrofobo, attribuibile alla formazione di un film superficiale. Nel complesso, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ha evidenziato bassi valori di angolo di contatto, confermando un comportamento prevalentemente idrofilo e una buona affinità con l'acqua. Lo scotch test è stato eseguito secondo la norma ASTM D3359. La differenza di peso (Δ) prima e dopo l'applicazione è stata calcolata e riportata nella fig. 3.25.

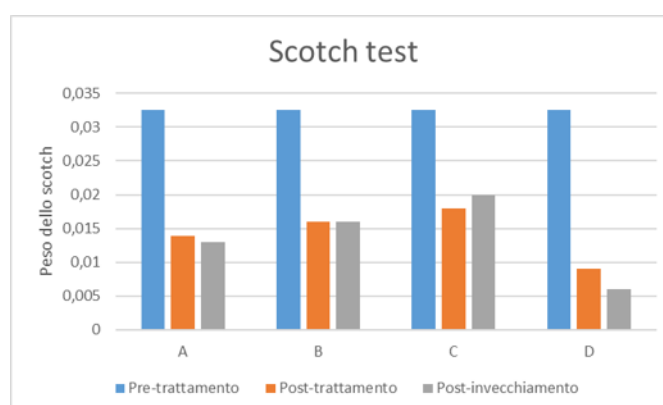


Fig. 3.25 Differenza di peso dello Scotch Tape test prima del trattamento, dopo il trattamento e dopo l'invecchiamento artificiale. A = $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in 75% acqua, 25% isopropanolo; B = $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in 75% isopropanolo, 25% acqua; C = nanocalce; D = nanosilice.

La massa di materiale distaccato è stata misurata prima del trattamento, dopo l'applicazione e successivamente dopo l'invecchiamento accelerato. Tutti i trattamenti hanno determinato una riduzione del materiale asportato rispetto alla condizione non trattata ($\approx 0,016 \text{ g/cm}^2$), indicando un miglioramento della stabilità superficiale. Tra i prodotti testati, la nanosilice (D) ha mostrato le migliori prestazioni, con una perdita di massa pari a $0,0045 \text{ g/cm}^2$ dopo il trattamento e $0,0030 \text{ g/cm}^2$ dopo l'invecchiamento. Ciò conferma la sua efficacia nel consolidare la superficie e nel mantenere la coesione nel tempo. La nanocalce (C) ha evidenziato prestazioni intermedie, con un valore post-trattamento di $0,0090 \text{ g/cm}^2$, seguito da un aumento a $0,0100 \text{ g/cm}^2$ dopo l'invecchiamento. Tali risultati sono coerenti con quanto riportato in letteratura, che segnala una ridotta efficacia nel lungo periodo in ambienti umidi, dovuta a lenta carbonatazione e a fenomeni di sbiancamento superficiale. Anche i sistemi a base di nanoparticelle di idrossido di bario hanno mostrato miglioramenti significativi. Il sistema A ha ridotto la perdita di massa a $0,0070 \text{ g/cm}^2$ dopo il trattamento, mantenendo un valore basso ($0,0065 \text{ g/cm}^2$) anche dopo l'invecchiamento. Al contrario, il sistema B ha mostrato valori pressoché costanti dopo il trattamento e dopo l'invecchiamento ($0,016 \text{ g/cm}^2$ in entrambi i casi), senza evidenziare ulteriori miglioramenti della coesione superficiale nel tempo. Tale comportamento può essere attribuito a fenomeni di precipitazione superficiale o a una penetrazione meno omogenea, legata alla maggiore volatilità del solvente. In conclusione, lo Scotch Tape Test evidenzia l'importanza non solo delle prestazioni consolidanti iniziali, ma anche della durabilità nel tempo. Sebbene la nanosilice (D) risulti il sistema più efficace nell'incrementare la coesione superficiale, l'idrossido di bario nanostrutturato (A) conferma il proprio potenziale come alternativa idonea e chimicamente compatibile per contesti ipogei. Alla luce dei risultati ottenuti, le prove successive sono state condotte esclusivamente utilizzando l'idrossido di bario disperso in 75% acqua e 25% isopropanolo (Sistema A).

Le prove di permeabilità al vapore acqueo sono state eseguite secondo la norma UNI EN 15803, al fine di valutare la traspirabilità del substrato dopo il trattamento. I risultati, espressi come variazione di massa nel tempo dovuta alla diffusione del vapore acqueo, sono riportati in Figura 4 (in alto) per i tre consolidanti.

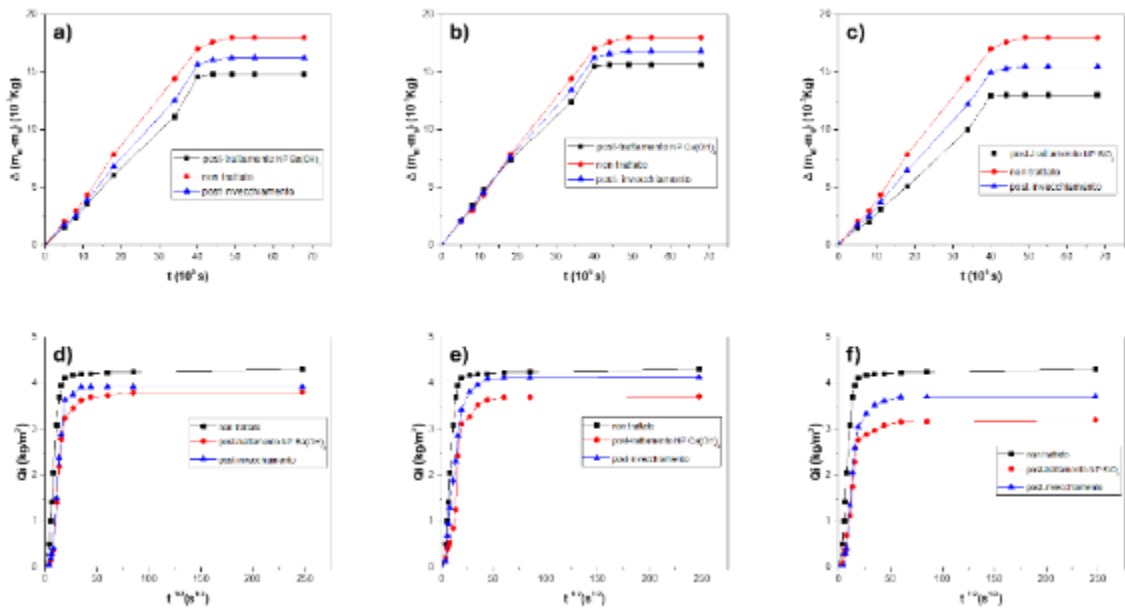


Fig.3.26 IN ALTO) Variazione di massa, $\Delta(m_0 - m_t)$, in funzione del tempo t_t nelle tre fasi di analisi: prima del trattamento, dopo il trattamento e dopo l'invecchiamento artificiale; a) nano-idrossido di bario, b) nanocalce, c) nanosilice. IN BASSO) Quantità di acqua assorbita per unità di superficie, Q_t , in funzione della radice quadrata del tempo nelle tre fasi di analisi: prima del trattamento, dopo il trattamento e dopo l'invecchiamento artificiale; a) nano-idrossido di bario, b) nanocalce, c) nanosilice.

Nei campioni non trattati, il trasferimento di vapore è risultato coerente con la porosità naturale del substrato a base di calce. I risultati post-trattamento hanno evidenziato differenti gradi di riduzione della permeabilità al vapore, direttamente correlabili alle caratteristiche di occlusione dei pori proprie di ciascun consolidante. I campioni trattati con nano-idrossido di bario (fig. 3.26 A) hanno mantenuto una buona diffusione del vapore, con una riduzione solo moderata rispetto ai campioni non trattati. Ciò suggerisce che il sistema a base di nanoparticelle preservi l'interconnessione dei pori, probabilmente grazie a una deposizione superficiale limitata e a un'interazione più interna con la rete porosa. La nanocalce (fig. 3.26 B) ha mostrato un andamento simile, sebbene con una maggiore ritenzione di vapore. Tale comportamento può essere attribuito al processo di carbonatazione, che tende a colmare parzialmente gli spazi porosi nel tempo, in particolare dopo l'invecchiamento artificiale. Il trattamento con nanosilice (Fig. 3.26C) ha determinato la riduzione più marcata della permeabilità al vapore. Tale comportamento suggerisce una più significativa modifica della porosità accessibile del materiale rispetto agli altri trattamenti. Sebbene questo effetto incrementi la resistenza all'acqua, potrebbe compromettere la traspirabilità a lungo termine, requisito fondamentale negli interventi conservativi in ambienti ipogei. Tra i trattamenti testati, il nano-idrossido di bario ha garantito il miglior equilibrio, riducendo un eccessivo flusso di vapore pur mantenendo una permeabilità sufficiente a evitare accumuli di umidità

all'interno del substrato, fattore cruciale per la conservazione degli affreschi sottoposti a stress microclimatici tipici degli ambienti ipogei. Il comportamento di assorbimento capillare dell'acqua nei provini trattati e non trattati è stato valutato secondo la norma UNI EN 15801. I risultati sono riportati in Figura 4, dove l'assorbimento cumulativo di acqua (Q_i , kg/m^2) è rappresentato in funzione della radice quadrata del tempo, evidenziando le differenze dovute ai consolidanti applicati. Il provino non trattato ha mostrato i valori più elevati di assorbimento, stabilizzandosi intorno a $4,4 \text{ kg/m}^2$. Ciò conferma l'elevata capillarità e la porosità aperta tipiche dei substrati a base di calce, che in condizioni ipogee possono favorire il trasporto dell'umidità e i processi di cristallizzazione dei sali. Il trattamento con nano-idrossido di bario (fig. 3.26 D) ha determinato una riduzione evidente dell'assorbimento d'acqua. La curva di assorbimento ha raggiunto il plateau più precocemente e a valori di Q_i inferiori ($\sim 3,9 \text{ kg/m}^2$), indicando che il trattamento è in grado di ridurre efficacemente la risalita capillare senza ostruire completamente la rete porosa. Ciò suggerisce un'azione di rivestimento delle pareti dei pori, favorevole alla conservazione sia della coesione sia della permeabilità al vapore. Anche la nanocalce (fig. 3.26 E) ha mostrato una riduzione dell'assorbimento capillare rispetto al campione non trattato; tuttavia, il valore finale di assorbimento è risultato leggermente superiore ($\sim 4,0 \text{ kg/m}^2$) rispetto a quello ottenuto con il nano-idrossido di bario. Questo comportamento suggerisce una minore efficacia del trattamento nel migliorare le proprietà del materiale rispetto agli altri sistemi investigati. La nanosilice (fig. 3.26 F) ha evidenziato la diminuzione più marcata dell'assorbimento capillare, con un plateau intorno a $3,6 \text{ kg/m}^2$. Tale riduzione è attribuibile alle proprietà fortemente idrofobe e all'effetto di ostruzione dei pori delle nanoparticelle di silice. Sebbene efficace nel limitare l'ingresso dell'acqua, tale occlusione potrebbe ostacolare lo scambio di vapore, sollevando criticità in termini di compatibilità a lungo termine in ambienti soggetti a variazioni di umidità.

In tutti i casi, le misure post-invecchiamento hanno mostrato un lieve incremento dei valori di assorbimento rispetto ai provini appena trattati, in particolare nei campioni trattati con nanocalce, probabilmente a causa della progressiva carbonatazione o della formazione di microfessurazioni. Tuttavia, il nano-idrossido di bario ha mantenuto prestazioni stabili, confermando la sua idoneità come consolidante in microclimi umidi, dove risultano essenziali sia la gestione dell'umidità sia il mantenimento della traspirabilità.

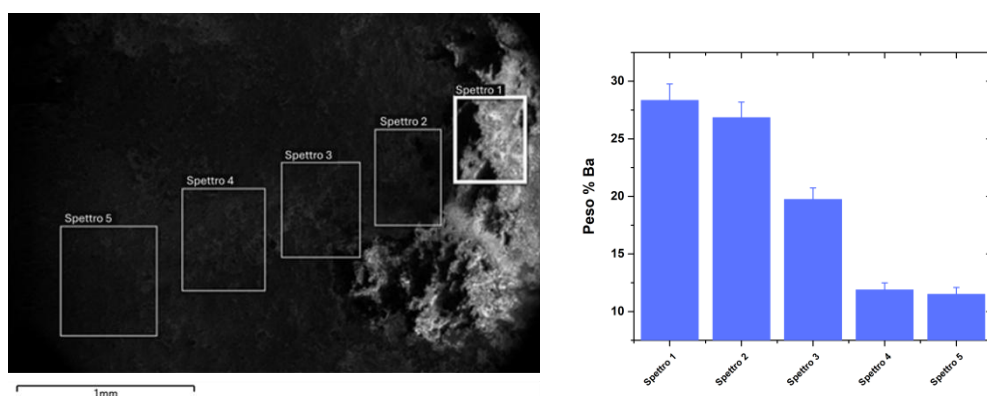


Fig. 3.27 Area del provino in cui sono stati acquisiti gli spettri (sinistra); distribuzione del bario in funzione della profondità mediante analisi SEM-EDS su sezione trasversale (destra).

L'indagine SEM-EDS è stata condotta su sezioni trasversali del provino trattato con il sistema A (idrossido di bario disperso in 75% acqua e 25% isopropanolo), al fine di valutare la distribuzione e la profondità di penetrazione del consolidante all'interno della matrice dell'affresco. Le micrografie SEM e gli spettri EDS acquisiti in diverse aree del campione, dalla superficie verso gli strati più profondi, sono riportati in figura 3.27. Per ciascuno spettro, il contenuto di bario è stato espresso come percentuale in peso (% Ba), utilizzato come indicatore diretto della presenza del consolidante. I risultati mostrano una distribuzione del bario progressivamente decrescente in funzione della profondità: i valori medi superano il 28% in peso nello strato più esterno (Spettro 1) e diminuiscono gradualmente fino a circa il 12% nelle zone più profonde (Spettro 5). Tale andamento conferma una penetrazione del consolidante dell'ordine del millimetro dalla superficie analizzata, coerentemente con la bassa viscosità del sistema e con la buona affinità rispetto alla porosità del substrato.

L'assenza di accumuli superficiali o di discontinuità strutturali, come osservato nelle micrografie SEM, supporta ulteriormente l'ipotesi di un consolidamento omogeneo e ben distribuito, in grado di rinforzare il materiale senza occludere i pori né compromettere la traspirabilità del supporto. Nel complesso, l'analisi conferma che il sistema A garantisce un equilibrio ottimale tra efficacia consolidante e compatibilità fisico-chimica.

Le prove di compressione e le analisi di porosimetria a intrusione di mercurio sono state eseguite sui provini prima e dopo l'applicazione dei trattamenti, al fine di valutare le variazioni indotte in termini di resistenza meccanica e modificazione della rete porosa. In questa fase sperimentale si è scelto di mettere a confronto esclusivamente i tre sistemi nanostrutturati sintetizzati ($\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$), con l'obiettivo di analizzarne in modo comparativo il comportamento strutturale e microstrutturale rispetto al campione non trattato. La scelta di non includere i prodotti commerciali in questa specifica fase è motivata dal fatto che tali sistemi sono già ampiamente documentati in letteratura, mentre il focus

della presente ricerca è la validazione dei sistemi sviluppati in laboratorio. Inoltre, trattandosi di prove distruttive e di caratterizzazione avanzata della porosità, l'analisi è stata mirata ai sistemi innovativi per valutarne in modo approfondito l'impatto sulla matrice dell'intonaco.

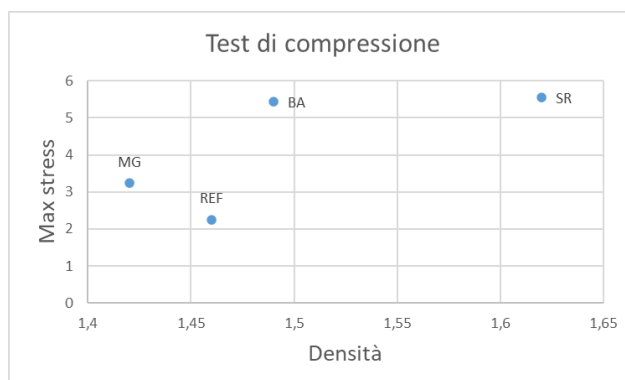


Fig. 3.28 Relazione tra densità apparente e tensione massima a compressione nei campioni di affresco trattati con i diversi sistemi nanostrutturati (BA = $\text{Ba}(\text{OH})_2$; SR = $\text{Sr}(\text{OH})_2$; MG = $\text{Mg}(\text{OH})_2$) e nel campione di riferimento non trattato (REF).

I campioni trattati con idrossido di stronzio (SR) e idrossido di bario (BA) mostrano valori di resistenza a compressione (tensione massima) significativamente superiori rispetto al campione di riferimento non trattato (REF) (fig. 3.28). Tale incremento può essere correlato alla diminuzione della porosità osservata nei grafici porosimetrici, che determina una microstruttura più compatta e resistente. Il trattamento con idrossido di magnesio (MG) ha mostrato variazioni meno evidenti rispetto agli altri sistemi investigati, suggerendo che la morfologia e la dimensione delle particelle rivestano un ruolo determinante nel processo di consolidamento meccanico.

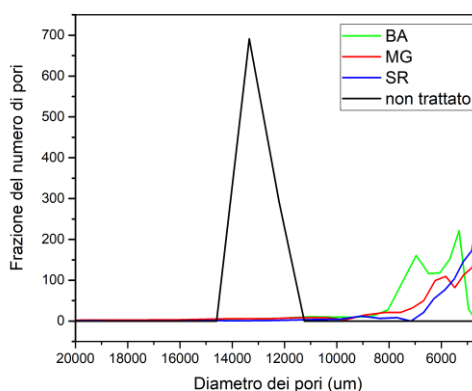


Fig. 3.29 Distribuzione della frazione numerica dei pori in funzione del diametro per i campioni di affresco trattati con idrossido di bario (BA), idrossido di magnesio (MG), idrossido di stronzio (SR) e per il campione non trattato, ottenuta mediante porosimetria a intrusione di mercurio (MIP).

Dal grafico (fig. 3.29) emerge chiaramente che tutti i campioni trattati presentano una distribuzione dei pori spostata verso diametri inferiori rispetto al campione non trattato. Tale comportamento indica che i trattamenti a base di idrossidi hanno favorito una riduzione della dimensione media dei pori, verosimilmente attraverso un meccanismo di parziale riempimento e riorganizzazione della microstruttura. Il campione di riferimento (FREUNT) mostra invece una distribuzione più ampia e un picco pronunciato a diametri maggiori, indicativi di una macroporosità più sviluppata e di una rete porosa meno compatta. La riduzione della macroporosità osservata nei campioni trattati è coerente con l'incremento di densità e di resistenza meccanica rilevato nelle prove di compressione, confermando l'efficacia consolidante dei sistemi a base di idrossidi nella densificazione controllata della matrice dell'intonaco.

3.4 Applicazioni in situ

Per l'applicazione in situ dei tre sistemi consolidanti sono stati selezionati due affreschi: uno situato nell'ambiente sud (Vergine e San Vito) e uno nell'ambiente nord (Teoria dei Santi). Il sistema a base di idrossido di bario scelto per le applicazioni in situ è stato il Sistema A ($\text{Ba}(\text{OH})_2$ in 75% acqua / 25% isopropanolo), in quanto ha dimostrato prestazioni superiori rispetto al Sistema B durante le prove di laboratorio. In particolare, il Sistema A ha evidenziato una migliore bagnabilità, maggiore stabilità delle coordinate colorimetriche e un miglioramento dell'adesione superficiale, risultando quindi il più idoneo per l'applicazione in situ. La dispersione utilizzata è costituita dal rapporto 75:25 acqua: isopropanolo e la concentrazione è di 10 g/L. Su ciascun affresco sono state selezionate tre aree di 20×20 cm sulle quali sono stati applicati i sistemi consolidanti (fig. 3.30).

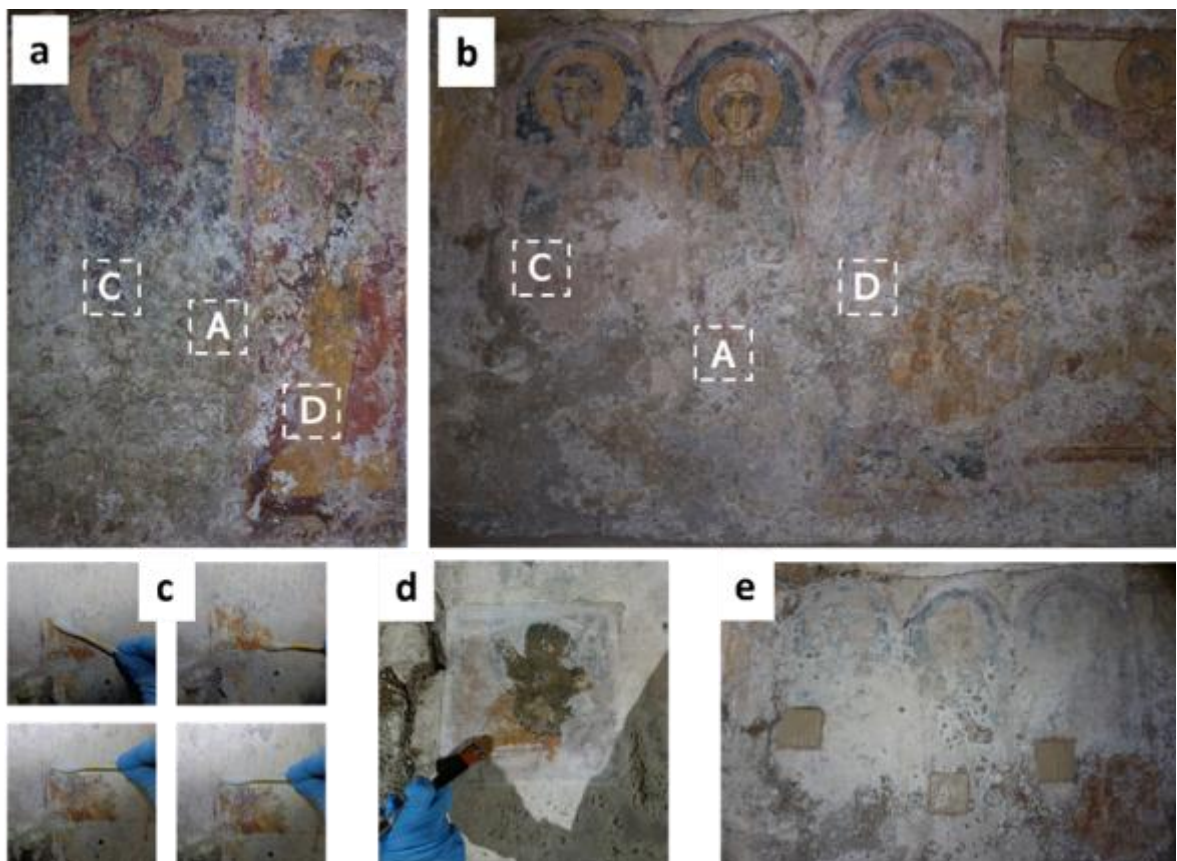


Fig. 3.30 In alto) Aree degli affreschi raffiguranti la Vergine e San Vito (a) e la Teoria dei Santi (b) sulle quali è stata condotta la sperimentazione (A = $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in 75% acqua / 25% isopropanolo; C = nanocalce; D = nanosilice). In basso) Rimozione dei depositi superficiali mediante tamponi imbevuti di acqua deionizzata (c); applicazione di carta giapponese (d); impacchi estrattivi di desalinizzazione (polpa di cellulosa e sepiolite miscelate in rapporto 1:1 con acqua deionizzata) (e).

Le prestazioni dei consolidanti sono state valutate mediante prove pre- e post-trattamento: Scotch tape test per verificare il consolidamento della pellicola pittorica, contact sponge test per valutare il consolidamento degli strati costitutivi dell'affresco e analisi colorimetrica per determinare eventuali variazioni cromatiche superficiali. Il monitoraggio a 12 mesi è stato effettuato mediante contact sponge test.

Prima dell'applicazione dei tre sistemi consolidanti, le fasi di intervento hanno previsto inizialmente la rimozione dei depositi superficiali mediante tamponi imbevuti di acqua deionizzata (fig. 3.30, c) e la successiva desalinizzazione attraverso impacchi estrattivi, finalizzati alla rimozione quanto più possibile dei sali presenti negli strati costitutivi dell'affresco. Gli impacchi desalinizzanti, costituiti da una miscela di sepiolite e polpa di cellulosa in rapporto 1:1 (fig. 3.30, e), sono stati applicati sulla superficie dell'affresco interponendo carta giapponese tra l'impacco e la superficie, al fine di agevolarne la rimozione una volta essiccato (fig. 3.30, d). L'efficacia dell'estrazione salina è stata monitorata mediante misure di conducibilità. Di seguito sono riportate le curve di conducibilità di cinque impacchi estrattivi che hanno permesso di abbassare notevolmente in contenuto salino (fig. 3.31).

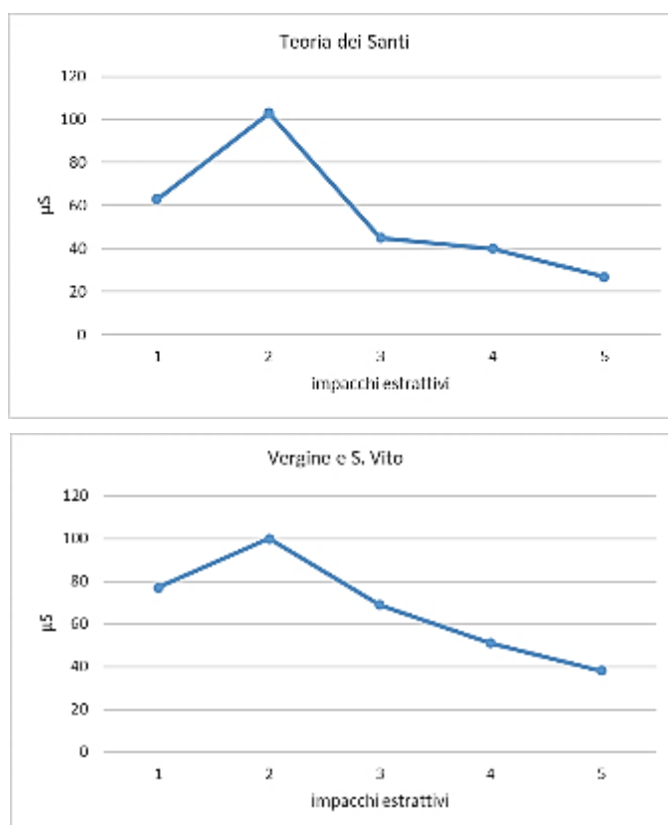


Fig. 3.31 Andamento della conducibilità (μS) delle soluzioni acquose ottenute dai cinque impacchi estrattivi eseguiti sugli affreschi. In alto: Teoria dei Santi; in basso: Vergine e San Vito. I valori evidenziano una progressiva diminuzione della concentrazione di sali estraibili nei cicli successivi.

Completata la fase di pulitura, le soluzioni consolidanti (nanocalce, nanosilice e nano idrossido di bario) sono state applicate a pennello nelle rispettive aree di test (fig. 3.32).



Fig. 3.32 Applicazione a pennello dei sistemi consolidanti su tasselli selezionati. A sinistra, l'affresco la Teoria dei Santi; a destra, l'affresco la Vergine e San Vito.

Di seguito vengono riportati i risultati ottenuti nelle fasi pre-applicazione, post-applicazione, a sei mesi e a dodici mesi.

Le variazioni cromatiche (ΔE^*) osservate dopo il trattamento evidenziano comportamenti differenti in funzione del tipo di pigmento e del consolidante impiegato.

Tabella 3.6 Variazione delle coordinate colorimetriche e della differenza cromatica totale della superficie pittorica dopo il trattamento.

Teoria dei Santi				
Pigmento	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Giallo (A)	0,8	3,2	2,0	3,8
Rosso (A)	6,5	5,0	8,6	11,9
Grigio (A)	1,1	0,1	2,3	2,6
Orancione (B)	3,7	3,9	0,2	5,4
Rosso (B)	5,7	3,5	1,4	6,8
Marrone (B)	0,9	1,4	8,7	8,8
Nero (C)	1,1	1,0	6,0	6,2
Giallo (C)	8,2	6,6	1,8	10,7
Rosso (C)	0,3	2,6	11,72	12,0

A=nanocalce; **B** = nano idrossido di bario; **C**=nanosilice

Nell'affresco della Teoria dei Santi, le alterazioni minori sono state registrate per il pigmento giallo A ($\Delta E^* = 3,8$) e per il grigio A ($\Delta E^* = 2,6$), entrambi trattati con nanocalce, confermando la buona compatibilità cromatica di questo prodotto su tonalità fredde e neutre. Tuttavia, sempre con nanocalce, il rosso mostra una variazione significativa ($\Delta E^* = 11,9$), associata a un marcato aumento della luminosità ($\Delta L^* = 6,5$), suggerendo una maggiore sensibilità dei pigmenti rossi all'interazione con questo consolidante, probabilmente dovuta al velo biancastro generato dalla carbonatazione della calce.

Le aree trattate con nano idrossido di bario mostrano variazioni intermedie: il pigmento arancione presenta un $\Delta E^* = 5,4$, mentre il rosso B raggiunge $\Delta E^* = 6,8$.

Tabella 3.7 Variazione delle coordinate colorimetriche e della differenza cromatica totale della superficie pittorica dopo il trattamento.

Vergine e San Vito				
Pigmento	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Giallo (A)	4,5	5,0	7,3	14,8
Rosso (A)	3,7	8,7	6,2	11,3
Grigio (A)	3,3	1,3	11,5	12,1
Rosso (B)	4,4	2,8	4,4	6,8
Giallo (B)	3,2	1,0	7,9	8,6
Marrone (B)	4,1	1,1	6,6	7,9
Rosso (C)	14,1	6,4	11,6	19,5
Giallo (C)	21,4	6,9	22,4	31,7

A=nanocalce; **B** = nano idrossido di bario; **C**=nanosilice

Nell'affresco della Vergine e San Vito, le variazioni cromatiche risultano più marcate. In particolare, i pigmenti trattati con nanosilice mostrano i valori di ΔE^* più elevati: rosso C ($\Delta E^* = 19,5$) e giallo ($\Delta E^* = 31,7$), con incrementi significativi della luminosità ($\Delta L^* = 14,1$ e $21,4$), indicativi di un forte effetto sbiancante e di un'intensa alterazione cromatica. Tale comportamento può essere attribuito alle modificazioni ottiche indotte dal film di nanosilice, che aumenta brillantezza e saturazione ma altera la percezione originaria delle superfici policrome.

I pigmenti trattati con nano idrossido di bario, invece, evidenziano variazioni più contenute, come nel caso del giallo ($\Delta E^* = 8,6$), del marrone ($\Delta E^* = 7,9$) e del rosso ($\Delta E^* = 6,8$), suggerendo una minore alterazione cromatica rispetto agli altri trattamenti esaminati, pur in presenza di variazioni percepibili ($\Delta E^* > 5$). La nanocalce mostra infine un comportamento eterogeneo: valori di ΔE^* contenuti per alcuni pigmenti ($\Delta E^* = 3,8$ per il giallo), ma

superiori a 11 in altri casi (rosso e grigio), confermando una tendenza a interagire in modo variabile, soprattutto sulle superfici rosse e scure.

Lo Scotch tape test è stato eseguito pesando il nastro adesivo prima e dopo il trattamento e a sei mesi dall'applicazione, su tre differenti aree della superficie trattata, al fine di calcolare la media delle tre misurazioni (fig. 3.33).

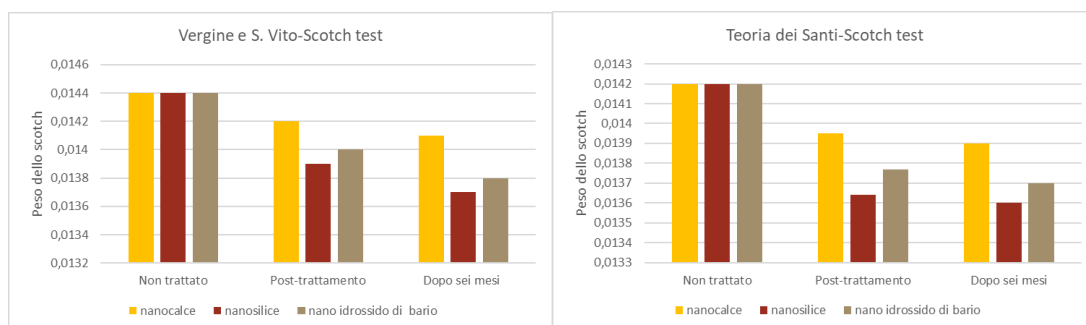


Fig. 3.33. Scotch tape test eseguito in fase pre-trattamento, post-trattamento e durante il monitoraggio a sei mesi.

Tutti e tre i consolidanti nanostrutturati hanno determinato una riduzione della quantità di materiale asportato rispetto alla condizione iniziale, indicando un miglioramento della coesione superficiale. La nanosilice ha mostrato le prestazioni migliori, con una riduzione stabile del distacco sia immediatamente dopo l'applicazione sia a sei mesi. La nanocalce ha evidenziato una buona efficacia iniziale, ma una lieve perdita di prestazione nel tempo. Il nano idrossido di bario ha fornito risultati intermedi, mantenendo tuttavia una buona stabilità a lungo termine. Il peso della spugna prima dell'applicazione, dopo l'applicazione, a sei mesi e a dodici mesi, determinato mediante contact sponge test, è riportato in figura 3.34.

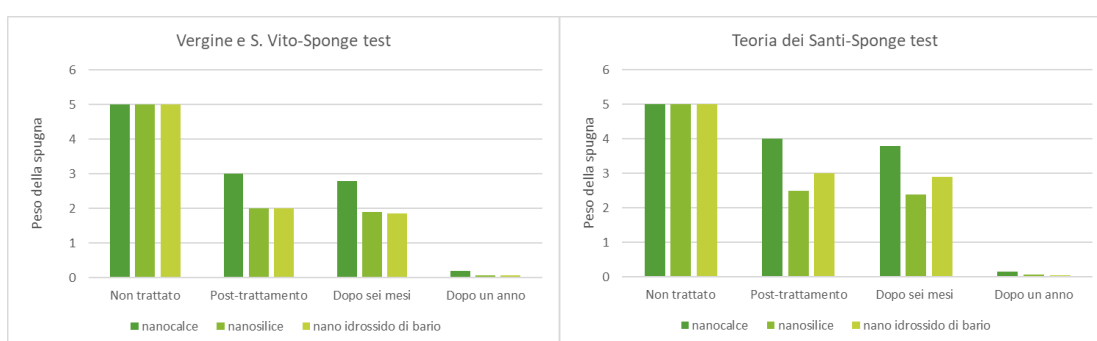


Fig. 3.34 Contact sponge test in fase pre-trattamento, post-applicazione, a sei mesi e a dodici mesi.

Il Contact Sponge Test è stato eseguito per stimare la riduzione dell'assorbimento superficiale di acqua a seguito dell'applicazione dei tre consolidanti: nanocalce, nanosilice e nano idrossido di bario. Nella condizione iniziale, tutte le superfici trattate hanno mostrato una significativa riduzione dell'assorbimento rispetto all'area non trattata, che presentava valori superiori a $0,04 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min}$, corrispondenti a circa 5 g di acqua assorbita in 5 minuti.

Tra i prodotti, la nanosilice ha evidenziato la maggiore efficacia nel limitare l'assorbimento, seguita dall'idrossido di bario e infine dalla nanocalce. Dopo sei mesi, i risultati si mantengono sostanzialmente stabili, con lievi variazioni. La nanosilice continua a mostrare un'elevata resistenza all'assorbimento di acqua, indicando una buona durabilità del trattamento. Anche il nano idrossido di bario mantiene prestazioni costanti nel tempo. Al contrario, la nanocalce, pur mostrando un miglioramento iniziale, evidenzia un lieve aumento dell'assorbimento dopo sei mesi, in particolare nell'affresco Teoria dei Santi, suggerendo una parziale perdita di efficacia. Dopo dodici mesi, i risultati mostrano un'ulteriore riduzione generale dell'assorbimento idrico in tutte le aree trattate, confermando l'effetto duraturo dei consolidanti. In particolare, la nanosilice presenta valori di assorbimento prossimi allo zero, indicativi della formazione di una barriera protettiva superficiale. Anche il nano idrossido di bario mantiene valori di assorbimento contenuti, dimostrando efficacia e stabilità nel tempo. La nanocalce, invece, evidenzia un calo più marcato delle prestazioni, con valori di assorbimento leggermente superiori rispetto agli altri consolidanti. I test eseguiti Scotch tape test, Contact Sponge Test e analisi colorimetrica hanno consentito di valutare in modo integrato l'efficacia dei tre trattamenti per il consolidamento degli affreschi di Santa Maria della Grotta. La nanocalce ha mostrato una buona efficacia nel consolidamento degli strati interni, ma una minore capacità di rafforzare la pellicola pittorica e risultati variabili in termini di alterazione cromatica, con alcune aree in cui la variazione risultava visibile. La nanosilice si è dimostrata molto efficace nel migliorare la coesione della pellicola pittorica e nel ridurre l'assorbimento d'acqua; tuttavia, ha conferito alla superficie un marcato carattere idrorepellente, con il rischio di ostacolare la naturale traspirabilità degli affreschi, aspetto critico negli ambienti ipogei. Inoltre, ha determinato le variazioni cromatiche più evidenti, in particolare sui pigmenti rossi e gialli. L'idrossido di bario si è rivelato il sistema nanostrutturato con le prestazioni più equilibrate: garantisce un buon consolidamento, riduce l'assorbimento d'acqua senza creare barriere impermeabili e mantiene pressoché inalterato l'aspetto originario, con variazioni cromatiche contenute. Tali caratteristiche lo rendono particolarmente idoneo per affreschi collocati in ambienti nei quali è essenziale consentire la libera circolazione dell'umidità. In conclusione, tra i tre trattamenti analizzati, l'idrossido di bario rappresenta la scelta più adeguata per assicurare protezione, stabilità e rispetto del materiale originale in condizioni ambientali critiche. Nel complesso, i risultati ottenuti confermano come l'efficacia dei trattamenti consolidanti in ambiente ipogeo non dipenda esclusivamente dalle prestazioni immediate, ma dal loro equilibrio tra capacità consolidante, compatibilità e durabilità nel tempo.

In questa prospettiva, e al fine di ampliare il confronto tra differenti strategie di intervento, le sperimentazioni sono state ulteriormente integrate con applicazioni in situ condotte presso il medesimo sito nell'ambito del progetto SAMOTHRACE, in collaborazione con lo spin-off SNAPTECH dell'Università dell'Aquila, vincitore dei bandi a cascata e detentore del brevetto relativo a sospensioni acquose di nanoparticelle di idrossido di calcio (NANOLAQ). In tale contesto, è stato possibile confrontare le prestazioni del sistema a base di nanoparticelle di idrossido di bario con il sistema NANOLAQ, applicati sia singolarmente sia in miscela.

Sono state selezionate tre aree: Area 1 ("Vergine e S. Vito"), Area 2 ("Teoria dei Santi") e Area 3, costituita da una superficie litica adiacente all'Area 2 (fig. 3.35).

Per ciascuna area sono state predisposte tre superfici di test, trattate rispettivamente con 100% NL (C), 100% BH (75% acqua + 25% isopropanolo) (B) e con il sistema misto 50% NL – 50% BH (A). I sistemi 100% NL e 50% NL – 50% BH sono state applicate mediante aerografo (aree C e A, rispettivamente), mentre la sospensione di 100% BH è stata applicata a pennello (area B), fino a saturazione. Per ciascun tassello (circa 20 cm²) è stato applicato un volume totale di 10 mL, corrispondente a 0,5 mL/cm². Nel caso dei trattamenti applicati ad aerografo (100% NL e 50% NL – 50% BH), è stata eseguita una seconda applicazione di ulteriori 10 mL di sospensione, al fine di garantire una distribuzione uniforme e una maggiore penetrazione del prodotto.



Fig. 3.35 Aree selezionate per la sperimentazione dei sistemi (A = 50% NL – 50% BH; B = 100% BH; C = 100% NL) (sinistra); modalità di applicazione dei prodotti mediante aerografo (100% NL e 50% NL – 50% BH) e a pennello (100% BH) (destra).

La valutazione dell'efficacia dei trattamenti è stata effettuata a 27 giorni dall'applicazione, mediante l'esecuzione del Contact Sponge Test e dello Scotch Tape Test (STT), secondo le stesse modalità descritte in precedenza. Tali analisi hanno consentito di valutare l'assorbimento d'acqua e la coesione superficiale nelle aree trattate. Nelle porzioni di calcarenite non dipinte (Area 3) sono state inoltre eseguite misure di resistenza alla perforazione (DRMS).

La valutazione dell'efficacia è stata effettuata a 27 giorni dall'applicazione dei trattamenti. Per quanto riguarda le alterazioni cromatiche, diversamente dai test precedenti, la valutazione non è stata supportata da misure colorimetriche strumentali; tuttavia, l'osservazione autoptica non ha evidenziato differenze apprezzabili tra le superfici trattate e quelle non trattate. In particolare, nell'area di prova B, trattata esclusivamente con idrossido di bario, non sono state osservate alterazioni cromatiche della superficie durante il periodo di monitoraggio.

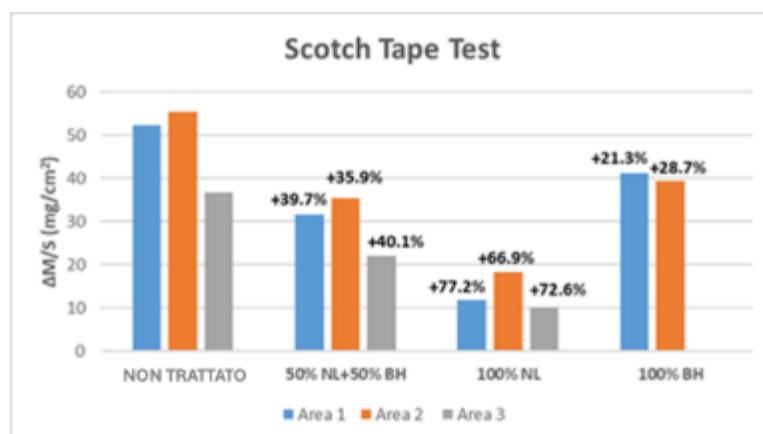


Fig. 3.36 Risultati dello Scotch Tape Test espressi in termini di quantità di materiale asportato dalle aree selezionate mediante nastro adesivo.

I risultati dello Scotch Tape Test (STT), riportati in figura 3.36, evidenziano un aumento complessivo della coesione superficiale per tutti i campioni trattati, come dimostrato dalla riduzione della quantità di materiale asportato durante il test. In particolare, il trattamento con 100% NL ha mostrato il miglior incremento, con valori compresi tra il 66,9% e il 77,2%, mentre il sistema misto (50% NL – 50% BH) ha evidenziato un miglioramento compreso tra il 35,9% e il 40,1%. Il sistema a base di 100% BH ha invece determinato un aumento più contenuto della coesione superficiale, con incrementi pari al 21,3% e al 28,7% nelle Aree 1 e 2.

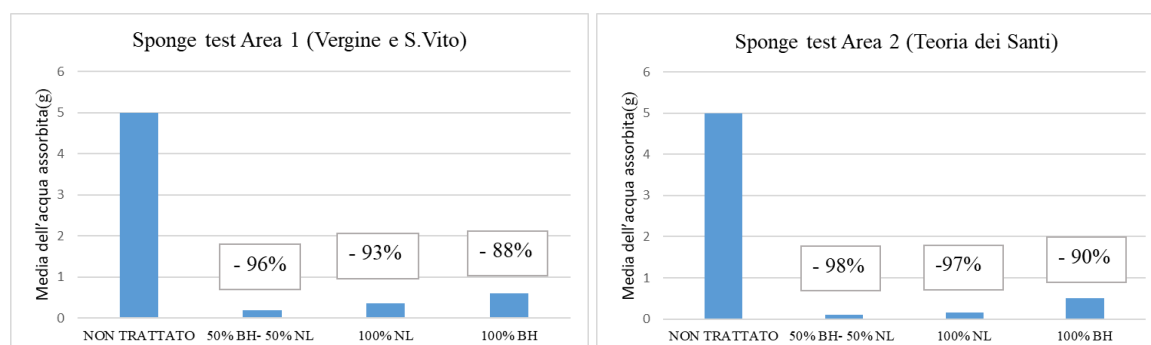


Fig. 3.37 Risultati del Contact Sponge Test: “Vergine e S. Vito” (sinistra); “Teoria dei Santi” (destra).

Per quanto riguarda i risultati del Contact Sponge Test, riportati in figura 3.37, tutti i trattamenti hanno dimostrato una marcata capacità di ridurre l'assorbimento d'acqua in entrambe le aree investigate. Il sistema misto (50% BH – 50% NL) ha evidenziato le migliori prestazioni protettive, con efficienze pari al 96% nell'Area 1 e al 98% nell'Area 2. Analogamente, il trattamento con 100% NL ha mostrato un comportamento eccellente, riducendo l'assorbimento d'acqua del 93% nell'Area 1 e del 97% nell'Area 2. La sospensione a base di 100% BH, sebbene leggermente meno efficace rispetto agli altri due sistemi, ha comunque garantito una significativa riduzione dell'acqua assorbita, con efficienze pari all'88% nell'Area 1 e al 90% nell'Area 2. Nel complesso, tali risultati confermano che tutti i sistemi sono in grado di limitare significativamente l'ingresso capillare dell'acqua in condizioni ipogee, con il sistema misto che mostra le prestazioni più elevate.

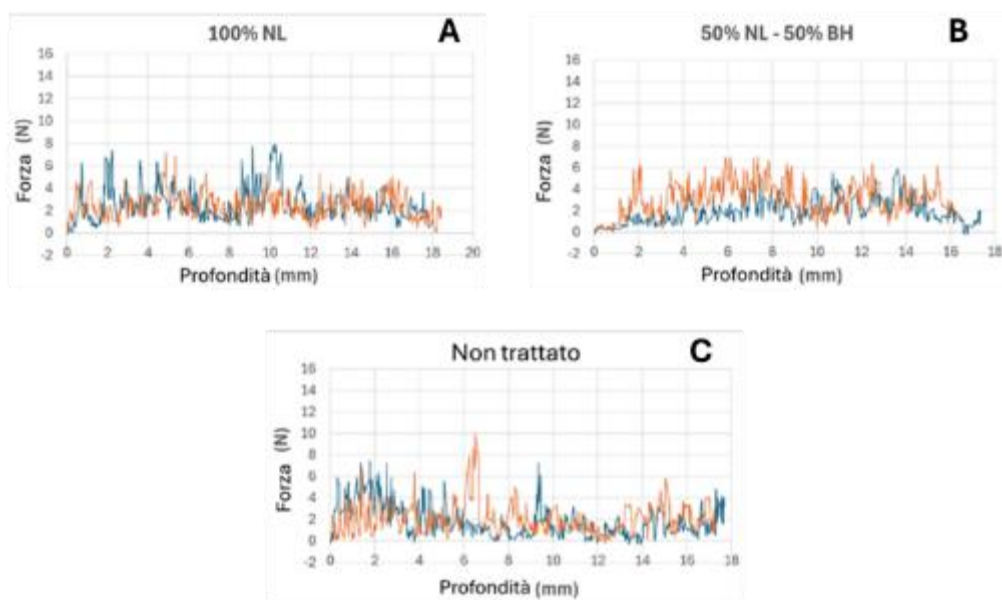


Fig. 3.38. Andamento della forza in funzione della profondità, elaborato a partire dalle misure DRMS eseguite sulle superfici dell'Area 3, prive di strati pittorici. Per ciascun grafico sono riportati due fori, rappresentati dalle curve arancione e blu.

Le misure DRMS sono riportate in figura 3.38. I risultati evidenziano un lieve incremento della resistenza meccanica in profondità per tutti i campioni trattati nell'Area 3 (fig. 3.38 a–b), rispetto al campione non trattato (fig. 3.38 c). Inoltre, considerando il valore medio della forza lungo l'intero profilo di profondità, il sistema a base di 100% NL è risultata l'unica a mantenere un andamento pressoché costante fino a circa 20 mm dalla superficie, indicando la capacità della nanocalce di ristabilire una nuova rete di microcristalli di calcite e di ripristinare la coesione del materiale originale.

I risultati ottenuti nell'ambito delle applicazioni condotte in collaborazione con il gruppo di ricerca coinvolto nel progetto SAMOTHRACE confermano e rafforzano quanto osservato nelle sperimentazioni precedenti. In particolare, i sistemi a base di nanocalce, applicate sia singolarmente sia in combinazione con l'idrossido di bario, hanno mostrato un significativo incremento della coesione superficiale e una marcata riduzione dell'assorbimento d'acqua, mantenendo al contempo una piena compatibilità cromatica con i substrati trattati. Particolarmente rilevante risulta il comportamento dei sistemi combinati, che evidenziano un effetto sinergico tra capacità consolidante e proprietà protettive, confermando il potenziale dell'approccio integrato nello sviluppo di sistemi avanzati per il restauro in ambiente ipogeo. Inoltre, i risultati mettono in evidenza come la modalità applicativa giochi un ruolo determinante nell'efficacia del trattamento: l'applicazione mediante aerografo garantisce una distribuzione più omogenea e una maggiore penetrazione del consolidante rispetto all'applicazione a pennello, con conseguente miglioramento delle prestazioni. Nel complesso, tali evidenze consolidano l'efficacia dei sistemi nanostrutturati sviluppati nell'ambito del progetto SAMOTHRACE e ne confermano la validità come soluzioni sostenibili e ad alte prestazioni per il consolidamento di superfici in ambienti ipogei, aprendo prospettive di applicazione anche su scala più ampia.

3.5 Validazione in altri contesti ipogei

Dopo la fase di sperimentazione condotta nel complesso monumentale di Santa Maria della Grotta, i sistemi consolidanti sviluppati nell'ambito della presente ricerca sono stati applicati e valutati anche in altri contesti ipogei caratterizzati da problematiche conservative analoghe. L'obiettivo di questa fase è stato verificare la replicabilità e l'efficacia dei trattamenti in ambienti differenti, ma accomunati da condizioni microclimatiche critiche quali elevata umidità relativa, scarsa ventilazione e presenza di fenomeni di migrazione e cristallizzazione dei sali. L'applicazione dei sistemi in contesti archeologici differenti consente infatti di valutare il comportamento dei materiali sviluppati non solo in condizioni controllate o in un singolo sito, ma in situazioni reali caratterizzate da variabilità ambientale, differenze nei materiali costitutivi e nei processi di degrado. In questo modo è possibile verificare la versatilità dei sistemi consolidanti e la loro compatibilità con substrati pittorici e murari diversi. A tal fine sono stati selezionati due ulteriori contesti ipogei di particolare interesse: l'ipogeo di Crispia Salvia (Marsala, TP) e la chiesa ipogea di Sotterra (Paola), entrambi caratterizzati dalla presenza di pitture murali soggette a condizioni microclimatiche critiche e a fenomeni di degrado analoghi a quelli osservati a Santa Maria della Grotta.

3.5.1 L'ipogeo di Crispia Salvia

L'ipogeo dipinto di Crispia Salvia si trova nell'area urbana di Marsala, immediatamente all'esterno del Parco archeologico di Capo Boeo, e costituisce uno dei monumenti più significativi della necropoli di Lilibeo, sviluppatasi lungo il settore nord-orientale della città antica, al di fuori della cinta muraria. L'area sepolcrale fu utilizzata con continuità dalla fondazione della città punica fino alla tarda età romana e paleocristiana, documentando una lunga stratificazione di pratiche funerarie e riutilizzi nel corso dei secoli ^{74,75}. L'ipogeo fu scoperto nel 1994 in seguito alla demolizione di un edificio moderno e successivamente indagato dalla Soprintendenza per i Beni Culturali e Ambientali di Trapani sotto la direzione scientifica di Rossella Giglio. Fin dal momento della scoperta il monumento è apparso di particolare interesse per l'eccezionale ricchezza dell'apparato decorativo pittorico, che lo rende un caso quasi unico nel panorama delle tombe dipinte di età romana in Sicilia. Il sepolcro è costituito da una grande camera funeraria ipogea di forma trapezoidale, di circa 25 m², ricavata nel banco calcarenitico e accessibile tramite un ripido dromos gradinato scavato nella roccia. L'ambiente presenta sei deposizioni ricavate lungo le pareti: quattro

⁷⁴ Giglio, 1996.

⁷⁵ Giglio, 1997.

tombe a cassa entro nicchie rettangolari e due sepolture del tipo ad arcosolio, probabilmente realizzate in fasi successive di utilizzo del monumento⁷⁶. Il piano pavimentale, costituito da uno strato friabile di malta, presenta al centro un rialzo su cui era collocato un piccolo altare destinato alle offerte rituali in onore dei defunti. La presenza di piccole cavità circolari ai piedi delle tombe, originariamente chiuse da coperchi fittili, testimonia inoltre la pratica del *refrigerium*, ovvero il rito di libagione mediante il quale i vivi versavano liquidi o offerte alimentari in memoria dei defunti durante le celebrazioni funerarie⁷⁷. La tomba dalla quale l'ipogeo deriva la propria denominazione è collocata di fronte all'ingresso ed era destinata a Crispia Salvia, come attestato da un'iscrizione latina incisa prima della cottura su una lastra fittile affissa alla parete di fondo. Nell'epigrafe il marito *Iulius Demetrius* ricorda la moglie, morta all'età di circa quarantacinque anni, con la quale aveva vissuto per quindici anni. L'onomastica della donna rivela inoltre l'appartenenza a due importanti gentes, i Crispii e i Salvii, attestati anche in altri contesti della Sicilia occidentale, suggerendo l'elevato status sociale della famiglia⁷⁸. Dal punto di vista decorativo, l'ipogeo presenta un articolato ciclo pittorico realizzato su intonaco a base di calce e caratterizzato da una vivace policromia su fondo chiaro tendente al bianco-azzurro. L'apparato decorativo è organizzato secondo uno schema compositivo ben definito: una larga fascia perimetrale di colore rosso corre lungo la parte inferiore delle pareti e delimita la fronte esterna delle sepolture, mentre la parte superiore è occupata da una serie di scene figurate a soggetto funerario⁷⁹. Il programma iconografico comprende numerosi motivi decorativi e figurativi, tra cui ghirlande floreali, elementi vegetali, amorini alati e pavoni che sorreggono festoni di fiori. Tali elementi sono ampiamente attestati nell'iconografia funeraria romana e sono generalmente interpretati come simboli di rigenerazione e di speranza nella vita ultraterrena. Tra le raffigurazioni più significative si distingue la scena del banchetto funerario, nella quale alcuni personaggi sono raffigurati mentre partecipano a un convivio attorno a un tavolino tripode, secondo un'iconografia diffusa nell'arte funeraria romana e legata alla commemorazione rituale del defunto. In un'altra scena compaiono cinque figure maschili danzanti che avanzano in processione verso una figura femminile seduta mentre suona un doppio flauto (*aulos*). Ciascun danzatore poggia un braccio sulla spalla del precedente, mentre il primo tiene in mano un fiore e l'ultimo una corona. Lo sfondo è decorato da numerosi fiori rossi, probabilmente allusivi ai Campi Elisi, simbolo della felicità nell'aldilà secondo la concezione romana. Le caratteristiche stilistiche delle pitture e i dati archeologici

⁷⁶ Giglio, 1997

⁷⁷ Giglio, 2016, pp. 101-114.

⁷⁸ Abate et al., 2021, pp. 109-24.

⁷⁹ Giglio, 2016, pp. 101-114.

suggeriscono che la decorazione dell'ipogeo sia stata realizzata in più fasi, verosimilmente nell'arco di circa due secoli, tra il II e il III secolo d.C., in concomitanza con il riutilizzo e l'ampliamento delle sepolture all'interno della camera funeraria. Nel complesso, l'ipogeo di Crispia Salvia rappresenta uno dei monumenti funerari più rilevanti della necropoli di Lilibeo e costituisce un esempio eccezionale della pittura funeraria romana in Sicilia, sia per la ricchezza del programma iconografico sia per il buono stato di conservazione dell'apparato decorativo ⁸⁰.

Le applicazioni in situ effettuate presso l'ipogeo dipinto di Crispia Salvia hanno avuto l'obiettivo di confrontare i risultati ottenuti con quelli registrati nel Complesso Monumentale di Santa Maria della Grotta. In questo sito si è deciso di testare nuovamente il Sistema A ($\text{Ba}(\text{OH})_2$ in 75% acqua / 25% isopropanolo). La scelta di utilizzare lo stesso consolidante è stata motivata dalla natura analoga dei due contesti, entrambi ipogei, caratterizzati da condizioni termo-igrometriche simili e da fenomeni di degrado comparabili. L'obiettivo principale dell'intervento è stato quindi quello di valutare il comportamento del nano idrossido di bario su affreschi collocati in due diversi contesti conservativi, ma accomunati dalle medesime criticità, al fine di confrontarne l'efficacia e la durabilità nel tempo. Per la sperimentazione con idrossido di bario è stata selezionata un'area che presentava segni attivi di degrado, quali polverizzazione e distacco parziale della pellicola pittorica. L'efficacia del trattamento è stata valutata in situ mediante tre test condotti secondo le normative vigenti: analisi colorimetrica (UNI EN 15886) per la valutazione delle variazioni cromatiche superficiali; Scotch Tape Test per la verifica della coesione superficiale; Contact Sponge Test (UNI 11432:2011) per la determinazione della capacità di assorbimento dell'acqua. A tre mesi dall'intervento è stata effettuata una campagna di monitoraggio, ripetendo lo Scotch Tape Test e il Contact Sponge Test, al fine di verificare la stabilità nel tempo dell'effetto consolidante. L'applicazione è stata eseguita su un'area di 20 × 20 cm, dopo una preliminare pulitura meccanica dei depositi superficiali incoerenti mediante pennelli a setole morbide. In questo caso non è stato necessario effettuare cicli di impacchi estrattivi, in quanto non sono state osservate efflorescenze o concrezioni saline significative. La dispersione è stata applicata a pennello fino a saturazione dell'area selezionata, per garantire un'adeguata penetrazione del consolidante nel substrato. I risultati ottenuti prima dell'applicazione e a tre mesi dal trattamento sono riportati di seguito. Le procedure di test seguite sono le medesime già descritte per il Complesso di Santa Maria della Grotta. I valori

⁸⁰ Abate et al., 2021, pp. 109–24.

medi di ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔE_{12} sono riportati nella tabella 3.8 e forniscono una valutazione quantitativa dell'impatto visivo dell'intervento.

Tabella 3.8 Variazione delle coordinate colorimetriche e del colore totale prima e dopo il trattamento

Pigmento	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*_{12}
Background	2,8	1,8	-0,7	3,1
Giallo	12,8	1,8	1,3	13,0
Rosso	12,9	2,1	5,4	14,2
Marrone	2,9	0,7	-10	10,6

L'analisi colorimetrica ha evidenziato variazioni cromatiche differenziate in funzione della tonalità considerata dopo l'applicazione del Sistema A. I pigmenti giallo e rosso mostrano un incremento della luminosità (ΔL) e valori di ΔE^* più elevati, indicativi di un lieve effetto schiarente, mentre il pigmento marrone evidenzia uno spostamento verso tonalità più fredde (Δb^* negativo). Lo sfondo presenta variazioni minime ($\Delta E^* = 3,1$).

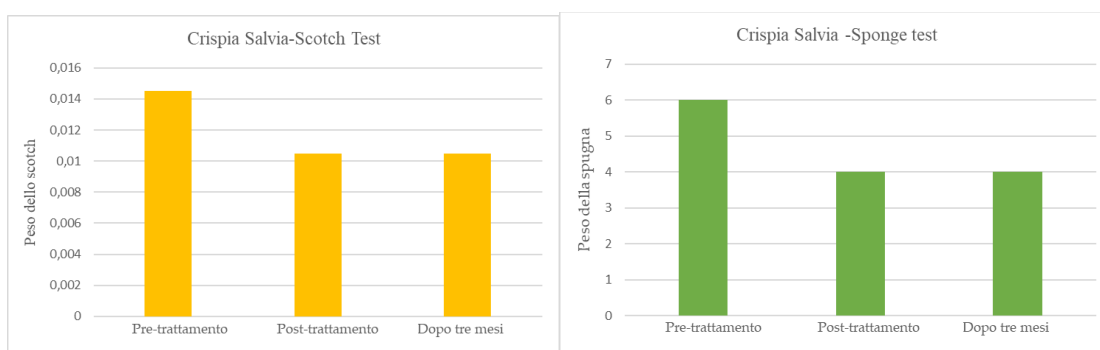


Fig. 3.39 Test pre, post trattamento e monitoraggio dopo tre mesi (scotch test, sinistra; sponge test, destra)

Lo Scotch Tape Test è stato eseguito per valutare l'efficacia del sistema consolidante nel migliorare la coesione superficiale. Le misure sono state effettuate su tre diverse aree per garantire risultati rappresentativi, calcolando il valore medio. I risultati mostrano una chiara diminuzione del peso del nastro dopo il trattamento con idrossido di bario, passando da circa 0,014 g a 0,010 g, con valori che si mantengono stabili dopo tre mesi (fig. 3.39, sinistra). Il Contact Sponge Test è stato eseguito per valutare l'assorbimento idrico del substrato. I risultati evidenziano una marcata riduzione dell'assorbimento dopo il trattamento con idrossido di bario, con il peso della spugna che passa da 6 g a 4 g (fig. 3.39 destra). I test eseguiti Scotch Test, Sponge Test e analisi colorimetrica hanno consentito di valutare le prestazioni del consolidante a base di idrossido di bario presso l'ipogeo di Crispia Salvia e di confrontarle con quelle ottenute nel Complesso Monumentale di Santa Maria della Grotta.

I dati indicano un significativo miglioramento della coesione superficiale e una marcata riduzione dell'assorbimento d'acqua, mantenuti anche dopo tre mesi, dimostrando la stabilità nel tempo del trattamento. Le misure colorimetriche hanno evidenziato variazioni contenute, in particolare un lieve schiarimento dei pigmenti giallo e rosso, senza compromettere l'aspetto visivo complessivo degli affreschi. Nel complesso, il sistema a base di idrossido di bario conferma la propria efficacia e compatibilità in ambienti ipogei, garantendo consolidamento senza ostacolare il naturale scambio di umidità del substrato.

3.5.2 La Chiesa ipogea di Sotterra

La Chiesa di Sotterra, situata in contrada Gaudimare nel territorio di Paola (Cosenza), è un edificio di culto di particolare interesse storico-artistico, oggi collocato al di sotto del livello del suolo e accessibile attraverso una scala che si diparte dal portico della soprastante Chiesa del Carmine. L'edificio presenta una struttura in parte scavata nella roccia e in parte costruita in muratura e si inserisce in un contesto caratterizzato da una lunga frequentazione del territorio ⁸¹. La chiesa fu rinvenuta nel 1874 durante i lavori di costruzione dell'edificio religioso sovrastante e successivamente oggetto di indagini e descrizioni più sistematiche a partire dagli inizi del XX secolo, tra cui la prima esplorazione scientifica condotta nel 1925 dalla Soprintendenza del Bruzio e della Lucania⁸². Le origini del complesso restano tuttora oggetto di dibattito. Le ipotesi più accreditate collocano la fondazione della chiesa tra il IX e il X secolo, in relazione al consolidamento della presenza bizantina in Calabria e alla diffusione del monachesimo italo-greco lungo le coste tirreniche dell'Italia meridionale ⁸³. In questo periodo numerosi monaci di tradizione orientale si stabilirono nella regione, favorendo la nascita di comunità eremitiche e di luoghi di culto rupestri. Secondo alcune interpretazioni, la chiesa potrebbe aver costituito il fulcro di una laura monastica, ossia un complesso di grotte e ambienti destinati alla vita eremitica⁸⁴. Dal punto di vista architettonico, l'edificio presenta una pianta ad aula leggermente asimmetrica, composta da navata, presbiterio sopraelevato e abside semicircolare. La navata è suddivisa in più campate mediante archi e differenti tipologie di copertura, mentre il presbiterio costituisce il fulcro liturgico dell'edificio. L'attuale configurazione ipogea non corrisponde probabilmente alla condizione originaria: diversi studi suggeriscono infatti che la chiesa fosse inizialmente costruita fuori terra e che il progressivo interrimento sia avvenuto in seguito a fenomeni naturali, quali frane o depositi alluvionali provenienti dal vicino torrente Palumbo, probabilmente tra il XVI e il XVII secolo⁸⁵. L'elemento di maggiore interesse del complesso è rappresentato dal ciclo pittorico che decora l'area absidale e il presbiterio, mentre la navata risulta priva di decorazione. Gli affreschi costituiscono una delle testimonianze più significative della pittura medievale in Calabria e mostrano evidenti influenze della tradizione iconografica bizantina, successivamente integrate con elementi della cultura figurativa occidentale⁸⁶. Nell'abside erano originariamente presenti due registri decorativi:

⁸¹ Sangineto, 2005, pp. 43-108; Perrotta, 2018, pp.31-40

⁸² Galli, 1926, pp. 62-64.

⁸³ Musolino, 2002, pp. 134-138; Verduci, 1991, pp.13-52

⁸⁴ Verduci, 1991, pp. 13-52

⁸⁵ Verduci, 1991, pp. 13-52; Perrotta, 2018, pp. 31-40.

⁸⁶ Musolino, 2002, pp. 134-138

nella parte superiore un Cristo in trono circondato da angeli, oggi in gran parte perduto a causa delle infiltrazioni d'acqua, e nel registro inferiore una composizione con la Ascensione di Cristo, affiancata da figure di santi e apostoli disposti frontalmente attorno alla Vergine⁸⁷. Sulle pareti del presbiterio sono invece raffigurate scene appartenenti a cicli pittorici successivi. Ai lati dell'abside è rappresentata l'Annunciazione, con l'Arcangelo Gabriele e la Vergine Maria raffigurati su fondi decorati a motivi geometrici, mentre sulla parete laterale sono presenti la Madonna con Bambino, nell'iconografia della *Galaktotrophousa* (Vergine che allatta il Bambino), e la figura di Sant'Antonio Abate, riconoscibile dagli attributi iconografici tradizionali⁸⁸. La compresenza di diversi cicli pittorici testimonia una lunga frequentazione del sito e successive campagne decorative che riflettono l'evoluzione della cultura figurativa e della devozione religiosa nel corso del Medioevo e dell'età moderna. Nel complesso, la chiesa ipogea di Sotterra rappresenta uno dei più significativi esempi di arte sacra rupestre di tradizione bizantina nell'Italia meridionale, e il suo ciclo pittorico costituisce una testimonianza di grande interesse per lo studio delle tecniche esecutive, dei modelli iconografici e dei processi di conservazione delle pitture murali in contesti ipogei⁸⁹.

Lo stato di conservazione degli affreschi è complessivamente abbastanza buono. Tuttavia, si riscontrano distacchi localizzati della pellicola pittorica e, in alcune porzioni, il distacco interessa anche lo strato di malta immediatamente sottostante all'intonachino che accoglie il film pittorico. La perdita di questi strati costitutivi ha determinato la presenza di lacune e mancanze, concentrate soprattutto nelle porzioni inferiori degli affreschi, in corrispondenza della presenza di acqua legata a fenomeni di risalita capillare. In particolare, sull'affresco absidale si osservano colature d'acqua, dovute a cavità presenti nel catino absidale, che compromettono la leggibilità delle figure apostoliche. La presenza di acqua non è riconducibile soltanto a fenomeni di infiltrazione e risalita capillare, ma anche all'umidità relativa presente all'interno del sito. Inoltre, un altro fenomeno di degrado legato ai parametri ambientali critici è la presenza di efflorescenze saline, manifestate soprattutto come patina bianca superficiale. I parametri termoigrometrici registrati presso la Chiesa di Sotterra sono tipici di un ambiente ipogeo. Due datalogger (fig. 3.40) sono stati posizionati registrando i valori di temperatura e umidità relativa, rispettivamente, sull'altare dell'abside (T=16.29 °C; UR% 91.0) e su un piano situato a sinistra del presbiterio (T=16.48 °C; UR% 91.2).

⁸⁷ Verduci, 1991, pp. 13-52

⁸⁸ Verduci, 1991, pp. 13-52; Perrotta, 2018, pp.31-40

⁸⁹ Musolino, 2002, pp. 134.138.



Fig. 3.40 Indicazione della posizione del datalogger (sinistra) Datalogger a sinistra del presbiterio (centro), Datalogger sull'altare dell'abside (destra)

Le applicazioni in situ sono state effettuate in collaborazione con Snaptech, vincitori del bando a cascata nell'ambito del progetto Samotharce, detentori del brevetto di nanoparticelle di idrossido di calcio in acqua (NANOLAQ). Quindi si è voluto confrontare le prestazioni del sistema a base di nanoparticelle di diossido di bario con il sistema nanolaq, applicandoli sia singolarmente sia in miscela. Le applicazioni dei sistemi consolidanti sono state effettuate sull'affresco situato alla destra del presbiterio, raffigurante la Vergine Maria, in una porzione interessata da fenomeni di decoesione superficiale. A tal fine sono stati selezionati tre tasselli di dimensioni 20×20 cm (fig. 3.41).



Fig.3.41 Aree selezionate per le applicazioni in situ (A: $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$; B: $\text{Ba}(\text{OH})_2$; C: $\text{Ca}(\text{OH})_2$)

I sistemi selezionati per le applicazioni sono: A) SISTEMA MISTO in rapporto 1:1; B) NP di $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (nanoidrossido di bario in 75% di H_2O +25% isopropanolo) alla concentrazione di 10 gr/L; C) NANOLAQ (nanocalce in acqua) alla concentrazione di 10 gr/L. Le differenti modalità di applicazione sono state adottate seguendo i protocolli già utilizzati per i rispettivi prodotti in precedenti sperimentazioni. L'applicazione dei sistemi A e C è stata eseguita mediante aerografo, mentre il sistema B è stato applicato a pennello fino a rifiuto. Per ciascun tassello, il volume totale applicato (su 20 cm^2) è stato pari a 10 ml. Per valutare l'efficacia del consolidamento sia della pellicola pittorica sia degli strati più interni, sono

stati eseguiti Scotch test e Contact Sponge test prima del trattamento. Per entrambi i test sono state effettuate tre misurazioni, al fine di calcolare una media utile a ottenere valori attendibili e confrontabili. Di seguito sono riportati i risultati dei test preliminari: Contact Sponge test (fig. 3.42), Scotch test (fig. 3.43).

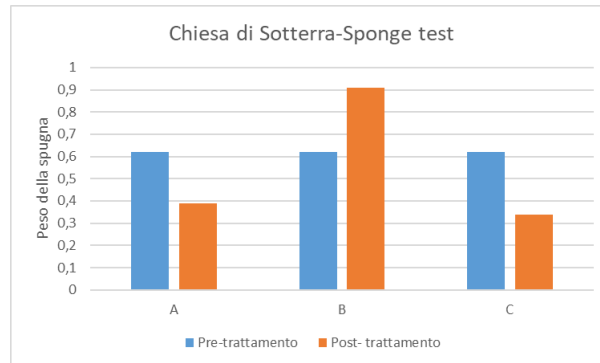


Fig. 3.42 Sponge test pre e post trattamento.

L'istogramma dello sponge test mostra la variazione del peso della spugna prima e dopo i trattamenti consolidanti. Nei campioni A (sistema misto $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1:1) e C (NANOLAQ, 10 g/L) si osserva una diminuzione del peso della spugna dopo il trattamento, indicando una riduzione dell'assorbimento d'acqua e quindi un effetto positivo del consolidamento. Al contrario, nel campione B ($\text{Ba}(\text{OH})_2$, 10 g/L) si registra un aumento del peso della spugna, suggerendo una maggiore capacità di assorbimento rispetto alla condizione iniziale. Questo comportamento potrebbe essere legato a una limitata penetrazione o a una distribuzione non uniforme del consolidante sulla superficie. Nel complesso, i trattamenti A e C risultano più efficaci nel ridurre l'assorbimento d'acqua rispetto al trattamento B.

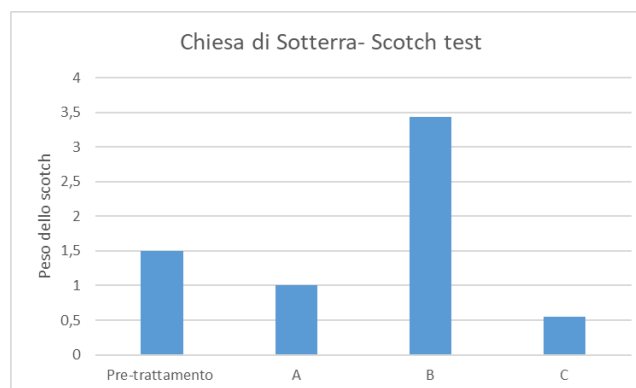


Fig. 3.43 Scotch test Pre e post trattamento

I risultati dello Scotch tape test sono presentati nella figura 3.43. Questo test fornisce una misura quantitativa dell'efficacia del consolidamento, valutando la quantità di materiale

distaccato dalla superficie trattata: all'aumentare dell'efficacia del consolidamento, la quantità di materiale asportato dovrebbe diminuire. I dati mostrano chiaramente una riduzione delle particelle distaccate per i trattamenti A e, in particolare, per il trattamento C, poiché i valori registrati per questi campioni risultano costantemente inferiori rispetto a quelli ottenuti sulle superfici non trattate. Questi risultati suggeriscono che entrambi i trattamenti hanno prodotto un miglioramento misurabile della coesione superficiale, con il trattamento C che mostra le prestazioni più promettenti. Al contrario, il trattamento B ha prodotto un inatteso aumento della quantità di materiale distaccato rispetto al riferimento non trattato. Questo comportamento è probabilmente attribuibile a una limitata penetrazione del consolidante, che potrebbe essere rimasto prevalentemente sulla superficie anziché diffondersi all'interno della matrice porosa. Di conseguenza, parte dello stesso consolidante potrebbe essere stata rimossa durante il test di peeling. È inoltre importante sottolineare che il trattamento B è stato l'unico applicato manualmente mediante pennello, mentre i trattamenti A e C sono stati applicati mediante tecnica air-brush. Questa differenza procedurale suggerisce fortemente che l'applicazione con air-brush favorisca una distribuzione più omogenea e una penetrazione più profonda del consolidante, determinando prestazioni migliori. Un ulteriore risultato degno di nota riguarda il comportamento del trattamento combinato a base di idrossido di bario nanostrutturato e idrossido di calcio. Questo sistema non solo ha mostrato buone prestazioni nella riduzione del materiale distaccato, ma appare anche particolarmente vantaggiosa nel contesto specifico del caso di studio. Precedenti campagne analitiche hanno infatti rivelato la presenza di solfato di calcio all'interno del substrato murario. In questo contesto, l'impiego dell'idrossido di bario risulta particolarmente rilevante, poiché svolge un ruolo attivo nella passivazione dei solfati, contribuendo alla stabilizzazione dei sali e quindi al miglioramento della durabilità a lungo termine delle superfici trattate.

3.6 Valutazione dei risultati ottenuti

L'insieme dei risultati ottenuti nel presente capitolo evidenzia come la valutazione dell'efficacia di un trattamento consolidante per pitture murali in ambiente ipogeo non possa essere ricondotta a un unico parametro, ma debba necessariamente derivare da una valutazione integrata delle variazioni cromatiche indotte dal trattamento, del miglioramento della coesione superficiale, della riduzione dell'assorbimento d'acqua, del mantenimento della traspirabilità e della stabilità nel tempo. In questa prospettiva, il confronto tra le prove di laboratorio e le applicazioni in situ ha permesso di distinguere con maggiore chiarezza i punti di forza e i limiti dei sistemi esaminati. La fase di laboratorio ha mostrato che il sistema A, costituito da nanoparticelle di idrossido di bario disperse in 75% acqua e 25% isopropanolo, rappresenta il sistema più equilibrato tra quelle testate. Dal punto di vista colorimetrico, esso ha evidenziato le variazioni più contenute sia subito dopo l'applicazione sia dopo l'invecchiamento artificiale, mentre il sistema B ha mostrato alterazioni più marcate e i prodotti commerciali, in particolare nanocalce e nanosilice, hanno determinato valori di ΔE^* più elevati. A ciò si aggiunge che il sistema A ha mantenuto una buona bagnabilità superficiale, un miglioramento significativo della coesione rilevato mediante Scotch Tape Test e, soprattutto, un comportamento favorevole nei test di permeabilità al vapore e di assorbimento capillare, riducendo l'ingresso dell'acqua senza determinare un'occlusione eccessiva della rete porosa. Le analisi SEM-EDS hanno inoltre confermato una penetrazione efficace e progressiva del bario all'interno della matrice, mentre le prove di compressione e porosimetria hanno mostrato, più in generale per i sistemi a base di idrossidi, una densificazione controllata del substrato e un miglioramento delle prestazioni meccaniche rispetto al campione non trattato. Il confronto con i prodotti commerciali consente una valutazione più critica. La nanosilice si è dimostrata il trattamento più efficace nel rafforzare la coesione superficiale e nel ridurre l'assorbimento d'acqua, sia nei provini sia nelle applicazioni in situ a Santa Maria della Grotta. Tuttavia, tale efficacia è risultata associata alla formazione di una superficie fortemente idrorepellente e a variazioni cromatiche spesso elevate, specialmente nei pigmenti rossi e gialli. In un contesto ipogeo, dove la libera circolazione dell'umidità all'interno del sistema poroso costituisce un requisito essenziale per la conservazione del manufatto, questo comportamento rappresenta un limite importante, poiché la riduzione eccessiva della traspirabilità può favorire fenomeni di accumulo di umidità e di degrado secondario. La nanocalce, al contrario, ha mostrato una buona affinità con i substrati carbonatici e in alcuni casi una discreta efficacia nel consolidamento degli strati più interni, ma ha presentato una minore capacità di rinforzare stabilmente la pellicola

pittorica e un comportamento meno costante nel tempo, probabilmente anche a causa della lenta carbonatazione in condizioni di elevata umidità. Inoltre, le alterazioni cromatiche osservate in diverse aree e il possibile effetto schiarente ne ridimensionano l'idoneità nei casi in cui la stabilità estetica costituisca un criterio prioritario. Le applicazioni in situ presso il Complesso Monumentale di Santa Maria della Grotta hanno sostanzialmente confermato quanto osservato in laboratorio, ma hanno anche mostrato come il comportamento dei consolidanti venga modulato dalla complessità del contesto reale. In questo sito, la nanosilice ha mantenuto le migliori prestazioni in termini di riduzione del materiale asportato nello Scotch Tape Test e di contenimento dell'assorbimento d'acqua nel Contact Sponge Test, ma al prezzo di una più marcata alterazione cromatica e della formazione di una superficie con carattere spiccatamente idrorepellente. L'idrossido di bario ha invece mostrato prestazioni leggermente inferiori in termini assoluti di coesione superficiale, ma più stabili e soprattutto più compatibili con le esigenze conservative del sito, poiché ha garantito una riduzione dell'assorbimento idrico senza compromettere eccessivamente la traspirabilità e con variazioni cromatiche più contenute. La nanocalce si è collocata in posizione intermedia, con risultati inizialmente positivi ma meno convincenti nel monitoraggio successivo. Ne deriva che, in un ambiente ipogeo fortemente umido come Santa Maria della Grotta, il sistema più efficace non coincide necessariamente con quello che produce il massimo effetto consolidante immediato, ma con quello che offre il miglior compromesso tra consolidamento, compatibilità e durabilità (fig. 3.44).



Fig. 3.44 Affresco *“Teoria dei Santi”* a distanza di un anno dall'applicazione dei trattamenti consolidanti. Il tassello centrale, trattato con idrossido di bario, evidenzia le migliori prestazioni in termini di stabilità cromatica e assenza di patina salina superficiale rispetto agli altri tasselli trattati con nanocalce e nanosilice.

La validazione presso l'ipogeo di Crispia Salvia ha ulteriormente rafforzato questa interpretazione. In questo contesto, il Sistema A a base di idrossido di bario ha mostrato un chiaro miglioramento sia della coesione superficiale sia della resistenza all'assorbimento d'acqua, con risultati stabili anche dopo tre mesi di monitoraggio. Le variazioni cromatiche, pur presenti soprattutto nei pigmenti giallo e rosso, non hanno compromesso la leggibilità complessiva delle superfici. Il dato più rilevante, tuttavia, è che il comportamento del trattamento si è mantenuto coerente con quanto osservato sia nei provini sia a Santa Maria della Grotta: il nanoidrossido di bario ha agito come consolidante efficace ma non occlusivo, confermando la propria compatibilità in un secondo ambiente ipogeo caratterizzato da problematiche conservative analoghe. Questo aspetto attribuisce al sistema non solo efficacia locale, ma anche una prima validazione di replicabilità in contesti differenti. Una lettura più articolata emerge considerando congiuntamente i risultati ottenuti nei diversi contesti applicativi, in particolare presso il Complesso Monumentale di Santa Maria della Grotta e la Chiesa ipogea di Sotterra, dove il confronto non è avvenuto con nanosilice e nanocalce commerciale, ma con i sistemi a base di nanocalce (Nanolaq®) e con il sistema a base di idrossido di bario, applicati sia singolarmente sia in miscela $Ba(OH)_2/Ca(OH)_2$ (fig. 3.45).



Fig. 3.45. Applicazioni in situ dei trattamenti consolidanti nell'ambito del progetto SAMOTHRACE, in collaborazione con lo spin-off Snaptech. A sinistra, fase operativa presso il Complesso Monumentale di Santa Maria della Grotta (Marsala); a destra, applicazione mediante aerografo presso la Chiesa ipogea di Sotterra.

In entrambi i siti, i sistemi a base di nanocalce hanno mostrato le migliori prestazioni in termini di incremento della coesione superficiale e riduzione dell'assorbimento d'acqua, come evidenziato dai risultati dello Scotch Tape Test e del Contact Sponge Test. Tuttavia, tali prestazioni risultano strettamente legate alla modalità applicativa: nei casi in cui i prodotti sono stati applicati mediante aerografo, si è osservata una distribuzione più

omogenea e una maggiore efficacia del trattamento. Il sistema a base di idrossido di bario ha invece mostrato un comportamento più variabile. Presso Santa Maria della Grotta ha evidenziato prestazioni complessivamente positive e stabili, confermando la propria efficacia come consolidante compatibile e non occlusivo. Al contrario, presso Sotterra il trattamento con il solo idrossido di bario ha fornito risultati meno convincenti sia nello Sponge Test sia nello Scotch Tape Test, mostrando in alcuni casi un aumento del materiale asportato rispetto al non trattato. Tale differenza non deve essere interpretata come una limitazione intrinseca del materiale, ma piuttosto come il risultato dell'interazione tra sistemi, caratteristiche del substrato e modalità applicativa. In particolare, il sistema a base di bario è stato l'unico applicato a pennello, mentre i sistemi a base di nanocalce e le miscele sono state nebulizzate mediante aerografo. Questa differenza metodologica appare determinante, suggerendo che la tecnica di applicazione influenzi in modo significativo la distribuzione e la penetrazione del prodotto, e quindi l'efficacia complessiva del trattamento. I sistemi misti $Ba(OH)_2/Ca(OH)_2$ hanno mostrato, in entrambi i contesti, prestazioni più equilibrate, suggerendo un effetto sinergico tra i due sistemi: da un lato l'elevata capacità consolidante della nanocalce, dall'altro il comportamento più controllato del bario, che contribuisce anche alla passivazione dei solfati, aspetto particolarmente rilevante nei substrati in cui è stata documentata la presenza di gesso. Nel complesso, i risultati del capitolo mostrano quindi che non esiste un consolidante universalmente migliore in senso assoluto, ma esistono sistemi più o meno adatti in relazione agli obiettivi dell'intervento e al contesto conservativo. La nanosilice è risultata il sistema più performante quando il criterio principale è il massimo incremento della coesione superficiale e la minimizzazione dell'assorbimento d'acqua; tuttavia, il suo impatto sulla cromia e sulla traspirabilità ne limita l'impiego in ambienti ipogei ad elevata umidità. La nanocalce conferma la propria compatibilità con i substrati carbonatici, ma mostra una risposta meno costante e una minore efficacia sul film pittorico in condizioni microclimatiche critiche. L'idrossido di bario, soprattutto il sistema A, emerge invece come il sistema più equilibrato e maggiormente coerente con i principi della conservazione preventiva: migliora la coesione, riduce l'assorbimento senza sigillare il substrato, mantiene alterazioni cromatiche relativamente contenute e conferma la propria efficacia in più contesti ipogei. Al tempo stesso, i risultati di Sotterra indicano che la prestazione del trattamento dipende in modo sostanziale anche dalle modalità applicative e dalle caratteristiche specifiche del supporto, suggerendo che futuri sviluppi dovranno concentrarsi non solo sull'ottimizzazione del sistema, ma anche sulla messa a punto di protocolli applicativi differenziati in funzione del caso studio.

4. Mattoni crudi

I manufatti in terra cruda rappresentano una componente significativa dell'edilizia antica nel bacino mediterraneo e costituiscono una categoria di particolare interesse per la presente ricerca per la loro intrinseca vulnerabilità. La natura altamente porosa e la coesione prevalentemente fisica del materiale li rendono particolarmente sensibili all'azione dell'acqua, ai cicli di imbibizione ed essiccamento e ai fenomeni di erosione superficiale. I casi studio selezionati rientrano in tale tipologia e consentono di analizzare criticità conservative ricorrenti, offrendo al contempo un contesto sperimentale per la valutazione di sistemi consolidanti specificamente sviluppati per supporti a matrice argillosa.

4.1 Area Archeologica di Solunto

Nell'ambito del progetto SAMOTHRACE, l'area archeologica di Solunto è stata oggetto di indagini anche dal punto di vista archeologico, a cura del Dott. Alessio Zito, nell'ambito del XXXVIII ciclo di dottorato, tesi dal titolo *“Le insulae a Sud dell'agorà di Solunto: un caso studio dell'uso della terra cruda nell'architettura greco-punica e romana della Sicilia occidentale. Strutture, rivestimenti e contesti edilizi: catalogazione e problemi di conservazione”*, contribuendo alla definizione del quadro storico-stratigrafico del sito.

L'area archeologica di Solunto, situata nel territorio di Santa Flavia lungo la costa tirrenica della Sicilia nord-occidentale, corrisponde all'antica città di origine fenicio-punica, fondata in posizione costiera strategica in relazione ai traffici commerciali mediterranei.

Secondo lo storico ateniese Tucidide, Solunto costituiva, assieme a *Panormus* e *Motya*, una delle tre città fondate dai fenici nel VIII sec. a. C.⁹⁰.

Sulle legende di monete greche della sua zecca appare il nome punico *Kfr* = Kafara, villaggio mentre lo stesso termine per i greci era *Solus* e per i romani *Soluntum*. È lo stesso Tucidide che fornisce, con un noto passo della sua opera, il punto di partenza per lo studio della presenza fenicio-punica nell'isola.

Passo di Tucidide, (VI, 2):

«Abitarono poi anche i Fenici tutte le coste della Sicilia, avendo occupato i promontori sul mare e le isolette vicine, a causa del commercio con i Siculi. Ma quando poi gli Elleni in gran numero vi giunsero per mare, lasciata la maggior parte dell'isola, abitarono Mozia e Soloenta e Panormo vicino agli Elimi, avendole confederate, fidando nell'alleanza degli Elimi e perché, da quel punto, Cartagine dista dalla Sicilia si una brevissima navigazione».

⁹⁰ Tucidide, “Guerra del Peloponneso”, libro VI, 2,6.

Quel che descrive Tucidide doveva essere un avvenimento già accaduto alla fine del VII sec. a. C., questa notizia trova conferma nei dati archeologici di Palermo e Mozia, sicuramente la notizia era vera anche per Solunto, bisognava solo cercare testimonianze della Solunto più antica per far coincidere la notizia storica con i dati archeologici.

Vincenzo Tusa propone l'identificazione di una località posta tra Palermo e Solunto, detta «Cannita», con l'antica Solunto⁹¹. Questa è una località sicuramente punica e arcaica; confermata con il rinvenimento di due sarcofagi antropoidi e alcune forme ceramiche tipicamente puniche, inoltre i resti archeologici rinvenuti in questa località sono databili fino al IV- III sec. a. C. e di conseguenza si concludono nel momento in cui ha inizio la nuova Solunto poiché la città arcaica, fu distrutta nel IV sec. a.C., e precisamente, nel 397 a.C. a seguito dell'assedio di Dionisio I di Siracusa.

Uno dei suoi primi obiettivi era quello di abbattere la potenza cartaginese e di scacciarla dalla parte occidentale dell'isola, dove era insediata. Così nel 397 a. C. con un potente esercito si diresse direttamente a Mozia, la più importante delle colonie puniche, ma non riuscì a prenderla al primo tentativo, la cinse d'assedio affidando l'impresa al suo ammiraglio Leptine. Come scrisse lo storico Diodoro, (XIV, 46) Dioniso dopo aver conquistato Mozia, saccheggiò e devastò il territorio di Solunto e Palermo, oltre a quello di Alice, Egesta ed Entella. Appare chiaro che agli inizi del IV sec. a. C. Dioniso abbia completamente distrutto le città puniche della Sicilia Occidentale e quelle ad esse alleate. Con la pace del 392 ebbe termine la prima guerra di Dioniso contro i cartaginesi. A questa prima guerra ne seguiranno altre due condotte sempre da Dioniso in cui vinceva alcune battaglie ma perdeva sempre la guerra, solo la sua morte, avvenuta nel 367, portò un periodo di pace. In questo periodo di calma le popolazioni della Sicilia Occidentale costruirono le città che la potenza di Dioniso aveva raso al suolo. La crudele esperienza li spinse a ricostruirle in posti vicini, prevalentemente su altopiani e cingendole sempre di mura.

La nuova città di Solunto fu costruita ex novo nei pressi della precedente, sorse a circa 20 chilometri di distanza da Palermo, verso est, su di una collina a 374 m di altitudine denominata Monte Catalfano, nel comune di Santa Flavia. La nuova Solunto era inoltre posta a tre chilometri dalla costa, lungo il fiume Eleuterio, quasi certamente navigabile in antico, questa è anche conferma del fatto che i fenicio – punici si attestavano sempre sulle coste. Anche la vecchia Solunto, identificata con la località «Cannita», pur essendo internata si poteva raggiungere allo stesso modo per via d'acqua e inoltre aveva il beneficio di essere

⁹¹ Tusa, 1972, pp. 27- 44.

più vicina ai popoli dell'entroterra e di conseguenza al commercio, l'attività maggiormente praticata dei fenicio-punici. Solunto venne ricostruita secondo uno schema fortemente ellenizzato, con strade che si intersecano ad angolo retto secondo il sistema dell'isola. Per Solunto è possibile parlare di urbanistica ippodamea, con una maglia ortogonale di plateiai e stenopoi che definiscono isolati regolari (insulae). Questo sistema urbanistico si sviluppa attraverso terrazzamenti artificiali che consentono la distribuzione funzionale degli edifici lungo i versanti del monte, distinguendo chiaramente le aree pubbliche, sacre e residenziali. Le principali arterie viarie, tra cui la cosiddetta via dell'Agorà e la trasversale est-ovest identificata come via Ippodamo, strutturano l'organizzazione dello spazio urbano e regolano la circolazione interna.

L'aspetto tipicamente greco della città potrebbe indurre a pensare che le testimonianze puniche siano di poco conto ma non è così. Solunto, come altre città della Sicilia Occidentale, fu una città punica, in origine fino alla conquista romana, nella metà del III sec. a.C., poi solo culturalmente. A differenza di quanto si possa pensare, dati i grandi avvenimenti storici, i rapporti tra Greci e Punici subirono alterne vicende. Questo si può anche ricavare da un passo dello storico Diodoro che indica l'esistenza a Siracusa, ancora agli inizi del IV sec. a. C. di una colonia punica.

«Dopo l'assemblea, avendo Dioniso data l'autorizzazione, i Siracusani saccheggiarono le sostanze dei Fenici: non pochi infatti dei Cartaginesi abitavano a Siracusa avendo anche nel porto le navi piene di mercanzie, che tutte saccheggiarono i Siracusani. Quasi allo stesso modo anche gli altri sicelioti avendo scacciato i Fenici che abitavano presso di loro ne saccheggiarono i beni. Sebbene infatti odiassero la tirannide di Dioniso, tuttavia con piacere partecipavano alla guerra contro i Cartaginesi per la crudeltà degli uomini. Per le stesse ragioni anche quelli che abitavano le città greche sotto i Cartaginesi, dopo che chiaramente Dioniso ebbe dichiarata la guerra, dimostrarono l'odio verso i Fenici»

Dal passo di Diodoro è possibile dedurre che i rapporti tra Greci e Punici, per ragioni prettamente commerciali, dovevano essere buoni. Inoltre, si desume che anche in altre città greche o siceliote abitavano punici che furono cacciati via quando Dioniso iniziò la guerra e che c'erano città greche sotto il dominio dei cartaginesi. Da qua si può comprendere come testimonianze archeologiche della Sicilia Occidentale, che non fu mai politicamente greca, siano del tipo greco o ellenistico. La cultura greca in Sicilia era troppo preponderante per non influenzare anche quella parte della Sicilia che politicamente non lo era. Da qui si può comprendere la motivazione che ha spinto i Soluntini a voler ricostruire la nuova città sul

Monte Catalfano alla maniera greca. A costruire questa città furono certamente architetti greci, i quali avevano familiarità con le vicende urbanistiche dell'Asia Minore (Priene, Mileto), e della Grecia stessa (Olinto, Pireo) e della Magna Grecia (Thurio). Si discostano da questi modelli greci la costruzione degli edifici religiosi. I luoghi sacri molto più vicini alla loro cultura e al loro spirito, quindi si rifecero piuttosto a modelli che traevano origine dall'Oriente, luogo in cui si colloca la remota provenienza dei Punici. Non vi è la certezza se furono gli stessi architetti che formularono il piano della città o qualche architetto punico al quale vennero commissionati questi spazi all'interno del progetto urbanistico generale. Quel che è certo è la costruzione degli edifici di tipo punico-orientale di Solunto è da collocare parallelamente al resto della città, ovvero intorno alla metà del IV sec. a. C.⁹²

Nel 254 a.C., nel corso della Prima guerra punica, Solunto divenne dominio romano assumendo il titolo di "città decumana". A partire dal III sec. d.C. La città di Solunto iniziò il suo processo di decadenza e spopolamento, fino al suo totale abbandono da parte degli abitanti, avvenuto attorno al II sec. d.C., lo testimonia un'epigrafe conservata al Museo archeologico A. Salinas di Palermo databile tra il 202 e il 205, anno della relegazione di Plantilla a Lipari, insieme ad alcune monete databili alla fine del II sec. d. C. appartenenti a Commodo (180-192 d.C.). A questo periodo si riferisce la fine della città, a quell'epoca erano già fiorenti altre città come *Pannormus*, *Thermae Imerenses*⁹³.

Le prime attività esplorative nell'area di Solunto risalgono al 1825. Secondo quanto riportato da Domenico Lo Faso, duca di Serradifalco, tali interventi, inizialmente caratterizzati da un approccio non sistematico, si trasformarono progressivamente in operazioni di scavo più organizzate e strutturate⁹⁴.

Nel corso della metà dell'Ottocento, le indagini furono approfondite da Giuseppe De Spuches, principe di Galati, che esplorò alcuni edifici situati tra il decumano massimo e la collina orientale, contribuendo anche all'identificazione del sito attraverso il rinvenimento di un'iscrizione dedicata a Fulvia Plautilla. Nel 1863 Francesco Paolo Perez proseguì le attività, portando alla luce tratti della viabilità urbana orientati in senso est-ovest e numerosi reperti di rilievo. Nel 1866, nell'ambito delle stesse ricerche, Francesco Saverio Cavallari realizzò l'anastilosi di una porzione del peristilio della cosiddetta Casa del Ginnasio, resa possibile dal ritrovamento di un'iscrizione greca che menzionava un ginnasiarca.

Tra il 1868 e il 1869 le indagini continuarono sotto la direzione di Giovanni Patricolo, interessando in particolare il settore occidentale della città e la parte sommitale del monte,

⁹² Tusa, 1980, pp. 501-13.

⁹³ Cutroni Tusa et al, Solunto, 1994, p.12.

⁹⁴ Lo Faso Pietrasanta, 1831, p.7.

dove fu individuata una grande residenza nota come Casa delle Maschere. Questo edificio, caratterizzato da pavimentazioni musive e da un ricco apparato pittorico attribuibile al II stile pompeiano, rappresenta uno degli esempi più significativi del livello decorativo raggiunto a Solunto; parte delle decorazioni fu successivamente distaccata e trasferita presso il Museo Archeologico “A. Salinas” di Palermo.

Un momento fondamentale per la conoscenza del sito si ebbe tra il 1872 e il 1876, quando Cavallari e Antonino Salinas condussero campagne di scavo sistematiche sia nell’area della città ellenistica sia nella necropoli punica situata nei pressi dell’attuale stazione ferroviaria di Santa Flavia. In particolare, nel 1875 Salinas mise in luce la principale arteria urbana, oggi identificata come via dell’Agorà, caratterizzata da una pavimentazione in lastre e mattoni, oltre a un tratto della grande strada trasversale est-ovest, nota come via Ippodamo, in prossimità della quale si colloca la Casa delle Maschere.

Dopo una fase di interruzione delle attività di scavo, nel 1920 Ettore Gabrici riprese le indagini concentrandosi nell’area orientale dell’agorà, dove furono individuati ambienti con pavimentazioni musive ed elementi architettonici di pregio, tra cui capitelli e gronde decorate, databili tra il III e il II secolo a.C.

A partire dal 1951, la Soprintendenza alle Antichità della Sicilia Occidentale avviò nuove e più ampie campagne di scavo sotto la direzione di Vincenzo Tusa, che permisero di indagare estese porzioni del tessuto urbano e di definire con maggiore precisione l’organizzazione della città ellenistica.

Nel complesso, le indagini archeologiche, condotte con l’obiettivo di riportare alla luce l’intero abitato, si svilupparono nell’arco di diversi decenni e consentirono il rinvenimento di importanti strutture pubbliche, tra cui il teatro e il *Bouleuterion*, oltre a numerose abitazioni di pregio, come la Casa delle Ghirlande e la Casa di Leda, e ampie porzioni della terrazza superiore con edifici sacri. Tali ricerche hanno restituito una documentazione particolarmente significativa dell’edilizia privata, permettendo di ricostruire l’impianto urbanistico, la distribuzione funzionale degli spazi e aspetti rilevanti della vita quotidiana degli abitanti⁹⁵.

Gli scavi hanno, inoltre, restituito informazioni necessarie per analizzare nel dettaglio le tecniche costruttive e i materiali impiegati. È stato possibile riconoscere un uso combinato di materiali locali, come la calcarenite per le strutture portanti e basamentali, e materiali più leggeri per gli elevati murari, tra cui la terra cruda, impiegata soprattutto nell’edilizia domestica e negli spazi funzionali⁹⁶.

⁹⁵ Tusa, 1956, p.174.

⁹⁶ Germanà, 2015, pp-91-94.

In questo contesto, le architetture in terra cruda si inseriscono prevalentemente in edifici di rango meno elevato e in ambienti destinati ad attività artigianali e commerciali, spesso affacciati lungo la via dell'Agorà e organizzati in relazione alla viabilità principale. Le testimonianze conservate risultano tuttavia limitate sia in termini quantitativi che dimensionali e consistono principalmente in murature in adobe riconducibili a interventi di riorganizzazione edilizia, quali tamponamenti di aperture o partizioni interne di edifici originariamente realizzati in pietra⁹⁷.

La tecnica costruttiva prevalente è quella dell'adobe, basata su mattoni crudi ottenuti da impasti di terra locale (argillosa), talvolta addizionata con inclusi minerali e materiali organici, modellati in stampi e successivamente essiccati al sole. I mattoni, generalmente disposti in filari orizzontali, poggiano su zoccoli in pietra, configurando un sistema costruttivo misto ampiamente attestato nel Mediterraneo antico⁹⁸. La diffusione di tali tecniche si inserisce in una tradizione costruttiva di lunga durata, caratterizzata dall'utilizzo di materiali locali, dalla facilità di lavorazione e da buone prestazioni termoigrometriche, ma anche da una forte vulnerabilità agli agenti ambientali.

Dal punto di vista conservativo, le strutture in terra cruda di Solunto presentano un elevato grado di vulnerabilità, legato sia alla natura intrinseca del materiale sia alle condizioni di esposizione (assenza di coperture, creste murarie a vista, azione degli agenti meteorici). Le evidenze archeologiche mostrano come tali strutture siano significativamente più suscettibili ai fenomeni di disgregazione rispetto alle murature in pietra, rendendo particolarmente complessa la loro conservazione nel lungo periodo⁹⁹.

Gli interventi di protezione realizzati nel corso del tempo hanno spesso prodotto effetti controproducenti: soluzioni quali sigillature cementizie, copertine in laterizio, architravi in calcestruzzo armato o teche protettive hanno dimostrato una limitata efficacia o addirittura un impatto negativo sulle dinamiche di degrado, alterando i meccanismi di traspirazione e favorendo condizioni microclimatiche sfavorevoli¹⁰⁰. Più efficaci risultano invece strategie basate su approcci compatibili e reversibili, come l'impiego di strati di sacrificio in terra cruda o sistemi di copertura estesi, sebbene questi richiedano una manutenzione costante difficilmente garantibile nel tempo.

Le più recenti ricerche hanno sottolineato come la conoscenza approfondita delle tecniche costruttive, delle caratteristiche dei materiali e dei meccanismi di degrado rappresenti un passaggio fondamentale per la definizione di strategie di conservazione sostenibili. In tale

⁹⁷ Germanà, 2015, pp-91-94.

⁹⁸ Bordonario, Spatafora, 2011, pp. 57-63; Mecca et al. 2011, pp. 9-21

⁹⁹ Germanà, 2015, pp-91-94.

¹⁰⁰ Germanà, Panvini, 2008, pp. 7-16.

prospettiva, la fase diagnostica e il riconoscimento delle principali patologie costituiscono la base per l'individuazione dei rischi e la pianificazione di interventi mirati di protezione e conservazione programmata¹⁰¹. Nel complesso, il caso di Solunto rappresenta un contesto di particolare interesse per lo studio delle architetture in terra cruda in ambito archeologico mediterraneo, evidenziando al contempo le criticità conservative di tali materiali e la necessità di sviluppare approcci metodologici specifici, basati su criteri di compatibilità, minimo intervento e monitoraggio nel tempo.

¹⁰¹ Bordonaro, Spatafora, 2011, pp. 57-63

4.2 Indagini diagnostiche per la valutazione dello stato di conservazione e dei materiali costitutivi

Al fine di definire la natura dei materiali costitutivi e lo stato di conservazione delle strutture in terra cruda dell'area archeologica di Solunto, è stata condotta una campagna diagnostica mirata alla caratterizzazione mineralogica, chimica e tessiturale dei mattoni crudi. La conoscenza approfondita della materia prima e della "ricetta" costruttiva rappresenta un passaggio preliminare imprescindibile sia per la comprensione dei processi di degrado sia per l'individuazione di sistemi consolidanti compatibili con la matrice argillosa originaria. Nel corso dei secoli, i mattoni crudi sono stati realizzati inumidendo la terra, alla quale venivano aggiunti stabilizzanti e agenti aggreganti di varia natura (sabbia o altri aggregati minerali; paglia; segatura; fibre naturali; ceneri; resine e colle; bitume; ecc.), con la funzione di limitare il ritiro e migliorare la durabilità, in particolare nei confronti dell'umidità. La caratteristica fondamentale di tali manufatti consiste nell'assenza di un processo di cottura: l'indurimento avviene per essiccazione naturale grazie alla capacità coesiva della frazione argillosa. Per quanto riguarda le murature portanti, l'essiccazione può avvenire prima della posa in opera, nel caso in cui l'impasto venga modellato in elementi prefabbricati (tecnica dell'adobe), oppure dopo la messa in opera, quando il materiale viene costipato in casseforme (tecnica del pisé). È stata effettuata la caratterizzazione di campioni rappresentativi prelevati presso il sito archeologico di Solunto, dal vano di base ovest "b" dell'insula 8. La conoscenza della materia prima è risultata fondamentale per individuare un sistema nanostrutturato idoneo al trattamento conservativo dei mattoni in terra cruda costipata. Per lo studio della composizione mineralogica e chimica, nonché degli aspetti tessiturali e ultrastrutturali, sono state impiegate le seguenti metodologie: spettrometria a raggi X (XRF), diffrazione a raggi X (XRD), microscopia ottica in luce polarizzata (su sezioni sottili), microscopia elettronica a scansione accoppiata a microanalisi a dispersione di energia (SEM-EDS) e spettroscopia FT-IR. I campioni rappresentativi, selezionati sia per la caratterizzazione dei materiali in opera sia per la preparazione dei test sperimentali con applicazione di materiali nanostrutturati a funzione consolidante, sono stati prelevati in diversi punti delle insulae 7/B e 8A. Le analisi hanno permesso di chiarire diversi aspetti della "ricetta" dei mattoni in terra cruda di età ellenistico-romana di Solunto. Dal punto di vista tessiturale, attraverso analisi granulometriche, è stato verificato che la frazione fine con funzione legante (diametro delle particelle $< 60 \mu\text{m}$) risulta relativamente contenuta rispetto alla frazione sabbiosa, variando da circa il 19% in peso (campione So/TC-1A) a un massimo del 35% (campione So/TC-3B). Il campione So/TC-4, selezionato per le prove sperimentali

con materiali nanostrutturati, presenta circa il 26% in peso di frazione fine ($< 0,06$ mm). Per quanto riguarda la distribuzione delle inclusioni a dimensione sabbiosa, la sabbia grossolana (1–0,5 mm), media (0,5–0,25 mm) e fine (0,25–0,125 mm) rappresentano complessivamente circa l'80% in peso, mentre risultano meno rappresentate la sabbia molto grossolana (2–1 mm: 3–10% in peso) e la sabbia molto fine (0,125–0,06 mm: 10–18% in peso) (fig. 4.1).

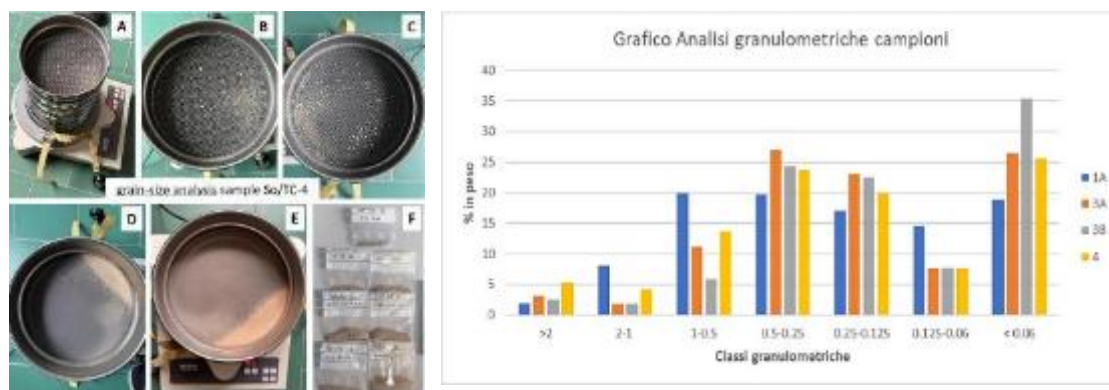


Fig. 4.1 Fotografie delle frazioni fini ottenute mediante le analisi granulometriche. Gli istogrammi mostrano la distribuzione delle inclusioni aplastiche a granulometria sabbiosa.

Le analisi diffrattometriche (XRD) dei campioni di mattoni in terra cruda costipata hanno definito in modo univoco la loro composizione mineralogica. Calcite e quarzo risultano le fasi cristalline più abbondanti, seguite da dolomite (da comune a sporadica), feldspati (in tracce) e minori quantità di minerali argillosi. Tale associazione risulta sostanzialmente comune, dal punto di vista qualitativo, a tutti i campioni analizzati, sebbene si riscontrino variazioni legate alla diversa abbondanza relativa di quarzo e dolomite all'interno dell'aggregato (inclusioni aplastiche), come evidenziato anche dalle osservazioni al microscopio in luce polarizzata trasmessa. In particolare, è stata rilevata una certa variabilità nel rapporto di abbondanza tra inclusioni di natura silicoclastica (quarzo mono- e policristallino, selce, frammenti di arenaria) e inclusioni di natura carbonatica (bioclasti calcarei, frammenti di biocalcareni pleistocenici e dolomie mesozoiche). Tale differenza risulta particolarmente evidente, ad esempio, tra il campione So/TC-3B e il campione So/TC-4. Inoltre, tra gli stessi campioni si osserva anche una differenza nel rapporto tra matrice argillosa e cemento micritico (calcite microcristallina), visibilmente più elevato nel caso del campione So/TC-3B rispetto al campione So/TC-4 (fig. 4.2).

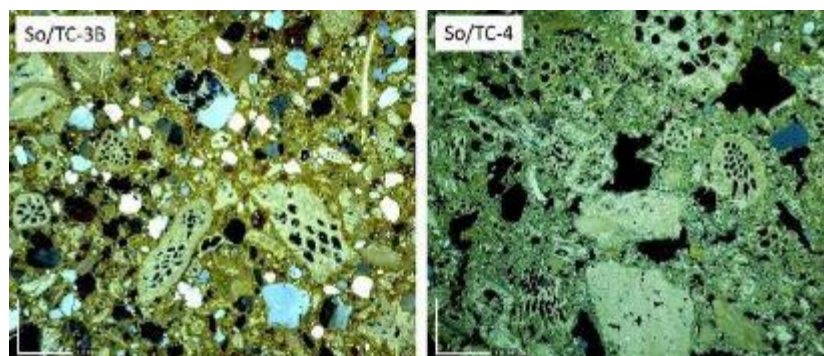


Fig. 4.2 Immagini dei campioni ottenute in luce polarizzata trasmessa.

Da quest'ultimo punto di vista è possibile distinguere due macro-categorie di mattoni in terra cruda di età ellenistico-romana: quelli in cui risulta relativamente più rappresentata la matrice argillosa e quelli in cui prevale il cemento a calcite microcristallina. Le materie prime impiegate risultano tutte disponibili localmente, anche all'interno dell'area del parco archeologico, e riflettono fedelmente le litologie affioranti nel territorio circostante (fig. 4.3).

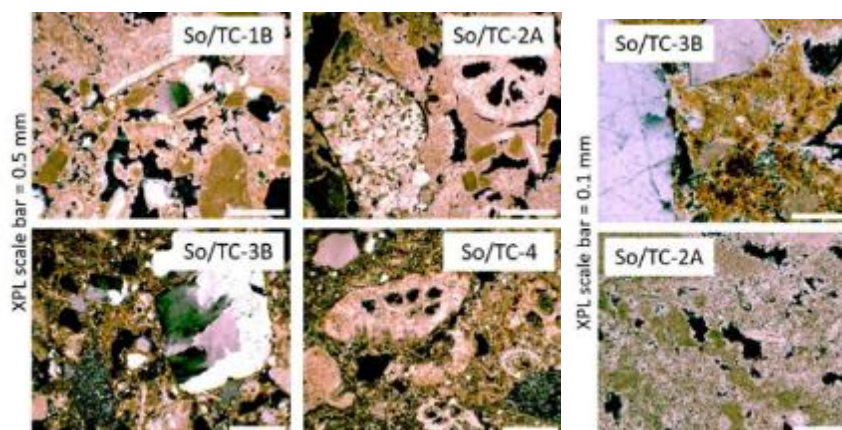


Fig. 4.3 Immagini dei campioni ottenute in luce polarizzata trasmessa.

Un ulteriore aspetto di interesse, indagato mediante analisi minero-petrografiche, riguarda la presenza di tracce evidenti anche durante le osservazioni in situ di intonaci a base di calce che probabilmente rivestivano le murature costituite da mattoni in terra cruda costipata. Inoltre, in alcune aree sono state individuate tracce di precedenti interventi di “consolidamento” (verosimilmente recenti?) basati sull'applicazione di latte di calce a bassa viscosità, come dimostrato dalla presenza di grumi di calce idrata. Sono attualmente in corso le analisi mediante microscopia elettronica (SEM-EDS) e la speciazione dei fillosilicati argillosi nei campioni archeologici selezionati per la realizzazione delle prove sperimentali.

4.3 Valutazione dei sistemi consolidanti su provini di laboratorio

Sono stati realizzati alcuni provini che simulano i mattoni in terra cruda, utilizzando un impasto ottenuto a partire dal campione So/TC-4. Per la preparazione dei provini è stata seguita la procedura tradizionale di produzione dei mattoni crudi. Per la realizzazione dei provini, la materia prima è stata nuovamente impastata con acqua fino a ottenere una consistenza omogenea e compatta. L'impasto ottenuto era troppo povero di frazione grassa/legante per tale motivo si è deciso di realizzare i provini con le seguenti percentuali: 4 parti in volume di campione prelevato dal sito e una parte di idrossido di calcio utilizzato come legante. Le casseforme sono state quindi lasciate essiccare lentamente all'aria (fig.4.4).



Fig. 4.4 Casseforme in legno e provini di mattone crudo ottenuti.

In riferimento all'invecchiamento artificiale dei provini di mattone crudo, sono stati inizialmente condotti test mediante Solar Box, impostando i parametri di irraggiamento sulla base dei valori di radiazione solare ricavati dal Photovoltaic Geographical Information System (PVGIS). Tuttavia, l'esposizione alle condizioni simulate ha prodotto principalmente un effetto di essiccamento eccessivo e "cottura" dei provini, determinando una modificazione del materiale non rappresentativa dei reali meccanismi di degrado cui le strutture in terra cruda sono sottoposte in situ. Considerata la natura dei campioni, realizzati utilizzando materia prima direttamente proveniente dal sito archeologico e caratterizzati da una limitata frazione legante, che li rendeva estremamente friabili, si è ritenuto che i provini presentassero già condizioni assimilabili a uno stato di invecchiamento avanzato. Per tale motivo, si è deciso di non proseguire con ulteriori cicli di invecchiamento artificiale e di procedere direttamente alla fase di applicazione e valutazione dei sistemi consolidanti, assumendo i provini come rappresentativi di un materiale già degradato. Analogamente, sui provini di mattone crudo sono stati applicati a pennello, fino a rifiuto (fig. 4.5), quattro sistemi consolidanti: A) $Mg(OH)_2$ disperso in 75% acqua e 25% isopropanolo (10 g/L); B) $Sr(OH)_2$ disperso in 75% acqua e 25% isopropanolo (10 g/L); C) nanocalce commerciale

(Nanorestore®, CTS, dispersione di nanoparticelle di Ca(OH)₂ in alcool isopropilico); D) nanosilice commerciale (Nanosil OR®, CTS, fluorosilani nanometrici in dispersione acquosa). Per ciascun sistema sono stati trattati tre provini indipendenti, preparati secondo la medesima procedura, al fine di garantire la confrontabilità dei risultati ottenuti. La scelta dei diversi sistemi è stata finalizzata a confrontare l'efficacia dei sistemi nanostrutturati sintetizzati con prodotti consolidanti commerciali già impiegati in interventi di conservazione per i substrati in esame.



Fig. 4.5 Applicazione dei sistemi consolidanti a pennello.

La fase sperimentale in laboratorio è stata progettata con l'obiettivo di valutare in maniera controllata l'efficacia, la compatibilità e il comportamento nel tempo dei sistemi consolidanti sviluppati e selezionati nel presente lavoro. L'impiego di provini realizzati con materiali e stratigrafie coerenti con quelli riscontrati nei casi studio ha consentito di riprodurre condizioni rappresentative dei supporti originali, isolando le variabili ambientali e operative e permettendo un confronto diretto tra i diversi trattamenti applicati. Le prestazioni dei consolidanti sono state valutate attraverso una serie di prove standardizzate, tra cui: analisi colorimetrica (UNI EN 15886); prove di bagnabilità (contact angle); permeabilità al vapore acqueo (UNI EN 15803); assorbimento d'acqua per capillarità (UNI EN 15801); indagini microstrutturali (SEM-EDS); Prove meccaniche a compressione; Porosimetria a intrusione di mercurio (MIP). L'approccio integrato ha permesso di confrontare non solo l'efficacia consolidante in termini meccanici, ma anche l'impatto estetico dei trattamenti e i loro effetti sulle proprietà fisiche del materiale, con particolare attenzione al mantenimento della traspirabilità.

Tabella 4.1. Variazione delle coordinate cromatiche e della differenza cromatica totale della superficie pittorica dopo il trattamento.

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
(A)	1,2	0,7	6	6,16
(B)	2,8	3,8	2,9	5,53
(C)	6,1	3,3	11,6	8,45
(D)	2,2	3,5	2,9	5,05

A= $\text{Mg}(\text{OH})_2$ disperso in 75% acqua e 25% isopropanolo; B= $\text{Sr}(\text{OH})_2$ disperso in 75% acqua e 25% isopropanolo; C=nanocalce commerciale; D=nanosilice commerciale.

La tabella 4.1 mostra che il sistema A ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) evidenzia $\Delta E^* = 6,16$, con lieve incremento della componente gialla ($\Delta b^* = 6$) e variazioni contenute di luminosità. Il sistema B ($\text{Sr}(\text{OH})_2$) registra $\Delta E^* = 5,53$, con aumenti moderati di ΔL^* e Δa^* , risultando cromaticamente equilibrato. La nanocalce commerciale (C) presenta la variazione più elevata ($\Delta E^* = 8,45$), associata a un marcato incremento di luminosità e della componente gialla, indicativo di effetto sbiancante. La nanosilice commerciale (D) evidenzia la variazione complessiva più contenuta ($\Delta E^* = 5,05$), con modifiche moderate delle coordinate cromatiche. Nel complesso, i sistemi D e B risultano i più compatibili dal punto di vista cromatico, mentre la nanocalce (C) determina l'impatto visivo più significativo.



Fig. 4.6 Test di bagnabilità dei sistemi consolidanti. A= $\text{Mg}(\text{OH})_2$ disperso in 75% acqua e 25% isopropanolo; B= $\text{Sr}(\text{OH})_2$ disperso in 75% acqua e 25% isopropanolo; C=nanocalce commerciale; D=nanosilice commerciale.

La bagnabilità dei mattoni crudi trattati è stata valutata mediante misura dell'angolo di contatto di una goccia d'acqua ($10 \mu\text{L}$) (fig.4.6). I sistemi A e B hanno mostrato bassi angoli di contatto, indicando un comportamento idrofilo e il mantenimento della naturale traspirabilità del substrato. La nanocalce commerciale (C) ha evidenziato assorbimento immediato (angolo $\approx 0^\circ$), confermando un'elevata idrofilicità. La nanosilice commerciale (D) ha mostrato un angolo di contatto più elevato, suggerendo una parziale riduzione della bagnabilità dovuta a un effetto superficiale. Nel complesso, i sistemi a base di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Sr}(\text{OH})_2$ mantengono un comportamento compatibile con la natura porosa del mattone crudo.

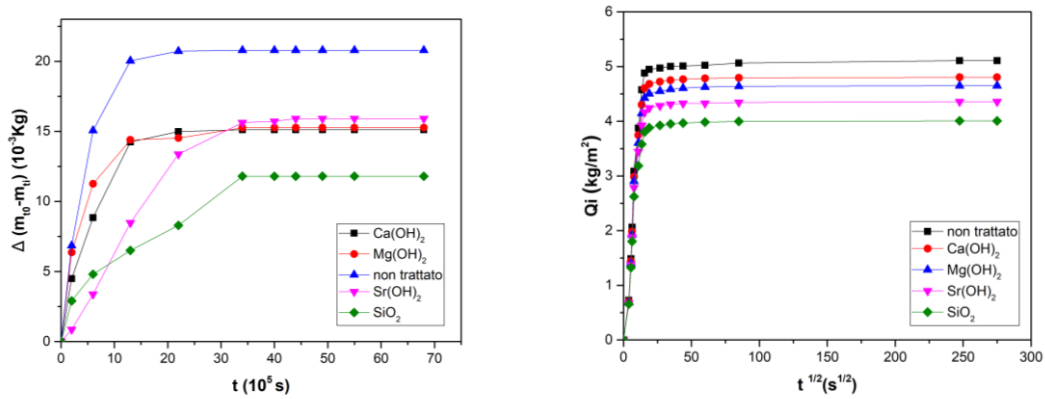


Fig. 4.7 Variazione di massa, $\Delta(m_0 - m_i)$, in funzione del tempo t_i prima del trattamento e dopo il trattamento (sinistra); Quantità di acqua assorbita per unità di superficie, Q_i , in funzione della radice quadrata del tempo prima del trattamento e dopo il trattamento (destra)

Le prove di permeabilità al vapore acqueo (UNI EN 15803) e di assorbimento capillare (UNI EN 15801) (fig. 4.7) sono state condotte al fine di valutare l'impatto dei trattamenti consolidanti sul comportamento igrometrico dei mattoni crudi, materiale intrinsecamente caratterizzato da elevata porosità aperta, marcata capillarità e forte sensibilità alle variazioni di umidità. Il campione non trattato ha mostrato, come atteso, un'elevata diffusione del vapore e i valori più alti di assorbimento capillare, confermando la presenza di una rete porosa ampiamente interconnessa che favorisce sia il trasporto di vapore sia la risalita dell'acqua liquida. I sistemi a base di Mg(OH)₂ (A) e Sr(OH)₂ (B) hanno determinato una riduzione moderata sia della permeabilità al vapore sia dell'assorbimento capillare. Le curve evidenziano un rallentamento della cinetica di imbibizione e un plateau finale inferiore rispetto al non trattato, senza tuttavia un'alterazione drastica della diffusione del vapore. Tale comportamento suggerisce che le nanoparticelle si distribuiscano prevalentemente lungo le pareti dei pori, modificandone parzialmente la sezione efficace ma preservando la continuità della rete capillare. Questo equilibrio risulta particolarmente favorevole per i mattoni crudi, nei quali è essenziale limitare l'ingresso di acqua liquida senza compromettere la capacità di evaporazione. La nanocalce commerciale (C) ha mostrato una riduzione meno marcata dell'assorbimento capillare, con valori finali prossimi a quelli del campione non trattato, mentre la permeabilità al vapore risulta più sensibilmente diminuita. Tale comportamento può essere correlato alla formazione di carbonato di calcio all'interno dei pori, che tende a ridurre la sezione capillare senza determinare una significativa idrofobizzazione superficiale. La nanosilice commerciale (D) ha evidenziato la diminuzione più significativa sia della permeabilità al vapore sia dell'assorbimento capillare. Il marcato abbassamento dei valori suggerisce un effetto di ostruzione o restringimento dei pori più pronunciato, verosimilmente

associato alla formazione di una fase silicea continua in prossimità della superficie. Sebbene ciò comporti una maggiore resistenza all'ingresso dell'acqua liquida, potrebbe ridurre la capacità del materiale di regolare gli scambi igrometrici. Nel complesso, i sistemi a base di $Mg(OH)_2$ e $Sr(OH)_2$ mostrano il comportamento più bilanciato, in quanto riducono la risalita capillare mantenendo una diffusione del vapore compatibile con la natura porosa del mattone crudo. Tale equilibrio rappresenta un requisito fondamentale negli interventi conservativi su materiali terrosi esposti a condizioni ambientali variabili o a contesti ad elevata umidità.

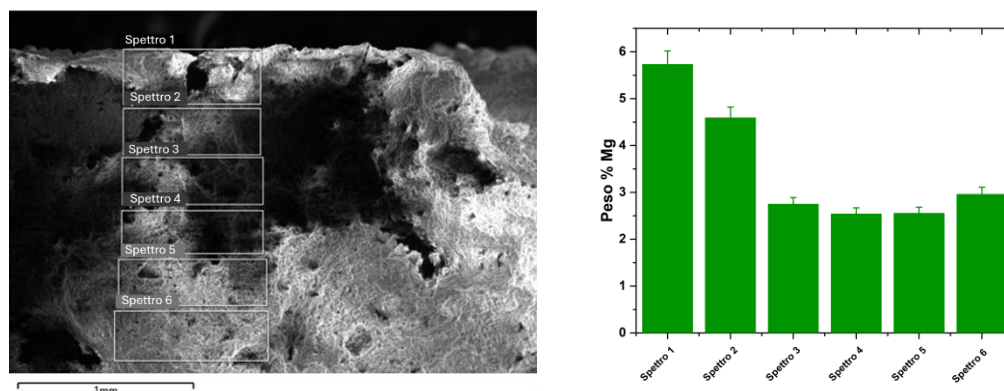


Fig. 4.8 Area del provino in cui sono stati acquisiti gli spettri (sinistra); distribuzione del magnesio in funzione della profondità mediante analisi SEM-EDS su sezione trasversale (destra).

L'indagine SEM-EDS (fig. 4.8) è stata condotta su sezione trasversale del provini in mattone crudo trattato con $Mg(OH)_2$, al fine di valutare la distribuzione del magnesio in funzione della profondità. Le aree di acquisizione degli spettri, dalla superficie verso le zone più interne, sono riportate in figura (sinistra), con punti di analisi distribuiti a profondità dell'ordine del millimetro, mentre il contenuto di Mg espresso in percentuale in peso è mostrato nel grafico (destra). Il profilo evidenzia concentrazioni più elevate negli strati superficiali (Spettri 1–2), seguite da una progressiva diminuzione nelle zone intermedie (Spettri 3–5), suggerendo un'interazione del consolidante con la porosità più esterna del materiale. Tuttavia, nel punto più profondo (Spettro 6) si osserva un incremento del contenuto di Mg rispetto allo Spettro 5. Tale andamento non può essere interpretato univocamente come distribuzione del solo consolidante, poiché il substrato presenta dolomite ($CaMg(CO_3)_2$), minerale naturalmente contenente magnesio. Il segnale EDS rilevato rappresenta quindi la somma del Mg originario del materiale costitutivo e di quello introdotto dal trattamento. La presenza di frazioni dolomitiche nelle zone più interne può giustificare l'aumento registrato nello Spettro 6. Di conseguenza, la distribuzione del magnesio non consente una tracciabilità netta della profondità di penetrazione del

consolidante. Nonostante questo limite interpretativo, la maggiore concentrazione negli strati superficiali indica una prevalente interazione del trattamento nelle porzioni più esterne del mattone crudo, senza evidenza di accumuli anomali o discontinuità morfologiche nelle micrografie SEM.

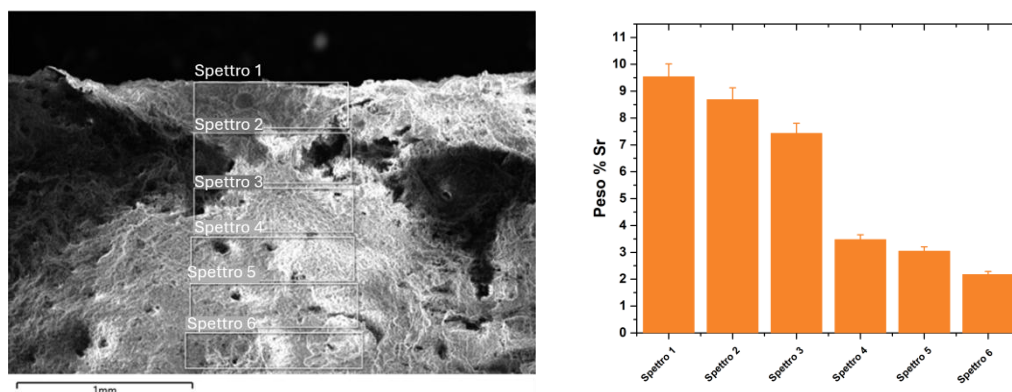


Fig. 4.9 Area del provino in cui sono stati acquisiti gli spettri (sinistra); distribuzione dello stronzio in funzione della profondità mediante analisi SEM-EDS su sezione trasversale (destra).

L'indagine SEM-EDS (fig. 4.9) è stata condotta su sezione trasversale del provino in mattone crudo trattato con $\text{Sr}(\text{OH})_2$, al fine di valutare la distribuzione dello stronzio in funzione della profondità. Le aree di acquisizione degli spettri, distribuite dalla superficie verso le zone più interne della sezione a profondità dell'ordine del millimetro, sono riportate nella micrografia (sinistra), mentre il contenuto di Sr espresso in percentuale in peso è mostrato nel grafico (destra). Il profilo evidenzia un contenuto elevato di stronzio negli strati più superficiali (Spettri 1–3), con valori progressivamente decrescenti procedendo verso l'interno della sezione. A partire dallo Spettro 4 fino allo Spettro 6, il contenuto di stronzio risulta nettamente inferiore, indicando una presenza residuale del consolidante nelle zone più profonde. Tale andamento dimostra che il sistema consolidante a base di $\text{Sr}(\text{OH})_2$ si concentra prevalentemente nelle porzioni più esterne del mattone crudo, con una penetrazione limitata oltre i primi strati prossimi alla superficie. La marcata differenza tra i valori registrati negli Spettri 1–3 e quelli misurati negli Spettri 4–6 conferma un confinamento del trattamento nelle aree superficiali, probabilmente legato a fenomeni di reazione e/o precipitazione precoce all'interno dei pori più esterni. Nel complesso, l'analisi evidenzia un'azione consolidante principalmente superficiale, senza accumuli anomali ma con una profondità di penetrazione ridotta rispetto a quanto osservabile nei primi micrometri del substrato.

Le prove meccaniche di compressione e i test di porosimetria a intrusione di mercurio così come per i provini di affresco, anche per i mattoni crudi, sono state effettuate trattando quest'ultimi con i sistemi sintetizzati in laboratorio, al fine di confrontare le performance.

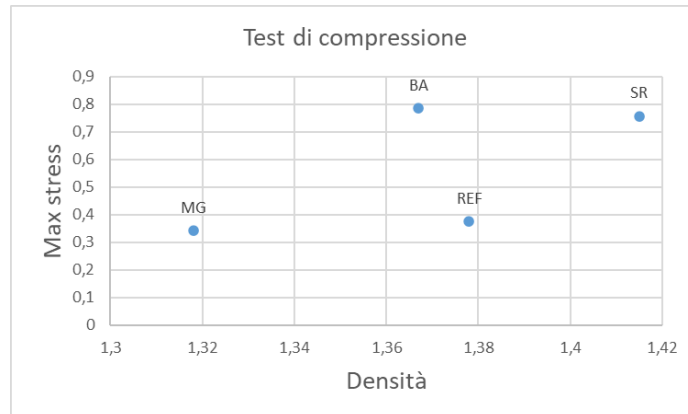


Fig. 4.10 Relazione tra densità apparente e tensione massima a compressione nei campioni di mattone crudo trattati con i diversi sistemi nanostrutturati (BA = $\text{Ba}(\text{OH})_2$; SR = $\text{Sr}(\text{OH})_2$; MG = $\text{Mg}(\text{OH})_2$) e nel campione di riferimento non trattato (REF).

Le prove di compressione (fig. 4.10) mostrano un miglioramento delle proprietà meccaniche nei mattoni crudi trattati rispetto al campione di riferimento (REF). I sistemi a base di $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (BA) e $\text{Sr}(\text{OH})_2$ (SR) presentano i valori più elevati di tensione massima, associati a un aumento della densità apparente.

Il trattamento con $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (MG) evidenzia un incremento più contenuto della resistenza. Tale differenza è attribuibile alla morfologia delle particelle: quelle aciculari (BA) e fibrillari (SR) favoriscono una maggiore interconnessione nella matrice porosa, mentre le particelle esagonali di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ risultano meno efficaci nel creare una rete strutturalmente coesa. Nel complesso, l'efficacia consolidante nei mattoni crudi risulta strettamente legata non solo alla composizione chimica, ma anche alla morfologia delle nanoparticelle.

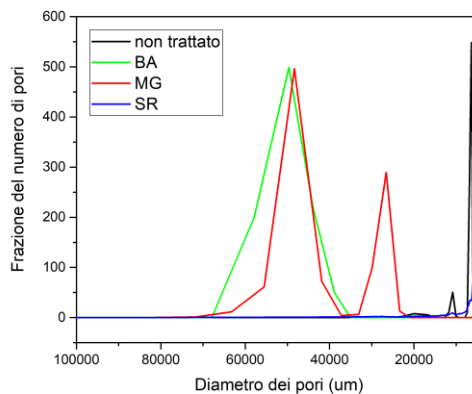


Fig. 4.11 Distribuzione della frazione numerica dei pori in funzione del diametro per i campioni di affresco trattati con idrossido di bario (BA), idrossido di magnesio (MG), idrossido di stronzio (SR) e per il campione non trattato, ottenuta mediante porosimetria a intrusione di mercurio (MIP).

L'analisi mediante porosimetria a intrusione di mercurio (MIP) (fig. 4.11) evidenzia differenze nella distribuzione dei pori tra i campioni di mattone crudo trattati e il non trattato. Il campione non trattato e quello trattato con $\text{Sr}(\text{OH})_2$ (SR) mostrano una prevalenza di pori di dimensioni inferiori e una distribuzione più eterogenea, riflettendo la naturale variabilità della matrice argillosa. I trattamenti con $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (BA) e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (MG) determinano invece una redistribuzione della porosità verso diametri mediamente maggiori e picchi più definiti, suggerendo una riorganizzazione della microstruttura e un parziale riempimento delle frazioni più fini. Nel complesso, nei mattoni crudi i consolidanti non producono una semplice riduzione uniforme della porosità, ma una modifica selettiva della rete capillare, fortemente influenzata dall'eterogeneità intrinseca del materiale.

4.4 Applicazioni in situ

Le applicazioni in situ sono state effettuate presso l'Insula 8/A, questa si inserisce nel settore residenziale della città ellenistico-romana di Solunto e rappresenta uno degli esempi meglio conservati dell'organizzazione dello spazio domestico articolato attorno a una distribuzione interna di ambienti funzionalmente differenziati.

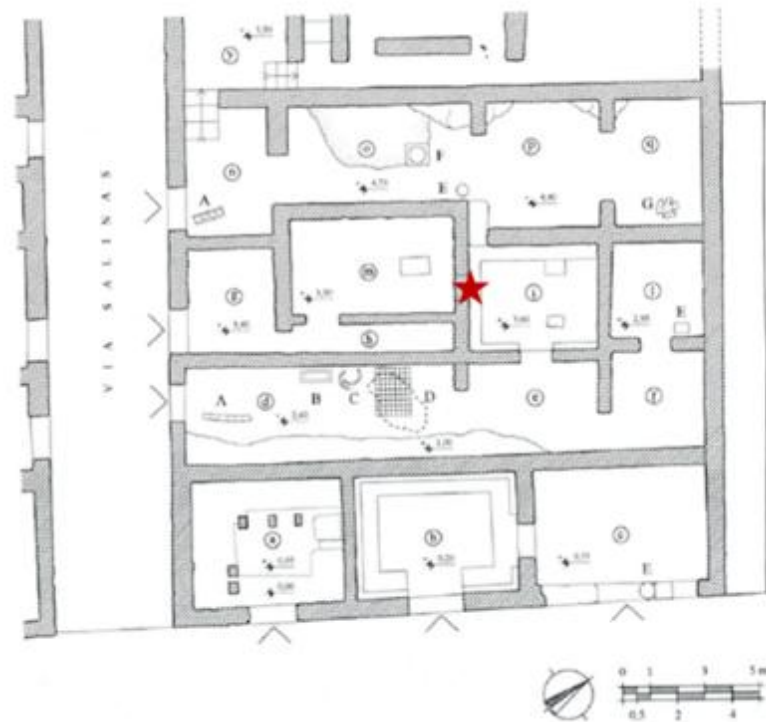


Fig. 4.12 Planimetria dell'Insula VIII/a dell'area archeologica di Solunto (da Sposito 2014, p. 198, fig. 2). La stella rossa, aggiunta dall'autrice, indica la porzione muraria del vano I in cui sono state effettuate le applicazioni in situ dei sistemi consolidanti su strutture in terra cruda.

Come evidenziato nella planimetria di riferimento (Fig. 4.12), l'insula si sviluppa secondo uno schema regolare, con ambienti disposti lungo assi di circolazione interni e affacciati su spazi di distribuzione, secondo modelli abitativi tipici dell'architettura domestica di età ellenistica. Le strutture murarie mostrano una chiara distinzione tra basamenti realizzati in blocchi di calcarenite locale e alzati costituiti da materiali più leggeri, tra cui la terra cruda, impiegata per la realizzazione degli elevati murari e delle partizioni interne. In particolare, nel vano I, oggetto della presente sperimentazione, sono riconoscibili porzioni murarie in mattoni crudi caratterizzate da una tessitura irregolare e da una composizione eterogenea, riconducibile all'impiego di impasti argillosi locali modellati e successivamente essiccati all'aria. Tali evidenze risultano oggi fortemente compromesse dal punto di vista conservativo, a causa della natura intrinsecamente fragile del materiale e della prolungata esposizione agli agenti atmosferici, configurandosi come un contesto particolarmente

significativo per lo studio dei processi di degrado e per la sperimentazione di interventi di consolidamento specifici per i materiali a matrice argillosa.



Fig. 4.13 Porzione muraria in terra cruda dell'Insula VIII/a (vano I, Solunto) oggetto delle applicazioni in situ dei sistemi consolidanti.

L'applicazione in situ dei sistemi consolidanti è stata effettuata su una porzione di muratura in terra cruda individuata all'interno dell'Insula 8, in corrispondenza del vano I (Fig. 4.13), secondo la nomenclatura proposta da Sposito¹⁰². La scelta dell'area di intervento è stata effettuata sulla base dello stato di conservazione del manufatto, caratterizzato da diffusi fenomeni di disgregazione superficiale, perdita di coesione e dilavamento della frazione fine, risultando pertanto rappresentativa delle condizioni di degrado osservate nelle strutture in terra cruda del sito. Per l'applicazione in situ sono stati selezionati quattro tasselli di dimensioni 15×15 cm, sui quali sono stati applicati differenti sistemi consolidanti: CA = nanocalce commerciale (Nanorestore, CTS); SI = nanosilice commerciale (Nanosilo OR, CTS); MG = dispersione di nanoparticelle di $Mg(OH)_2$; SR = dispersione di nanoparticelle di $Sr(OH)_2$ (fig. 4.14). I sistemi sono stati applicati a pennello fino a rifiuto, al fine di garantire la massima penetrazione compatibile con la capacità assorbente del substrato, in analogia con quanto effettuato nelle prove di laboratorio e nelle applicazioni condotte sugli altri contesti oggetto di studio. La valutazione delle prestazioni dei trattamenti è stata effettuata mediante prove pre- e post-intervento dopo 7 giorni, tra cui Scotch tape test per la verifica del consolidamento superficiale, contact sponge test per la valutazione della

¹⁰² Sposito, 2014, p. 198.

coesione degli strati e analisi colorimetriche per il monitoraggio delle eventuali variazioni cromatiche indotte dai trattamenti.



Fig. 4.14 Tasselli selezionati in cui sono stati applicati i sistemi consolidanti

Le prestazioni dei sistemi consolidanti sono state valutate mediante una serie di prove eseguite prima e dopo l'applicazione, tra cui misure colorimetriche per verificare eventuali variazioni cromatiche, test con spugna a contatto per valutare la coesione superficiale e test Scotch Tape per stimare il grado di polverizzazione superficiale e l'efficacia del trattamento consolidante.

Tab. 4.2 Differenze nelle coordinate cromatiche e variazione totale del colore prima e dopo il trattamento

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
CA	12,52	0,9	14,34	19,06
Si	8,58	1,52	9,78	13,10
SR	3,82	0,92	5,50	6,76
MG	5,04	1,84	5,96	8,02

Le misure colorimetriche (tab 4.2) hanno evidenziato differenze significative tra i sistemi consolidanti testati in termini di alterazione cromatica indotta sul substrato in mattoni crudi. Il trattamento CA ha mostrato la variazione totale di colore più elevata ($\Delta E^* = 19,06$), principalmente associata a un marcato aumento della luminosità ($\Delta L^* = 12,52$) e della

componente gialla ($\Delta b^* = 14,34$), indicando una significativa alterazione dell'aspetto originale della superficie. Analogamente, il sistema Si ha evidenziato un'elevata variazione cromatica ($\Delta E^* = 13,10$), con incrementi rilevanti sia di ΔL^* che di Δb^* , suggerendo una modifica visibile del substrato. Al contrario, i trattamenti SR e MG hanno determinato variazioni cromatiche più contenute. Il sistema SR ha mostrato il valore di ΔE^* più basso (6,76), indicando una migliore compatibilità cromatica con il substrato, mentre MG ha evidenziato una variazione leggermente superiore ($\Delta E^* = 8,02$), ma comunque significativamente inferiore rispetto a CA e Si. In entrambi i casi, le variazioni sono principalmente legate a moderati aumenti della luminosità e dell'ingiallimento. Nel complesso, i risultati evidenziano come i sistemi a base di idrossidi (SR e MG) garantiscano una migliore compatibilità visiva, mentre i trattamenti commerciali (CA e Si) inducono alterazioni cromatiche più marcate, che possono compromettere l'integrità estetica delle superfici trattate.

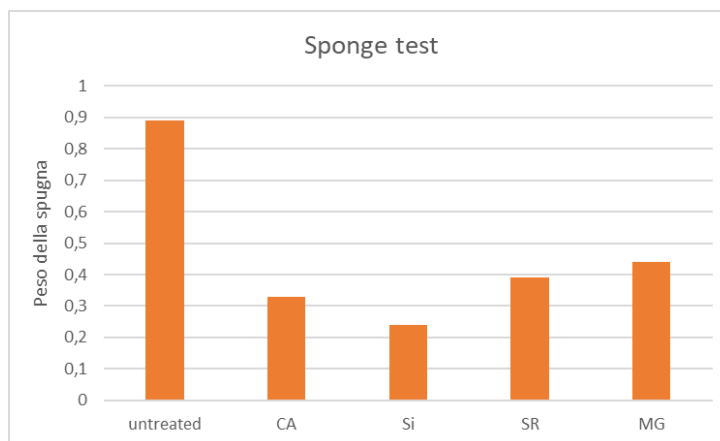


Fig. 4.15 Risultati dello sponge test eseguito sull'area non trattata e sulle aree trattate con diversi sistemi consolidanti (CA, SI, SR e MG)

Il Contact Sponge Test (Fig. 4.15) è stato eseguito per valutare la variazione dell'assorbimento d'acqua superficiale a seguito dell'applicazione dei sistemi consolidanti. Tutte le aree trattate mostrano un assorbimento d'acqua inferiore rispetto al substrato non trattato, indicando un miglioramento dell'efficacia consolidante. Tra i sistemi testati, la nanosilice ha evidenziato la maggiore efficacia, mostrando i valori più bassi di peso della spugna ($\approx 0,25$ g) e indicando quindi una riduzione più marcata dell'assorbimento d'acqua. Anche il trattamento CA ha mostrato buone prestazioni ($\approx 0,33$ g), mentre SR e MG presentano un comportamento intermedio ($\approx 0,39$ g e $\approx 0,44$ g rispettivamente), indicando un miglioramento moderato ma comunque significativo. Nel complesso, i risultati confermano che tutti i sistemi consolidanti riducono l'assorbimento d'acqua del substrato in terra cruda. In particolare, la nanosilice determina la riduzione più significativa dell'assorbimento,

mentre i sistemi a base di idrossidi mostrano un effetto più moderato, probabilmente associato a un'interazione più equilibrata con la struttura porosa del materiale.



Fig. 4.16 Risultati dello Scotch Tape test eseguito sulle aree non trattate e trattate (CA, SI, SR e MG).

I risultati dello Scotch Tape test (Fig. 4.16) evidenziano una chiara riduzione della quantità di materiale asportato dalle aree trattate rispetto al substrato non trattato, che mostra il valore più elevato ($\approx 0,21$), confermando un significativo grado di polverizzazione superficiale e una bassa coesione. Tutti i sistemi consolidanti dimostrano un miglioramento della stabilità superficiale, come indicato dai valori inferiori di peso dello Scotch dopo il trattamento. Tra i sistemi testati, il trattamento Si presenta il valore più basso ($\approx 0,125$), indicando la maggiore efficacia nel ridurre la perdita di materiale superficiale e nell'incrementare la coesione. I sistemi SR e MG mostrano valori intermedi simili ($\approx 0,13-0,14$), suggerendo un effetto consolidante moderato ma costante. Il trattamento CA evidenzia valori leggermente più elevati ($\approx 0,16$), indicando un miglioramento meno marcato rispetto agli altri sistemi, sebbene comunque significativamente migliore rispetto alla condizione non trattata. Nel complesso, i risultati confermano che tutti i trattamenti contribuiscono alla riduzione della polverizzazione superficiale. Il sistema a base di nanosilice sembra fornire l'effetto consolidante immediato più efficace, mentre i trattamenti a base di idrossidi garantiscono un miglioramento più moderato ma uniforme, potenzialmente associato a un'interazione meno invasiva con il materiale.

4.5 Validazione presso il Castello di Sagunto

Il Castello di Sagunto rappresenta un complesso fortificato di straordinaria rilevanza archeologica, sviluppato lungo un crinale collinare che domina la pianura costiera valenciana e caratterizzato da una continuità insediativa che si estende dall'età iberica fino all'età contemporanea. Il sito coincide con l'antica Arse, centro iberico strategico inserito nei circuiti commerciali del Mediterraneo occidentale, la cui posizione naturalmente difesa favorì la costruzione di un primo sistema fortificato¹⁰³.

L'evento storico che segnò profondamente la storia del sito fu l'assedio condotto da Hannibal Barca nel 219 a.C., episodio che determinò la distruzione della città iberica e che è tradizionalmente considerato il casus belli della Second Punic War¹⁰⁴. A seguito della conquista romana, Saguntum fu oggetto di una profonda riorganizzazione urbanistica e monumentale: l'acropoli venne strutturata secondo modelli romani, con la realizzazione del foro, di edifici pubblici e di sistemi idraulici complessi, tra cui cisterne e canalizzazioni, che testimoniano un avanzato controllo delle risorse idriche¹⁰⁵. Il teatro romano, situato sul versante settentrionale, costituisce uno degli elementi più rappresentativi di questa fase e sottolinea il ruolo della città come centro urbano di rilievo in epoca imperiale.

Nel periodo islamico, il sito assunse una configurazione pienamente fortificata, articolandosi in diversi recinti murari e settori funzionali, tra cui l'albacar, con l'adattamento delle strutture preesistenti e l'introduzione di nuove tecniche costruttive, spesso basate sull'impiego di terra e pietra legate da malte calcaree¹⁰⁶. Questa fase è fondamentale per comprendere l'organizzazione difensiva del complesso, finalizzata al controllo del territorio e delle principali vie di comunicazione.

Con la conquista cristiana del 1238 da parte di Giacomo I d'Aragona, il castello fu oggetto di ulteriori trasformazioni, con interventi di rafforzamento delle strutture difensive e riorganizzazione degli spazi interni, spesso attraverso il riuso sistematico delle strutture precedenti. Le successive modifiche in età moderna e contemporanea, legate anche agli eventi bellici, contribuirono ad accrescere la complessità stratigrafica del sito.

Dal punto di vista archeologico e costruttivo, il complesso evidenzia una marcata eterogeneità di materiali e tecniche edilizie, strettamente correlate alle diverse fasi storiche. Studi archeometrici recenti hanno permesso di caratterizzare mortai e materiali lapidei, evidenziando variazioni composizionali riconducibili alle diverse epoche costruttive e alle

¹⁰³ Aranegui Gascó, 1984, pp. 25–30.

¹⁰⁴ Chabret, 1901, pp. 112–118.

¹⁰⁵ Aranegui Gascó, 1984, pp. 45–52.

¹⁰⁶ Sánchez, 2006, pp. 73–85.

risorse locali disponibili¹⁰⁷. Tali indagini risultano fondamentali non solo per la ricostruzione delle dinamiche costruttive, ma anche per l'interpretazione dei fenomeni di degrado e per la definizione di strategie di conservazione compatibili. Studi archeometrici condotti in precedenza e riportati in letteratura scientifica hanno permesso di definire la composizione dei materiali utilizzati per la costruzione del castello. Le strutture della cinta muraria sono costituite prevalentemente da rocce carbonatiche locali, in particolare calcareniti e calcari micritici, estratti dalle cave presenti nella stessa collina di Sagunto. Le analisi mineralogiche e geochimiche condotte dal Prof. Gianni Gallelo (Università di Valencia)¹⁰⁸ su campioni lapidei hanno evidenziato una composizione dominata dalla calcite (CaCO_3), con la presenza subordinata di quarzo e minerali argillosi, confermando l'utilizzo di litologie locali per la realizzazione delle murature. Accanto alle strutture in pietra, alcune parti dell'apparato architettonico presentano anche elementi realizzati con mattoni crudi (adobe), ottenuti a partire da sedimenti locali costituiti principalmente da frazioni argillose, quarzo e componenti carbonatiche. La presenza di questi materiali riflette tecniche costruttive tradizionali ampiamente diffuse nell'area mediterranea, nelle quali l'impiego di terre locali permetteva la realizzazione di elementi edilizi facilmente lavorabili ma al contempo particolarmente vulnerabili ai fenomeni di degrado indotti dagli agenti ambientali. Il caso studio oggetto della presente fase di ricerca riguarda una finestra in terra cruda inserita in un paramento murario e attualmente esposta agli agenti atmosferici, configurandosi come contesto significativo per la sperimentazione in situ di sistemi consolidanti specificamente sviluppati per supporti a matrice argillosa (fig. 4.17).



Fig. 4.17 Planimetria del Castello di Sagunto (Valencia), con indicazione della posizione della finestra in mattoni crudi (punto rosso). Rielaborata dall'autore su base documentaria autorizzata dalla Dirección General de Patrimonio Cultural, Generalitat Valenciana, prot. n. 2025/0718-V.

¹⁰⁷ Riccardi et al, 2017; Brilli et al., 2019.

¹⁰⁸ Gallelo et al., 2019, pp. 931–38

L'area selezionata corrisponde a un elemento architettonico deteriorato, caratterizzato da perdita di coesione, disgregazione granulare e perdita localizzata di materiale, che rappresentano tipiche forme di degrado dei materiali terrosi esposti alle condizioni ambientali esterne (fig.4.18). Quattro differenti sistemi consolidanti sono stati applicati a pennello su distinte aree di prova della struttura della finestra, al fine di confrontarne le prestazioni sul substrato storico. I prodotti testati includono due consolidanti nanostrutturati commerciali e due sistemi basati su nanoparticelle di idrossidi sintetizzate in laboratorio: nanocalce commerciale (CA), nanosilice commerciale (SI), nanoparticelle di $Mg(OH)_2$ (MG) e nanoparticelle di $Sr(OH)_2$ (SR). Ciascun trattamento è stato applicato su un'area chiaramente definita della superficie del mattone, così da consentire un confronto diretto nelle stesse condizioni ambientali.



Fig. 4.18 Finestra in mattoni crudi del Castello di Sagunto (Valencia, Spagna) su cui sono stati applicati i sistemi consolidanti. I quadrati tratteggiati indicano le aree di test trattate: CA = nanocalce; SI = nanosilice; MG = nanoparticelle di $Mg(OH)_2$; SR = nanoparticelle di $Sr(OH)_2$.

Per valutare l'efficacia e la compatibilità dei trattamenti è stato implementato un protocollo di monitoraggio che include misure colorimetriche, sponge test e scotch tape test. Queste analisi sono state eseguite in diverse fasi: prima dell'applicazione dei consolidanti, immediatamente dopo il trattamento, dopo un mese e dopo quattro mesi. Le misure colorimetriche sono state effettuate per valutare eventuali variazioni cromatiche indotte dai trattamenti. Gli sponge test sono stati eseguiti per valutare il miglioramento della coesione superficiale, mentre gli Scotch Tape test sono stati utilizzati per stimare il grado di polverizzazione superficiale e l'efficacia consolidante dei sistemi applicati. Il monitoraggio delle aree trattate nel tempo ha l'obiettivo di valutare la durabilità e le prestazioni dei sistemi consolidanti in condizioni reali di esposizione ambientale e di verificarne l'idoneità per la conservazione dei materiali architettonici in terra cruda.

Tab. 4.3 Differenze nelle coordinate cromatiche e nella variazione totale di colore prima e dopo il trattamento.

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
CA	2,78	0,47	0,19	2,82
MG	4,09	0,94	0,19	4,20
SI	4,25	2,06	4,02	6,20
SR	10,20	2,46	5,56	11,88

Tab. 4.4 Differenze nelle coordinate cromatiche e nella variazione totale di colore prima dopo un mese.

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
CA	4,95	1,60	2,68	5,85
MG	4,09	0,94	2,68	4,98
SI	7,64	1,89	1,40	8,00
SR	4,92	1,16	1,72	5,34

Tab. 4.5 Differenze nelle coordinate cromatiche e nella variazione totale di colore prima e dopo quattro mesi.

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
CA	1,3	2,9	6,2	6,9
MG	1,1	0,7	0,0	1,3
SI	2,6	1,2	1,9	3,4
SR	3,8	1,0	0,8	4,0

Le misure colorimetriche sono state effettuate per valutare le variazioni cromatiche indotte dai trattamenti consolidanti nel tempo. Le differenze nelle coordinate cromatiche (ΔL^* , Δa^* , Δb^*) e la variazione totale di colore (ΔE^*) sono state calcolate confrontando le aree trattate con la condizione pre-trattamento. Immediatamente dopo l'applicazione (Tab. 4.3) sono state osservate variazioni cromatiche moderate per i sistemi CA e MG, con valori di ΔE pari rispettivamente a 2,82 e 4,20. Il trattamento SI ha mostrato una variazione cromatica più elevata ($\Delta E = 6,20$), mentre il sistema SR ha evidenziato la modifica più pronunciata ($\Delta E = 11,88$), principalmente associata a un forte aumento della luminosità ($\Delta L = 10,20^*$). Questi risultati indicano che il trattamento con $Sr(OH)_2$ ha prodotto una modifica più evidente dell'aspetto superficiale immediatamente dopo l'applicazione. Dopo un mese (Tab. 4.4), il sistema CA ha mostrato un aumento della variazione totale di colore ($\Delta E = 5,85$), suggerendo un cambiamento progressivo della superficie nelle prime fasi successive al trattamento.

Il trattamento MG ha evidenziato una variazione moderata ($\Delta E = 4,98$), mentre il sistema SI ha mostrato la variazione più elevata dopo un mese ($\Delta E = 8,00$), principalmente legata a un aumento della luminosità. Il trattamento SR, invece, ha mostrato una riduzione della differenza cromatica rispetto alla condizione immediatamente successiva al trattamento ($\Delta E = 5,34$), indicando una parziale stabilizzazione dei parametri cromatici. Dopo quattro mesi (Tab. 4.5) è stata osservata una generale stabilizzazione dei parametri colorimetrici per la maggior parte dei sistemi testati. In particolare, il trattamento MG ha mostrato la minore variazione cromatica ($\Delta E = 1,3$), indicando un impatto cromatico minimo sul substrato. Il sistema SI ha evidenziato una variazione moderata ($\Delta E = 3,4$), mentre il trattamento SR ha presentato un valore di ΔE pari a 4,0. Il sistema CA ha mostrato la variazione più elevata in questa fase ($\Delta E = 6,9$), principalmente associata a un aumento della coordinata b^* , indicativo di uno spostamento verso tonalità più giallastre. Nel complesso, i risultati evidenziano comportamenti cromatici differenti tra i consolidanti testati. Il trattamento a base di $Mg(OH)_2$ ha mostrato la migliore compatibilità cromatica con il substrato nel tempo, mentre i sistemi SI e CA hanno indotto variazioni cromatiche moderate. Il sistema a base di $Sr(OH)_2$ ha prodotto la modifica più evidente immediatamente dopo l'applicazione, ma ha mostrato una tendenza alla stabilizzazione durante il periodo di monitoraggio.

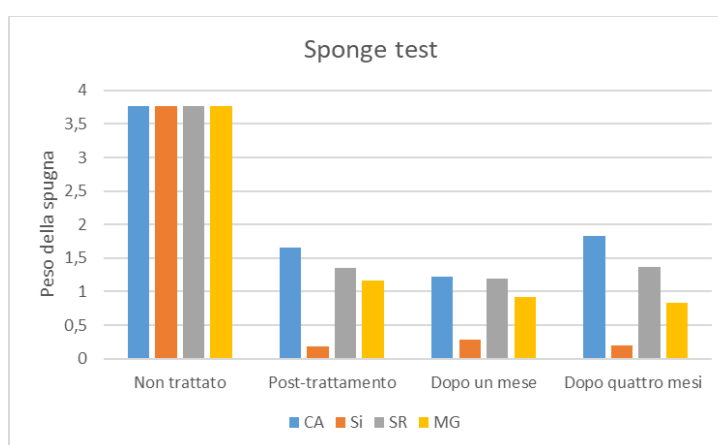


Fig. 4.19 Risultati dello sponge test eseguito sull'area non trattata e sulle aree trattate con diversi sistemi consolidanti (CA, SI, SR e MG) ai differenti tempi di monitoraggio.

I risultati dello Sponge Test (fig. 4.19) mostrano una chiara riduzione della quantità di acqua assorbita dalle aree trattate rispetto alla superficie non trattata. Il substrato non trattato presenta i valori più elevati, indicando una maggiore capacità di assorbimento d'acqua, caratteristica tipica dei materiali in terra cruda degradati e caratterizzati da elevata porosità aperta. Immediatamente dopo il trattamento, tutti i sistemi consolidanti evidenziano una significativa diminuzione della quantità di acqua assorbita, suggerendo una riduzione dell'assorbimento superficiale. Tra i sistemi testati, il trattamento SI presenta i valori più

bassi, indicando la maggiore riduzione dell'assorbimento d'acqua. Anche i sistemi MG e SR mostrano una diminuzione significativa rispetto alla condizione non trattata, mentre il sistema CA presenta valori leggermente più elevati, evidenziando un effetto meno marcato. Durante il periodo di monitoraggio, le aree trattate mantengono valori di assorbimento inferiori rispetto alla superficie non trattata, confermando la persistenza dell'effetto nel tempo. Dopo un mese e quattro mesi, il sistema SI continua a mostrare i valori più bassi, mentre MG e SR presentano un comportamento intermedio. Il trattamento CA mantiene una riduzione dell'assorbimento rispetto al riferimento, sebbene con valori leggermente superiori rispetto agli altri sistemi consolidanti. Nel complesso, i risultati evidenziano che tutti i trattamenti testati determinano una diminuzione dell'assorbimento superficiale d'acqua del mattone crudo, sebbene con differenti livelli di efficacia e stabilità nel tempo.

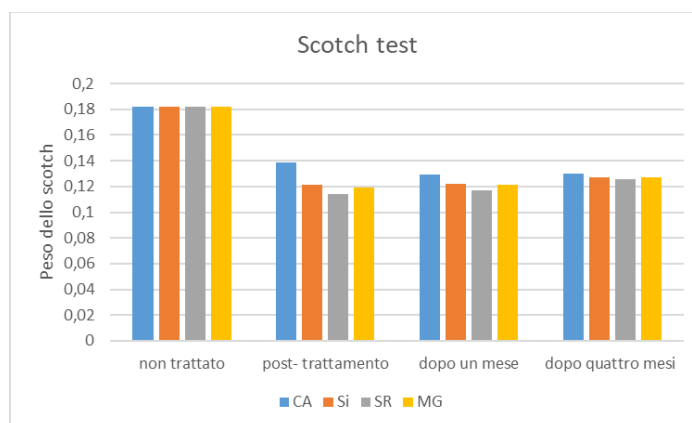


Fig. 4.20 Risultati dello Scotch Tape test eseguito sulle aree non trattate e sulle aree trattate (CA, SI, SR e MG) ai diversi tempi di monitoraggio.

I risultati dello Scotch Tape test (fig. 4.20) mostrano una chiara riduzione della quantità di materiale rimosso dalle superfici trattate rispetto alla condizione non trattata. L'area non trattata presenta i valori più elevati ($\approx 0,18$), indicando un significativo grado di polverizzazione superficiale e una bassa coesione del substrato in mattone crudo. Immediatamente dopo il trattamento, tutti i sistemi consolidanti mostrano valori inferiori, dimostrando un miglioramento della coesione superficiale. Tra i sistemi testati, i trattamenti SR e MG presentano i valori più bassi, suggerendo un effetto consolidante leggermente più marcato nella fase immediatamente successiva all'applicazione. Anche i sistemi CA e SI mostrano una evidente riduzione della quantità di materiale rimosso rispetto alla condizione non trattata. Durante il periodo di monitoraggio, i valori rimangono relativamente stabili. Dopo un mese, si osserva un lieve aumento della quantità di materiale rimosso per alcuni trattamenti, sebbene i valori rimangono significativamente inferiori rispetto a quelli del substrato non trattato. Dopo quattro mesi, i risultati mostrano una generale stabilizzazione

dell'effetto consolidante, con tutti i trattamenti che mantengono valori simili e confermano la persistenza del miglioramento della coesione superficiale nel tempo. Nel complesso, lo Scotch Tape test conferma che tutti i sistemi consolidanti testati contribuiscono a ridurre la polverizzazione superficiale e a migliorare la stabilità meccanica del substrato in mattone crudo, con prestazioni comparabili tra i diversi trattamenti durante il periodo di monitoraggio.

4.6 Valutazione dei risultati ottenuti

I risultati ottenuti evidenziano come l'efficacia dei sistemi consolidanti applicati ai mattoni crudi debba essere interpretata considerando due livelli sperimentali complementari: le prove di laboratorio, finalizzate alla comprensione dei meccanismi di interazione tra consolidante e substrato, e le applicazioni in situ, volte a verificare il comportamento dei trattamenti in condizioni reali. Le indagini di laboratorio hanno permesso di caratterizzare in modo approfondito l'interazione tra i sistemi consolidanti e la matrice porosa del materiale. In particolare, le analisi SEM-EDS su sezione trasversale hanno evidenziato, nel caso del trattamento a base di $\text{Sr}(\text{OH})_2$, una distribuzione del consolidante prevalentemente concentrata negli strati superficiali, con una progressiva diminuzione del contenuto di stronzio in profondità. Questo andamento suggerisce una limitata capacità di penetrazione, verosimilmente legata a fenomeni di reazione e precipitazione precoce all'interno dei pori più esterni. Dal punto di vista meccanico, le prove di compressione hanno mostrato un miglioramento delle proprietà dei campioni trattati rispetto al riferimento non trattato, con valori più elevati per i sistemi a base di $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e $\text{Sr}(\text{OH})_2$, associati a un incremento della densità apparente. Il trattamento con $\text{Mg}(\text{OH})_2$ evidenzia un incremento più contenuto, attribuibile alla diversa morfologia delle particelle, meno efficace nel promuovere una rete strutturalmente coesa. Parallelamente, l'analisi porosimetrica (MIP) ha mostrato che i trattamenti non comportano una semplice riduzione uniforme della porosità, ma una modifica selettiva della rete capillare, con una redistribuzione dei diametri di poro e una riorganizzazione della microstruttura del materiale. Se le prove di laboratorio consentono quindi di comprendere i meccanismi di consolidamento, le applicazioni in situ permettono di valutare l'efficacia dei trattamenti in relazione alle condizioni ambientali e allo stato di degrado reale del manufatto. Le applicazioni in situ, condotte nei siti di Sagunto e Solunto, hanno permesso di valutare il comportamento dei sistemi consolidanti in contesti caratterizzati da differenti condizioni ambientali e conservative, evidenziando sia analogie che specificità. In entrambi i siti, le misure colorimetriche hanno evidenziato differenze significative tra i sistemi testati in termini di compatibilità visiva. I trattamenti commerciali (CA e Si) determinano variazioni cromatiche più marcate, con incrementi significativi della luminosità e della componente gialla, mentre i sistemi a base di idrossidi (SR e MG) mostrano alterazioni più contenute, risultando maggiormente compatibili con l'aspetto originario del substrato. I risultati del Contact Sponge Test evidenziano una riduzione dell'assorbimento superficiale d'acqua nelle aree trattate rispetto al substrato non trattato, confermando l'efficacia dei trattamenti nel limitare l'ingresso di acqua. In entrambi i

contesti, il sistema a base di nanosilice mostra la maggiore efficacia immediata, mentre i sistemi a base di idrossidi presentano un comportamento intermedio ma più equilibrato e stabile nel tempo. Analogamente, lo Scotch Tape test evidenzia una significativa riduzione della polverizzazione superficiale in tutti i campioni trattati, con valori inferiori rispetto alla condizione non trattata e una buona stabilità durante il periodo di monitoraggio. I sistemi a base di idrossidi mostrano un effetto consolidante più uniforme, mentre la nanosilice evidenzia un'azione più marcata nella fase iniziale. Il confronto tra i due siti mette tuttavia in luce alcune differenze. Nel caso di Sagunto, caratterizzato da condizioni più esposte e da una maggiore variabilità termo-igrometrica, i trattamenti mostrano una risposta più dinamica nel tempo. Al contrario, nel sito di Solunto è stata osservata una maggiore uniformità dei risultati e una più evidente persistenza degli effetti dei trattamenti. Dal punto di vista cromatico, le alterazioni indotte dai consolidanti risultano generalmente più percepibili rispetto agli altri casi studio, un comportamento che può essere correlato a diversi fattori, tra cui le caratteristiche del substrato e le condizioni di applicazione. Nel complesso, il confronto tra risultati di laboratorio e applicazioni in situ evidenzia una buona coerenza nei trend osservati, pur mettendo in luce l'influenza delle condizioni ambientali reali. I sistemi a base di nanosilice garantiscono le migliori prestazioni immediate in termini di riduzione dell'assorbimento e della polverizzazione, ma risultano meno compatibili dal punto di vista cromatico. Al contrario, i sistemi a base di idrossidi mostrano un miglior compromesso tra efficacia consolidante, compatibilità estetica e interazione con la struttura porosa del materiale, configurandosi come soluzioni particolarmente promettenti per la conservazione dei manufatti in terra cruda.

5. Substrati lapidei affetti da biodeterioramento

I substrati lapidei esposti in ambiente esterno rappresentano una categoria particolarmente vulnerabile ai fenomeni di biodeterioramento, dovuti alla colonizzazione di microrganismi quali batteri, alghe, cianobatteri, funghi e licheni, nonché allo sviluppo di vegetazione superiore (fig. 5.1), inclusi muschi, piante infestanti e apparati radicali.



Fig. 5.1 Esempio di biodeterioramento su strutture archeologiche: sviluppo di vegetazione superiore nell'area archeologica di Solunto. La presenza di piante infestanti e apparati radicali rappresenta un fattore di degrado fisico-meccanico e costituisce un elemento di criticità per la conservazione e la fruizione del sito.

Il biodeterioramento è un processo indotto da macro e microsistemi biologici che, in relazione alle condizioni ambientali e ai materiali costitutivi del substrato, sono in grado di moltiplicarsi e colonizzarlo. In accordo con la normativa UNI 11182:2006 (Beni culturali; Materiali lapidei naturali ed artificiali; Descrizione della forma di alterazione; Termini e definizioni), il biodeterioramento è definito come un processo di alterazione indotto dall'attività di organismi viventi, quali batteri, alghe, funghi, licheni e piante superiori, che si sviluppano sulla superficie o all'interno dei materiali, determinando modificazioni di natura chimica, fisica e meccanica. Tali fenomeni si manifestano attraverso la formazione di patine biologiche, alterazioni cromatiche, produzione di metaboliti aggressivi e, nei casi più avanzati, disgregazione e perdita di materiale.

Lo sviluppo di taxa microbici è determinato da fattori come umidità relativa, oscillazioni repentine di temperatura, illuminazione, oltre alla tipologia di particolato e contenuto di polveri che possono depositarsi sulla superficie ¹⁰⁹.

La presenza di biodeteriogeni si manifesta principalmente attraverso la formazione di patine biologiche e patine vegetali, spesso associate a evidenti alterazioni cromatiche, quali macchie, croste e incrostazioni (fig. 5.2).



Fig. 5.2 Esempio di biodeterioramento su superficie lapidea: patine biologiche diffuse e colonizzazione lichenica su elemento scultoreo della fontana raffigurante Paride, Orto Botanico di Palermo. Le alterazioni sono associate alla presenza di alghe e licheni, responsabili di modificazioni cromatiche e processi di degrado superficiale.

Tuttavia, gli effetti del biodeterioramento non si limitano solo agli aspetti estetici: l'attività biologica può infatti indurre significativi danni fisico-meccanici, tra cui disgregazione, esfoliazione e polverizzazione dei materiali. Parallelamente, i metaboliti prodotti dagli organismi colonizzatori, come acidi organici e altre sostanze reattive, possono innescare processi di alterazione chimica, contribuendo al progressivo degrado del substrato.

Alla luce di tali criticità, risulta fondamentale individuare strategie di intervento che siano efficaci e al contempo compatibili con i materiali storici, non tossiche per gli operatori e per l'ambiente, e possibilmente ad ampio spettro d'azione, in grado di contrastare differenti comunità biologiche.

¹⁰⁹ Palla et al, 2017.

In questo contesto, il presente capitolo riporta lo sviluppo e la caratterizzazione di sistemi biocidi a rilascio controllato basati su nanoparticelle di silice mesoporosa caricate con oli essenziali ¹¹⁰. Tali sistemi sono stati progettati con l'obiettivo di garantire un'azione prolungata nel tempo, ritardando i fenomeni di ricolonizzazione.

I casi studio selezionati riguardano substrati lapidei esposti in ambiente esterno e affetti da biodeterioramento, localizzati in contesti ambientali differenti: la fontana monumentale del chiostro di Santa Maria di Gesù a Palermo e il Castello di Sagunto (Valencia, Spagna). L'analisi comparativa di questi contesti ha permesso di evidenziare criticità ricorrenti nelle superfici lapidee e di valutare l'efficacia dei sistemi biocidi sviluppati in condizioni operative reali.

¹¹⁰ Russo et al, 2023.

5.1 Sistemi biocidi a rilascio controllato: oli essenziali inglobati in silice mesoporosa

Il controllo del biodeterioramento nei beni culturali lapidei si basa su un insieme articolato di strategie, riconducibili a metodi diretti e indiretti. La scelta dell'approccio più idoneo dipende da diversi fattori, tra cui la natura dell'agente biodeteriogeno, le caratteristiche del substrato, nonché lo stato di conservazione del manufatto. In questo contesto, i trattamenti conservativi possono essere distinti in preventivi e correttivi.

I metodi preventivi sono finalizzati all'inibizione dell'attacco biologico e comprendono interventi di manutenzione ordinaria, quali la rimozione periodica di polveri, depositi organici ed escrementi di uccelli, che costituiscono potenziali fonti di nutrimento per i microrganismi. In alcuni casi, sono stati sperimentati anche sistemi di allontanamento degli organismi superiori, come l'impiego di correnti elettriche a bassa frequenza per prevenire la nidificazione degli uccelli sui monumenti¹¹¹. I metodi correttivi, invece, mirano alla rimozione o devitalizzazione degli organismi responsabili del biodeterioramento e sono generalmente realizzati mediante approcci fisici e/o chimici, tra cui l'applicazione di biocidi liquidi o trattamenti di fumigazione.

Nel settore del restauro, i biocidi rappresentano uno degli strumenti principali per il controllo della crescita biologica. Tuttavia, tali sostanze, per loro stessa definizione, non sono biocompatibili e sono state progressivamente soggette a limitazioni normative, in particolare a livello europeo, a causa dei rischi associati alla salute umana e all'ambiente. *La Direttiva sui biocidi (BPD)*¹¹² ha ridotto significativamente il numero di sostanze attive autorizzate, restringendo la disponibilità di prodotti compatibili con le esigenze del patrimonio culturale. I biocidi convenzionali comprendono un'ampia gamma di composti organici e inorganici. I biocidi inorganici, generalmente di natura salina e idrosolubile, includono fluoruri e fluorosilicati di metalli alcalini e alcalino-terrosi, mentre quelli organici comprendono numerose classi chimiche, quali idrocarburi clorurati, fenoli, aldeidi, azoli e composti a base di ammonio quaternario. Nonostante l'elevata efficacia immediata, molti di questi composti presentano un elevato potenziale tossico, con effetti documentati su diversi organi e sistemi biologici, nonché impatti ambientali significativi¹¹³.

¹¹¹ Horáková et al., 1984, pp. 205–16.

¹¹² https://health.ec.europa.eu/biocides/regulation_it

¹¹³ Zambolin, 2025.

Tra i prodotti maggiormente utilizzati in ambito conservativo rientrano sistemi commerciali a base di sali di ammonio quaternario, quali Preventol® RI50, Biotin® R e NewDes® 50, caratterizzate da un ampio spettro d'azione¹¹⁴. Tuttavia, la loro efficacia è spesso limitata nel tempo, con una durata media compresa tra pochi mesi e circa un anno, rendendo necessarie applicazioni ripetute. Inoltre, i trattamenti tradizionali prevedono spesso lunghi tempi di contatto e successivi lavaggi o l'impiego di solventi organici, con potenziali rischi per l'operatore e per l'ambiente.

Un ulteriore aspetto critico riguarda la complessità delle comunità microbiche presenti sui manufatti, generalmente costituite da consorzi eterogenei di microrganismi con differenti livelli di suscettibilità ai biocidi. L'applicazione di un singolo principio attivo può quindi esercitare una pressione selettiva, favorendo la sopravvivenza e la proliferazione di specie meno sensibili o resistenti, con possibili effetti peggiorativi nel lungo periodo.

A queste criticità si aggiunge la scarsità di studi sistematici sugli effetti a lungo termine dei biocidi, in termini di possibili alterazioni cromatiche, formazione di prodotti di degradazione o interazioni con i materiali costitutivi del manufatto. Pertanto, la scelta del biocida risulta fortemente limitata non solo da vincoli normativi, ma anche dalla necessità di garantire compatibilità con substrati complessi, quali pigmenti, leganti organici e materiali compositi. Alla luce di tali problematiche, la ricerca si è progressivamente orientata verso lo sviluppo di soluzioni più sostenibili, basate sia sulla riduzione delle quantità di biocida impiegato, sia sull'utilizzo di principi attivi a minore impatto ambientale¹¹⁵. In questo contesto si inserisce l'interesse crescente per gli oli essenziali, composti naturali dotati di proprietà antimicrobiche, antifungine e antibatteriche, che rappresentano una valida alternativa ai biocidi sintetici convenzionali¹¹⁶.

Tuttavia, l'impiego diretto degli oli essenziali è limitato dalla loro elevata volatilità, dalla scarsa stabilità e dalla difficoltà di garantire un'efficacia prolungata nel tempo. Per questo motivo, una delle strategie più promettenti consiste nell'utilizzo di sistemi a rilascio controllato, basati su materiali in grado di immagazzinare il principio attivo e rilasciarlo gradualmente, limitandone la dispersione nell'ambiente e migliorandone la durabilità¹¹⁷.

Tra questi sistemi, i materiali nanostrutturati hanno assunto un ruolo di crescente importanza. Il regolamento sui biocidi prevede specifiche disposizioni per i nanomateriali, richiedendo una valutazione del rischio dedicata e una caratterizzazione dettagliata delle nanoforme impiegate. Tra i biocidi nanostrutturati più studiati si annoverano nanoparticelle metalliche

¹¹⁴ Trovão et al. 2023, pp. 7–16.

¹¹⁵ Borgioli, 2016, pp. 180-182.

¹¹⁶ Macchia et al., 2022; Occhipinti et al., 2024.

¹¹⁷ Genova et al., 2023.

(come argento e oro), ossidi metallici¹¹⁸ (ZnO, TiO₂) e sistemi a rilascio controllato costituiti da matrici porose (argille, allositi, silici) in grado di veicolare e modulare il rilascio del principio attivo¹¹⁹.

In particolare, le silici mesoporose rappresentano una delle classi di materiali più promettenti per questo tipo di applicazioni, grazie all'elevata area superficiale, al volume dei pori, alla possibilità di funzionalizzazione e alla capacità di controllare la cinetica di rilascio. Tali materiali sono stati già impiegati come carrier per biocidi convenzionali, dimostrando un miglioramento dell'efficacia e una maggiore durabilità del trattamento¹²⁰.

Parallelamente, gli oli essenziali sono stati ampiamente studiati come biocidi naturali, ma prevalentemente utilizzati tal quali o in sistemi di veicolazione differenti, come nanotubi di halloysite¹²¹.

In questo contesto, la combinazione tra oli essenziali e nanoparticelle di silice mesoporosa risulta ancora poco esplorata e rappresenta un'evoluzione innovativa rispetto allo stato dell'arte.

Alla luce di queste considerazioni, la presente ricerca si inserisce nel quadro delle strategie di conservazione sostenibile, proponendo lo sviluppo di sistemi biocidi a rilascio controllato basati sull'incapsulamento di oli essenziali all'interno di nanoparticelle di silice mesoporosa. Tale approccio consente di coniugare l'attività antimicrobica di composti naturali con i vantaggi offerti da un carrier nanostrutturato, permettendo di prolungare l'efficacia del trattamento, ridurre il numero di applicazioni e minimizzare l'impatto complessivo sull'ambiente e sull'operatore.

La presente ricerca ha previsto la progettazione e lo sviluppo di sistemi biocidi a rilascio controllato basati sull'incapsulamento di oli essenziali all'interno di nanoparticelle di silice mesoporosa. L'impiego di matrici porose consente di veicolare il biocida proteggendolo dalla rapida volatilizzazione e favorendone un rilascio graduale nel tempo. Questo approccio permette di prolungare l'efficacia del trattamento, ridurre il numero di applicazioni necessarie e minimizzare l'impatto tossicologico complessivo, superando alcuni dei principali limiti dei sistemi biocidi tradizionali.

Le nanoparticelle di silice mesoporosa (MSNs) sono state sintetizzate secondo procedure riportate in letteratura, basate su processi di condensazione sol-gel in sistemi in emulsione¹²². La fase attiva biocida è costituita da un sistema commerciale a base di oli

¹¹⁸ Taglieri et al., 2023.

¹¹⁹ Dresler et al., 2017, pp. 150–56.

¹²⁰ Presentato et al., 2020.

¹²¹ Biddeci et al., 2016, pp. 548–57.

¹²² Vitale et al., 2022; Dresler et al., 2017, pp. 150–56.

essenziali (BioTersus®, Exentiae srl, Catania, Italia¹²³). Al fine di individuare il solvente più idoneo per la fase di caricamento, sono state condotte prove preliminari di solubilità utilizzando etanolo ($\geq 99,8\%$), metanolo ($\geq 99,9\%$) e n-eptano ($\geq 99,0\%$) della Sigma Aldrich (fig. 5.3).



Fig. 5.3 Oli essenziali BioTersus® (sinistra), prova di solubilità (destra).

Lo studio è finalizzato alla valutazione del comportamento del BioTersus® nei diversi solventi, con particolare attenzione alla capacità di dispersione e solubilizzazione. Tra i solventi analizzati, l'etanolo ha mostrato le migliori prestazioni in termini di solubilità ed è stato pertanto selezionato per le successive fasi di loading.

Ciascuna dispersione è stata sottoposta ad agitazione magnetica a 25 °C per 24 ore, al fine di favorire l'incorporazione del biocida a base di oli essenziali all'interno della struttura mesoporosa. Al termine del processo di caricamento, le sospensioni sono state sottoposte a filtrazione e i solidi ottenuti sono stati essiccati a temperatura ambiente, fino all'ottenimento di una polvere (fig. 5.4).

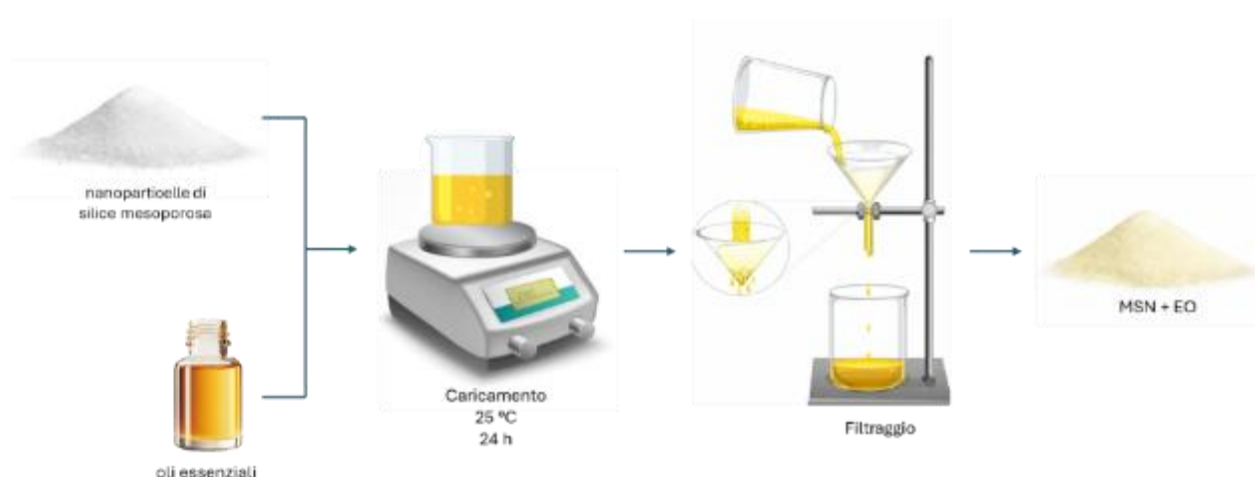


Fig. 5.4 Schema delle fasi del caricamento degli oli essenziali all'interno delle nanoparticelle di silice mesoporosa.

¹²³ <https://exentiae.it/biotersus/biotersus.htm>

Sono stati sviluppati tre sistemi a base di MSNs (B1, B2 e B3), variando il rapporto silice/olio al fine di valutare l'influenza della composizione sulla stabilità strutturale e sul comportamento applicativo (tabella 5.1).

Al fine di valutare l'effettivo caricamento del principio attivo, è stata determinata la variazione di massa del campione prima e dopo il processo di loading. Le misure gravimetriche hanno evidenziato un incremento significativo della massa, corrispondente a un rapporto di carico (loading ratio) compreso tra 1,34 e 1,45 g/g, indicativo di un'efficace incorporazione degli oli essenziali all'interno della matrice mesoporosa. I valori ottenuti risultano coerenti tra i diversi sistemi, suggerendo un comportamento riproducibile del sistema e una buona capacità di adsorbimento del supporto.

Al termine del processo di caricamento e della rimozione del solvente, tutte i sistemi si presentavano sotto forma di polveri di colore giallo chiaro (fig. 5.5).

Tab. 5.1 Composizione e aspetto fisico dei sistemi MSN–BioTersus®. La concentrazione (g/mL) indica il rapporto tra la massa di nanoparticelle di silice mesoporosa (MSN) e il volume della soluzione di caricamento costituita da BioTersus® ed etanolo (1:1).

Campione	Concentrazione (g/mL)	Aspetto
B1	0,333	Polvere bianca/giallo chiaro
B2	0,166	Polvere giallo chiaro
B3	0,083	Polvere giallo più intenso



Fig. 5.5 Sistemi a base di silice mesoporosa caricate con oli essenziali al termine del processo di caricamento e rimozione del solvente. I campioni si presentano sotto forma di polveri di colore giallo chiaro

Tale evidenza suggerisce l'avvenuto incapsulamento del sistema a base di oli essenziali all'interno della matrice di silice in tutti i campioni. Tuttavia, le differenti proporzioni di silice impiegate possono influenzare la distribuzione della fase attiva e differente comportamento del sistema nell'applicazione.

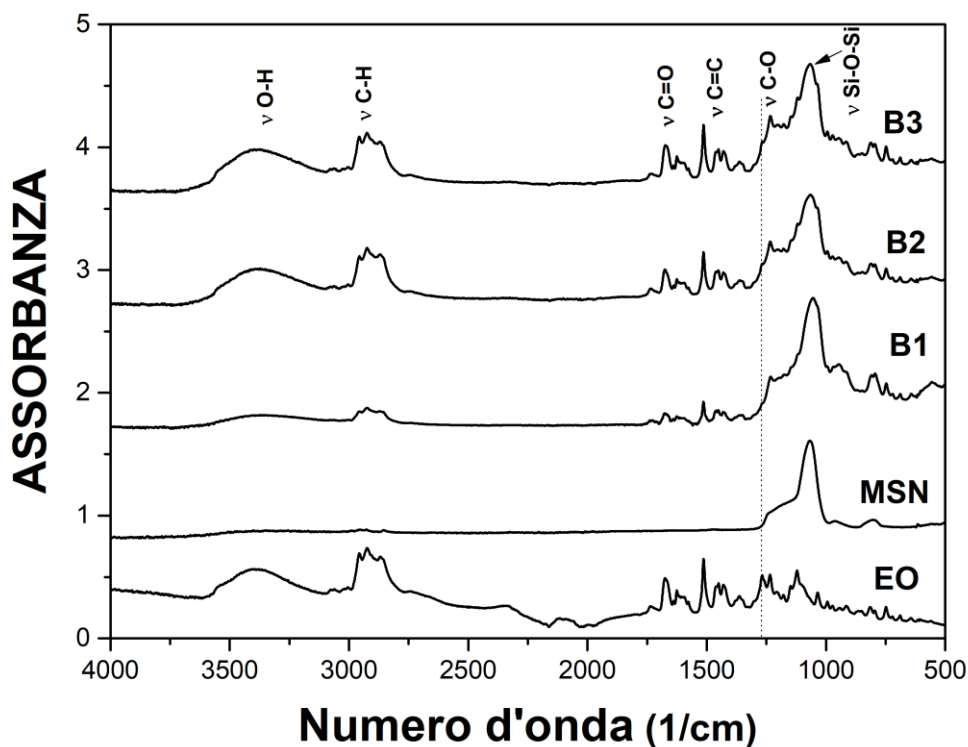


Fig. 5.6 Spettri FT-IR delle MSNs non caricate e dei sistemi caricate con oli essenziali B1, B2 e B3, con evidenza delle principali bande caratteristiche della componente organica e della matrice silicea.

La spettroscopia FT-IR è stata impiegata per verificare l'avvenuto caricamento del biocida a base di oli essenziali all'interno delle nanoparticelle di silice mesoporosa e per confrontare le tre formulazioni (B1, B2 e B3) in funzione del rapporto silice/olio (fig. 5.6).

L'analisi FT-IR ha confermato il corretto caricamento del biocida EO-based in tutte e tre le formulazioni MSN (B1, B2 e B3). Tutti i campioni caricate mantengono le bande caratteristiche della silice amorfa, indicando che la struttura della matrice silicea non viene alterata dal processo di loading. Parallelamente, in tutti i sistemi caricate si osservano contributi aggiuntivi attribuibili a gruppi funzionali organici degli oli essenziali, in particolare le bande di stretching C-H nella regione 3000–2800 cm⁻¹ e segnali compresi tra 1700 e 1500 cm⁻¹. Le differenze riscontrate tra B1, B2 e B3 riflettono principalmente i

diversi rapporti silice/olio impiegati durante la preparazione. All'aumentare della quantità di olio essenziale adsorbito sulla silice porosa, gli spettri FTIR mostrano un progressivo incremento dell'intensità delle bande attribuibili alla componente organica, che diventano via via più predominanti rispetto ai segnali caratteristici della matrice in biossido di silicio. Questo andamento è coerente con un maggiore carico di fase oleosa sulla superficie del materiale.

Le principali bande dell'olio mantengono sostanzialmente la stessa posizione dopo adsorbimento sulla silice, indicando l'assenza di variazioni significative nelle frequenze vibrazionali dei suoi componenti principali, tra cui i fenoli aromatici timolo e carvacrolo. L'unica differenza evidente riguarda la banda a circa 1269 cm^{-1} , presente nello spettro dell'olio puro (linea tratteggiata) e assente dopo adsorbimento. Le altre bande risultano sostanzialmente invariate oppure si sovrappongono a quelle della silice. La scomparsa selettiva del segnale a 1269 cm^{-1} suggerisce il coinvolgimento del gruppo funzionale responsabile di questa vibrazione, attribuita principalmente allo stretching C–O fenolico con possibile contributo del bending dell'O–H, in un'interazione specifica con i gruppi silanolici superficiali della silice. Tale interazione, verosimilmente di tipo legame a idrogeno, altera o smorza il modo vibrazionale associato, rendendolo non più osservabile nello spettro. Questo comportamento fornisce quindi un'indicazione chiara della formazione di un'interazione selettiva tra la fase oleosa e la superficie del supporto solido.

Considerando che la formulazione B1 è caratterizzata da un contenuto relativamente minore di fase attiva, le indagini chimiche, morfologiche e strutturali di maggiore dettaglio (Raman, SEM e TEM) sono state focalizzate sulle formulazioni B2 e B3, caratterizzate da un più elevato contenuto organico e da un rapporto silice/olio ritenuto ottimale per la messa a punto del sistema.

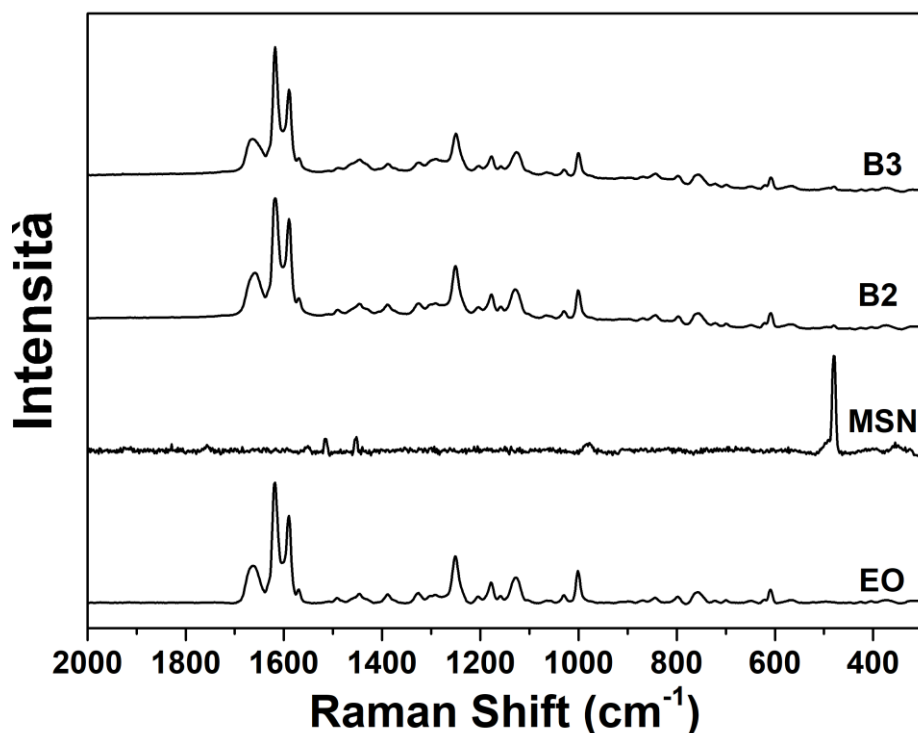


Fig. 5.7 Spettri Raman delle MSNs non caricate e dei sistemi caricate con oli essenziali B2 e B3.

Gli spettri Raman sono presentati in fig. 5.7. Lo spettro Raman dell'olio essenziale mostra un profilo complessivo coerente con la presenza predominante di composti fenolici e monoterpenei, in particolare carvacrolo e timolo, accompagnati da altri costituenti minori tipici come p-cimene e gamma-terpinene. La regione compresa tra 600 e 800 cm⁻¹ risulta particolarmente diagnostica: le bande osservate in questo intervallo sono attribuibili alle vibrazioni dell'anello aromatico e permettono di individuare i contributi dei due isomeri principali, con segnali intorno a ~750 cm⁻¹ associati al timolo e al carvacrolo. La forma e l'intensità di questa banda suggeriscono infatti la possibile sovrapposizione di più contributi, coerentemente con la natura multicomponente della miscela. Nella regione ad alta frequenza, le bande osservate tra circa 1600 e 1650 cm⁻¹ sono attribuibili alle vibrazioni di stretching C=C dell'anello aromatico e dei doppi legami presenti nei terpeni, mentre segnali secondari possono essere associati alla presenza di altri composti insaturi in minore concentrazione. Ulteriori bande caratteristiche si osservano nell'intervallo 1200–1300 cm⁻¹ e sono riconducibili a vibrazioni di bending e rocking di gruppi =CH e C–H legati alla struttura aromatica e alifatica dei componenti principali.

Lo spettro Raman della silice evidenzia il tipico segnale intenso intorno a ~480 cm⁻¹, attribuibili alle vibrazioni di bending del legame Si–O–Si. Tuttavia, negli spettri delle miscele silice - olio si osservano esclusivamente le bande caratteristiche della componente

organica, mentre il contributo della silice risulta poco evidente o mascherato. Inoltre, non si rilevano shift apprezzabili né variazioni significative nella posizione o nella forma delle bande dell'olio rispetto allo spettro della miscela pura.

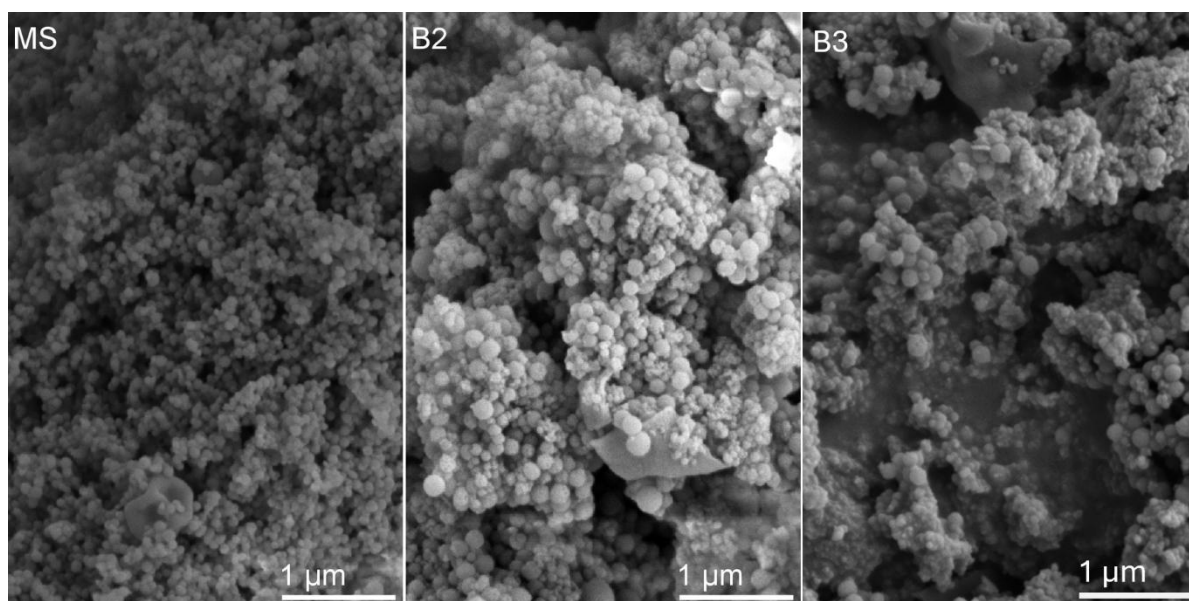


Fig. 5.8 Micrografie SEM delle nanoparticelle di silice mesoporosa non caricate (MSN) e dei sistemi caricati con oli essenziali B2 e B3

La Microscopia Elettronica a Scansione (SEM) è stata impiegata per valutare la morfologia delle nanoparticelle di silice mesoporosa prima e dopo il caricamento con il biocida a base di oli essenziali (fig. 5.8). Le MSNs non caricate presentano un'aggregazione omogenea di nanoparticelle sferiche, tipica dei materiali a silice mesoporosa. Tale morfologia sferica risulta sostanzialmente preservata anche dopo il processo di caricamento, indicando che l'incorporazione del biocida non altera la struttura primaria della matrice inorganica.

La formulazione B2 mostra una morfologia comparabile a quella delle MSNs non caricate, con particelle sferiche ben definite e assenza di evidenti depositi superficiali, suggerendo che il biocida sia prevalentemente confinato all'interno della porosità della silice.

Al contrario, le immagini SEM della formulazione B3 evidenziano la presenza di agglomerati irregolari, assenti nei campioni MSN e B2. Tali caratteristiche possono essere attribuite a un eccesso di fase organica rispetto alla matrice silicea disponibile, con conseguente accumulo di biocida non completamente adsorbito all'interno del sistema.

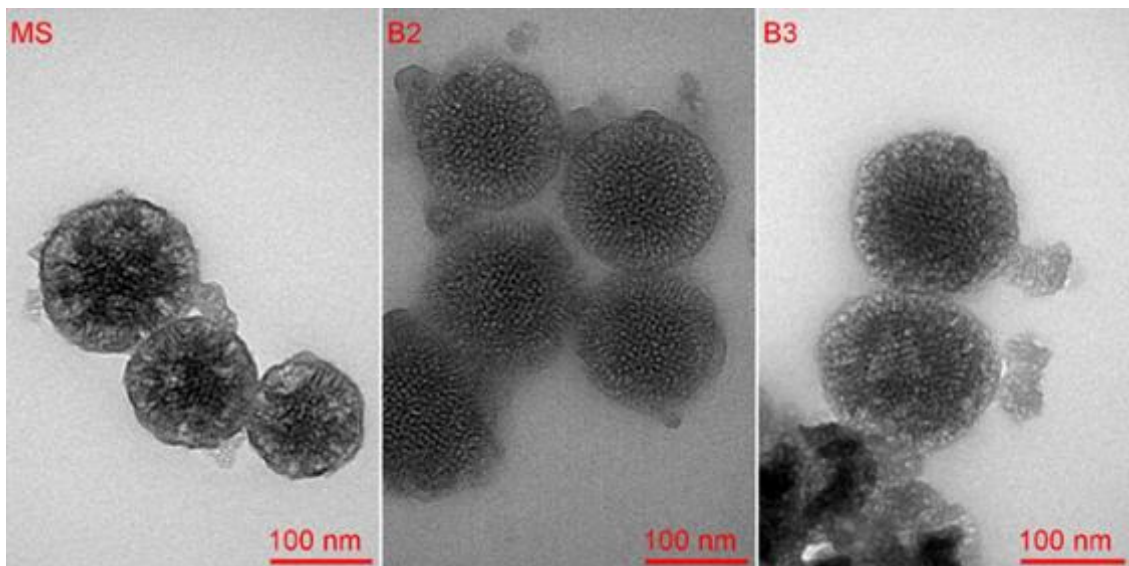


Fig. 5.9 Micrografie TEM delle nanoparticelle di silice mesoporosa non caricate (MSN) e dei sistemi caricati con oli essenziali B2 e B3.

La Microscopia Elettronica a Trasmissione (TEM) è stata impiegata per analizzare la struttura interna delle nanoparticelle di silice mesoporosa e valutare l'effetto del caricamento del biocida a base di oli essenziali su scala nanometrica (fig. 5.9).

Le MSNs non caricate mostrano una morfologia sferica ben definita e un'architettura mesoporosa altamente ordinata, caratterizzata da canali orientati radialmente chiaramente visibili grazie alla distribuzione uniforme della densità elettronica della matrice silicea.

Nei campioni caricati con EO (B2 e B3), la morfologia sferica complessiva e la struttura mesoporosa risultano preservate, indicando che il processo di loading non provoca collasso dei pori né danni strutturali alla matrice inorganica. Tuttavia, rispetto alle MSNs non caricate, si osserva un aumento del contrasto interno delle nanoparticelle.

In particolare, le regioni dei pori appaiono più scure e meno trasparenti agli elettroni, in accordo con la presenza di materiale organico confinato all'interno del network mesoporoso. Tale variazione di contrasto fornisce quindi un'evidenza morfologica indiretta dell'avvenuto caricamento del biocida EO-based nei pori della silice, in accordo con quanto evidenziato dalle analisi spettroscopiche.

Come già osservato mediante SEM, emergono differenze tra le due formulazioni. Il campione B2 mostra una distribuzione del contrasto relativamente omogenea, suggerendo una più uniforme distribuzione della fase organica all'interno della struttura mesoporosa. Al contrario, il campione B3 presenta regioni a contrasto più elevato e distribuzione meno regolare, indicativi di una possibile eterogeneità nel caricamento e della presenza di materiale organico non uniformemente confinato nei pori.

Nel complesso, le analisi spettroscopiche e microscopiche confermano l'avvenuto caricamento della formulazione EO-based all'interno della matrice di silice mesoporosa, senza alterazione significativa dell'architettura strutturale delle nanoparticelle e con la formazione di una interazione specifica.

La conservazione della morfologia sferica e della struttura mesoporosa, unita alla presenza di segnali riconducibili alla componente organica confinata nei pori, dimostra l'efficacia del processo di caricamento adottato. La modulazione controllata di tale parametro costituisce pertanto la base per lo sviluppo di formulazioni biocide a rilascio graduale, finalizzate a un impiego sostenibile e duraturo nel trattamento di superfici lapidee soggette a biodeterioramento.

5.2 Applicazioni in situ

Al fine di verificare l'efficacia dei sistemi biocidi a rilascio controllato in condizioni operative reali, i sistemi sviluppati sono stati applicati in situ su substrati lapidei affetti da fenomeni di biodeterioramento.

La sperimentazione su casi studio reali ha consentito di valutare il comportamento dei sistemi sia in termini di capacità di garantire un'azione biocida prolungata, finalizzata a ritardare i processi di ricolonizzazione biologica, sia in relazione alla loro efficacia in contesti geografici, ambientali e materici differenti. I contesti selezionati, caratterizzati da tali differenze si configurano pertanto come casi studio significativi per la valutazione applicativa dei sistemi sviluppati.

In particolare, l'indagine è stata condotta sulla fontana monumentale del chiostro del Convento di Santa Maria di Gesù a Palermo e su un'area della cinta muraria esterna del Castello di Sagunto, Valencia. Entrambi i siti sono esposti in ambiente esterno e risultano interessati da forme di biodeterioramento riconducibili alla presenza di biofilm, licheni, muschi e altre comunità biologiche associate a condizioni favorevoli di umidità superficiale e irraggiamento solare.

L'approccio sperimentale ha previsto, in una fase preliminare, la valutazione dello stato di contaminazione biologica e l'individuazione delle aree maggiormente interessate dal degrado, mediante osservazioni macroscopiche, campionamenti microbiologici e, ove necessario, misure colorimetriche.

Successivamente, dopo un primo intervento di pulitura biocida, sono state selezionate aree campione per l'applicazione dei sistemi a rilascio controllato, prevedendo per ciascun contesto il confronto con superfici di riferimento non trattate. Il monitoraggio eseguito a distanza di tempo ha permesso di valutare l'efficacia dei trattamenti nel contrastare la ricolonizzazione biologica e di osservare eventuali variazioni superficiali indotte dall'applicazione.

L'applicazione in situ costituisce dunque una fase essenziale della ricerca, poiché consente di verificare la trasferibilità dei risultati a contesti conservativi reali, nei quali la risposta del materiale e l'efficacia del trattamento risultano strettamente condizionate dalle specifiche caratteristiche del substrato e dell'ambiente di esposizione.

5.2.1 La fontana del chiostro di Santa Maria di Gesù (PA)

Il convento di Santa Maria di Gesù, situato a Palermo alle pendici del Monte Grifone, rappresenta uno dei principali complessi francescani della città. Fondato nel 1426 nell'ambito del movimento di riforma osservante dell'Ordine dei Frati Minori, promosso da San Bernardino da Siena, il complesso ha assunto nel tempo un ruolo di primaria importanza nel panorama religioso e culturale locale, anche in relazione alla presenza e al culto di San Benedetto il Moro, figura di forte rilevanza devozionale per la città ¹²⁴.

Nel corso dei secoli, il convento è stato oggetto di numerosi interventi di ampliamento e trasformazione, in particolare tra la fine del XVI e l'inizio del XVII secolo, che ne hanno definito l'attuale assetto architettonico ¹²⁵.

Il chiostro principale, di impianto quadrangolare è caratterizzato da porticati con archi ribassati sostenuti da pilastri in calcarenite. Al centro del chiostro è collocata una fontana monumentale (fig. 5.10), elemento ricorrente nell'architettura claustrale, con funzione sia pratica, legata alla gestione delle acque, sia simbolica, connessa ai temi della purificazione e della contemplazione.

La fontana è verosimilmente riferibile alle fasi di rinnovamento di età moderna, tra il XVI e il XVII secolo, coerentemente con gli interventi che hanno interessato il complesso conventuale. Questa presenta un articolato apparato decorativo costituito da rivestimenti in maiolica policroma e da una nicchia absidata dipinta.



Fig. 5.10 Ubicazione della Fontana Monumentale all'interno del chiostro del Convento di Santa Maria di Gesù (Palermo)

¹²⁴ Perricone Engel, 1953.

¹²⁵ Perricone Engel, 1953.

La fontana presenta uno stato di conservazione complessivamente discreto, ma è interessata da diffusi fenomeni di biodeterioramento.

L'osservazione macroscopica ha evidenziato un diffuso attacco da parte di diversi biodeteriogeni, con maggiore concentrazione nelle aree esposte a maggiore ristagno idrico. In particolare, il bordo interno della vasca, costituito da laterizio non rivestito, risulta interamente ricoperto da un tappeto continuo di licheni crostosi sovrapposti. Nella zona antistante la lunetta decorata e in altre porzioni prive di rivestimento maiolicato si osserva inoltre una significativa proliferazione di biofilm, muschi e vegetazione ruderale, indicativa di condizioni microambientali favorevoli allo sviluppo biologico e potenzialmente responsabili di processi di alterazione e degrado dei materiali costitutivi (fig. 5.11).



Fig. 5.11 Interno della lunetta affrescata, caratterizzato dalla presenza di vegetazione superiore.

Al fine di identificare i biodeteriogeni, presenti sono stati effettuati alcuni prelievi a campione. Le analisi biologiche, presentate in questo specifico caso studio, sono state condotte in collaborazione con il Centro Regionale per la Progettazione e il Restauro di Palermo ¹²⁶.






Per la componente lichenica, lo studio è stato condotto al microscopio stereomicroscopio e al microscopio ottico, con l'ausilio di specifiche chiavi dicotomiche, sui talli lichenici e sulle sezioni sottili dei corpi fruttiferi alla ricerca dei caratteri identificativi delle specie. Sono state inoltre effettuate prove biochimiche mediante l'impiego di soluzioni di idrossido di potassio (KOH, VWR Chemicals) e ipoclorito di sodio (NaClO, VWR Chemicals), in grado di indurre reazioni cromatiche specifiche nei talli lichenici.


¹²⁶ <http://www.centrorestauro.sicilia.it/>

Per quanto riguarda la vegetazione ruderale, i campioni analizzati hanno evidenziato la presenza prevalente di *Adiantum capillus-veneris* L. (capelvenere) e di graminacee quali *Bromus madritensis* L., specie tipicamente associate ad ambienti umidi. Per quanto concerne la componente muscinale, è stata identificata la specie *Orthotrichum* affine Brid., muschio altamente igroscopico e resistente ai cicli di essiccamento, in grado di svilupparsi sia su substrati litici sia lignei.

Relativamente alla colonizzazione lichenica, dal tappeto continuo di licheni crostosi che ricopre il bordo della vasca sono stati selezionati sei campioni rappresentativi; i risultati delle analisi sono riassunti nella tabella 5.2.

Tab. 5.2 Identificazione delle specie licheniche.

CAMPIONI	FOTO	OSSERVAZIONI	CARATTERIZZAZIONE
1		Tallo placodiomorfo con lobi convessi, areolato al centro, di colore giallo-arancio con anello biancastro nella parte centrale, K+ rosso; in sezione, sotto il cortex superiore, si evidenzia uno strato di cristalli; apoteci lecanorini arancioni; aschi a fiasco con 8 spore bicellulari; spore polardiblastiche, incolori, a caratteristica forma di limone. Fotobionte: <i>Trebouxia</i>	<i>Caloplaca flavescens</i>
2		Tallo crostoso areolato, tondeggiate, di colore bianco-grigiastro, con apoteci lecideini neri nella zona centrale; K+ giallo; aschi a fiasco con 8 spore; spore brune oblungo-ellissoidali, bicellulari, unisetate con lieve restringimento al setto. Fotobionte: Clorococcoide	<i>Buellia stellulata</i>
3		Tallo crostoso areolato, tondeggiate, di colore bianco-grigiastro, con apoteci lecideini neri nella zona centrale; K+ giallo; aschi a fiasco con 8 spore; spore brune oblungo-ellissoidali, bicellulari, unisetate con lieve restringimento al setto. Fotobionte: Clorococcoide	<i>Buellia stellulata</i>
4		Tallo crostoso areolato, grigio chiaro, in alcune zone tendente all'ocra, di grandi dimensioni, K-, con piccoli apoteci lecanorini, neri e infossati; aschi cilindrici con 4 spore globose e incolori. Fotobionte: <i>Trebouxia</i>	<i>Aspicilia calcarea</i>
5		Tallo crostoso bianco cretaceo, da circolare a ellissoidale ben delimitato, fino a 5 cm di diametro, fessurato o areolato, con apoteci lecanorini rosso-ruggine con bordo tallino chiaro; tallo K-, apotecio K+ rosso; aschi clavati con 8 spore ellissoidali polardiblastiche. Fotobionte: <i>Trebouxia</i>	<i>Caloplaca erythrocarpa</i>

6		<p>Tallo epilitico, areolato-fessurato, da bruno scuro a nero; periteci all'interno delle areole, con excipolo nero e involucrello a parete spessa che arriva alla base del peritecio; spore grandi, ellissoidali, incolori, in numero di 8 per asco clavato. Fotobionte: Chlorophyceae</p>	<p><i>Verrucaria nigrescens</i></p>
---	---	---	-------------------------------------

Alla luce dello stato di conservazione della fontana e della presenza diffusa di biodeteriogeni, è stato necessario definire una strategia di intervento articolata in più fasi, finalizzata non solo alla rimozione della colonizzazione biologica esistente, ma anche alla prevenzione di una sua successiva ricrescita.

In un'ottica di sostenibilità, la strategia adottata prevede, in una prima fase preliminare di pulitura, l'uso di una metodologia ecocompatibile basata sull'applicazione di un biocida naturale, finalizzata alla rimozione delle colonizzazioni biologiche presenti. Tale intervento è stato eseguito mediante applicazione di impacchi di polpa di cellulosa imbibiti con il prodotto commerciale BioTersus® (Exentiae srl, Italia) dispersi in emulsione olio-in-acqua. Gli impacchi sono stati mantenuti a contatto con le superfici per circa 72 ore, e successivamente rimossi mediante risciacquo con acqua deionizzata e una delicata pulitura meccanica

Al termine della pulitura, una nuova campagna di indagini microbiologiche ha verificato l'effettiva efficacia del trattamento ad impacco e valutato il livello residuo di contaminazione biologica.

Il campionamento mediante tamponi sterili e le successive analisi sono stati eseguiti dalle biologhe del Centro Regionale per la Progettazione e il Restauro (CRPR) di Palermo, mediante test dell'ATP, per la valutazione dell'attività metabolica microbica, e analisi culturali su terreni selettivi, finalizzate all'isolamento di batteri e miceti. Solo a seguito della verifica dell'avvenuta rimozione dei biodeteriogeni è stato possibile procedere con l'applicazione del sistema biocida a rilascio controllato.

Le aree sottoposte a trattamento coincidono con quelle precedentemente identificate come maggiormente suscettibili alla colonizzazione biologica, in particolare lungo il bordo della vasca e sul gruppo scultoreo collocato all'interno della nicchia affrescata.

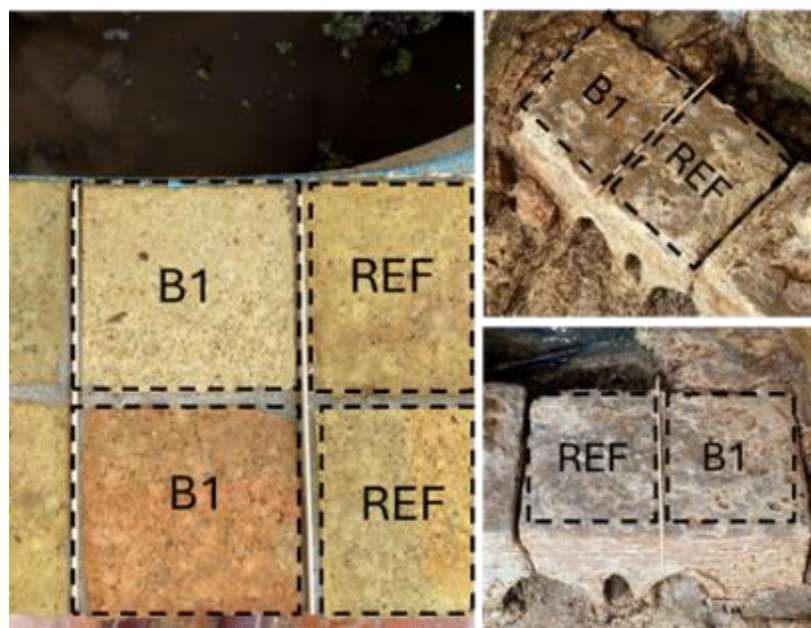


Fig. 5.12 Aree trattate e aree di riferimento: mattonelle in terracotta lungo il bordo della vasca (sinistra) e pietra calcarea del gruppo scultoreo all'interno della nicchia affrescata (destra).

Sono state selezionate quattro aree, ciascuna di dimensioni pari a circa 15×15 cm. Due aree localizzate sulle mattonelle in terracotta che rivestono il bordo della vasca (fig. 5.12, sinistra), mentre le altre due sono state individuate sulle superfici in pietra calcarea del gruppo scultoreo all'interno della nicchia affrescata (fig. 5.12, destra).

Dopo la pulitura biocida, per ciascuna area trattata, un'area adiacente della stessa dimensione e dello stesso litotipo è stata lasciata non trattata, e utilizzata come riferimento per il confronto. Il sistema a rilascio controllato applicato in questa prima fase sperimentale corrispondeva al sistema B1, impiegata a una concentrazione di 20 g/L in etanolo. La sospensione è stata applicata a pennello fino a rifiuto, al fine di garantire un'adeguata impregnazione del substrato (fig. 5.13).



Fig. 5.13 Applicazione del sistema B1 a pennello sul bordo della vasca (sinistra); e sugli elementi scultorei all'interno della nicchia affrescata (destra).

Durante le fasi successive all'applicazione, è stata condotta anche una valutazione visiva del comportamento del sistema sul substrato. In particolare, il sistema B1 ha mostrato la formazione di una patina bianca superficiale (fig. 5.14), attribuibile all'elevato contenuto relativo di silice rispetto alla fase attiva organica.



Fig. 5.14 Dettaglio della superficie in cotto del bordo della vasca dopo l'applicazione del sistema B1. È visibile una lieve patina superficiale biancastra, attribuibile all'eccesso di matrice silicea.

Questo comportamento è riconducibile al rapporto silice/olio del sistema B1, che, come evidenziato nella fase di caratterizzazione, risulta sbilanciato verso la componente inorganica. L'eccesso di matrice silicea può infatti determinare un deposito superficiale visibile, con possibili implicazioni estetiche sul manufatto.

Tali osservazioni hanno rappresentato un elemento chiave per l'ottimizzazione del sistema, orientando lo sviluppo verso sistemi con un rapporto silice/olio più bilanciato (B2 e B3), successivamente impiegate nelle applicazioni in situ presso il Castello di Sagunto.

A sei mesi dall'applicazione sperimentale del sistema biocida a rilascio controllato, è stata condotta una campagna di monitoraggio microbiologico sulle stesse aree trattate e sulle corrispondenti aree di riferimento non trattate (tab 5.3).

Il protocollo di campionamento ha previsto l'impiego di tamponi sterili per i test ATP e per le analisi colturali, contact slides per la valutazione della carica microbica vitale e prelievi mediante tape adesivo per le osservazioni microscopiche a fresco.

I risultati dei test ATP, espressi in unità relative di luce (URL), hanno evidenziato valori complessivamente bassi per tutte le superfici analizzate, indicativi di una ridotta attività metabolica microbica. Tuttavia, è stato osservato un andamento sistematico che distingue chiaramente le aree trattate da quelle di riferimento: queste ultime presentano valori ATP mediamente più elevati (fino a 78 URL) rispetto alle superfici trattate, che mostrano valori più contenuti (13–37 URL). Tale differenza suggerisce una minore attività biologica nelle aree sottoposte a trattamento.

Le osservazioni microscopiche, condotte sia su contact slides sia su campioni prelevati mediante tape adesivo, non hanno evidenziato la presenza di strutture biologiche attive (ife fungine, spore o residui di biofilm) sulle superfici trattate, confermando l'assenza di fenomeni di biodeterioramento in atto.

Le analisi colturali, eseguite su terreni PCA, MEA e Sabouraud 4% Dextrose Chloramphenicol Agar, non hanno mostrato crescita microbica significativa nella quasi totalità dei campioni. Solo in due casi isolati (campioni 1 e 4) è stata osservata la crescita di una singola colonia fungina, identificata come *Aspergillus niger*. Considerata l'elevata diffusione di questa specie nell'ambiente atmosferico, la sua presenza è attribuibile a contaminazione aerodispersa piuttosto che a una colonizzazione attiva del substrato.

Tab. 5.3 Risultati delle analisi microbiologiche dopo sei mesi dall'applicazione del sistema. I campioni contrassegnati con * indicano aree non trattate (controllo)

Campione	Test ATP	Osservazioni a frsco (Nsstro adesivo trasportato su vetrino)	Semina su PCA e Sabouraud 4% Dextrose Chloramphenicol Agar
1B*	23 URL	Assenza di strutture biologiche	Nessuna crescita
1	13 URL	Assenza di strutture biologiche	<i>Aspergillus niger</i> 1 colonia
2B*	20 URL	Assenza di strutture biologiche	Nessuna crescita
2	16 URL	Assenza di strutture biologiche	Nessuna crescita
3B*	52 URL	Assenza di strutture biologiche	Nessuna crescita
3	29 URL	Assenza di strutture biologiche	Nessuna crescita
4B*	78 URL	Assenza di strutture biologiche	Nessuna crescita
4	37 URL	Assenza di strutture biologiche	<i>Aspergillus niger</i> 1 colonia

*Area non trattata

A sei mesi dall'applicazione, i risultati del monitoraggio microbiologico hanno evidenziato una significativa riduzione dell'attività biologica nelle aree trattate rispetto ai campioni di riferimento.

Il monitoraggio è stato inoltre proseguito a distanza di un anno dall'applicazione (fig. 5.15; tab 5.4), al fine di valutare la persistenza dell'efficacia del sistema nel lungo termine e verificare eventuali fenomeni di ricolonizzazione biologica.

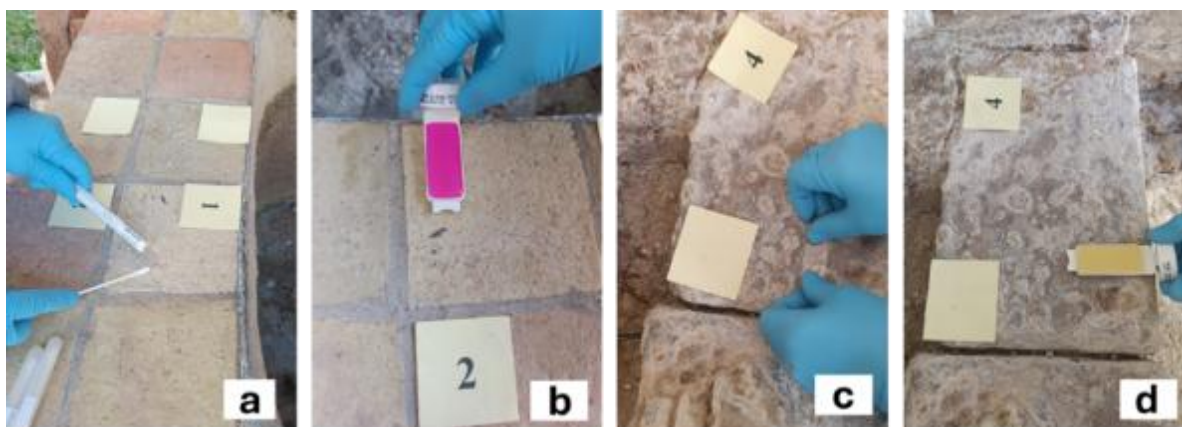


Fig. 5.15 Campionamenti microbiologici effettuati sulla fontana: (a) prelievo mediante tamponi sterili per analisi ATP e test colturali; (b) contact slide con terreno selettivo per la crescita fungina; (c) campionamento mediante nastro adesivo per osservazione microscopica diretta (preparato a fresco); (d) contact slide con terreno di coltura per la crescita batterica

Tab. 5.4 Risultati delle analisi microbiologiche dopo un anno dall'applicazione del sistema. I campioni contrassegnati con * indicano aree non trattate (controllo)

Campione	Test ATP	Osservazioni a fresco (Tape adesivo trasportato su vetrino)	Semina su PCA e Sabouraud 4% Dextrose Chomphenicol Agar
1B*	32 URL	Assenza di strutture biologiche	4 colonie <i>Alternaria</i> 1 colonia <i>Penicillium spp</i> 2 colonie <i>Aspergillus niger</i>
1	56 URL	Assenza di strutture biologiche	1 colonia <i>Alternaria alternata</i>
2B*	93 URL	Assenza di strutture biologiche	Nessuna crescita
2	55 URL	Assenza di strutture biologiche	Nessuna crescita
3B*	79 URL	Assenza di strutture biologiche	1 colonia <i>Aspergillus niger</i>
3	100 URL	Assenza di strutture biologiche	Nessuna crescita
4B*	21 URL	Assenza di strutture biologiche	Nessuna crescita
4	38 URL	Assenza di strutture biologiche	2 colonie <i>Penicillium spp</i>

*area non trattata

Le misure di ATP hanno evidenziato valori generalmente bassi in tutte le aree analizzate, compresi tra 21 e 100 RLU. Sebbene sia stata osservata una certa variabilità tra i diversi punti di campionamento, le aree non trattate (contrassegnate con *) non mostrano in modo sistematico valori più elevati rispetto a quelle trattate, suggerendo che l'attività metabolica microbica risulta complessivamente limitata e non nettamente differenziata tra superfici trattate e di controllo.

Le osservazioni microscopiche effettuate mediante campionamento con tape adesivo non hanno evidenziato la presenza di strutture biologiche quali ife fungine, spore o residui di

biofilm in nessuno dei campioni analizzati, indicando l'assenza di fenomeni di biodeterioramento attivo e strutturato sui substrati.

Le analisi colturali hanno fornito ulteriori informazioni sulla presenza microbica. La maggior parte dei campioni non ha mostrato crescita su PCA e Sabouraud 4% Dextrose Chloramphenicol Agar. Tuttavia, in alcuni casi è stata rilevata una limitata crescita fungina, In particolare, il campione 1B* ha mostrato la presenza di più colonie (*Alternaria*, *Penicillium spp* e *Aspergillus niger*), mentre colonie isolate di *Alternaria* e *Aspergillus niger* sono state osservate rispettivamente nei campioni 1 e 3B*. Inoltre, nel campione 4 sono state identificate due colonie di *Penicillium spp*.

I microrganismi rilevati sono comunemente associati al bioaerosol ambientale e risultano ampiamente diffusi in contesti esterni. La loro presenza, limitata a poche colonie isolate e non accompagnata da evidenze microscopiche di strutture biologiche attive, suggerisce che tali riscontri siano attribuibili a fenomeni di deposizione passiva piuttosto che a una colonizzazione attiva del substrato.

Nel complesso, i risultati microbiologici indicano un basso livello di contaminazione, compatibile con i livelli di fondo ambientali e in assenza di evidenze di processi di biodeterioramento attivo. A livello macroscopico non sono stati osservati fenomeni di formazione di biofilm, ricolonizzazione o riattivazione di patine biologiche nelle aree trattate (fig. 5.16).



Fig. 5.16 Verifica macroscopica post-trattamento: (sinistra) porzione del gruppo scultoreo e (destra) mattonelle in cotto, entrambe caratterizzate dall'assenza di biofilm e fenomeni di ricolonizzazione.

Questi risultati suggeriscono che il sistema B1 è in grado di mantenere nel tempo un buon livello di protezione, limitando la proliferazione microbica anche a un anno dall'applicazione. Tuttavia, la presenza occasionale di colonie fungine di origine

aerodispersa evidenzia l'influenza delle condizioni ambientali e indica che il sistema agisce nel contenere, piuttosto che impedire completamente, la deposizione microbica.

5.2.2 Castello di Sagunto

L'area oggetto di studio è localizzata lungo la cinta muraria esterna del Castello di Sagunto, nel settore esposto a nord (fig. 5.17), condizione che favorisce la persistenza di umidità superficiale e microclimi favorevoli alla crescita biologica.



Fig. 5.17 Planimetria dell'area di Sagunto con evidenziata in verde la zona del Castello e indicazione puntuale dell'area di intervento, rielaborata dall'autore su base documentaria autorizzata dalla Dirección General de Patrimonio Cultural, Generalitat Valenciana, prot. n. 2025/0718-V (sinistra); tratto della cinta muraria esterna selezionato per le applicazioni in situ con dettaglio dell'area di trattamento (destra).

Il caso studio riguarda due blocchi litoidi di differente natura litologica inseriti nel paramento murario, selezionati per la presenza di evidenti fenomeni di biodeterioramento. Le superfici presentano diffuse colonizzazioni biologiche, con sviluppo di biofilm, patine scure e localizzate formazioni licheniche. La diversa natura dei substrati ha consentito di valutare il comportamento dei sistemi biocidi in relazione a matrici lapidee differenti (fig. 5.18).



Fig. 5.18 Individuazione dei punti di campionamento sui due tasselli lapidei selezionati. I punti P1–P4 indicano le aree in cui sono stati effettuati i prelievi mediante tampone sterile per le analisi microbiologiche.

Prima di qualsiasi trattamento, è stata effettuata una valutazione preliminare della contaminazione biologica. Il prelievo microbiologico è stato eseguito mediante tamponi sterili utilizzati per campionare la comunità microbica presente sulle superfici lapidee. Successivamente, i tamponi sono stati inoculati su piastre petri contenenti terreno di cultural Nutrient agar (OXOID). Le analisi microbiologiche sono state eseguite dal Prof. Palla del Dipartimento di Scienze Biologiche, Chimiche e Farmaceutiche (STEBICEF) dell'Università degli Studi di Palermo.

Le piastre sono state quindi incubate in condizioni controllate per favorire lo sviluppo delle colonie microbiche. Dopo incubazione a 30°C per 16-48 h è stato possibile avere informazioni sulla carica microbica totale. La crescita osservata è stata utilizzata per effettuare una valutazione semi-quantitativa della carica microbica superficiale, basata sull'osservazione del numero, della morfologia e dell'estensione delle colonie sviluppate sul terreno di coltura.

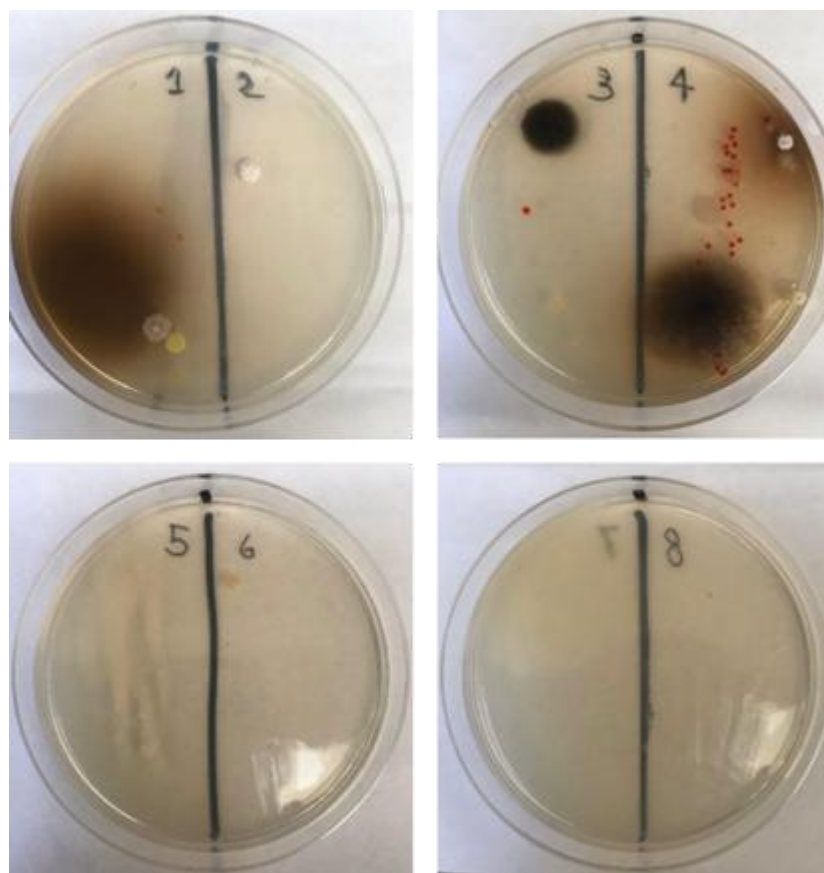


Fig. 5.19 Piastre di coltura su terreno agar (Nutrient agar, OXOID) per la valutazione della carica microbica superficiale: in alto (P1-P4) campioni pretrattamento; in basso (5-8) campioni post-impacco con biocida a base di oli essenziali. Si osserva una marcata riduzione della crescita microbica nei campioni post-trattamento.

L'osservazione delle piastre Petri dopo incubazione (fig. 5.19, in alto) ha evidenziato la presenza di colonie microbiche con morfologie e pigmentazioni differenti, indicatrici di una

comunità microbica eterogenea presente sulle superfici campionate. Le aree contrassegnate con 1 e 2 si riferiscono ai campioni prelevati dalla superficie lapidea situata sul lato sinistro, mentre le aree 3 e 4 corrispondono ai campioni provenienti dalla superficie lapidea situata sul lato destro. In entrambe le superfici si osserva la crescita di colonie con caratteristiche differenti, tra cui colonie di maggiori dimensioni e pigmentazione scura, verosimilmente attribuibili a microrganismi fungini, e colonie puntiformi pigmentate di colore rosso o giallo, riconducibili a batteri o lieviti. La distribuzione e la densità delle colonie suggeriscono una diversa carica microbica tra le due superfici analizzate.

Alla luce dei risultati microbiologici ottenuti, si è reso necessario procedere con un trattamento biocida preliminare finalizzato alla rimozione dei biodeteriogeni presenti sul substrato. La fase di pulitura biocida è stata condotta secondo la medesima metodologia già descritta per il caso studio precedente.

Successivamente alla rimozione della componente biologica mediante impacco biocida, è stata eseguita una seconda campagna di campionamento microbiologico, sempre mediante tamponi sterili, al fine di verificare l'efficacia del trattamento. I prelievi sono stati effettuati negli stessi punti indagati nella fase pre-impacco, così da consentire un confronto diretto tra le condizioni prima e dopo l'intervento.

I risultati delle analisi colturali (fig. 5.19, in basso) evidenziano una crescita microbica nulla nelle piastre relative ai campioni post-impacco. Questo dato conferma l'efficacia del trattamento biocida nella rimozione dei biodeteriogeni presenti.

Successivamente, per ciascun litotipo sono state delimitate tre aree di prova di 15×15 cm. Il primo tassello è stato lasciato non trattato ed è stato utilizzato come riferimento per il confronto. La seconda area è stata trattata con il sistema B2, mentre la terza area è stata trattata con il sistema B3 (fig. 5.20). La scelta di impiegare i sistemi B2 e B3, escludendo il sistema B1, è stata motivata dai risultati ottenuti nella precedente fase sperimentale condotta presso la fontana del chiostro di Santa Maria di Gesù. In quel contesto, infatti, il sistema B1, caratterizzata da un elevato rapporto silice/olio, ha evidenziato la tendenza a formare una patina superficiale visibile, attribuibile all'eccesso di matrice silicea rispetto alla fase attiva. Alla luce di tali evidenze, i sistemi B2 e B3, caratterizzate da un rapporto silice/olio più bilanciato e da un contenuto relativo di fase organica più elevato, sono state selezionate per le applicazioni in situ presso il Castello di Sagunto, al fine di migliorare il comportamento applicativo del sistema, ridurre la formazione di residui superficiali e ottimizzare il rilascio controllato del biocida.



Fig. 5.20 Individuazione delle aree di prova sui due litotipi selezionati. Per ciascun substrato sono evidenziati il tassello di riferimento non trattato (REF) e le aree trattate con i sistemi B2 e B3.

I sistemi sono stati applicati a pennello aa, utilizzando una concentrazione di 20 g/L in etanolo, in analogia con quanto descritto per il caso studio precedente.

Al fine di valutare l'efficacia dei trattamenti nel tempo, sono state pianificate campagne di monitoraggio microbiologico e misure colorimetriche a uno e quattro mesi dall'applicazione dei sistemi a rilascio controllato.

Le misure colorimetriche sono state eseguite confrontando le aree trattate con i sistemi a rilascio controllato con le corrispondenti aree di riferimento non trattate, al fine di valutare le variazioni delle coordinate colorimetriche e del colore totale indotte dal trattamento biocida (Tabella 5.5; 5.6).

Tab. 5.5 Differenze nelle coordinate colorimetriche e variazione totale del colore totale tra l'area di riferimento non trattata e le aree B2 e B3 a un mese dall'applicazione dei sistemi.

Area	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
B2 sinistra	0,24	0,23	1,42	1,43
B3 sinistra	1,21	0,30	1,49	1,90
B2 destra	4,07	0,63	0,55	4,06
B3 destra	6,05	0,32	3,24	6,86

Le differenze nelle coordinate cromatiche (ΔL^* , Δa^* , Δb^*) e la variazione totale di colore (ΔE^*) sono state calcolate confrontando le aree trattate (B2 e B3) con l'area di riferimento non trattata. Dopo un mese (tab. 5.5), le aree a sinistra mostrano variazioni cromatiche molto limitate, con valori di ΔE pari a 1,43 per B2 e 1,90 per B3, indicando un impatto visivo minimo sulla superficie. Valori leggermente più elevati si osservano nelle aree a destra (ΔE

= 4,06 per B2 e $\Delta E = 6,86$ per B3), principalmente associati a un aumento della luminosità (ΔL^*), sebbene l'aspetto della superficie rimanga generalmente stabile.

Tab. 5.6 Differenze nelle coordinate colorimetriche e variazione totale del colore totale tra l'area di riferimento non trattata e le aree B2 e B3 a quattro mesi dall'applicazione dei sistemi.

Area	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
B2 sinistra	0,06	0,09	0,38	0,37
B3 sinistra	1,61	0,09	0,31	1,64
B2 destra	2,37	0,43	3,59	4,28
B3 destra	2,11	0,51	3,88	4,39

Dopo quattro mesi (tab. 5.6), si osserva una generale stabilizzazione dei parametri colorimetrici. Le aree a sinistra presentano valori di ΔE molto bassi (0,37 per B2 e 1,64 per B3), indicando variazioni cromatiche quasi trascurabili. Le aree DX mostrano valori moderati ($\Delta E = 4,28$ per B2 e $\Delta E = 4,39$ per B3), principalmente legati a lievi variazioni della coordinata b^* .

Nel complesso, i risultati indicano che i sistemi consolidanti applicati non hanno prodotto fenomeni significativi di sbiancamento delle superfici trattate. Questo comportamento differisce da quanto osservato per il sistema B1, per il quale è stato rilevato uno sbiancamento visibile della superficie. Le limitate variazioni cromatiche misurate per B2 e B3 confermano la buona compatibilità visiva dei trattamenti con il substrato.

Parallelamente alle indagini colorimetriche, sono state condotte campagne di monitoraggio microbiologico a uno e quattro mesi dall'applicazione dei sistemi a rilascio controllato, al fine di valutare l'efficacia dei trattamenti nel contenimento della ricolonizzazione biologica nel tempo.

Per ciascuna area sono stati effettuati due prelievi mediante tamponi sterili, al fine di ottenere una maggiore rappresentatività del dato.

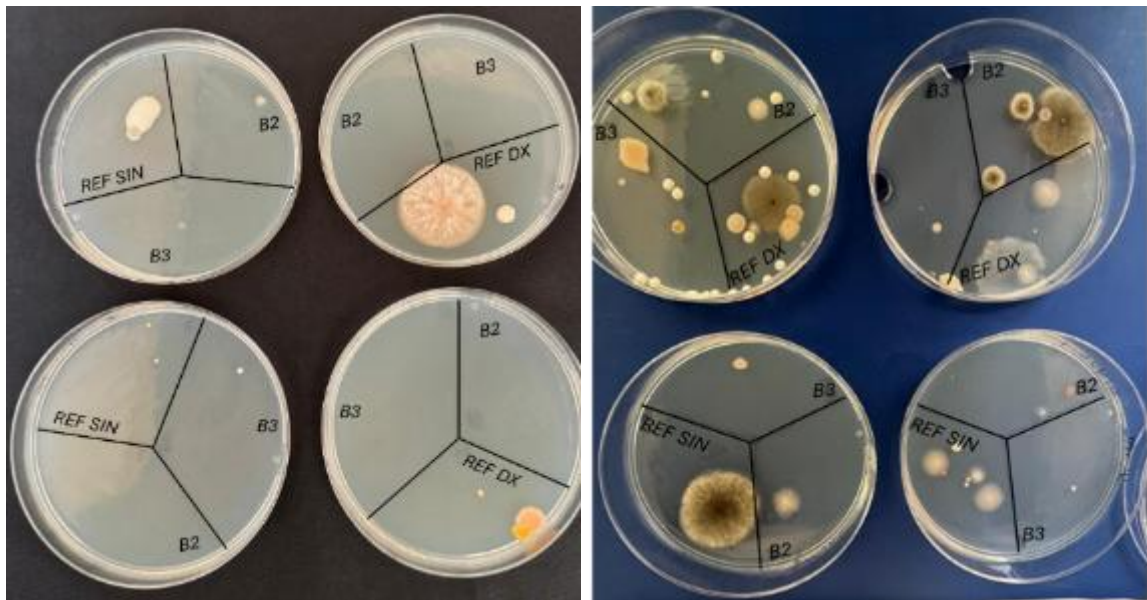


Fig. 5.21 Crescita di colonie microbiche su piastre Petri contenenti terreno agarizzato, ottenute da campioni prelevati mediante tampone sterile a uno (sinistra) e quattro mesi (destra) dall'applicazione dei sistemi biocidi a rilascio controllato. Le piastre sono suddivise in settori corrispondenti alle diverse aree di prelievo (REF SIN, REF DX, B2 e B3).

I risultati microbiologici evidenziano chiaramente l'efficacia nel tempo dei sistemi a rilascio controllato a base di oli essenziali, sebbene con differenze in funzione del litotipo (fig. 5.21). Dopo un mese dall'applicazione, tutte le aree trattate mostrano una significativa riduzione della crescita microbica rispetto ai campioni di riferimento. Le piastre agar corrispondenti alle aree trattate (B2 e B3) presentano un numero molto limitato di colonie, confermando che i sistemi a rilascio controllato sono efficaci nell'inibire la proliferazione microbica nel breve termine. In questa fase, l'azione antimicrobica appare omogenea e ben distribuita su entrambi i litotipi indagati.

Dopo quattro mesi, si osservano comportamenti differenti tra i due substrati.

Nel litotipo di sinistra (REF SIN), le aree trattate mostrano ancora un basso livello di crescita microbica, con poche colonie isolate, indicando che l'efficacia antimicrobica dei sistemi è in gran parte preservata nel tempo. Ciò suggerisce una buona persistenza del meccanismo di rilascio controllato e un effetto protettivo duraturo.

Al contrario, nel litotipo di destra (REF DX), dopo quattro mesi si osserva un numero maggiore di colonie, con una crescita microbica più evidente anche nelle aree trattate. Questo indica una parziale perdita di efficacia dei sistemi biocidi nel tempo, probabilmente correlata alle caratteristiche specifiche del substrato, quali porosità, scabrosità della superficie, che possono influenzare il rilascio e la persistenza dei composti attivi.

Nel complesso, i risultati confermano che i sistemi a rilascio controllato a base di oli essenziali sono efficaci nel ridurre la colonizzazione microbica, in particolare nel breve

termine, mentre le prestazioni a lungo termine risultano influenzate dalla natura e tipologia del substrato.

5.3 Valutazione dei risultati ottenuti

I risultati ottenuti evidenziano come i sistemi biocidi a rilascio controllato basati su nanoparticelle di silice mesoporosa caricate con oli essenziali costituiscano una strategia promettente per il controllo del biodeterioramento su substrati lapidei esposti in ambiente esterno. Il principale elemento di interesse emerso dalla ricerca non riguarda solo l'efficacia antimicrobica in sé, ma soprattutto la possibilità di modularne il comportamento attraverso il controllo del rapporto tra matrice silicea e fase attiva organica.

La fase di caratterizzazione ha infatti mostrato che tutte i sistemi sviluppati consentono l'incorporazione del biocida all'interno della struttura mesoporosa, ma con differenze sostanziali in funzione del rapporto silice/olio. Questo parametro si è rivelato determinante non solo per la distribuzione della fase attiva all'interno delle nanoparticelle, ma anche per il comportamento applicativo del sistema sulle superfici reali. In tal senso, il confronto tra i tre sistemi ha evidenziato che l'ottimizzazione del sistema non può essere guidata esclusivamente da parametri indiretti di caricamento, desunti dalle caratterizzazioni spettroscopiche, ma deve necessariamente tenere conto anche della compatibilità visiva e materica con il substrato.

Il caso studio della fontana del chiostro di Santa Maria di Gesù ha rappresentato una fase pilota fondamentale, in quanto ha consentito di verificare in condizioni reali il comportamento del sistema a rilascio controllato. I risultati microbiologici ottenuti a sei mesi e a un anno mostrano complessivamente un basso livello di contaminazione e l'assenza di evidenze riconducibili a fenomeni di biodeterioramento attivo nelle aree trattate. Tuttavia, questo caso studio ha anche evidenziato il principale limite del sistema B1: la presenza di un eccesso di silice ha comportato la formazione di una patina superficiale biancastra, rendendo evidente che una buona efficacia biologica non è di per sé sufficiente a definire l'idoneità di un sistema destinato alla conservazione di un bene culturale. Il sistema B1 si è dimostrato funzionale dal punto di vista biocida, ma non pienamente soddisfacente sotto il profilo della compatibilità estetica.

Proprio questa criticità ha orientato l'evoluzione della sperimentazione verso i sistemi B2 e B3, successivamente validate presso il Castello di Sagunto. In questo secondo caso studio, il confronto tra due litotipi differenti ha reso possibile una valutazione più critica del comportamento del sistema, evidenziando come l'efficacia del trattamento non dipenda soltanto dal sistema, ma anche dalle caratteristiche del substrato. Le misure colorimetriche hanno mostrato che B2 e B3 presentano una compatibilità visiva migliore rispetto a B1,

senza fenomeni evidenti di sbiancamento, confermando che la riduzione del contenuto relativo di silice e un più idoneo bilanciamento con la componente organica rappresenta una scelta corretta sul piano applicativo.

Dal punto di vista microbiologico, i sistemi B2 e B3 hanno mostrato una chiara efficacia nel breve termine, con una significativa riduzione della crescita microbica dopo un mese dall'applicazione. A quattro mesi, tuttavia, il comportamento dei sistemi non è risultato uniforme nei due litotipi analizzati: mentre sul litotipo di sinistra l'effetto biocida appare sostanzialmente conservato, sul litotipo di destra si osserva una più evidente ripresa della crescita microbica. Questo dato è particolarmente rilevante, poiché indica che la durabilità dell'effetto non può essere considerata una proprietà intrinseca e costante del sistema, ma il risultato dell'interazione tra sistema applicato, natura del substrato e condizioni ambientali di esposizione.

Nel complesso, il confronto tra i due casi studio consente di trarre alcune considerazioni di carattere generale. In primo luogo, i sistemi sviluppati risultano efficaci nel contenere la ricolonizzazione biologica, soprattutto nel breve e medio termine. In secondo luogo, emerge con chiarezza che il rapporto silice/olio costituisce un parametro chiave per il bilanciamento tra efficacia biocida e compatibilità superficiale. Infine, i risultati mostrano che la variabilità litologica e ambientale influenza in modo significativo le prestazioni del trattamento, rendendo necessario un approccio non standardizzato ma calibrato sul singolo caso studio. Pertanto, i sistemi a base di MSNs caricate con oli essenziali possono essere considerati una valida prospettiva per lo sviluppo di trattamenti biocidi a rilascio controllato per ritardare o rallentare la crescita di nuovi biodeteriogeni. Allo stesso tempo, la sperimentazione ha evidenziato che la loro applicazione in ambito conservativo richiede un'attenta ottimizzazione del sistema e una verifica in situ delle interazioni con i diversi substrati, affinché l'efficacia biologica sia accompagnata da un adeguato livello di compatibilità materica ed estetica.

I risultati ottenuti risultano coerenti con quanto riportato in letteratura per sistemi a rilascio controllato di biocidi basati su nanocarrier inorganici. In particolare, studi recenti hanno evidenziato come i nanotubi di halloysite (HNTs) rappresentino piattaforme efficaci per l'incapsulamento e il rilascio modulato di molecole biologicamente attive, inclusi oli essenziali, grazie alla loro struttura tubolare e alla possibilità di funzionalizzazione delle superfici interna ed esterna ¹²⁷.

¹²⁷ Biddeci et al., 2016, pp. 548–57; Massaro et al., 2018, pp. 3415-1433.

Analogamente a quanto osservato nel presente lavoro per le MSNs, anche nei sistemi basati su HNTs il controllo del rilascio risulta strettamente dipendente dal rapporto tra matrice inorganica e fase attiva, nonché dalle interazioni tra il vettore e la molecola caricata. In tali sistemi, infatti, il confinamento dell'olio essenziale all'interno del lume dei nanotubi o la sua interazione con superfici funzionalizzate consente di modulare la cinetica di rilascio e di prolungare l'efficacia antimicrobica nel tempo.

Tuttavia, rispetto ai sistemi a base di halloysite, le nanoparticelle di silice mesoporosa utilizzate nel presente studio offrono una maggiore uniformità strutturale e una distribuzione più controllata dei pori, permettendo una più fine modulazione del rapporto silice/olio e, conseguentemente, del comportamento applicativo del sistema. Questo aspetto risulta particolarmente rilevante in ambito conservativo, dove non solo l'efficacia biocida, ma anche la compatibilità estetica e materica del trattamento rappresentano parametri imprescindibili.

In linea con recenti studi sull'impiego di biocidi eco-compatibili per il patrimonio culturale, gli oli essenziali rappresentano una valida alternativa ai biocidi tradizionali grazie alla loro attività antimicrobica ad ampio spettro. Tuttavia, come evidenziato in letteratura, la loro elevata volatilità e la conseguente rapida dispersione nell'ambiente ne limitano significativamente l'efficacia applicativa, rendendo spesso necessari elevati dosaggi per ottenere risultati duraturi.¹²⁸

In tale contesto, l'incapsulamento in matrici inorganiche, quali la silice ottenuta mediante processi sol-gel, è stato proposto come strategia efficace per stabilizzare le molecole attive, ridurre la volatilità e migliorarne la persistenza nel tempo. In particolare, i sistemi basati su silice mesoporosa consentono di sfruttare l'elevata superficie specifica e la struttura porosa per il caricamento delle molecole attive, permettendo al contempo un rilascio modulato e controllato.¹²⁹

In questo contesto, l'approccio sviluppato nel presente lavoro, basato su nanoparticelle di silice mesoporosa, si inserisce pienamente tra le soluzioni innovative finalizzate alla progettazione di sistemi biocidi sostenibili ed efficaci.

¹²⁸ Angellotti et al., 2024, pp. 230–39.

¹²⁹ Marconi et al., 2023.

6. Considerazioni finali

La presente ricerca ha affrontato il tema della conservazione del patrimonio archeologico attraverso un approccio integrato, in cui la progettazione dei materiali, la sperimentazione controllata e la validazione in situ sono state strettamente interconnesse, con particolare riferimento a contesti caratterizzati da condizioni conservative complesse. L'analisi congiunta dei risultati ottenuti nei diversi casi studio consente di formulare alcune considerazioni di carattere generale, che vanno oltre la lettura puntuale delle singole applicazioni, contribuendo a delineare un quadro interpretativo più ampio.

Un primo aspetto rilevante riguarda il superamento del concetto di efficacia intesa in termini assoluti. I risultati mostrano infatti come le prestazioni dei sistemi sviluppati non possano essere ricondotte a un singolo parametro né considerate indipendenti dal contesto applicativo. L'efficacia di un trattamento emerge piuttosto come il risultato di un equilibrio tra diversi fattori: incremento della coesione, comportamento igrometrico, compatibilità chimico-fisica, variazioni cromatiche e durabilità nel tempo fortemente influenzati dalla natura del substrato e dalle condizioni ambientali.

Per quanto concerne i sistemi consolidanti a base di idrossidi alcalino-terrosi, i risultati ottenuti evidenziano come tali formulazioni rappresentino una soluzione promettente, in grado di migliorare la coesione del materiale senza alterarne in modo significativo il comportamento igrometrico. Grazie alla loro natura inorganica e alla compatibilità con le matrici originarie, i sistemi sviluppati hanno mostrato un comportamento controllato e riproducibile nei diversi contesti applicativi, dimostrando la capacità di bilanciare efficacia consolidante, stabilità cromatica e mantenimento degli scambi di umidità, anche in condizioni ambientali complesse.

In particolare, l'idrossido di bario ha evidenziato prestazioni equilibrate nei contesti ipogei caratterizzati dalla presenza di sali, contribuendo non solo al recupero della coesione ma anche alla stabilizzazione dei processi di degrado legati alla solfatazione. I sistemi a base di idrossido di stronzio e magnesio, applicate ai materiali in terra cruda, hanno mostrato una buona compatibilità con la matrice argillosa, evidenziando la possibilità di intervenire su substrati particolarmente fragili senza alterarne in modo significativo il comportamento igroscopico.

Il confronto tra prove di laboratorio e applicazioni in situ ha inoltre messo in evidenza un aspetto cruciale: le condizioni reali di esposizione possono modificare in modo significativo la risposta dei materiali trattati. L'interpretazione dei risultati ottenuti in situ deve pertanto

tenere conto della variabilità intrinseca dei contesti applicativi, legata a fattori quali l'eterogeneità dei substrati, il differente grado di umidità e asciugatura delle superfici, la presenza di depositi o contaminazioni superficiali e le specifiche condizioni microclimatiche locali. Tali variabili, difficilmente controllabili in contesti reali, possono influenzare la risposta ai trattamenti.

In questo senso, la validazione multisito ha rappresentato un passaggio fondamentale della ricerca, consentendo di verificare l'efficacia dei sistemi sviluppati in contesti differenti ma accomunati da problematiche conservative analoghe.

I risultati ottenuti nei siti di Santa Maria della Grotta, Sotterra, Crispia Salvia, Solunto e Sagunto hanno confermato la riproducibilità delle prestazioni osservate in laboratorio, pur evidenziando variazioni legate alle specificità ambientali e materiche.

Per quanto riguarda i sistemi biocidi a rilascio controllato, i risultati ottenuti dimostrano come l'impiego di nanoparticelle di silice mesoporosa caricate con oli essenziali rappresenti una strategia efficace per il controllo del biodeterioramento. Rispetto ai biocidi tradizionali, caratterizzati da un'azione immediata ma spesso temporanea, i sistemi sviluppati hanno evidenziato una maggiore persistenza dell'efficacia nel tempo, grazie alla capacità di modulare il rilascio del principio attivo. Le applicazioni in situ, in particolare presso la fontana del chiostro di Santa Maria di Gesù e il Castello di Sagunto, hanno confermato la riduzione significativa dell'attività biologica e la limitata ricomparsa delle colonizzazioni nel medio termine.

Un ulteriore elemento emerso riguarda la forte dipendenza delle prestazioni dal substrato trattato. I risultati ottenuti a Sagunto hanno evidenziato, ad esempio, differenze nella risposta dei trattamenti biocidi in funzione della natura litologica, sottolineando come anche in questo caso non sia possibile individuare soluzioni universalmente applicabili. Tale evidenza rafforza la necessità di un approccio progettuale mirato, basato sulla conoscenza approfondita del sistema substrato-ambiente.

Nel complesso, la ricerca conferma come l'impiego di sistemi nanostrutturati consenta di sviluppare strategie di intervento più controllabili, compatibili e potenzialmente durature rispetto ai materiali tradizionali. Tuttavia, i risultati ottenuti evidenziano anche la necessità di proseguire gli studi nel lungo periodo, al fine di valutare la stabilità dei trattamenti e la loro interazione con i processi di degrado in condizioni reali.

In questa prospettiva, il contributo principale della ricerca non risiede unicamente nello sviluppo di nuovi sistemi, ma nella definizione di un approccio metodologico integrato, basato sulla combinazione di diagnostica, sperimentazione e monitoraggio, che può essere applicato a diversi contesti del patrimonio archeologico.

Le prospettive future di ricerca potranno riguardare l'ottimizzazione dei sistemi in funzione di specifiche condizioni ambientali, l'estensione delle applicazioni ad altri materiali e contesti e l'integrazione con strategie di conservazione preventiva, con l'obiettivo di ridurre la necessità di interventi invasivi e garantire una maggiore sostenibilità nella gestione del patrimonio culturale.

In questo contesto, risulta fondamentale la collaborazione con archeologi ed enti preposti alla tutela, nonché una conoscenza approfondita della storia conservativa dei manufatti, attraverso l'analisi della documentazione relativa ai precedenti interventi di restauro e manutenzione: elementi indispensabili per orientare in modo consapevole lo sviluppo di sistemi realmente compatibili, efficaci e rispettose delle specificità materiali e storico-culturali dei beni.

7. Ringraziamenti

Desidero esprimere la mia più sincera e profonda gratitudine alla mia tutor, la Prof.ssa Maria Luisa Saladino, per la costante presenza, la guida attenta e il sostegno, scientifico e umano, che mi ha accompagnato lungo tutto il percorso di dottorato.

Un ringraziamento altrettanto sentito va al Dott. Francesco Armetta, per il supporto continuo, la disponibilità e la presenza amica, sempre preziosa sia nei momenti di difficoltà sia in quelli di crescita.

Desidero inoltre ringraziare la mia co-tutor, la Prof.ssa Emma Vitale, per il ruolo svolto nell'ambito del presente percorso di dottorato.

Un sentito ringraziamento va al CNR-IPCF di Messina e, in particolare, alla Dott.ssa Rosina Celeste Ponterio e al Dott. Dario Giuffrida, per il supporto nelle attività di caratterizzazione, le numerose campagne diagnostiche e i momenti di confronto e condivisione.

Ringrazio lo spin-off SNAPTECH dell'Università degli Studi dell'Aquila, in particolare la Prof.ssa Giuliana Taglieri e Orazio Spadaro, per la collaborazione scientifica e per il confronto con il sistema NANOLAQ, che ha rappresentato un importante termine di paragone nello sviluppo della ricerca.

Un ringraziamento al Prof. Franco Palla per la collaborazione nelle analisi microbiologiche condotte sui campioni provenienti dal Castello di Sagunto.

Desidero inoltre ringraziare il Prof. Giuseppe Montana per il contributo nelle analisi mineralogico-petrografiche dei materiali in terra cruda.

Un sincero ringraziamento al Centro Regionale per la Progettazione e il Restauro (CRPR) di Palermo, in particolare alla restauratrice Serena Bavastrelli e alle biologhe Enza Anna Passerini e Arcangela Valenti; al Parco Archeologico di Lilibeo, in particolare alla direttrice Arch. Anna Occhipinti e alla funzionaria archeologa la Dott.ssa Maria Grazia Griffo; al Parco Archeologico di Solunto, per la disponibilità, il supporto logistico e la possibilità di operare direttamente su contesti reali di grande rilevanza, rendendo possibile la validazione in situ dei sistemi sviluppati.

Desidero inoltre esprimere un sentito ringraziamento alla società Exentiae S.r.l. per aver fornito il prodotto BioTersus®, impiegato nello sviluppo e nella sperimentazione dei sistemi biocidi a rilascio controllato.

Ringrazio inoltre l'Università di Vilnius, in particolare il mio tutor, il Prof. Ramūnas Skaudžius, e l'Università di Valencia, in particolare il mio tutor, il Prof. Gianni Gallelo, per avermi accolto durante i periodi di ricerca all'estero, offrendo un prezioso confronto scientifico e un'importante occasione di crescita, anche dal punto di vista umano.

La presente ricerca è stata sviluppata nell'ambito del progetto SAMOTHRACE – Sicilian Micro and Nano Technology Research and Innovation Center (ECS 00000022, CUP B73C22000810001), finanziato dal PNRR, che ha rappresentato un contesto fondamentale per lo sviluppo delle attività sperimentali e per il confronto interdisciplinare.

Un grazie ai colleghi e alle colleghe che hanno condiviso con me parte di questo percorso, contribuendo a rendere più leggere anche le giornate più difficili.

Infine, desidero ringraziare la mia famiglia per il sostegno costante, la pazienza e la fiducia, e tutte le persone che mi sono state accanto in questi anni, rendendo possibile il raggiungimento di questo importante traguardo.

8. Reference

- ABATE R., LAURIA G., GRIFFO M.G., SINEO L., The “Painted” Hypogeum of Crispia Salvia (Marsala-TP) – 2nd Century C.E. Preliminary Anthropological and Archaeological Report of Tomb 3 and Tomb 4, «Archivio per l’Antropologia e la Etnologia», 151, 2021, pp. 109-124.
- AGNELLO G., Nuove indagini sui santuari rupestri della Sicilia, «Byzantino-Sicula», II, 1975.
- ALTIERI A., GALOTTA G., Il biodeterioramento dovuto alla crescita di piante vascolari in aree archeologiche: diagnosi e metodologie d’intervento, Roma, 2021.
- ANGELLOTTI G., RICCUCCI C., DI CARLO G., PAGLIARO M., CIRIMINNA R., Towards Sustainable Pest Management of Broad Scope: Sol-Gel Microencapsulation of *Origanum vulgare* Essential Oil, «Journal of Sol-Gel Science and Technology», 112, 2024, pp. 230–239.
- ANTONELLI F., IOVINE S., SACCO PERASSO C., MACRO N., GIOVENTÙ E., CAPASSO F.E., BARTOLINI M., Essential Oils and Essential Oil-Based Products Compared to Chemical Biocides Against Microbial Patinas on Stone Cultural Heritage, «Coatings», 14, 12, 2024, art. 1546.
- BAGLIONI M., POGGI G., CHELAZZI D., BAGLIONI P., Advanced Materials in Cultural Heritage Conservation, «Molecules», 26, 13, 2021, art. 3967.
- BAGLIONI P., GIORGI R., Inorganic Nanomaterials for the Consolidation of Wall Paintings and Stones, in Baglioni, P., Chelazzi, D. (a cura di), Nanoscience for the Conservation of Works of Art, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, pp. 345–371.
- BAGLIONI P., CHELAZZI D., GIORGI R., POGGI G., Colloid and Materials Science for the Conservation of Cultural Heritage: Cleaning, Consolidation, and Deacidification, «Langmuir», 29, 17, 2013, pp. 5110-5122.
- BAGLIONI P., DEI L., FERRONI E., GIORGI R., Sospensioni stabili di idrossido di calcio, 1996.

BAGLIONI P., GIORGI R., CHELAZZI D., The Degradation of Wall Paintings and Stone: Specific Ion Effects, «Current Opinion in Colloid & Interface Science», 23, 2016, pp. 66-71.

BARTOLI F., HOSSEINI Z., GRAZIANI V., ZUENA M., VENETTACCI C., DELLA VENTURA G., TORTORA L., SODO A., CANEVA G., In Situ Evaluation of New Silica Nanosystems as Long-Lasting Methods to Prevent Stone Monument Biodeterioration, «Coatings», 14, 2, 2024, art. 163.

BENGTSSON D., Evaluation of New and Old Methods for Consolidation and Desalination of Limestone. Case Studies; Renaissance Sculptures in Limestone, 2012.

BISCONTIN G., DRIUSSI G., ZENDRI E., The Stone Surface Cleaning According to Criteria of Effectiveness and Controllability: The Procuratie Nuove Case of Study (Venice), in OSMAN A., MOROPOULOU A., LAMPROPOULOS K. (a cura di), Advanced Nondestructive and Structural Techniques for Diagnosis, Redesign and Health Monitoring for the Preservation of Cultural Heritage, Cham 2024, pp. 117-126.

BORSOI G., TAVARES M., VEIGA R., SANTOS SILVA A., Studies of the Performance of Nanostructured and Other Compatible Consolidation Products for Historical Renders, «Materials Science Forum», 730-732, 2013, pp. 942-947.

CAIROLI A., ZUCHELLI M., ZENDRI E., A Review of Terminologies and Methodologies for Evaluating Conservation Interventions, «Heritage», 8, 4, 2025.

CAMERINI R., CHELAZZI D., GIORGI R., BAGLIONI P., Hybrid Nano-Composites for the Consolidation of Earthen Masonry, «Journal of Colloid and Interface Science», 539, 2019, pp. 504-515.

CAMPOSTRINI A., Nuovi materiali green e multifunzionali per la protezione dei beni culturali. New Green and Multifunctional Materials for the Protection of Cultural Heritage, 2025.

CANEVA G., BARTOLI F., CASANOVA MUNACCHIA A., DELLA VENTURA G., VENETTACCI C., Sviluppi della ricerca nei metodi di controllo del biodeterioramento della pietra: le esperienze in atto di coatings multifunzionali a lento rilascio con biocidi green = Improvement in the Research of the Biodeterioration Control Methods: The in-Progress Tests on Multifunctional Slow-Release Nanoparticle Coatings Using Green Biocide, in Atti del II Convegno Annuale. Roma 4 Novembre 2021 = Proceedings of the 2nd Conference.

Rome 4th November 2021. DTC Lazio Distretto Tecnologico Beni e Attività Culturali Centro di Eccellenza, 2022, pp. 185-191.

CARRETTI E., DEI L., Physicochemical Characterization of Acrylic Polymeric Resins Coating Porous Materials of Artistic Interest, «Progress in Organic Coatings», 49, 3, 2004, pp. 282-289.

CARUSO E., L'abbazia sommersa, «Kàlos. Arte in Sicilia», 4, 1993, pp. 12-19.

CARUSO E., L'abbazia basiliana di Santa Maria della Grotta, in Federico II e la Sicilia, 1995, pp. 239-245.

CARUSO E., Il complesso rupestre di Santa Maria della Grotta a Marsala, in Atti delle Terze Giornate di Studio sull'Area Elima, Pisa, 2000, pp. 314-317.

CARUSO E., GRIFFO M.G. (a cura di), Lilibeo e il mare. Il Museo Archeologico Regionale di Marsala, Palermo, Regione Siciliana – Assessorato dei Beni Culturali e dell'Identità Siciliana / Parco Archeologico di Lilibeo-Marsala, 2024.

CHELAZZI D., CAMERINI R., GIORGI R., BAGLIONI P., Nanomaterials for the Consolidation of Stone Artifacts, in Hosseini, M., Karapanagiotis, I. (a cura di), Advanced Materials for the Conservation of Stone, Cham, Springer International Publishing, 2018, pp. 151-173.

CHELAZZI D., POGGI G., JAIDAR Y., TOCCAFONDI N., GIORGI R., BAGLIONI P., Hydroxide Nanoparticles for Cultural Heritage: Consolidation and Protection of Wall Paintings and Carbonate Materials, «Journal of Colloid and Interface Science», 392, 2013, pp. 42-49.

CHIANTORE O., LAZZARI M., Photo-Oxidative Stability of Paraloid Acrylic Protective Polymers, «Polymer», 42, 1, 2001, pp. 17-27.

DANIELE V., TAGLIERI G., Sospensioni di nanocalce applicate su litotipi naturali: l'influenza della concentrazione e del contenuto di acqua residua sul processo di carbonatazione e sull'efficacia del trattamento, «Journal of Cultural Heritage», 11, 1, 2010, pp. 102-106.

DANIELE V., TAGLIERI G., QUARESIMA R., The Nanolimes in Cultural Heritage Conservation: Characterisation and Analysis of the Carbonatation Process, «Journal of Cultural Heritage», 9, 3, 2008, pp. 294-301.

DAVID M.E., ION R.-M., GRIGORESCU R.M., IANCU L., ANDREI E.R., Nanomaterials Used in Conservation and Restoration of Cultural Heritage: An Up-to-Date Overview, «Materials», 13, 9, 2020, art. 2064.

DE RIVA R., Valutazione della tossicità di prodotti commerciali per la pulitura di materiali lapidei, 2025.

DELGADO RODRIGUES J., FERREIRA PINTO A.P., Laboratory and Onsite Study of Barium Hydroxide as a Consolidant for High Porosity Limestones, «Journal of Cultural Heritage», 19, 2016, pp. 467-476.

DELGADO RODRIGUES J., FERREIRA PINTO A.P., NOGUEIRA R., GOMES A., Consolidation of Lime Mortars with Ethyl Silicate, Nanolime and Barium Hydroxide. Effectiveness Assessment with Microdrilling Data, «Journal of Cultural Heritage», 29, 2018, pp. 43-53.

DESTEFANI M., FALCHI L., ZENDRI E., Proposal of New Natural Hydraulic Lime-Based Mortars for the Conservation of Historical Buildings, «Coatings», 13, 8, 2023.

DONI M., FIERASCU I., FIERASCU R.C., Recent Developments in Materials Science for the Conservation and Restoration of Historic Artifacts, «Applied Sciences», 14, 23, 2024, art. 11363.

DRESLER C., SALADINO M.L., DEMIRBAG C., CAPONETTI E., CHILLURA MARTINO D.F., ALDUINA R., Development of Controlled Release Systems of Biocides for the Conservation of Cultural Heritage, «International Biodeterioration & Biodegradation», 125, 2017, pp. 150-156.

FAVARO M., MENDICHI R., OSSOLA F., RUSSO U., SIMON S., TOMASIN P., VIGATO P.A., Evaluation of Polymers for Conservation Treatments of Outdoor Exposed Stone Monuments. Part I: Photo-Oxidative Weathering, «Polymer Degradation and Stability», 91, 12, 2006, pp. 3083-3096.

FAVARO M., MENDICHI R., OSSOLA F., SIMON S., TOMASIN P., VIGATO P.A., Evaluation of Polymers for Conservation Treatments of Outdoor Exposed Stone Monuments. Part II: Photo-Oxidative and Salt-Induced Weathering of Acrylic-Silicone Mixtures, «Polymer Degradation and Stability», 92, 3, 2007, pp. 335-351.

FRIESEM D., BOARETTO E., ELIYAHU-BEHAR A., SHAHACK-GROSS R., Degradation of Mud Brick Houses in an Arid Environment: A Geoarchaeological Model, «Journal of Archaeological Science», 38, 5, 2011, pp. 1135-1147.

GALLELLO G., RAMACCIOTTI M., LEZZERINI M., HERNANDEZ E., CALVO M., MORALES A., PASTOR A., DE LA GUARDIA M., Indirect Chronology Method Employing Rare Earth Elements to Identify Sagunto Castle Mortar Construction Periods, «Microchemical Journal», 132, 2017, pp. 251-261.

GALLI E., Attività della R. Soprintendenza Bruzio-Lucana nel suo primo anno di vita: 1925, Roma 1926.

GENOVA C., BECCACCIOLI M., SAPIENZA F., RAGNO R., REVERBERI M., FAVERO G., MASI A., Sviluppo di nanosistemi sostenibili per l'incapsulamento di oli essenziali e dei loro principi attivi per la conservazione dei beni culturali di origine lignea, 2023.

GHERARDI F., MARAVELAKI P.N., Advances in the Application of Nanomaterials for Natural Stone Conservation, «RILEM Technical Letters», 7, 2022, pp. 20-29.

GIGLIO R., Attività di ricerca archeologica nella provincia di Trapani, «Kokalos», 1998.

GIGLIO R., Lilibeo: l'ipogeo dipinto di Crispia Salvia, Quaderni del Bollettino B.C.A. Sicilia, 20, Palermo 1996.

GIGLIO R., La necropoli di Lilibeo alla luce delle recenti scoperte, in LATTANZI E., SPADEA R. (a cura di), Se cerchi la tua strada verso Itaca... Omaggio a Lina Di Stefano, Roma 2016, pp. 101-114.

GIORGI R., AMBROSI M., TOCCAFONDI N., BAGLIONI P., Nanoparticles for Cultural Heritage Conservation: Calcium and Barium Hydroxide Nanoparticles for Wall Painting Consolidation, «Chemistry – A European Journal», 16, 31, 2010, pp. 9374-9382.

GIORGI R., BAGLIONI M., BERTI D., BAGLIONI P., New Methodologies for the Conservation of Cultural Heritage: Micellar Solutions, Microemulsions, and Hydroxide Nanoparticles, «Accounts of Chemical Research», 43, 6, 2010, pp. 695-704.

GIUNTOLI G., FREDIANI M., ROSI L., FREDIANI P., PEDNA A., SACCHI B., CANTISANI E., Polimeri a base di PLA: sintesi, caratterizzazione e sperimentazione quali protettivi di materiali lapidei naturali, 2011.

GIUSTETTO R., PASTERO L., AQUILANO D., Potential Effects of the Shape of Gypsum Aggregates on the Early Sulfation of Marble and Travertine, «Journal of Building Engineering», 32, 2020, art. 101794.

GRIFFO M.G., S. Maria della Grotta: un'abbazia basiliana della Sicilia occidentale, in Marsala, 1997, pp. 161-171.

HORÁKOVÁ H., MARTINEK F., Disinfection of Archive Documents by Ionizing Radiation, «Journal for the Preservation of Library and Archival Material», 6, 3-4, 1984, pp. 205-216.

IAFRATE S., GIANDOMENICO M., CUCCHIETTI R., RUSSO C., BARTOLINI M., CONTI L., DE ANGELIS S., FONTANI V., KUMBARIC A., SOBRA G., Towards the Definition of Guidelines for the Conservation of Mural Paintings in Hypogea, «Heritage», 8, 11, 2025.

IAFRATE S., SIDOTI G., CAPASSO F.E., GIANDOMENICO M., MUCA S., DANIELE V., TAGLIERI G., New Perspectives for the Consolidation of Mural Paintings in Hypogea with an Innovative Aqueous Nanolime Dispersion, Characterized by Compatible, Sustainable, and Eco-Friendly Features, «Nanomaterials», 13, 2, 2023, art. 317.

ISOLA D., BARTOLI F., MELONI P., CANEVA G., ZUCCONI L., Black Fungi and Stone Heritage Conservation: Ecological and Metabolic Assays for Evaluating Colonization Potential and Responses to Traditional Biocides, «Applied Sciences», 12, 4, 2022.

ISOLA D., CAPOBIANCO G., TOVAZZI V., PELOSI C., TROTTA O., SERRANTI S., LANTERI L., ZUCCONI L., SPIZZICHINO V., Biopatinas on Peperino Stone: Three Eco-Friendly Methods for Their Control and Multi-Technique Approach to Evaluate Their Efficacy, «Microorganisms», 13, 2, 2025, art. 375.

KARATASIOS I., THEOULAKIS P., KALAGRI A., SAPALIDIS A., KILIKOGLU V., Evaluation of Consolidation Treatments of Marly Limestones Used in Archaeological Monuments, «Construction and Building Materials», 23, 8, 2009, pp. 2803-2812.

LA RUSSA M.F., ROVELLA N., RUFFOLO S.A., SCARCIGLIA F., MACCHIA A., LICCHELLI M., MALAGODI M., KHALILLI F., RANDAZZO L., Consolidation of Earthen Building Materials: A Comparative Study, «Archaeological and Anthropological Sciences», 11, 9, 2019, pp. 4643-4652.

LAZZARI M., CHIANTORE O., Thermal-Ageing of Paraloid Acrylic Protective Polymers, «Polymer», 41, 17, 2000, pp. 6447-6455.

LIMA M. A., Gli affreschi bizantini di Santa Maria della Grotta, Palermo 1997.

MACCHIA A., AURELI H., BIRIBICCHI C., DOCCI A., ALISI C., PRESTILEO F., GALIANO F., FIGOLI A., MANCUSO R., LA RUSSA M. F., In Situ Application of Anti-Fouling Solutions on a Mosaic of the Archaeological Park of Ostia Antica, «Materials», 15, 16, 2022, art. 5671.

MACCHIA A., AURELI H., PRESTILEO F., ORTENZI F., SELLATHURAI S., DOCCI A., CERAFOGLI E., COLASANTI I.A., RICCA M., LA RUSSA M.F., In-Situ Comparative Study of Eucalyptus, Basil, Cloves, Thyme, Pine Tree, and Tea Tree Essential Oil Biocide Efficacy, «Methods and Protocols», 5, 3, 2022, art. 37.

MARCONI E., LUISETTO I., DI CARLO G., STACCIOLI M.P., TUTI S., TORTORA L., 3-APTES on Dendritic Fibrous Mesoporous Silica Nanoparticles for the pH-Controlled Release of Corrosion Inhibitors, «Nanomaterials», 13, 18, 2023, art. 2543.

MARTINEZ P., SOTO M., ZUNINO F., STUCKRATH C., LOPEZ M., Effectiveness of Tetra-Ethyl-Ortho-Silicate (TEOS) Consolidation of Fired-Clay Bricks Manufactured with Different Calcination Temperatures, «Construction and Building Materials», 106, 2016, pp. 209-217.

MASSARO M., CAVALLARO G., COLLETTI C.G., LAZZARA G. MILIOT S., NOTO R., RIELA S., Chemical Modification of Halloysite Nanotubes for Controlled Loading and Release, «Journal of Materials Chemistry B», 2018.

MATERO F., Mud Brick Metaphysics and the Preservation of Earthen Ruins, «Conservation and Management of Archaeological Sites», 17, 3, 2015, pp. 209-223.

MATTEINI M., Inorganic Treatments for the Consolidation and Protection of Stone Artefacts, «Conservation Science in Cultural Heritage», 8, 2008, pp. 13-27.

MAZZOLI R., GIUFFRIDA M.G., PESSIONE E., Back to the Past: “Find the Guilty Bug—Microorganisms Involved in the Biodeterioration of Archeological and Historical Artifacts”, «Applied Microbiology and Biotechnology», 102, 15, 2018, pp. 6393-6407.

MESSINA A., Le chiese rupestri del Val Demone e del Val di Mazara, Palermo 2001.

MICHAELSEN A., PINZARI F., BARBABIETOLA N., PIÑAR G., Monitoring the Effects of Different Conservation Treatments on Paper-Infecting Fungi, «International Biodeterioration & Biodegradation», 84, 2013, pp. 333-341.

MUSOLINO G., Santi eremiti italogreci: grotte e chiese rupestri in Calabria, 2002.

NÖLLER R., Cinnabar Reviewed: Characterization of the Red Pigment and Its Reactions, «Studies in Conservation», 60, 2, 2015, pp. 79-87.

OCCHIPINTI R., LAZZARA G., MAZZOLENI P., MOTTA A., BARONE G., Sustainable Protective Strategies and Biocide Applications in the Restoration of Palazzo Centrale dell'Università, Catania, Italy, «Sustainability», 16, 7, 2024, art. 2948.

PALLA F., BARRESI G., Biotechnology and Conservation of Cultural Heritage, 2017.

PATERA B., Un affresco della fine del XIII secolo a Marsala, in «Contributi alla cultura figurativa meridionale», 1978, pp. 231-238.

PERAZA Y., BOLIVAR-GALIANO F., SANCHEZ-CASTILLO P., CULTRONE G., Il biodeterioramento delle fontane dei Reales Alcazares di Siviglia e dell'Alhambra di Granada (Spagna), «Science and Technology for Cultural Heritage», 11, 1/2, 2002, pp. 1000-1008.

PÉREZ-DIEZ S., PITARCH MARTÍ A., GIAKOUMAKI A., PRIETO-TABOADA N., FDEZ-ORTIZ DE VALLEJUELO S., MARTELLONE A., DE NIGRIS B., OSANNA M., MADARIAGA J.M., MAGUREGUI M., When Red Turns Black: Influence of the 79 AD Volcanic Eruption and Burial Environment on the Blackening/Darkening of Pompeian Cinnabar, «Analytical Chemistry», 93, 48, 2021, pp. 15870-15877.

PERRICONE ENGEL U., La Chiesa ed il Convento di S. Maria di Gesù in Palermo, s.d.

PERROTTA G., La chiesa di Sotterra e l'intervento del Rotary Club Paola-MTC, 2018.

PRESENTATO A., ARMETTA F., SPINELLA A., CHILLURA MARTINO D.F., ALDUINA R., SALADINO M.L., Formulation of Mesoporous Silica Nanoparticles for Controlled Release of Antimicrobials for Stone Preventive Conservation, «Frontiers in Chemistry», 8, 2020.

RAMACCIOTTI M., RUBIO S., GALLELLO G., LEZZERINI M., RANERI S., HERNANDEZ E., CALVO M., MORALES A., PASTOR A., DE LA GUARDIA M., Chemical and Mineralogical Analyses on Stones from Sagunto Castle (Spain), «Journal of Archaeological Science: Reports», 24, 2019, pp. 931-938.

RANALDI R., GABRIELE F., RUGNINI L., DI MARTINO P., AGNIEL R., SCUDERI F., BRAGLIA R., CANINI A., SPRETI N., Essential Oils in Hydrogel for Microalgal Biofilm Removal: Application Strategies for Stone Heritage Preservation, «International Biodeterioration & Biodegradation», 203, 2025, art. 106128.

RUFFOLO S.A., LA RUSSA M.F., ROVELLA N., RICCA M., The Impact of Air Pollution on Stone Materials, «Environments», 10, 7, 2023, art. 119.

RUGGIERO L., Sintesi e caratterizzazione di nanocapsule di silice per incorporare sistemi biocidi, 2025.

RUSSO R., PALLA F., Plant Essential Oils as Biocides in Sustainable Strategies for the Conservation of Cultural Heritage, «Sustainability», 15, 11, 2023.

SANGINETO A.B., Un decennio di ricerche archeologiche nel territorio di Paola: le Calabrie romane fra II a.C. e VI d.C., in Prima e dopo San Francesco di Paola: continuità e discontinuità, 2005, pp. 43-108.

SIERRA-FERNANDEZ A., GOMEZ-VILLALBA L.S., RABANAL M.E., FORT R., New Nanomaterials for Applications in Conservation and Restoration of Stony Materials: A Review, «Materiales de Construcción», 67, 325, 2017, art. e107.

SPOSITO A., Solunto. Paesaggio, città, architettura, 2014.

STERFLINGER K., PIÑAR G., Microbial Deterioration of Cultural Heritage and Works of Art — Tilting at Windmills? «Applied Microbiology and Biotechnology», 97, 22, 2013, pp. 9637-9646.

TABASSO LAURENZI M., Acrylic Polymers for the Conservation of Stone: Advantages and Drawbacks, «APT Bulletin: The Journal of Preservation Technology», 26, 4, 1995, pp. 17-21.

TAGLIERI G., DANIELE V., MAURIZIO V., MERLIN G., SILIGARDI C., CAPRON M., MONDELLI C., New Eco-Friendly and Low-Energy Synthesis to Produce ZnO Nanoparticles for Real-World Scale Applications, «Nanomaterials», 13, 17, 2023.

TAGLIERI G., OTERO J., DANIELE V., GIOIA G., MACERA L., STARINIERI V., CHAROLA A.E., The Biocalcarenite Stone of Agrigento (Italy): Preliminary Investigations of Compatible Nanolime Treatments, «Journal of Cultural Heritage», 30, 2018, pp. 92-99.

- TESSER E., CONVENTI A., MAJERLE F., Characterization of Barium Hydroxide Used as Consolidating Agent for Monumental Surfaces in Venice, «Heritage», 5, 4, 2022, pp. 3280-3297.
- TESTA A., Pittura monumentale bizantina nella provincia di Trapani. Spunti per una rivalutazione della tradizione pittorica bizantina nella Sicilia occidentale, in «Byzantino-Sicula», IV, 1994, pp. 559-578.
- TISSEYRE P., Un'abbazia basiliana nel XIII secolo: Santa Maria della Grotta a Marsala. Lo scavo e i materiali, in Federico II e la Sicilia, 1995, pp. 247-254.
- TORTORA L., DI CARLO G., MOSQUERA M.J., INGO G.M., Editorial: Nanoscience and Nanomaterials for the Knowledge and Conservation of Cultural Heritage, «Frontiers in Materials», 7, 2020, art. 606076.
- TROVÃO J., PORTUGAL A., Evaluation of the Antifungal Efficiency of Biocides Currently Applied in the Coimbra UNESCO Area Limestone Monuments, «Conservar Património», 42, 2023, pp. 7-16.
- VARAS-MURIEL M.J., PÉREZ-MONSERRAT E.M., VÁZQUEZ-CALVO C., FORT R., Effect of Conservation Treatments on Heritage Stone. Characterisation of Decay Processes in a Case Study, «Construction and Building Materials», 95, 2015, pp. 611-622.
- VERDUCI R., La chiesa ipogea di Sotterra di Paola: la laura di Sant'Angelo e il movimento italogreco in Calabria, Reggio Calabria, 1991.
- VITALE F., SALADINO M.L., ARMETTA F., PRESENTATO A., ALDUINA R., MERCADANTE A., LA PAROLA V., GIACALONE F., New Biocides Based on Imidazolinium-Functionalised Hybrid Mesoporous Silica Nanoparticles, «Microporous and Mesoporous Materials», 343, 2022, art. 112142.
- WETHTHIMUNI M.L., LICCHELLI M., Heritage Conservation and Restoration: Surface Characterization, Cleaning and Treatments, «Coatings», 13, 2, 2023, art. 457.
- ZAMBOLIN L., Studi su biocidi naturali per la prevenzione e l'inibizione di biofilm fototrofi deterioranti monumenti lapidei, 2025.
- ZHANG H., LIU Q., LIU T., ZHANG B. The Preservation Damage of Hydrophobic Polymer Coating Materials in Conservation of Stone Relics, «Progress in Organic Coatings», 76, 7-8, 2013, pp. 1127-1134.

ZUCHELLI M., MAZZON G., BERTOLACCI L., CARZINO R., ZENDRI E.,
ATHANASSIOU A., Stone Sustainable Protection and Preservation Using a Zein-Based
Hydrophobic Coating, «Progress in Organic Coatings», 159, 2021, art. 106434.

9. Appendice

Il **monitoraggio dei parametri termo-igrometrici** è stato condotto mediante data logger EasyLog EL-USB-2 (Lascar Electronics). I dispositivi hanno registrato in continua temperatura e umidità relativa, consentendo la caratterizzazione delle condizioni microclimatiche.

L'acquisizione delle **immagini multispettrali** è stata effettuata mediante fotocamera Samsung NX3300 (20.3 MP), equipaggiata con filtri ottici e sorgenti luminose selezionate in funzione della modalità di acquisizione. Le immagini nel visibile sono state ottenute mediante illuminazione nel range VIS con filtro long-pass a 395 nm (52 mm). La *fluorescenza ultravioletta indotta* è stata acquisita utilizzando una lampada UV-A a 365 nm e lo stesso filtro long-pass. La *riflettografia infrarossa* è stata eseguita impiegando una lampada alogena Elinchrome (150–650 W) come sorgente di illuminazione e filtri IR a 850 o 950 nm (NEEWER, 52 mm) montati sulla fotocamera. Le immagini di *fluorescenza indotta nel blu* sono state ottenute mediante illuminazione a 440–450 nm e filtro giallo a 500 nm.

Le **acquisizioni termografiche** sono state effettuate mediante camera FLIR E8, dotata di sensore microbolometrico non raffreddato (320 × 240 pixel), operante nel range 7.5–13 μm, con sensibilità termica inferiore a 0.06 °C.

Le immagini sono state acquisite a una distanza compresa tra 1.5 e 2.5 m, impostando un coefficiente di emissività pari a 0.92, tipico degli intonaci a base di calce. Le acquisizioni sono state eseguite in condizioni naturali, senza riscaldamento artificiale, e i dati sono stati elaborati mediante software FLIR Tools.

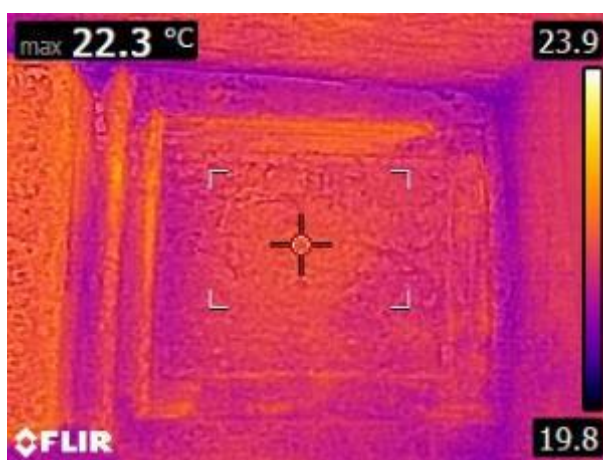


Fig. 9.1 Termografia infrarossa del dettaglio centrale dell'affresco *San Marco Evangelista*, con distribuzione superficiale della temperatura compresa tra 19.8 °C e 23.9 °C.

Gli spettri di Fluorescenza X (**XRF**) sono stati registrati in situ mediante spettrometro portatile Tracer III SD (Bruker AXS), dotato di tubo a raggi X con anodo in rodio, operante a 40 kV e 11 μ A. Gli spettri sono stati acquisiti mediante software S1PXRF® e successivamente elaborati con ARTAX®, al fine di identificare gli elementi presenti e confrontare in modo semi-quantitativo le intensità dei picchi.

Gli spettri **Raman** sono stati acquisiti in situ mediante spettrometro portatile Bruker Bravo. Le misure sono state effettuate mediante il sistema DuoLaser™ con laser di eccitazione a 785 e 852 nm, associato alla tecnologia Sequentially Shifted Excitation (SSE™) per la riduzione della fluorescenza. Lo strumento copre l'intervallo spettrale 300–3200 cm^{-1} , con una risoluzione di circa 10–12 cm^{-1} . Le acquisizioni sono state effettuate in modalità automatica; quando necessario, i parametri sono stati ottimizzati mediante software OPUS (v. 7.7.23).

La spettroscopia Raman potenziata (SERS, Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) è stata impiegata su aree selezionate utilizzando substrati flessibili a base di cellulosa decorati con nanostrutture di argento, sviluppati presso CNR-IPCF Messina nell'ambito del progetto SAMOTHRACE. Il campionamento è stato effettuato per contatto diretto con la superficie, applicando una pressione minima; gli spettri sono stati acquisiti con lo stesso spettrometro Raman portatile e confrontati con le misure Raman dirette.

Gli **spettri di riflettanza** sono stati acquisiti mediante spettrometro portatile Ocean Optics USB2000+ XR1, operante nel range 400–800 nm, con risoluzione ottica di 1.7–2.1 nm. La sorgente luminosa utilizzata è stata una DH-mini (modalità VIS), mentre la sonda impiegata è stata una R400-7 UV/VIS. I parametri di acquisizione sono stati: tempo di integrazione pari a 5 s, scansioni mediate pari a 4 e boxcar pari a 5. L'elaborazione dei dati è stata effettuata mediante software OceanView.

Le **analisi di diffrazione a raggi X** sono state eseguite mediante diffrattometro Philips PW 1050/39 in geometria Bragg-Brentano, utilizzando radiazione Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), con condizioni operative pari a 40 kV e 30 mA. I diffrattogrammi sono stati acquisiti nell'intervallo 5°–80° (2θ), con passo di 0.05° e tempo di acquisizione di 5 s per step. L'identificazione delle fasi mineralogiche è stata effettuata mediante software X'Pert HighScore®.

Gli spettri **FTIR-ATR** sono stati acquisiti mediante spettrofotometro Bruker VERTEX 70V equipaggiato con unità Platinum ATR, nel range 4000–350 cm^{-1} , con risoluzione di 2 cm^{-1} e media di 60 scansioni. L'elaborazione dei dati è stata eseguita tramite software OPUS 7.5®.

Le **misure colorimetriche** sono state effettuate secondo la norma UNI EN 15886, utilizzando uno spettrofotometro Ocean Optics USB2000+ XR1 con sorgente DH-mini, adottando illuminante standard D65 e osservatore standard a 10°, nel sistema CIE Lab*. La variazione cromatica totale è stata calcolata secondo la relazione $\Delta E^* = \sqrt{[(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]}$.

La **quantità di acqua assorbita per capillarità** è stata determinata secondo la norma UNI EN 15801. I campioni sono stati posti su carta da filtro saturata in capsula di Petri, mantenendo costante il livello dell'acqua. Le pesate sono state effettuate a intervalli temporali prestabiliti fino al raggiungimento della stabilità ($\Delta < 1\%$). Il valore di assorbimento per unità di superficie è stato calcolato mediante la relazione $Q_i = (m_i - m_0)/A$.

La **permeabilità al vapore acqueo** è stata determinata secondo la norma UNI EN 15803 mediante il metodo della tazza. I campioni sono stati inseriti in un apparato sigillato contenente acqua distillata e posti in essiccatore a umidità relativa ($53 \pm 3\%$) e temperatura (23 ± 1) °C. La variazione di massa nel tempo è stata utilizzata per determinare il flusso di vapore attraverso il campione.

La **bagnabilità superficiale** è stata valutata qualitativamente mediante deposizione di una goccia di acqua distillata, osservandone il comportamento in termini di diffusione o mantenimento della forma.

La coesione superficiale è stata valutata mediante **Scotch Tape Test** secondo la norma ASTM D3359, applicando e rimuovendo un nastro adesivo e determinando la quantità di materiale distaccato per differenza di peso.

Il **contact sponge test** è stato eseguito secondo la norma UNI 11432:2011 mediante applicazione di una spugna naturale contenente 5 mL di acqua distillata sulla superficie per un tempo di 5 minuti, determinando la quantità di acqua assorbita per differenza di peso.

Le analisi di microscopia elettronica a scansione accoppiata a microanalisi a dispersione di energia (**SEM-EDS**) sono state effettuate mediante microscopia elettronica a scansione utilizzando uno strumento Thermo Scientific SCIOS 2 equipaggiato con rivelatore Oxford Ultim Max 170, operando a una tensione accelerante di 20 kV, al fine di valutare la morfologia e la composizione elementare dei campioni.

Le analisi mediante microscopia elettronica a trasmissione (**TEM**) sono state condotte utilizzando uno strumento FEI Tecnai G2 F20 X-TWIN operante a 200 kV, dotato di modulo STEM. Le osservazioni sono state eseguite in modalità imaging STEM-HAADF (High-Angle Annular Dark Field), al fine di ottenere immagini a contrasto Z, sensibili alle differenze composizionali tra le fasi. Le condizioni operative prevedevano l'impiego di un'apertura C2 da 50 μm , corrispondente a un semiangolo di convergenza della sonda di

9,33 mrad, e una lunghezza di camera di 150 mm per il rivelatore HAADF, corrispondente a un semiangolo di raccolta interno di 41 mrad.

La distribuzione dimensionale dei pori e i parametri porosimetrici sono stati determinati mediante **porosimetria a intrusione di mercurio (MIP)** utilizzando uno strumento PoreMaster PM 20 (Quantachrome Instruments), operante in modalità low pressure intrusion/extrusion. La tecnica, basata sull'intrusione forzata di mercurio nel sistema poroso sotto pressione controllata, ha consentito di valutare porosità totale, volume e distribuzione dei pori, mediante l'applicazione dell'equazione di Washburn.

Le proprietà **meccaniche** sono state valutate mediante prove di compressione eseguite con macchina universale H10KS (Hounsfield Ltd., Salfords, Regno Unito). Le prove sono state condotte in condizioni ambientali controllate (23 ± 2 °C; $50 \pm 5\%$ UR), con velocità di carico pari a ($0,1 \cdot ds \pm 25\%$) mm/min, consentendo di determinare la resistenza a compressione e valutare l'efficacia dei trattamenti consolidanti.

La **distribuzione granulometrica** dei campioni è stata determinata mediante separazione in una frazione grossolana (sabbia, 2–0,06 mm) e in una frazione fine (limo, 0,06–0,002 mm, e argilla, <0,002 mm), ottenuta per sedimentazione in cilindri secondo la legge di Stokes. La sospensione della frazione fine è stata successivamente sottoposta a ulteriori separazioni mediante cicli ripetuti di centrifugazione.

Il campione è stato analizzato in microscopia ottica sia in luce riflessa (con illuminazione a fibre ottiche) sia in luce polarizzata trasmessa.

Le osservazioni in luce riflessa sono state condotte su una superficie di taglio fresca del frammento, utilizzando un microscopio digitale Dino-Lite AM4113T (sensore da 1,3 Megapixel; ingrandimenti ottici 10–70× e 200×), dotato di software di acquisizione immagini Dino-Capture.

Le **osservazioni in luce polarizzata trasmessa** sono state effettuate mediante un microscopio polarizzatore Leica DM LSP, equipaggiato con sistema di acquisizione digitale (Leica DC200), previa realizzazione della sezione sottile standard (spessore 0,03 mm). La preparazione della sezione sottile è stata possibile dopo il consolidamento preliminare del frammento in resina epossidica sottovuoto. La procedura di realizzazione della sezione sottile ha seguito le fasi operative standard:

1. selezione del frammento rappresentativo del campione;
2. inglobamento in resina epossidica trasparente per stabilizzarlo e facilitarne il taglio;
3. taglio di precisione con microtomo per ottenere una sezione trasversale di spessore inferiore a 1 mm;

4. assottigliamento su disco e successiva levigatura con polveri di carburo di tungsteno a granulometria progressiva;
5. lucidatura finale con abrasivi diamantati in sospensione (da 6 a 0,1 μm);
6. lavaggio del preparato in bagno a ultrasuoni.

I test dell'ATP sono stati effettuati per la valutazione dell'attività metabolica microbica mediante campionamento con tamponi sterili e analisi tramite bioluminometro (HY-LiTE 2, Merck). Il metodo si basa sulla reazione luciferina–luciferasi, che produce emissione di luce proporzionale alla quantità di ATP presente, espressa in unità relative di luce (RLU), indicativa del livello di contaminazione biologica attiva.

Le **analisi colturali** sono state condotte mediante semina dei campioni, prelevati tramite tamponi sterili e Contact Slide, su diversi terreni selettivi: Plate Count Agar (PCA) per i batteri eterotrofi e terreni specifici per miceti (Sabouraud 4% Dextrose Chloramphenicol Agar e Malt Extract Agar). Le piastre sono state incubate a circa 28 °C per alcuni giorni, al fine di favorire lo sviluppo di eventuali colonie microbiche. La valutazione è stata effettuata sia in termini qualitativi, attraverso l'osservazione morfologica delle colonie, sia quantitativi, mediante stima della carica microbica (CFU/mL). L'identificazione dei microrganismi è stata eseguita mediante osservazione microscopica per i miceti e prove biochimiche e colorazione di Gram per i batteri.

Le prove di resistenza alla perforazione sono state eseguite mediante sistema **DRMS (Drilling Resistance Measurement System, SINT-Technology)**, al fine di valutare l'efficacia dei trattamenti consolidanti applicati ai substrati indagati.

Il principio della tecnica si basa sulla misura della forza necessaria alla perforazione del materiale in condizioni operative controllate, mantenendo costanti la velocità di rotazione della punta (rpm) e la velocità di avanzamento (mm/min).

Per i test, sono state impiegate punte da trapano con diametro di 5 mm, con una velocità di rotazione pari a 200 rpm, una velocità di avanzamento di 15 mm/min e una profondità massima di penetrazione di 20 mm. Durante l'esecuzione della prova, il sistema ha registrato in continuo la forza di penetrazione e la posizione della punta lungo il foro.

Per ciascun area sono stati eseguiti più fori, al fine di garantire la rappresentatività del dato sperimentale. I risultati sono stati elaborati mediante rappresentazione grafica della resistenza alla perforazione (DR, N) in funzione della profondità del foro (mm). È stato inoltre calcolato il valore medio della resistenza alla perforazione lungo l'intera profondità (<DR>), utilizzato come parametro sintetico per la valutazione comparativa dei trattamenti.

10. Pubblicazioni e comunicazioni a congresso

1. C. Tuccio, F. Armetta, M.L. Saladino, *Preliminary investigations of the action of nanostructured materials for the conservation of fresco paintings in high-humid environments*, IMEKO TC-4 International Conference on Metrology for Archaeology and Cultural Heritage, 2023, pp. 991-993.
2. E. Vitale, A. Amico, M. L. Saladino, C. Tuccio, *Il Complesso rupestre di Santa Maria della Grotta a marsala nel contesto del Progetto Samothrace*, Atti del Convegno Internazionale, L'isola dei Tesori: Ricerca archeologica e nuove acquisizioni, Museo Archeologico Regionale P. Griffo, Agrigento 4-7 dicembre 2023. A cura di M. C. Parello Ed. Regione Siciliana. Assessorato dei Beni Culturali e dell'Identità Siciliana, Dipartimento dei Beni Culturali e dell'Identità Siciliana, ISBN 978-88-7849-201-1, p. 711.
3. C. Tuccio, F. Armetta, M.L. Saladino, *Innovative approaches for the conservation of stone materials in critical microclimatic environments: the use of hydroxide nanoparticles*, in 40° convegno Scienza e Beni Culturali, Bressanone (BZ), 17 - 20 giugno 2025, "Le prossime sfide per i beni culturali. ricerca, competenze e professioni a fronte di cambiamenti climatici, sostenibilità e transizione digitale", Collana Scienza e Beni Culturali. a cura di Guido Driussi e Zeno Morabito. Vol. 2025. pp.713-724 ISSN 2039-9790- ISBN 978-88-95409-29-0.
4. Tuccio, C., Armetta, F., Vitale, E., Amico, A., & Saladino, M. L. (2024). *Sistemi nanostrutturati per la conservazione di affreschi in ambienti ad elevata umidità*. In V. Caminnecki, G. Lepore & C. Sbrolli (a cura di), *Pictura parietum. Connessioni mediterranee in età ellenistica e romana*. Atti del VI Colloquio AIRPA, Agrigento 6-8 luglio 2023 (pp. 465–470). Edizioni Quasar.
5. Tuccio C., Armetta F., Chillura Martino D. F., Skaudžius R., Saladino M. L. *Controlled Synthesis of Alkali Metal Hydroxide Particles via Solvothermal Processing*, *Inorganics*, 2025, 13(11), 373.
<https://doi.org/10.3390/inorganics13110373>
6. Tuccio, C., Armetta, F., Vitale, E., Amico, A., & Saladino, M. L. (2024). *Sistemi nanostrutturati per la conservazione di affreschi in ambienti ad elevata umidità*, In V. Caminnecki, G. Lepore & C. Sbrolli (a cura di), *Pictura parietum. Connessioni mediterranee in età ellenistica e romana*. Atti del VI Colloquio AIRPA, Agrigento 6-8 luglio 2023 (pp. 465–470). Edizioni Quasar.

7. C. Tuccio, F. Armetta, M.L. Saladino, *Preliminary investigations of the action of nanostructured materials for the conservation of fresco paintings in high-humid environments*, Metro Archeo 2023, Special Session Building Materials and Decay Assessment for On-Land and Underwater Cultural Heritage (CH), Roma, 19-21 ottobre 2023.
8. C.Tuccio, F. Armetta, M.L. Saladino, *Synthesis of nanomaterials for the conservation of fresco in high humidity environments*, Convegno Congiunto 2023 delle Sezioni Sicilia e Calabria della Società Chimica Italiana, Palermo 11-12 dicembre 2023.
9. E. Vitale, G. Travagliato, A. Amico, M.L. Saladino, C. Tuccio, *Il complesso ruspestre di Santa Maria della Grotta a Marsla nel contesto del Progetto Samothrace*, Convegno “L'isola dei tesori”, Agrigento. 14-17 dicembre 2023.
10. C. Tuccio, F. Armetta, R. C. Ponterio, D. Giuffrida, M.L. Saladino, *Non invasive investigation of frescos of the complex St. Mary of the Cave in Marsala (Trapani, Italy)*, Dat@MI - Convegno Tematico AIAR 2024, Milano 7-9 febbraio 2024.
11. C. Tuccio, F. Armetta, M.L. Saladino, *Non-invasive analysis for the conservation of the frescoes in the Monumental Complex of S. Maria della Grotta (TP)*, Annual FORTHEM Conference, 6-8 March 2024.
12. Buccheri, M.A., Ponterio R.C., Giuffrida D., Saladino M.L., Tuccio C., Rappazzo G., Franzò G. *Microbial communities inhabiting deteriorated frescoes in hypogea environment: a metagenomic approach to the case of Santa Maria della Grotta Complex (Marsala, Italy)*, Metagenomes and Microbiomes for the study of cultural heritage conservation and archaeology. The Omics & Heritage (O&H) Workshop, 14-15 May 2024, Rome Italy.
13. M.L. Saladino, C. Tuccio, *Il complesso di Santa Maria della Grotta. Gli affreschi: diagnostica e restauro*, Innovazione e ricerca: Il progetto S.A.M.O.T.H.R.A.C.E. al Parco di Lilibeo. Marsala, 12 luglio 2024.
14. C. Tuccio, F. Armetta, M.L. Saladino, *Assessment of consolidation treatments for fresco and mud bricks using nanostructure systems*, Congresso 2024 delle Sezioni Sicilia e Calabria della Società Chimica Italiana-SciSiCa2024, 2-4 dicembre 2024, Messina.
15. C. Tuccio, F. Armetta, M.L. Saladino, *Nanoscience and Conservation: New Strategies for Cultural Preservation*, XIII Congresso Nazionale AIAR Palermo, 12 – 14 febbraio 2025.

16. G. Polizzi, C. Tuccio, M.L. Saladino, E.C. Portale, M.G. Griffo, *Diagnostic analysis of the stucco fragments from the Hellenistic-Roman period at Lilybaeum. The domus of Via delle Ninfe and Via Diaz-Via Sibilla*, XIII Congresso Nazionale AIAR Palermo, 12 – 14 febbraio 2025.
17. A. Amico, C. Tuccio, A. Zito, *Le insulae sud dell’Agorà di Solunto e il complesso di Santa Maria della Grotta di Marsala, Studio e ricerca multidisciplinare nell’ambito del progetto Samothrace*, Convegno dottorale Ricostruire la memoria, Percorsi e approcci multidisciplinari, Palermo, 2-4 aprile 2025.
18. C. Tuccio, G. Montali, M. Pillitteri, R. C. Ponterio, D. Giuffrida, F. Armetta, M.L. Saladino, *Non-invasive Spectroscopy for the Analysis of Pigment Traces*, International Conference Celebrating the 220th Anniversary of the First Theory of Electrolysis by Theodor von Grotthuss, June 4-6, 2025, Vilnius, Lithuania.
19. C. Tuccio, F. Armetta, M.L. Saladino, *Innovative Approaches for the Conservation of Stone Materials in Critical Microclimatic Environments: The Use of Hydroxide Nanoparticles*, XL Convegno Scienza e Beni Culturali, Bressanone, 17-20 giugno 2025.
20. V. Daniele, M. F. La Russa, V. Maurizio, S. A. Ruffolo, M. Spadaro, M. L. Saladino, G. Taglieri, C. Tuccio, *NanoHercules Project: Testing of metal hydroxides nanoparticles for stone consolidation in hypogeum environments*, XXI Congresso nazionale della Divisione di Chimica dell’Ambiente e dei Beni Culturali, Cremona 10-13 settembre 2025.
21. C. Tuccio, O. Spadaro, M. Spadaro, V. Maurizio, G. Taglieri, V. Daniele, S. A. Ruffolo, F. Armetta, M.L. Saladino, *Comparative Evaluation of Nanostructured Consolidants for Mural Paintings in Hypogeal Environments*, PhD day AIAR- 2 ottobre 2025, Roma.
22. C. Tuccio, F. Armetta, G. Gallelo, Sonia Murcia Mascaros, F. Palla, S. Bavastrelli, A. Valenti, E. A. Passerini, M.L. Saladino, *Essential-oil-loaded mesoporous silica nanoparticles as long-lasting biocidal nanocarrier system for stone conservation: case studies from the Fountain of the Cloister of S. Maria di Gesù (Palermo) and the Castle of Sagunto (Valencia)*, Convegno Tematico AIAR, OrganicaMente, Pisa, 4 – 6 febbraio 2026.