

Photocatalytic nanotreatments for architectural stone surfaces

Giovanni Battista Goffredo^{a*}

^a Dipartimento di Ingegneria Civile Edile e Architettura – Università Politecnica delle Marche, via Brecce Bianche 12, Ancona, 60131, Italia

Highlights

The preservation and durability of stone surfaces are key factors in the field of building industry and Architectural Heritage. Titanium dioxide nanoparticles have been applied by spray-coating on travertine to give photocatalytic ability to limestone. Compatibility with stone substrate and the efficiency of photoinduced properties of the coatings have been analysed. The alteration of the original properties of stone substrate is limited; the effects of photoactivity are well evident. The results seem to encourage the use of titanium dioxide nanocoatings on preexisting stone surfaces.

Abstract

Transparent self-cleaning nanocoatings made up by titanium dioxide (TiO₂) colloidal suspensions applied by spray on limestone have been tested in order to assess their influence on stone substrates and their photocatalytic activity. The deposition of TiO₂ nanoparticles did not lead to damaging effects on substrate, on the other hand self-cleaning efficiency was evident. Furthermore, treated stones have been artificially aged to evaluate their behaviour over time and their possible lifespan. The efficiency of TiO₂ nanotreatments seems durable over time, but further investigations are necessary to establish the real resistance of TiO₂ on stones.

Keywords

Titanium dioxide, Photocatalysis, Self-cleaning stone surfaces, Architectural Heritage, Nanocoatings Durability

1. INTRODUZIONE

Negli ultimi decenni ci sono state profonde evoluzioni nell'ambito della conservazione dei beni storici dal valore artistico, architettonico e monumentale. In particolare, l'uso di nuove tecnologie ha coinvolto in maniera sempre maggiore i diversi aspetti propri della preservazione e del restauro: tra queste l'attenzione della ricerca applicata si è concentrata in maniera approfondita sulle potenzialità offerte dalle nanotecnologie [1]. Diversi materiali, sistemi ed elementi sono stati utilizzati per migliorare le caratteristiche dei vari componenti da preservare: ad esempio pietre, rame, malte di diversa natura [2–5].

La ricerca in oggetto si è preposta l'obiettivo di verificare le potenzialità di utilizzo del biossido di titanio (TiO₂) in forma nanoparticellare come agente protettivo da applicare sulle superfici lapidee proprie dell'architettura; in particolare per rendere i substrati trattati autopulenti nel lungo termine.

2. STATO DELL'ARTE

Le caratteristiche del biossido di titanio sono in parte note fin dagli inizi del XX secolo, tuttavia i suoi principi di funzionamento e le reali potenzialità d'uso sono diventati più chiari a partire dagli studi di Fujishima e Honda [6]. A queste prime analisi sono seguite indagini sempre più dettagliate, con la scoperta di nuove proprietà e potenzialità del TiO₂. In particolare, il TiO₂ in forma nanometrica è molto reattivo alla componente

* Corresponding author. Tel.: +39-071-2204380; fax: +39-071-2204378; e-mail: g.b.goffredo@univpm.it

ultravioletta della luce solare e manifesta due diverse caratteristiche fotoindotte: la superidrofilia e la fotocatalisi, cioè rispettivamente la tendenza a far aderire in forma di pellicola l'acqua alla superficie solida di TiO_2 e l'innescò di reazioni catalitiche di ossido-riduzione mediante luce [7–9] che possono degradare diverse sostanze, spesso nocive per la salute umana o aggressive nei confronti del substrato eventualmente rivestito da TiO_2 . La sinergia di queste due proprietà causa diversi effetti, quali ad esempio le capacità anti-inquinamento e autopulenti delle superfici rivestite da nanoparticelle di TiO_2 .

Tra i potenziali utilizzi del TiO_2 nel campo del restauro legati a queste capacità fotoindotte si è focalizzata l'attenzione sull'applicazione sulle pietre, un settore di studio ancora poco indagato [10–16]. Come substrato di riferimento è stato scelto il travertino: una pietra calcarea relativamente porosa, bianca o comunque di colore chiaro di largo impiego nell'architettura storica e moderna, italiana in primis ma tipica di tutto il bacino del Mediterraneo, e ancora in uso nell'edilizia contemporanea.

3. METODOLOGIA

La ricerca sul TiO_2 applicato alle superfici storiche – e in particolare a quelle lapidee – è piuttosto recente, per cui nel corso dell'attività sperimentale è stato necessario implementare una metodologia di ricerca specifica relativamente nuova. In particolare si è focalizzata l'attenzione su diverse proprietà fondamentali dei nanomateriali e del sistema rivestimento-substrato: le caratteristiche nanometriche proprie dei materiali, alcune qualità del substrato di riferimento, la compatibilità tra nanotrattamenti e substrato e le prestazioni dei nanorivestimenti a seguito dell'applicazione definitiva sulla pietra; il tutto è stato poi verificato nuovamente a seguito di un processo di invecchiamento accelerato imposto ai materiali. Buona parte dei metodi di analisi proposti e utilizzati è stata tratta da normative e studi già esistenti relativi ai rivestimenti (non necessariamente nanometrici) superficiali e ai materiali lapidei, con gli eventuali adattamenti per specifiche esigenze.

I nanoprodotto analizzati sono stati realizzati in stretta collaborazione con la Salentec srl, spin-off dell'Università del Salento, mediante procedura sol-gel. Considerando anche quanto riportato dalla letteratura inerente all'argomento [10,12,13,15], i prodotti sono stati applicati mediante spray, per via della sua compatibilità di utilizzo con il substrato e, nell'ottica di un uso effettivo su larga scala con un approccio ingegneristico, per la sua relativa praticità di applicazione.

L'analisi delle caratteristiche nanometriche è stata effettuata sia pre-applicazione, mediante diffrazione dei raggi X (XRD) e diffusione dinamica della luce (DLS), che a seguito della deposizione del materiale tramite microscopia elettronica a scansione (SEM).

Per quanto riguarda la compatibilità tra substrato e nanocoating si è come prima cosa verificato che quest'ultimo non alterasse in maniera rilevante l'aspetto estetico del travertino proprio allo scopo di preservarne le caratteristiche visive originarie. La verifica è stata effettuata mediante colorimetria confrontando i dati pre e post trattamento, in accordo alla norma UNI EN 11586:2010 [17]; il sistema colorimetrico di riferimento è stato lo spazio colore CIELAB, ritenuto il più fedele alla percezione umana e il più utilizzato in ambito internazionale, all'interno del quale il viraggio cromatico viene definito come ΔE^* .

La verifica di compatibilità non si è limitata alle caratteristiche estetiche ma ha anche considerato eventuali conseguenze dell'idrofilia fotoindotta potenzialmente dannose per il substrato: l'acqua può essere infatti una delle principali fonti di degrado per la pietra. In particolare, si è misurato la permeabilità delle superfici trattate (TiO_2) e non (UT), sottoposte o meno a luce UVA (irradianza: 4 W/m^2). Nel corso dell'attività di ricerca sono stati svolti diversi test per determinare il quantitativo di acqua assorbito dalle superfici lapidee, al termine delle indagini la procedura più idonea è risultata quella del metodo della spugna di contatto (definita dalla UNI 11432:2011 [18]). Nel caso specifico, la prova consiste nel far aderire la superficie considerata ad una spugna imbibita d'acqua e misurare il quantitativo d'acqua assorbito per risalita capillare mediante pesatura. La prova è stata ripetuta ad un intervallo di tempo prefissato (ogni 10 minuti) per un tempo totale di un'ora, sia in presenza che in assenza di illuminazione UV per determinare l'effetto dell'idrofilia generata dai raggi ultravioletti. I valori sono stati riferiti alla superficie di contatto spugna-pietra, ottenendo il quantitativo specifico di acqua assorbita per unità di superficie al tempo i (Q_i , kg/m^2).

La fotoattività dei nanomateriali applicati è stata valutata in termini di capacità autopulente. L'azione autopulente è stata misurata mediante colorimetria, monitorando la decolorazione di un colorante artificiale, la rodamina B, applicato direttamente sulle superfici lapidee [19]. Nel corso di 24 ore di irraggiamento ultravioletto (irradianza: 4 W/m^2) l'aspetto cromatico delle superfici è stato misurato dopo l'applicazione del colorante (e prima dell'inizio della prova), dopo 1 e 4 ore di esposizione e al termine del test di autopulizia. I valori cromatici sono stati confrontati con l'aspetto originario delle superfici pre-sporcatura per stabilire il quantitativo di colorante dissolto a livello visivo, sia per superfici trattate che non, definendo il parametro percentuale $D^*(h)$ dopo 1 ora, 4 ore e 24 ore di test.

Inoltre, allo scopo di avere una maggiore conoscenza sulle potenzialità del TiO_2 come superficie autopulente da applicare su larga scala, si è scelto di monitorare le caratteristiche dei nanorivestimenti nel tempo, cercando di stabilirne la durata di vita. I provini – trattati e non – sono stati sottoposti a invecchiamento accelerato mediante esposizione prolungata a luce UVA di forte intensità (durata: 1015 h, irradianza: 60 W/m^2) per simularne l'esposizione in ambiente outdoor di circa 14 mesi in area mediterranea. Le prove precedentemente descritte sono quindi state eseguite sia nel periodo immediatamente successivo all'applicazione dei prodotti che durante l'invecchiamento accelerato ad intervalli di tempo prefissati (dopo 120, 235, 400 e 1015 ore).

4. RISULTATI

Dalle analisi delle caratteristiche nanometriche è emerso che le nanoparticelle di TiO_2 sono presenti soprattutto in forma di anatasio con dimensioni comprese soprattutto tra i 40 e i 50 nm, caratteristiche che sono indice di elevata attività fotocatalitica. Per quanto riguarda le analisi post-applicazione, il SEM ha mostrato come le applicazioni a più strati garantiscano una maggiore presenza di titanio sul substrato, ma che allo stesso tempo il film micrometrico formato dalle particelle di TiO_2 fosse più incline a fessurazioni rispetto a quello monostrato. In ogni caso, la presenza del coating è stata confermata ed è risultata piuttosto omogenea. Il nanocoating non è stato rimosso o alterato a seguito dell'invecchiamento.

Dal punto di vista estetico, le alterazioni causate dall'applicazione del nanocoating sono risultate particolarmente contenute, spesso impercettibili ad occhio nudo e comunque entro i limiti stabiliti nel campo del restauro ($\Delta E^* < 5$). La trasparenza del trattamento si è mantenuta nel tempo: anche a seguito dell'invecchiamento le alterazioni cromatiche non sono state tali da provocare influenze negative sull'aspetto del substrato rivestito.

Per quanto riguarda la bagnabilità delle superfici lapidee, l'assorbimento capillare è stato chiaramente influenzato dalla presenza del coating, anche se i risultati non sono particolarmente omogenei e di facile interpretazione. Prima dell'invecchiamento le superfici trattate hanno mostrato un assorbimento nettamente inferiore a quello della pietra originale, sia in assenza di UV – si presume sia per via della natura idrofobica del TiO_2 non eccitato da raggi ultravioletti che per merito dell'effetto barriera dovuto alla presenza del coating in TiO_2 , per quanto questo sia di dimensioni microscopiche – che in presenza degli stessi (Tabella 1). L'idrofilia fotoindotta non ha quindi causato maggior assorbimento da parte del travertino rivestito, una possibile causa di danno per il substrato, probabilmente a causa della rapida evaporazione della pellicola d'acqua creatasi senza che la stessa venga assorbita dal substrato.

Al termine dell'invecchiamento i risultati sono stati di natura opposta (Tabella 1), con un aumento di bagnabilità da parte dei provini trattati e con un forte abbassamento del quantitativo d'acqua assorbito dai provini neutri. I provini non trattati non hanno alterato il proprio comportamento sotto luce UV, mentre quelli rivestiti hanno mostrato una diminuzione (per quanto contenuta) dell'assorbimento in presenza di irraggiamento. In definitiva, sembra che nel lungo termine il nanocoating non sia in grado di garantire la stessa azione protettiva nei confronti dell'acqua mostrata al tempo 0. Tuttavia, data la scarsità di informazioni presenti su questa caratteristica (oltre che sull'invecchiamento di questo genere di nanorivestimenti), i dati ottenuti sono ancora insufficienti a dare una risposta chiara sulla permeabilità dei nanocoating nel lungo termine.

	Pre-invecchiamento				Post-invecchiamento			
	no UV		UV (4 W/m ²)		no UV		UV (4 W/m ²)	
	NT	TiO ₂	NT	TiO ₂	NT	TiO ₂	NT	TiO ₂
Q₁₀	0,0211	0,0075	0,0202	0,0096	0,0112	0,0204	0,0126	0,0182
Q₂₀	0,0264	0,0070	0,0253	0,0096	0,0142	0,0231	0,0124	0,0232
Q₃₀	0,0305	0,0076	0,0279	0,0107	0,0143	0,0271	0,0129	0,0234
Q₄₀	0,0326	0,0082	0,0308	0,0109	0,0134	0,0276	0,0138	0,0240
Q₅₀	0,0342	0,0082	0,0305	0,0107	0,0137	0,0285	0,0127	0,0242
Q₆₀	0,0361	0,0091	0,0316	0,0107	0,0137	0,0302	0,0129	0,0246

Tabella 1. Valori dell'assorbimento specifico d'acqua Q_i (kg/m²) nel tempo di prova per le superfici non trattate (NT) e rivestite (TiO₂). I risultati si riferiscono alle diverse condizioni: in presenza o in assenza di illuminazione ultravioletta, prima dell'invecchiamento accelerato e al termine dello stesso.

La capacità autopulente dei rivestimenti in TiO_2 sollecitati dai raggi ultravioletti è stata molto evidente pre-invecchiamento (al tempo 0): mentre le superfici non trattate non sono state in grado di degradare la sporcizia applicata, quelle trattate hanno rimosso in maniera evidente la maggior parte della stessa (Figura 1) nel corso delle 24 ore di esposizione a irraggiamento UV. La cinetica di fotodegradazione è stata più intensa nella prima fase del test (durante le prime 4 ore di esposizione, $D^*(1)$ e $D^*(4)$), con un'efficacia particolarmente evidente nella prima ora.

Nel lungo termine, a differenza di quanto riscontrato per la permeabilità, il rivestimento non ha mostrato eccessive variazioni del suo comportamento: l'effetto autopulente non è diminuito e anzi nel corso dell'invecchiamento tutte le prestazioni a diversi intervalli di tempo di invecchiamento sono state migliori di quanto visto inizialmente (Figura 1). Si può notare un rallentamento dell'azione autopulente nella primissima parte di esposizione agli UV ($D^*(1)$) in alcune fasi dell'invecchiamento, ma le prestazioni finali $D^*(24)$ di ogni test effettuato durante l'invecchiamento accelerato sono sempre migliori di quanto ottenuto al tempo 0. Anche in questo caso, data la scarsità di dati a disposizione e la presenza di numerose variabili in gioco, sono necessarie ulteriori campagne sperimentali.

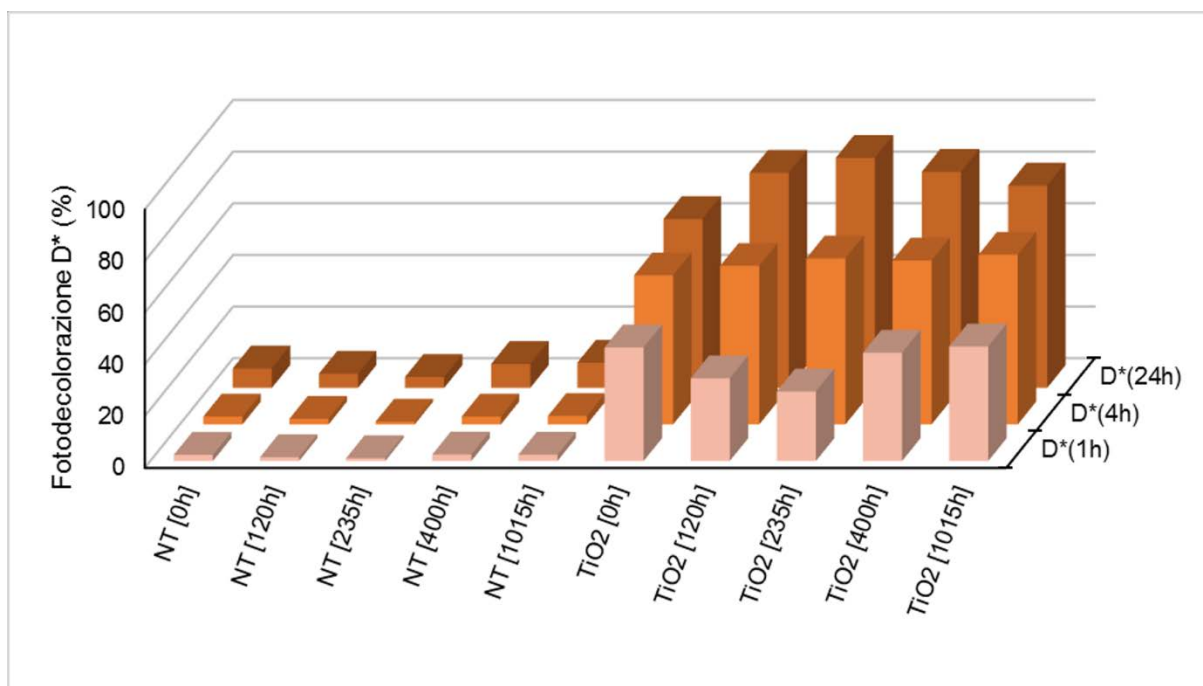


Figura 1. Fotodegradazione del colorante applicato (D^*) in funzione delle varie prove di misurazione del livello di attività fotocatalitica (della durata di 24 h ciascuna) nel corso del tempo di invecchiamento accelerato (da 0 a 1015 h).

5. CONCLUSIONI

La ricerca qui presentata costituisce uno dei primi studi intrapresi per determinare la durabilità di nanorivestimenti autopulenti a base di TiO_2 , con particolare riferimento ai substrati in pietra.

Le prestazioni immediatamente successive all'applicazione del nanomateriale sono state di livello elevato: i nanorivestimenti non alterano le caratteristiche estetiche del substrato, non ne provocano peggioramenti dal punto di vista dell'assorbimento d'acqua e l'effetto autopulente è stato ben chiaro.

A seguito dell'invecchiamento i risultati hanno avuto esiti differenti in base alla caratteristica considerata. La trasparenza del rivestimento si è conservata, mentre l'idrofilia fotoindotta sembra compromessa nel lungo termine e potrebbe provocare un maggior assorbimento di acqua, possibile causa di degrado accelerato per i substrati lapidei trattati. La fotoattività del TiO₂ sembra preservarsi nel tempo, lasciando presagire una lunga durata dell'effetto autopulente.

Tuttavia, dato lo scarso numero di riscontri, appare evidente come ulteriori analisi (con metodologie simili o del tutto differenti) siano necessarie per meglio stabilire l'andamento delle proprietà di questo genere di rivestimenti nel tempo. In ogni caso questi primi risultati sembrano incoraggianti per l'utilizzo di nanomateriali a base TiO₂ sulle superfici lapidee, con evidenti benefici per la conservazione dei substrati trattati.

6. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] Feynman RP. There's Plenty of Room at the Bottom. *Eng Sci.* 1960 Feb 1;23(5):22–36.
- [2] Karatasios I, Katsiotis MS, Likodimos V, Kontos AI, Papavassiliou G, Falaras P, et al. Photo-induced carbonation of lime-TiO₂ mortars. *Appl Catal B Environ.* 2010 Mar 12;95(1-2):78–86.
- [3] Mosquera MJ, de los Santos DM, Montes A, Valdez-Castro L. New Nanomaterials for Consolidating Stone. *Langmuir.* 2008 Mar;24(6):2772–8.
- [4] Kiele E, Lukseniene J, Grigučeviciene A, Selskis A, Senvaitiene J, Ramanauskas R, et al. Methyl-modified hybrid organic-inorganic coatings for the conservation of copper. *J Cult Herit.* 2014 May;15(3):242–9.
- [5] Franzoni E, Fregni A, Gabrielli R, Graziani G, Sassoni E. Compatibility of photocatalytic TiO₂-based finishing for renders in architectural restoration: A preliminary study. *Build Environ.* 2014 Oct;80:125–35.
- [6] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature.* 1972;238(5358):37–8.
- [7] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, Chikuni M, Kojima E, Kitamura A, et al. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature.* 1997 Jul 31;388(6641):431–2.
- [8] Fujishima A, Rao TN, Tryk DA. Titanium dioxide photocatalysis. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev.* 2000;1(1):1–21.
- [9] Fujishima A, Rao TN, Tryk D. TiO₂ photocatalysts and diamond electrodes. *Electrochimica Acta.* 2000 Oct;45(28):4683–90.
- [10] Potenza G, Licciulli A, Diso D, Franza S, Calia A, Lettieri M, et al. Surface engineering on natural stone through TiO₂ photocatalytic coating. In: Baglioni P, Cassar L, editors. *Proceedings of international RILEM symposium on photocatalysis, environment and construction materials.* Bagnaux: Rilem; 2007. p. 315–22.
- [11] Luvidi L, Laguzzi G, Gallese F, Mecchi AM, Sidoti G. Application of TiO₂ based coatings on stone surfaces of interest in the field of cultural heritage. In: Ferrari A, editor. *Proceedings of 4th international congress on science and technology for the safeguard of cultural heritage in the mediterranean basin.* Napoli: Grafica Elettronica; 2010. p. 495–500.
- [12] Licciulli A, Calia A, Lettieri M, Diso D, Masieri M, Franza S, et al. Photocatalytic TiO₂ coatings on limestone. *J Sol-Gel Sci Technol.* 2011 Dec;60(3):437–44.
- [13] Pinho L, Mosquera MJ. Titania-Silica Nanocomposite Photocatalysts with Application in Stone Self-Cleaning. *J Phys Chem C.* 2011 Nov 24;115(46):22851–62.
- [14] La Russa MF, Ruffolo SA, Rovella N, Belfiore CM, Palermo AM, Guzzi MT, et al. Multifunctional TiO₂ coatings for Cultural Heritage. *Prog Org Coat.* 2012 May;74(1):186–91.
- [15] Pinho L, Mosquera MJ. Photocatalytic activity of TiO₂-SiO₂ nanocomposites applied to buildings: Influence of particle size and loading. *Appl Catal B Environ.* 2013 May;134-135:205–21.
- [16] Bergamonti L, Alfieri I, Lorenzi A, Montenero A, Predieri G, Barone G, et al. Nanocrystalline TiO₂ by sol-gel: Characterisation and photocatalytic activity on Modica and Comiso stones. *Appl Surf Sci.* 2013 Oct;282:165–73.
- [17] Conservation of cultural property Test methods Colour measurement of surfaces. UNI Ente Nazionale Italiano di Unificazione, UNI EN 15886 2010.
- [18] Cultural heritage Natural and artificial stone Determination of the water absorption by contact sponge. UNI Ente Nazionale Italiano di Unificazione, UNI 11432 2011.
- [19] Determinazione dell'attività fotocatalitica di leganti idraulici Metodo della rodaminna. UNI Ente Nazionale Italiano di Unificazione, UNI 11259 2008.