



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO**

***Dipartimento di Chimica e Biologia “Adolfo Zambelli”***

***Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche (XXXIV Ciclo)***

Tesi di dottorato in

**MONITORAGGIO E CONSERVAZIONE DEI BENI  
CULTURALI LAPIDEI: INDAGINI DIAGNOSTICHE  
MEDIANTE TECNICHE DI SUPERFICIE E METODOLOGIE  
INNOVATIVE PER INTERVENTI DI MANUTENZIONE  
SOSTENIBILE**

***Dottorando***

***Dott. Francesco Cardellicchio***

***Coordinatore: Prof. Claudio Pellecchia***

***Tutor: Prof. Anna Maria Salvi***

***Co-Tutors: Prof. Luigi Campanella***

***Prof. Laura Scrano***

***Anno Accademico 2020-2021***

## ABSTRACT

In recent decades, the historical and artistic heritage has undergone a greater degradation than in the past, in relation to the synergic action of atmospheric pollution, climate changes, and biological contamination. The conservation of cultural heritage, therefore, requires, in addition to the reduction of environmental pollution levels, also the development of increasingly innovative, effective, long-lasting, and inexpensive protection strategies. With these premises, this Ph.D. thesis was aimed at contributing to the research activities of the MIUR Project "Smart Cities, n. SCN\_00520 entitled: *“Product and process innovation for sustainable and planned maintenance, conservation, and restoration of cultural heritage”* whose main objectives concerned:

- The characterization of the various forms of degradation of stone materials, using advanced analytical techniques.
- The research and development of new types of products that are not harmful to human health, with low environmental impact, highly selective, and at low cost for the restoration of degraded stone materials of cultural heritage.
- The implementation of actions for the sustainable management of cultural heritage, also through the development of a technological platform for preventive interventions and scheduled maintenance.

The doctorate was hosted by the Science Department of the University of Basilicata and the project was developed in collaboration with the industrial partner "Tab Consulting S.r.l." of Potenza, where an initial internship period of 6 months was carried out. In general, the main objective was to create a fruitful collaboration with other research units, using XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) as the main surface analysis technique, in combination with other analytical techniques for comparative diagnosis. of stone materials, before and after the innovative treatments developed in accordance with the objectives of the “Smart Cities” project.

The Ph.D. project has concerned with important and interrelated researches activities:

1. The industrial internship aimed at defining the formulation of predictive mathematical functions of the degradation of stone materials as a function of climatic and environmental parameters, as proposed by the "La Sapienza" University in Rome (with which a fruitful collaboration was initiated) for the 'implementation of the

technological platform, developed by "Tab Consulting S.r.l." for planning the conservation and preventive maintenance of cultural heritage.

2. The characterization of degrading phenomena, (mainly through spectroscopic, spectrophotometric, and electron microscopy techniques), and the identification of environmental factors (also detectable "in situ"), which affect stone materials.
3. The internship at the University of "La Sapienza" University in Rome for the experimentation of new procedures for the elimination of iron corrosion "stains" on marble surfaces, based on the use of non-toxic chelants and proteins, to be proposed as "green" methodologies in the field of cultural heritage.
4. The study of biodeterioration processes and removal of biological contamination in collaboration with 1) the Department of European and Mediterranean Cultures (DiCEM - UNIBAS pole of Matera), 2) the SAFE School (School of Agricultural, Forest, Food and Environmental) of the University of Basilicata (Potenza) and 3) the Department of Physical and Chemical Sciences of the University of L'Aquila.

With regard to point 3, two eco-compatible chelants, deferiprone and glutathione, and two proteins, Lactotransferrin (Ltf) and Ovotransferrin (Ovt), resulted to be most effective for cleaning rusted marbles, showing an excellent selectivity for iron and ensuring the integrity of the underneath carbonates.

The old district of the city of Matera has been the archeological site where the activities of the "Smart Cities" project were concentrated. In 1993, in fact, UNESCO declared the "Sassi of Matera" a "World Heritage Site", using the concept of "Cultural Landscape" as criteria and motivations. As part of the project, studies have been focused on two rupestrian churches of historical and cultural interest: "San Pietro Barisano", originally "San Pietro de Veteribus", the largest church in the city of Matera, and the "Madonna dei Derelitti" church, commonly known as the "Della Scordata" church, located on the side of the Gravina opposite the one on which the Sassi districts stand. The choice of these two churches as case studies, both for the evaluation of degradation phenomena and for the experimentation of innovative products, especially for the elimination of forms of biological degradation, has required a multidisciplinary approach and the use of combined analytical techniques to gain an accurate knowledge of their state of conservation.

The results obtained show the importance of the diagnostic phase adopted. The XPS analysis has proved to be an effective technique for evaluating the composition of stone surfaces, variously degraded, both in the case of corrosion phenomena, and by interaction with atmospheric pollutants, and/or abiotic and biotic agents. Furthermore, complementary techniques (e.g. electron microscopy with microanalysis: SEM-EDS), conducted in collaboration with the CNR - Institute of Methodologies for Environmental Analysis (Tito Scalo - Potenza) have proved useful for investigating the characteristics of stone surfaces, the subject of study.

The results also demonstrate the effectiveness of the "cleaning" methods developed, both with regard to corrosion products and biological patinas: the use of natural supports of the various chelants, mostly in gelled form, as it has been shown to be a valid alternative to the use of traditional toxic chemical compounds, in order to ensure sustainable restoration both in terms of the environment and of human health. The optimized gels allowed the dispersion of the chelants for the treatment of iron stains on the marble and of the biocides used for the treatment of the internal walls of the two rock churches under study.

In perspective, on the basis of the results obtained and in compliance with the postulate that each work of art is an unrepeatable "*unicum*", it is possible to conclude that the intervention protocols developed and implemented in the technological platform of the "Smart Cities" project, can in the future to represent a reference for innovative guidelines in the sector of sustainable conservation of Cultural Heritage.

## RIASSUNTO

Negli ultimi decenni il patrimonio storico-artistico ha subito un degrado maggiore rispetto al passato, in relazione all'azione sinergica dell'inquinamento atmosferico, dei cambiamenti climatici e della contaminazione biologica. La conservazione del patrimonio culturale, richiede, quindi, oltre alla riduzione dei livelli di inquinamento ambientale, anche lo sviluppo di strategie di tutela sempre più innovative, efficaci, durature ed economiche. Con queste premesse, il dottorato di ricerca è stato finalizzato a contribuire alle attività del Progetto MIUR "Smart Cities, n. SCN\_00520 dal titolo: "Innovazione di prodotto e di processo per la manutenzione, conservazione e restauro sostenibili e programmati dei beni culturali" i cui principali obiettivi hanno riguardato:

- La caratterizzazione delle varie forme di degrado dei materiali lapidei, mediante tecniche analitiche avanzate.
- La ricerca e lo sviluppo di nuove tipologie di prodotti non nocivi per la salute umana, a basso impatto ambientale, altamente selettivi e a basso costo per il ripristino e conservazione dei materiali lapidei degradati, rientranti nella categoria dei beni culturali.
- L'attuazione di azioni per la gestione sostenibile del patrimonio culturale, anche attraverso lo sviluppo di una piattaforma tecnologica per interventi preventivi e manutenzioni programmate.

Il dottorato è stato ospitato dal Dipartimento di Scienze dell'Università della Basilicata e il progetto è stato sviluppato in collaborazione con il partner industriale "Tab Consulting Srl" di Potenza, dove è stato svolto un periodo iniziale di tirocinio di 6 mesi. In generale, l'obiettivo principale era quello di creare una proficua collaborazione con altre unità operative di ricerca, utilizzando l'XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) come principale tecnica di analisi di superficie, in combinazione con altre tecniche analitiche per la diagnosi comparativa dei materiali lapidei, prima e dopo i trattamenti innovativi sviluppati in accordo con gli obiettivi del progetto "Smart Cities".

Il progetto di dottorato ha riguardato importanti e interconnesse attività di ricerca:

1. Il tirocinio industriale volto a definire la formulazione di funzioni matematiche predittive del degrado dei materiali lapidei in funzione di parametri climatici e

ambientali, come proposto dall'Università "La Sapienza" di Roma (con cui è stata avviata una proficua collaborazione) per l'implementazione della piattaforma tecnologica, sviluppata da "Tab Consulting S.r.l." per la pianificazione della conservazione e manutenzione preventiva del patrimonio culturale.

2. La caratterizzazione dei fenomeni di degrade, (principalmente attraverso tecniche spettroscopiche, spettrocolorimetriche e di microscopia elettronica), e l'identificazione dei fattori ambientali (rilevabili anche "in situ"), che incidono sui materiali lapidei.
3. Il tirocinio presso l'Università "La Sapienza" di Roma per la sperimentazione di nuove procedure per l'eliminazione delle "macchie" di corrosione del ferro su superfici marmoree, basate sull'utilizzo di chelanti atossici e di proteine, da proporre come metodologie "green" nel campo dei beni culturali.
4. Lo studio dei processi di biodeterioramento e rimozione della contaminazione biologica in collaborazione con 1) il Dipartimento delle Culture Europee e del Mediterraneo (DiCEM – UNIBAS polo di Matera), 2) la Scuola SAFE (Scuola di Scienze Agrarie, Forestali, Alimentari ed Ambientali) dell'Università della Basilicata (Potenza) e 3) il Dipartimento di Scienze Fisiche e Chimiche dell'Università dell'Aquila.

Per quanto riguarda il punto 3, due chelanti ecocompatibili, Deferiprone e Glutatione, e due proteine, Lattotransferrina (Ltf) e Ovotransferrina (Ovt), sono risultati efficaci per la rimozione di macchie di ruggine da superfici marmoree, mostrando ottima selettività per il ferro garantendo l'integrità delle matrici carbonatiche.

Il quartiere dei "Sassi" della città di Matera è stato il sito archeologico dove si sono concentrate le attività del progetto "Smart Cities". Nel 1993, infatti, l'UNESCO ha dichiarato i "Sassi di Matera" "Patrimonio dell'Umanità", utilizzando come criterio e motivazione il concetto di "Paesaggio Culturale". Nell'ambito del progetto, gli studi si sono concentrati su due chiese rupestri di interesse storico e culturale: "San Pietro Barisano", originariamente "San Pietro de Veteribus", la chiesa rupestre più grande della città di Matera, e la chiesa "Madonna dei Derelitti", comunemente detta chiesa "Della Scordata", posta sul versante della gravina opposto a quello su cui sorge il rione dei Sassi. La scelta di queste due chiese come casi studio, sia per la valutazione dei fenomeni di degrado, sia per la sperimentazione di prodotti innovative per l'eliminazione delle forme di degrado biologico, ha richiesto un approccio multidisciplinare e l'utilizzo di

tecniche analitiche combinate per acquisire una accurata conoscenza dello stato di conservazione e dei relative interventi di ripristino.

I risultati ottenuti mostrano l'importanza della fase diagnostic adottata. L'analisi XPS si è dimostrata tecnica efficace per valutare la composizione delle superfici lapidee, variamente degradate, sia nel caso di fenomeni di corrosione, che per interazione con inquinanti atmosferici, e/o agenti abiotici e biotici. Inoltre, tecniche complementari (es. microscopia elettronica con microanalisi: SEM-EDS), condotte in collaborazione con il CNR - Istituto di Metodologie per l'Analisi Ambientale (Tito Scalo – Potenza) si sono rivelate utili per le indagini sulle caratteristiche delle superfici lapidee, oggetto di studio.

I risultati dimostrano, inoltre, l'efficacia dei metodi di “pulizia” messi a punto, sia per quanto riguarda i prodotti di corrosione che le patine biologiche: l'utilizzo di supporti naturali dei vari chelanti, per lo più in forma gelificata, si è dimostrata una valida alternativa all'utilizzo di tradizionali composti chimici tossici, al fine di garantire un ripristino sostenibile sia sul piano ambientale che della salute umana. I gel ottimizzati hanno consentito la dispersione dei chelanti per il trattamento delle macchie di ferro sui marmi e dei biocidi utilizzati per il trattamento delle pareti interne delle due chiese rupestri oggto di studio.

In prospettiva, sulla base dei risultati ottenuti e in ottemperanza del postulato che ogni opera d'arte è un “*unicum*” irripetibile, è possibile concludere che i protocolli di intervento messi a punto e implementati nella piattaforma tecnologica del progetto “Smart Cities”, possono in future rappresentare un riferimento per linee guida innovative nel settore della conservazione sostenibile dei Beni Culturali.