

# **NOPAL: Natural Origin Protective for Artistic buildings in Lecce stone.**

## **Preliminary results.**

Daniela Fico<sup>1\*</sup>, Daniela Rizzo<sup>1</sup>, Antonio Pennetta<sup>1</sup>, Giuseppe Ceraudo<sup>2</sup> e Giuseppe Egidio De Benedetto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Università del Salento, Dipartimento di Beni Culturali, campus Ecotekne, sp. Lecce-Monteroni, 73100, Lecce, Italia*

<sup>2</sup>*Università del Salento, Dipartimento di Beni Culturali, Corpo2, via Dalmazio Birago 64, 73100, Lecce, Italia*

*\*e-mail address: daniela.fico@unisalento.it*

### **Abstract**

The work presents the preliminary results of the experimentation of innovative coatings for the protection of artefacts in Lecce stone. Starting from the cladodium of the species *Opuntia Ficus-Indica* (NOPAL), plant extracts were obtained and their performance have been studied through aging tests and the use of optical and spectroscopic methods, in order to develop a new ecofriendly product, that meets the requirements of non-toxicity, biodegradability, and low cost, and able to efficiently preserve the built heritage made of Lecce stone.

### **Riassunto**

Il lavoro presenta i risultati preliminari ottenuti dalla sperimentazione in laboratorio di innovativi protettivi *green* per la protezione dei materiali artistici in pietra leccese. A partire dalla specie *Opuntia Ficus-Indica* (NOPAL) sono stati ottenuti degli estratti vegetali e le loro performance sono state studiate attraverso test di invecchiamento e l'uso di metodologie ottiche e spettroscopiche, con il fine ultimo di formulare un nuovo prodotto *ecofriendly* che risponda ai requisiti di non tossicità, biodegradabilità, biocompatibilità, economicità.

**Keywords:** Nopal; Pietra leccese; Beni storico-artistici; Protettivi; Prodotti naturali.

## **1. INTRODUZIONE**

I manufatti lapidei di interesse storico-artistico sono costantemente sottoposti per interazione con l'ambiente a processi di degrado, che conducono inevitabilmente alla perdita dei materiali costitutivi. L'applicazione di idrorepellenti è finalizzata alla conservazione e al ripristino della leggibilità ed integrità dell'opera nel rispetto dei principi di reversibilità, non invasività e non distruttività.

In quest'ottica, lo studio e lo sviluppo di nuovi materiali assume una funzione fondamentale anche per rispondere alla crescente necessità da parte dei restauratori di prodotti a basso impatto ambientale, ma che siano contemporaneamente efficaci e di facile utilizzo. Negli ultimi anni anche nel settore dei Beni Culturali nonostante la tendenza generale a cancellare quasi del tutto la tradizione artistica e artigianale del territorio salentino, di contro si assiste ad un ritorno alle origini e le attività di ricerca sono quindi indirizzate alla sperimentazione di nuovi prodotti a partire da quelli disponibili in natura.

Il lavoro presenta i risultati preliminari ottenuti dalla sperimentazione in laboratorio di innovativi protettivi *green* per la protezione dei materiali artistici in pietra leccese, realizzati a partire dal cladodio della specie *Opuntia Ficus-Indica* (Nopal). Si tratta di una specie appartenente alla famiglia delle *Cactaceae* e disponibile naturalmente nel territorio salentino o come scarto derivato dalla lavorazione industriale, il cui interesse negli ultimi anni è aumentato nella comunità scientifica grazie alle sue peculiarità (buone capacità adesive, coesive, idrorepellenti, antimicrobiche), nonché di notevole valore per l'artigianato storico salentino. Le ricerche scientifiche condotte negli ultimi anni riportano infatti che le fibre provenienti dal cladodio sono state impiegate nella produzione di materiali compositi biodegradabili nel settore edilizio-ingegneristico o come additivi delle malte nel campo del restauro di beni architettonici, mentre l'estratto ottenuto è stato utilizzato come inibitore di corrosioni di oggetti metallici archeologici.

Si tratta quindi di un materiale estremamente versatile già impiegato in diversi settori, ad esempio alimentare, industriale, farmacologico, cosmetico ma le cui performance nel campo dei Beni Culturali meritano di essere meglio indagate.

## **2. MATERIALI E METODI**

Dodici tipologie di finiture sono state realizzate a partire dall'estratto di cladodio dell'*Opuntia Ficus-Indica*, previa implementazione di un disegno sperimentale *D-Optimal design*, realizzato utilizzando un approccio multivariato e mediante l'uso del software Minitab 17 (Tabelle 1 e 2). I preparati naturali ottenuti sono stati applicati su provini in pietra leccese delle dimensioni di 5 cm x 5 cm x 2 cm, dopo che questi sono stati sottoposti ai trattamenti preliminari alla stesura di materiali idrorepellenti seguendo la normativa UNI10921 vigente in materia di restauro.

Le performance dei protettivi sono state valutate esponendo i provini a test di invecchiamento naturale (outdoor in ambiente urbano per un periodo totale di 2 mesi) e artificiale (fotochimico alla lampada UV per 7 gg) e mediante l'uso di metodologie ottiche e spettroscopiche (Microscopia ottica, Misura dell'angolo di contatto dinamico, Colorimetria, Spettroscopie ATR-FTIR e micro-Raman). La caratterizzazione morfologica superficiale dei provini lapidei è stata effettuata attraverso l'uso di un microscopio ottico modello Eclipse 80i (Nikon Instruments s.p.a., Firenze, Italia), dotato di una sorgente a fluorescenza X-Cite 120, di una macchina fotografica digitale ad elevata sensibilità, di filtri Nikon B-2A e UV-2A e di obiettivi di ingrandimento da 5 x, 20 x e 100 x. Le osservazioni delle superfici sono state effettuate sia in luce visibile che ultravioletta. La determinazione delle coordinate colorimetriche dei provini lapidei è stata effettuata impiegando uno spettrofotometro da banco modello CM2600d (Konica Minolta, Milano, Italia), illuminante standard D65, 100 % UV e osservatore a 10°. Le misure sono state effettuate seguendo la metodologia indicata dalla raccomandazione NORMAL-43/93 ed impiegando il sistema cromatico internazionale CIELAB (1976). Le misure dell'angolo di contatto sono state

effettuate utilizzando un tensiometro ottico OCA 15 Plus (DataPhysics Instruments, Filderstadt, Germania), mentre gli spettri infrarossi caratteristici delle sostanze analizzate sono stati ottenuti utilizzando uno spettrometro FTIR da banco, Agilent Technologies, modello Cary 600 (Agilent Technologies, Milano, Italia). Lo spettrometro è collegato ad un microscopio (modello Cary 610, Agilent Technologies) munito di rivelatore DTGS e di cristallo ATR in diamante-ZnSe. Le misure sono state effettuate in riflettanza totale attenuata e gli spettri ATR-FTIR sono stati raccolti nella regione spettrale compresa tra 650-4000  $\text{cm}^{-1}$ , con una risoluzione di 4  $\text{cm}^{-1}$  e numero di scansioni pari a 64 per ciascuno spettro. Gli spettri micro-Raman dei campioni sono stati acquisiti mediante l'uso di uno strumento Renishaw da banco munito di un microscopio Leica DMLM e dotato di un laser a diodo ( $\lambda=785 \text{ nm}$ ) e di un laser He-Cd ( $\lambda=442 \text{ nm}$ ) con rivelatore CCD UV NIR enhanced. La potenza del laser è stata mantenuta a circa 1 mW, la calibrazione della lunghezza d'onda è stata eseguita utilizzando uno standard di silicio ( $520,5 \text{ cm}^{-1}$ ). Le analisi chimiche sono state effettuate prima e dopo i test d'invecchiamento naturale e artificiale, con lo scopo di individuare i protettivi naturali che mostrassero una migliore idrorepellenza al tempo iniziale ed una maggiore durabilità nel tempo; nello specifico è stata selezionata la misura dell'angolo di contatto come principale variabile di risposta del modello creato e sono stati realizzati i *main effects plots* al tempo iniziale, dopo invecchiamento naturale e dopo invecchiamento fotochimico (Figura 4).

**Tabella 1:** Dominio sperimentale del disegno sperimentale (modello D-Optimal Design) progettato attraverso l'uso del software Minitab17. G corrisponde al cladodio giovane, V al cladodio maturo, TQ sta per cladodio tal quale, P per cladodio pulito della parte esterna, T per tagliato, M per mixato, H2O e EtOH indicano i solventi utilizzati, 25 e 60 °C la temperatura di estrazione, MS per agitazione magnetica, UW per ultrasuoni.

	TIPOLOGIA CLADODIO	PRETRATTAMENTO	SOLVENTE	TEMPERATURA	AGITAZIONE	RAPPORTO CLADODIO/SOLVENTE
	A	B	C	D	E	F
1	G	TQ+T	H2O	25	MS	1:1
2	V	TQ+M	H2O+EtOH (1:1)	60	UW	3:1
3		P+T				
4		P+M				

**Tabella 2:** D-Optimal Design con l’indicazione delle specifiche dei 12 trattamenti di finitura ottenuti; A, B, C, D, E, F sono esplicitati in Tabella 1.

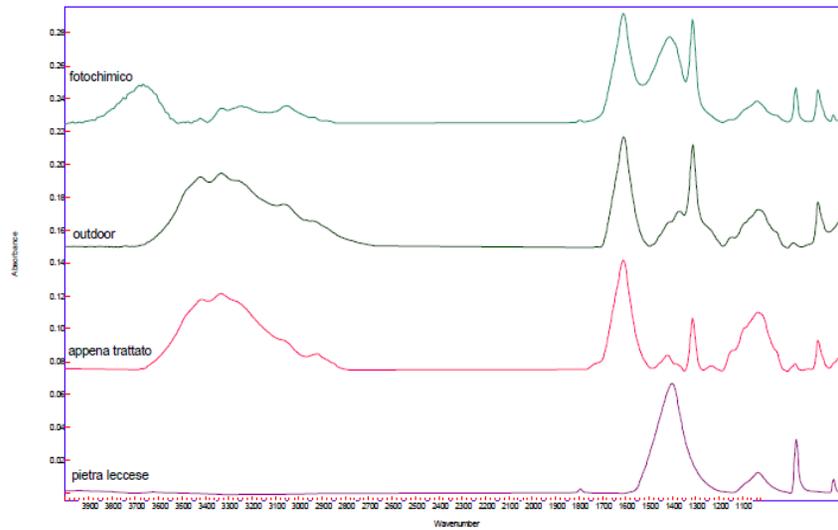
N.	StdOrder	RunOrder	PtType	Blocks	A	B	C	D	E	F
1	53	2	1	1	1	4	1	2	1	1
2	127	18	1	1	2	4	2	2	2	1
3	60	35	1	1	1	4	2	1	2	2
4	114	44	1	1	2	4	1	1	1	2
5	99	7	1	1	2	3	1	1	2	1
6	40	46	1	1	1	3	1	2	2	2
7	41	70	1	1	1	3	2	1	1	1
8	110	81	1	1	2	3	2	2	1	2
9	23	4	1	1	1	2	1	2	2	1
10	69	8	1	1	2	1	1	2	1	1
11	15	9	1	1	1	1	2	2	2	1
12	96	23	1	1	2	2	2	2	2	2

### 3. RISULTATI E CONCLUSIONI

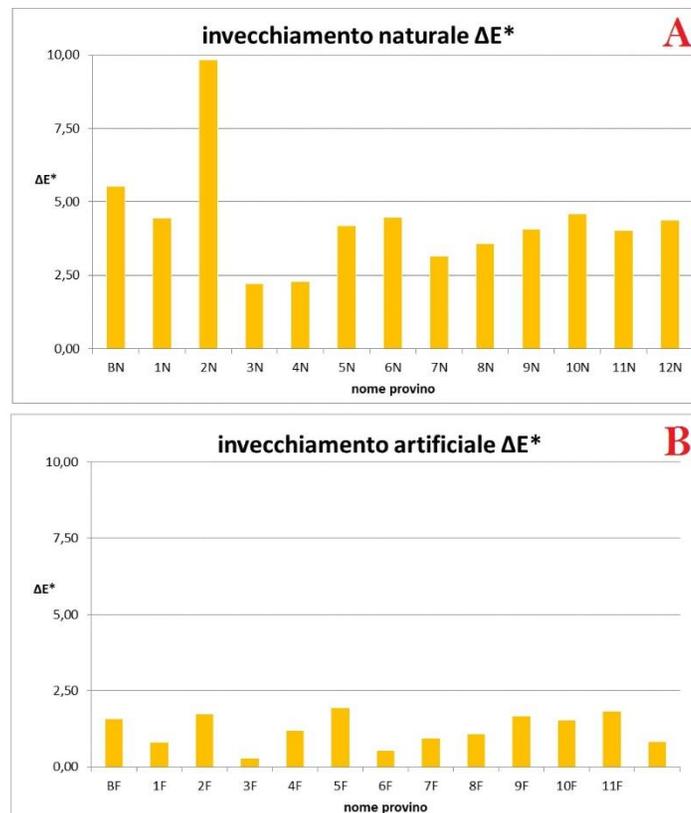
I risultati sperimentali hanno mostrato una migliore risposta dei trattamenti di finitura numero 2 (2N e 2F) e 3 (3N e 3F) rispetto agli altri, che conferiscono una maggiore durabilità e minore degradabilità dei provini in pietra leccese.

Alcuni dati analitici raccolti sono riportati in Figg.1, 2, 3. Dall’elaborazione multivariata dei risultati sono emerse utili informazioni sui parametri di formulazione, così come alcune criticità: ad es. la non significatività di alcune variabili che potrebbero essere quindi in futuro trascurate nel perfezionamento del modello, la significatività di altri parametri che incidono in maniera differente al tempo iniziale e dopo invecchiamento e che rendono quindi necessari ulteriori esperimenti per la loro ottimizzazione, mentre è stato ottimizzato il parametro relativo al rapporto cladio/solvente (risulta essere migliore prima e dopo invecchiamento quello pari a 2/1).

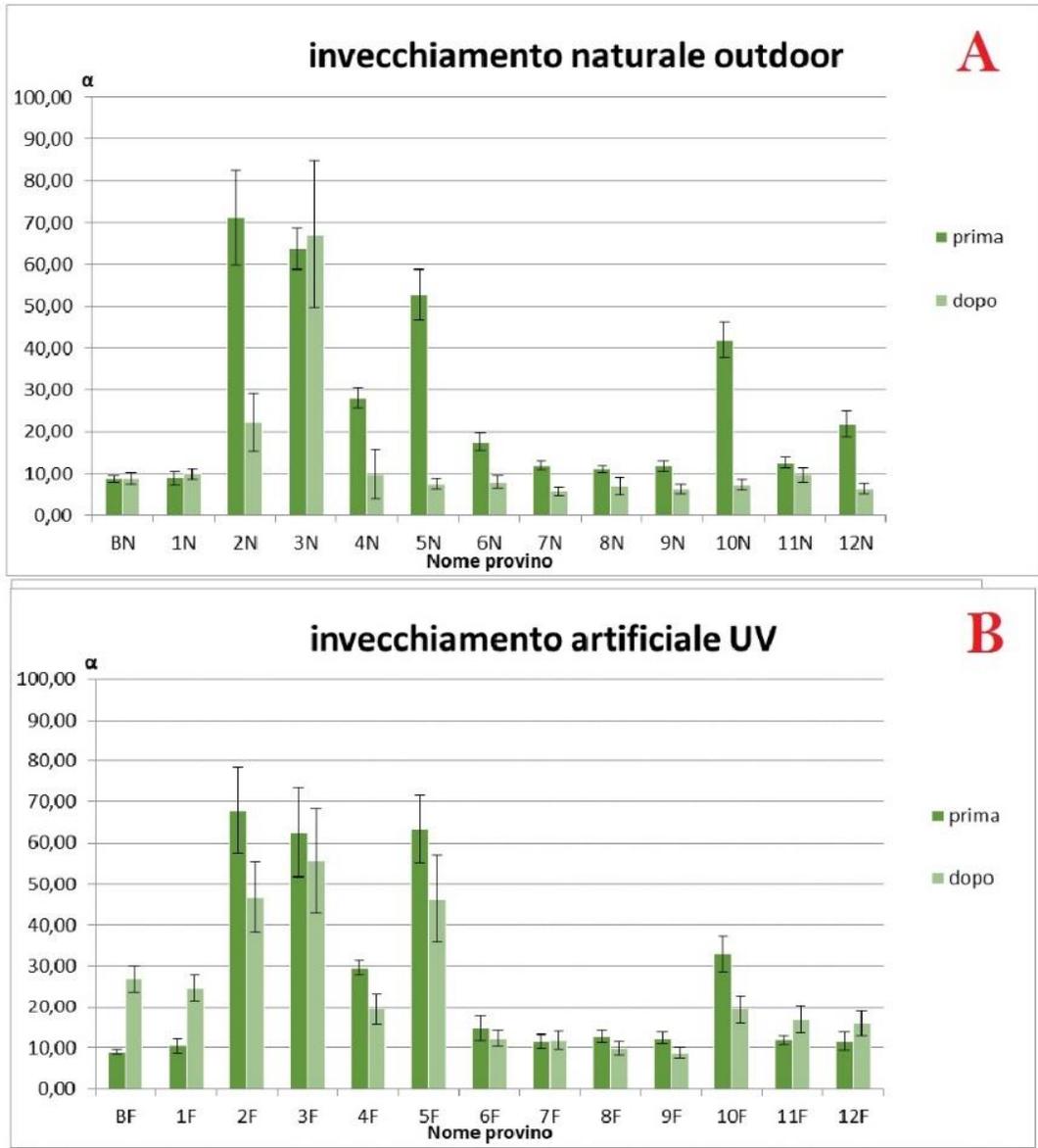
Partendo da questi risultati preliminari e perfezionando le caratteristiche chimico fisiche dell’estratto, ottimizzando i parametri di risposta ottenuti in seguito all’invecchiamento D, A, E (Figura 4), l’obiettivo futuro sarà quello di formulare un nuovo prodotto *ecofriendly* per la pietra leccese, che risponda ai requisiti di non tossicità, biodegradabilità, biocompatibilità, economicità, che possa preservare non solo i monumenti di interesse storico-artistico locali ma anche la “*memoria*” del territorio salentino.



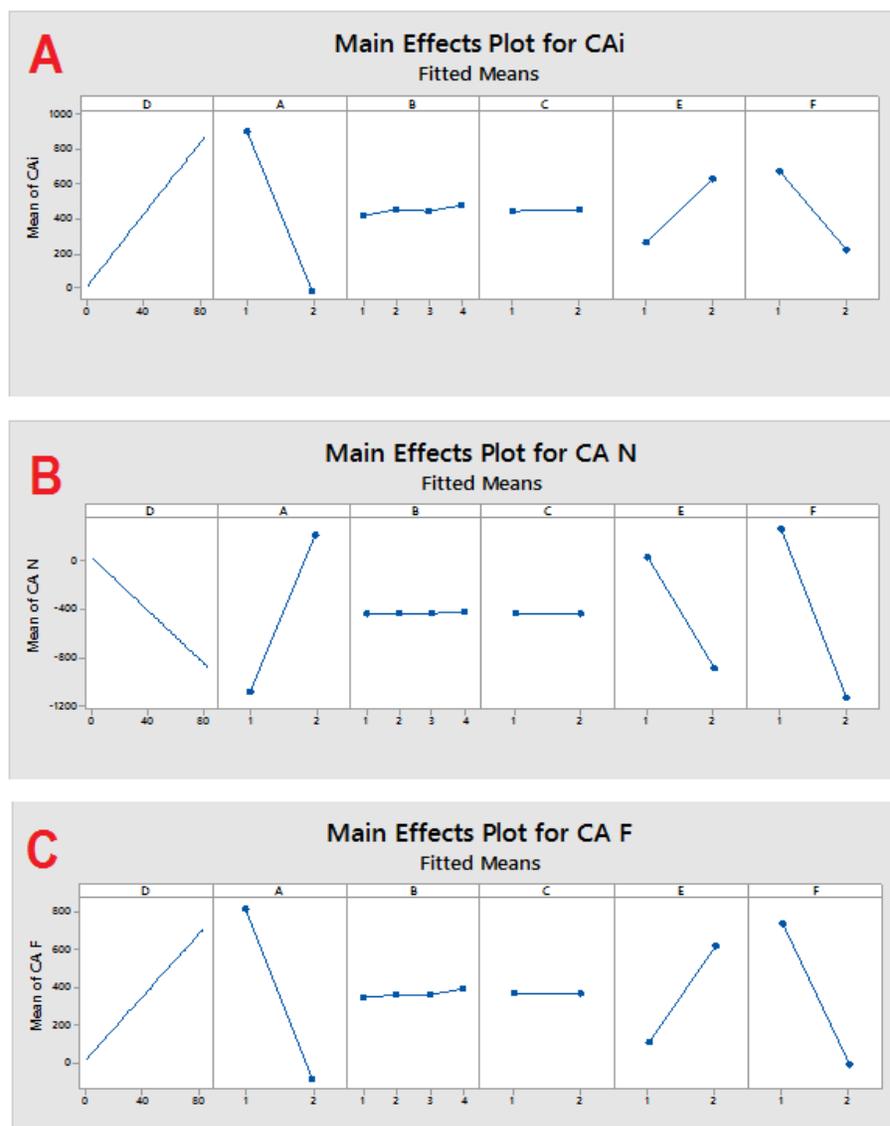
**Figura 1:** Spettri ATR-FTIR ottenuti per la pietra leccese e per il trattamento di finitura numero 3 al tempo iniziale e dopo invecchiamento naturale e artificiale.



**Figura 2:**  $\Delta E^*$  calcolato dopo invecchiamento naturale (A) e artificiale (B). Mentre l'invecchiamento fotochimico non causa variazioni importanti, quello naturale determina un parametro  $\Delta E^*$  maggiore di 5 per il provino BN non trattato e per il provino interessato dal trattamento di finitura numero 2 (2N).



**Figura 3:** Valori medi e dev.st. dell'angolo di contatto dinamico ( $\alpha$ ) misurato prima e dopo invecchiamento naturale (A) e fotochimico (B).



**Figura 4:** Main effects plots ottenuti considerando i le variabili al tempo iniziale (A), dopo invecchiamento naturale (B) e fotochimico (C). I parametri maggiormente influenti sono D (Temperatura), A (cladodio giovane-maturo), E (tipologia agitazione), F (rapporto cladodio/solvente).; mentre per la variabile F l’ottimizzazione si ottiene considerando un rapporto cladodio/solvente 2:1, per le altre variabili influenti (D, A, E) si rende necessario un ulteriore studio che prenda in considerazione anche l’invecchiamento termogrometrico, non mostrato in questa sede.

### Ringraziamenti

Gli autori ringraziano per il supporto finanziario la Fondazione Puglia, progetto di Ricerca “Ambiente, archeologia e paesaggi” e l’Università del Salento, progetto “NOPAL: Natural Origin Protective for Artistic buildings in Lecce stone”, 5 per mille per la ricerca-anno 2016.

## Referenze

- [1] D.G. De Pascalis, L'arte di fabbricare e i fabbricatori: tecniche costruttive tradizionali e maestri muratori in Terra d'Otranto dal Medioevo all'età moderna, BESA editrice, Nardò, 2001.
- [2] G. Siciliano, Tecniche di finitura dell'architettura in pietra a Lecce e provincia, Università degli Studi di Lecce, Lecce, 2004.
- [3] H. Hammouch, A. Dermaj, M. Goursa, N. Hajjaji, A. Srhiri, New Corrosion Inhibitor Containing *Opuntia ficus indica* Seed Extract For Bronze and Iron-based Artefacts, International Conference in Strategies for saving our cultural heritage, Cairo, 2007.
- [4] L. Ventolà, M. Vendrell, P. Giraldez, L. Merino, *Constr. Build. Mater.* **25**, 3313 (2011).
- [5] M.N. Shiva Kameshwari, A. Bijul Lakshman, G. Paramasivam, *Int. J. Pharm. Life Sci.* **3**, 1394 (2012).
- [6] C.E. Corcione, R. Striani, M. Frigione, *Polym. Adv. Technol.* **26**, 167 (2015).
- [7] D. Fico, Càrparu e Leccisu: Tecniche di finitura e deterioramento degli edifici storici del Salento, Università del salento, Lecce, 2015.
- [8] A. Greco, A. Maffezzoli, *J. Appl. Polym. Sci.* **48**, 132 (2015).
- [9] D. Fico, G.E. De Benedetto, *J. Cult. Herit.* **35**, 99 (2019).