



Fig. 1 - Cristo Risorto dell'Angelico, prima del trattamento con il metodo del bario e a restauro ultimato (Firenze, Convento di San Marco)

David Chelazzi, Rodorico Giorgi,
Luigi Dei, Piero Baglioni
Dipartimento di Chimica e CSGI
Università di Firenze
piero.baglioni@unifi.it

NANOTECNOLOGIE PER LA CONSERVAZIONE DEL PATRIMONIO CULTURALE

Le nanotecnologie ricoprono un ruolo di crescente importanza nelle applicazioni scientifiche per la conservazione dei beni culturali. Nanoparticelle di idrossido di calcio e di magnesio permettono il consolidamento di affreschi o la neutralizzazione dell'acidità di manufatti cartacei e lignei, preservandone la durata nel tempo. L'impiego di queste tecnologie, attualmente, riguarda importanti casi di conservazione, come il restauro delle pitture murali Maya in Messico ed il restauro del vascello svedese Vasa (XVII sec.).

L'odierno approccio alla conservazione di un'opera d'arte non può prescindere dal supporto che la scienza e la tecnologia possono fornire, sia nel caratterizzare l'opera, sia nell'intervenire per arrestarne il degrado ed operarne il consolidamento. Numerose tecniche sono impiegate, al giorno d'oggi, per analizzare i materiali che compongono un manufatto, e per studiar-

ne l'eventuale degrado. In questo senso, la diagnostica ricopre un ruolo fondamentale nella fase preliminare ad ogni intervento di tipo restaurativo. In molti casi, tuttavia, lo studio del degrado di un'opera è solo il primo passo del processo di conservazione, durante il quale è necessario

intervenire direttamente sul manufatto, spesso in maniera invasiva, come avviene nelle fasi di pulitura e di consolidamento. In questo contesto, le giuste conoscenze nell'ambito della scienza dei materiali si rivelano di fondamentale importanza per la sicurezza dell'opera.

Relazione presentata al convegno "La chimica aiuta l'arte", organizzato da Sci-Sez. Lombardia e Fast in occasione della fiera Rich-Mac, Milano, 4 ottobre 2005.

Un importante concetto, alla base della scienza della conservazione, prevede che nel consolidamento di un'opera debbano essere impiegati materiali la cui natura chimico-fisica sia il più simile possibile a quella dei materiali originali. Questa considerazione, che può apparire semplicistica, è stata in realtà ignorata, in maniera più o meno consapevole, in molti interventi di restauro, producendo effetti drammatici sulle opere d'arte. Nel consolidamento dei dipinti murali, ad esempio, sono stati a lungo impiegati fissativi organici sintetici. Questi prodotti, oltre a subire nel tempo un degrado chimico, presentano un'incompatibilità di base con il substrato inorganico delle opere, che può portare a fenomeni quali la perdita di coesione tra i vari strati del dipinto, con conseguente esfoliazione o distaccamento dello strato pittorico, fenomeni che causano una forte alterazione sia dal punto di vista meccanico che estetico.

Il restauro conservativo

Nel 1969, alla conferenza internazionale dell'ICOM ad Amsterdam fu proposta per la prima volta, sulla base di numerosi risultati sperimentali, una metodologia per il consolidamento *in situ* dei dipinti murali studiata e messa a punto da Enzo Ferroni



Fig. 2 - Veduta aerea del sito archeologico di Calakmul

dell'allora Istituto di Chimica Fisica dell'Università di Firenze. Il metodo, detto "del bario", è una tecnica di consolidamento chimico-strutturale che opera il risanamento dai fenomeni di cristallizzazione dei sali, realizzando però anche una stabilizzazione della struttura dell'intonaco e la rigenerazione del legante naturale dello strato pittorico, ovvero carbonato di calcio [1-4].

Questo è possibile attraverso l'applicazione successiva di impacchi di carbonato di ammonio e di idrossido di bario. Il primo prodotto garantisce la conversione del solfato di calcio (CaSO_4 , un agente di degrado molto frequente e dannoso per i dipinti murali) a solfato di ammonio, mentre il secondo converte il solfato di ammonio in solfato di bario (sale inerte, insolubile e non idratante, quindi non dannoso) ed opera il consolidamento del substrato inorganico tramite due distinti e concomitanti processi chimici: la graduale e lenta formazione di carbonato di bario, BaCO_3 , che ricoesiona l'intonaco riempiendo gli interstizi formati a causa del degrado, e la parziale formazione *ex novo* di portlandite o idrossido di calcio, Ca(OH)_2 , per azione dell'idrossido di bario sul carbonato di calcio. Questa calce spenta così formata *in situ* funziona da nuovo legante originando una



Fig. 3 - Pitture murali a Cacaxtla. Gli affreschi sono stati trattati con paraloid-B72. Lo strato pittorico è stato gravemente danneggiato a causa dell'invecchiamento del paraloid B72. Il film polimerico, restringendosi, solleva e distacca lo strato pittorico. Dove ancora presente (riquadro centrale), il polimero presenta un forte ingiallimento che altera notevolmente l'aspetto estetico del dipinto

nuova 'presa' per carbonatazione.

A partire dalla sua formulazione, il metodo è stato impiegato con successo principalmente in Toscana dall'Opificio delle Pietre Dure ed è tuttora utilizzato. Tra le applicazioni più note si possono citare gli interventi di restauro sugli affreschi del Beato Angelico (Firenze, Convento di San Marco, Fig. 1, in apertura), del Ghirlandaio (Firenze, Santa Maria Novella), di Piero della Francesca (Arezzo, Basilica di San Francesco).

La lezione di Ferroni, oltre a garantire un esempio nitido della filosofia che sta alla base della scienza della conservazione, ha aperto la strada per lo sviluppo di alcuni metodi di intervento conservativo da parte del Consorzio per lo sviluppo dei Sistemi a Grande Interfase (CSGI), del Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze [5, 6]. In particolare, la messa a punto di sistemi nanofasici è oggetto di grande studio ed interesse, nel campo della scienza dei materiali.

Come già accennato, l'idrossido di calcio è una sostanza consolidante ottimale per tutti i materiali litoidi a matrice carbonatica



Fig. 4 - Pitture murali a Calakmul, dopo il trattamento di primo consolidamento (immediatamente successivo al recupero) operato utilizzando le tecnologie messe a punto dal CSGI

(in particolare gli intonaci). Ogni intervento di restauro inteso come ripristino dello *status* originale dell'opera, non può, in linea di principio, prescindere dall'uso di tale prodotto. Le prime applicazioni pratiche riguardanti l'impiego di calce nel restauro di intonaci hanno, tuttavia, incontrato grosse difficoltà, dovute sostanzialmente alla scarsa solubilità dell'idrossido di calcio in acqua. Le sospensioni acquose dell'idrossido (latte di calce) sono decisamente instabili ed il particolato va incontro a flocculazione, causando 'velature' bianche sulla superficie che possono compromettere l'aspetto dell'opera. La ricerca è stata quindi incentrata, nel tempo, verso la realizzazione di sistemi in cui le particelle presentino, stabilmente, dimensioni nanometriche, comprese tra 10 e 100 nm [7-9]. La diminuzione della granulometria comporta un grande cambiamento nelle proprietà sia chimiche che fisiche del materiale. Nelle diverse tecniche di preparazione è quindi di fondamentale importanza poter esercitare un controllo sulle dimensioni, sulla

forma e sulla cristallinità delle particelle. Una volta realizzate delle dispersioni stabili, la loro applicazione garantirà, senza compromettere le caratteristiche estetiche dell'opera, la presenza nel substrato di idrossido di calcio, che andrà poi soggetto a carbonatazione.

L'utilizzo delle nanotecnologie

Negli ultimi anni lo sviluppo delle nanotecnologie ha trovato impiego negli interventi conservativi sul patrimonio artistico messicano, in particolare presso il sito archeologico di Calakmul (Stato di Campeche, vedi Fig. 2), nel passato importante centro della civiltà Maya [10-14]. Nel corso degli anni Sessanta le opere, in molti siti emersi dagli scavi archeologici, sono state trattate utilizzando prodotti, allora di nuova generazione, costituiti da materiali polimerici (essenzialmente Paraloid), che si sono però rapidamente deteriorati, portando a gravi forme di degrado (Fig. 3). Attualmente sono in corso, presso il sito di Calakmul, sperimentazioni di metodi di riconsolidamento e

di consolidamento su pitture murali, immediatamente successive al loro recupero dagli scavi, e su materiale lapideo, utilizzando le nanotecnologie da noi sviluppate (Fig. 4 e 5).

Le nanotecnologie possono essere impiegate, oltre che nella fase di riconsolidamento delle superfici degradate, anche in quella di pulitura e di rimozione del film polimerico. In questo senso si sono rivelati efficaci sistemi supramolecolari nanostrutturati, termodinamicamente stabili (microemulsioni olio-in-acqua), in cui sono stati dispersi solventi selettivi nella solubilizzazione di fasi acriliche, idrocarburiche e viniliche [15, 16]. Si evita in questo modo l'applicazione diretta di miscele di solventi organici che, oltre ad essere talvolta inefficace per la pulitura (può anzi favorire, ridisciogliendo, l'assorbimento del polimero da parte del substrato poroso del dipinto murale) è anche ad alto rischio ambientale e per la sicurezza dell'operatore.

Un altro settore in cui le nanotecnologie trovano importanti applicazioni riguarda la

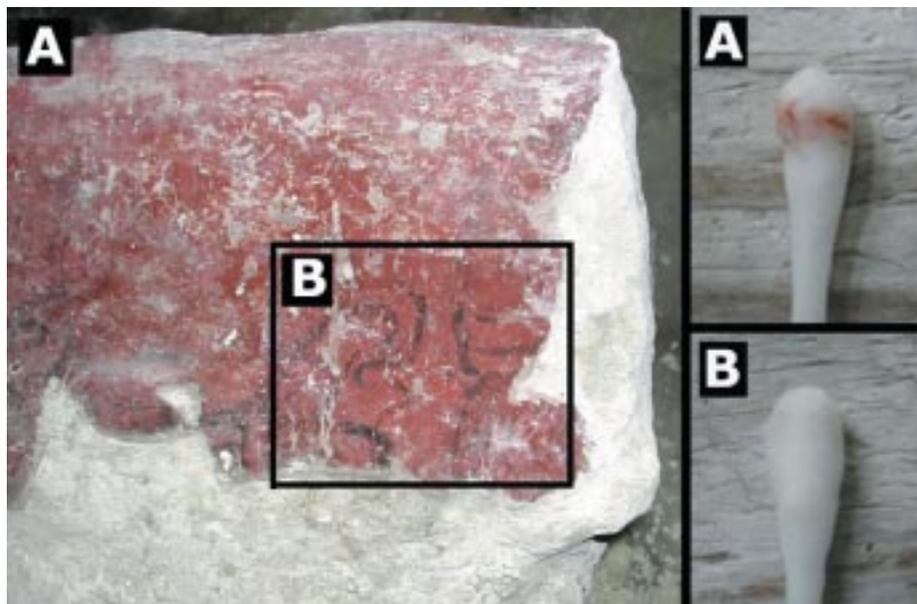


Fig. 5 - Campione di intonaco dalle pitture murali di Calakmul. La zona nel riquadro B è stata sottoposta a trattamento consolidante utilizzando nanofasi di Ca(OH)_2 . A sinistra: prove eseguite strofinando la superficie con tamponi bagnati in acqua. Nel caso di superfici non consolidate (A) si ha perdita di pigmentazione, nel caso di superfici trattate con nanofasi (B) non si ha perdita

conservazione di materiali cellulósici, principalmente carta e legno, ma anche materiale tessile (lino). Le potenzialità applicative sono enormi, basti pensare ai patrimoni librari o all'enorme quantità di oggetti artistici fabbricati in legno (dalle cornici dei dipinti, spesso vere e proprie integrazioni artistiche dell'opera pittorica, a parti lignee di strumenti musicali), fino ai supporti dei dipinti su tela. Una delle problematiche piú diffuse, nella conservazione di questi manufatti, riguarda la neutralizzazione dell'acidità. Un ambiente acido, infatti, catalizza l'idrolisi della cellulosa, depolimerizzandola e portando alla perdita di proprietà meccaniche. Nel 2002 sono state realizzate presso il CSGI formulazioni nanofasiche di idrossidi, adatte per l'applicazione su carta. Questi metodi presentano dei vantaggi rispetto ai metodi tradizionali per la deacidificazione (Wei t'O, Bookkeeper [17, 18]), legati soprattutto alle dimensioni nanometriche delle particelle deacidificanti ed al ruolo del mezzo disperdente. Sottoponendo ad un processo di degrado artificiale le carte deacidificate con nanoparticelle, si è dimostrato che il trattamento è efficace nel ritardare il degrado, arrestando i processi di de-polimerizzazione della cellulosa (Fig. 6) [19, 20].

La sperimentazione su campioni lignei, naturale evoluzione di quella sulle carte, è cominciata nei laboratori del CSGI a partire dal 2004. Gli sforzi della ricerca sono tesi, in particolare, alla conservazione del legno archeologico sommerso. In collaborazione con le autorità del National Maritime Museum di Stoccolma, è stato avviato uno studio su campioni provenien-

ti dal vascello da guerra svedese Vasa. Il Vasa rappresenta un caso estremamente complesso e interessante nel campo della conservazione. Affondato durante il viaggio inaugurale, nel 1628, è rimasto sommerso per 333 anni nelle acque, progressivamente sempre piú inquinate, del porto di Stoc-

colma. L'ambiente anaerobico causato dall'inquinamento ha scoraggiato il proliferare di alcuni comuni microrganismi responsabili del degrado del legno sommerso, ma ha favorito invece l'azione metabolica di batteri anaerobici, il cui prodotto è stato la formazione di zolfo elementare e composti di zolfo ridotto, portati all'interno del legno dall'acqua. La riserva così formata si è andata incontro ad ossidazione al momento del recupero del vascello, nel 1961. Il processo, tuttora in corso, potrebbe portare alla formazione complessiva di 5 tonnellate di acido solforico. Il problema dell'acidità del legno del Vasa è giunto all'attenzione dei conservatori solo negli ultimi anni, ed oltre che alla presenza dello zolfo esso è legato anche ad altri agenti di degrado, quali i composti di ferro formati dalla corrosione di chiodi e pale di cannone, e l'agente consolidante (polietilenglicole, PEG) utilizzato per sostenere la struttura dopo l'essiccamento e con cui il vascello è stato irrorato per

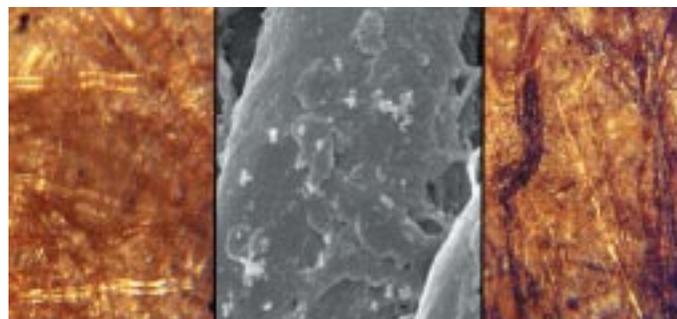


Fig. 6 - Da sinistra: campione di carta sottoposto ad invecchiamento artificiale dopo essere stato trattato con dispersioni di nanoparticelle alcaline; dettaglio delle nanoparticelle adese alle fibre della carta; campione di carta sottoposto ad invecchiamento artificiale senza precedente deacidificazione con nanofasi alcaline

17 anni dopo il recupero: questo materiale si corrode all'interno del legno portando alla formazione di prodotti acidi [21].

Le applicazioni di nanoparticelle su una struttura simile presentano una vasta gamma di problematiche, rispetto a quelle su carta, dovute alle dimensioni della nave ed alla struttura tridimensionale del legno, che comporta la necessità di un potere penetrante superiore delle sospensioni all'interno della matrice lignea.

Un altro problema deriva dall'interazione con i componenti del legno e con gli altri composti e agenti di degrado presenti. I primi esperimenti hanno dato risultati soddisfacenti, portando ad una buona deacidificazione nei campioni trattati: le dispersioni di nanoparticelle vengono assorbite all'interno del legno e, dopo l'evaporazione del solvente, aderiscono alle fibre della cellulosa (Fig. 7) [22]. In questo modo si giunge alla formazione di una riserva alcalina costituita da particelle di idrossido nelle fibre di cellulosa,

Nanotechnologies for the Conservation of the Cultural Heritage

ABSTRACT 

Nanotechnologies are gaining an increasing importance for the conservation of cultural heritage, due to some important conservative results and to the innovative advantages they have with respect to traditional conservation methods. Systems of alkaline nanoparticles, mainly magnesium and calcium hydroxide, dispersed in non-aqueous solvents, are efficient in the conservation of wall paintings and in the deacidification of paper and wood artifacts, granting a long term protection against degradation processes. Nanotechnologies are currently developed and used for some important conservation artifacts as the restoration of Maya wall paintings in Mexico and of the Swedish shipwreck Vasa (XVII century).

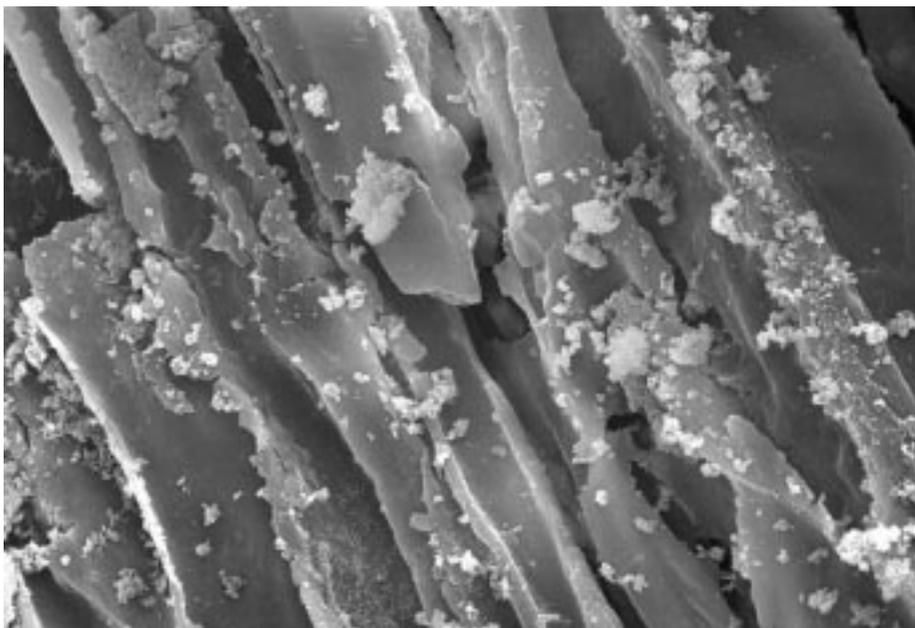


Fig. 7 - Immagine SEM di nanoparticelle di idrossido di calcio adese alle fibre di cellulosa del legno di rovere del vascello Vasa

che possa gradualmente dare luogo a carbonatazione, in modo da neutralizzare nel tempo l'acidità che continua a formarsi nel legno. Attualmente è in fase di ulteriore sperimentazione e di studio una procedura che possa soddisfare le richieste dei restauratori e che sia quindi applicabile su vasta scala sulle travi del vascello.

Conclusioni

Alla luce di quanto riportato, è evidente che il contributo delle nanotecnologie alla scienza della conservazione è di fondamentale importanza. Le tecniche e le soluzioni scientifiche messe a punto possono e devono essere affiancate, quindi, all'esperienza dei restauratori, in uno sforzo comune teso ad un sostanziale e continuo sviluppo nella conservazione del patrimonio artistico.

Bibliografia

- [1] E. Ferroni, Atti del Convegno Internazionale di Studi 'Piero della Francesca ad Arezzo', Arezzo, 1990.
- [2] E. Ferroni *et al.*, Proc. of the ICOM Conference, Amsterdam, 1969.
- [3] E. Ferroni, *OPD Bulletin*, 1999, **11**, 97.
- [4] E. Ferroni, P. Baglioni, Proc. of the Symposium "Scientific Methodologies Applied to Works of Art", Florence, 1984.
- [5] P. Baglioni *et al.*, in Self-Assembly, B.H. Robinson (Ed.), IOS press, 2003, 32.
- [6] P. Baglioni *et al.*, Nanoparticle Technology Saves Cultural Relics: Potential for a Multimedia Digital Library, in Proc. of the Workshop on Multimedia Contents in Digital Libraries, Chania (Greece), 2003.
- [7] M. Ambrosi *et al.*, *Langmuir*, 2001, **17**, 4251.
- [8] B. Salvadori, L. Dei, *ibid.*, 2371.
- [9] P. Baglioni *et al.*, *Studies in Conservation*, 2000, **45**, 154.
- [10] R. Carrasco, The Metropolis of Calakmul, Campeche, in Maya, Rizzoli, New York, 1998, 372.
- [11] R. Carrasco, M. Colon, *Arqueologia Mexicana*, 2005, **13**, 75.
- [12] R. Carrasco *et al.*, Informe Tecnico Temporada 2005, Technical report, Proyecto Arqueologico Calakmul.
- [13] P. Baglioni *et al.*, New Methods for the Conservation of Mexican Cultural Heritage, Instituto Nacional de Antropologia y Historia - INAH, Mexico City, marzo 2005, in press.
- [14] R. Giorgi *et al.*, The Maya Site of Calakmul: in Situ Preservation of Wall Paintings and Limestone by Using Nanotechnologies, in Proc. of the IIC Munich Congress, 2006, accettato per la pubblicazione.
- [15] L. Borgioli *et al.*, *Science and Technology for Cultural Heritage*, 1995, **4**, 67.
- [16] E. Carretti *et al.*, *Langmuir*, 2003, **19**, 7867.
- [17] R.D. Smith, Conservation of Library and Archive Materials and the Graphic Arts, Butterworth, London, 1987.
- [18] Preservation Technologies, LP, Bookkeeper Process, Usa, www.ptlp.com (accessed 9 April 2002).
- [19] R. Giorgi *et al.*, *Langmuir*, 2005, **21**, 8495.
- [20] R. Giorgi *et al.*, Preprints of the 19th IIC Congress 'Works of Art on Paper, Books, Documents and Photographs: Technique and Conservation', Baltimore, Sept. 1-6, 2002, IIC Publisher, 69.
- [21] M. Sandstrom *et al.*, *Nature*, 2002, **415**, 893.
- [22] R. Giorgi *et al.*, *Langmuir*, 2005, **21**, 10743.