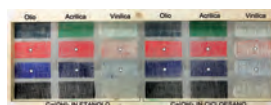
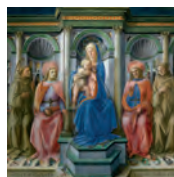




CONTRIBUTI

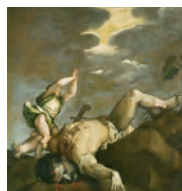
Le policromie e le dorature del dossale d'altare marmoreo dell'antica Cattedrale di Orte

Nota tecnica sulla Pala del Noviziato di Filippo Lippi



Deacidificazione delle tele con nanoparticelle di idrossido di calcio. Interazioni con le pellicole pittoriche moderne e contemporanee

Una grande tela di Tiziano danneggiata dall'acqua. Opportunità di ricerca e innovazione in un restauro complesso



L'integrazione formale di manufatti ceramici con impasti a base acrilica: valutazioni su materiali, metodi e casi applicativi

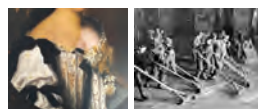
Conservare la street art. Le problematiche del muralismo contemporaneo in Italia

RECENSIONI



NOTIZIE BREVI

Frammenti di vetro di cui parlare



Le 'Belle' Altieri. Tre tele dal Palazzo Altieri di Oriolo alla SAF-ICR di Matera

L'ICR di Pasquale Rotondi e l'alluvione di Firenze del 1966

© 2000-2018-2021 ICR
Istituto Centrale per il Restauro
Via di San Michele, 25
00153 Roma - Tel. 06.67236293
e-mail: icr.bollettino@beniculturali.it

Spedizione in abbonamento postale, 45%, art. 2 comma 20/b, legge 662/96
Autoriz. Direz. Filiale di Firenze
tassa riscossa/taxe perçue

Bollettino ICR

Nuova serie • n. 36 • 2018

MINISTERO DELLA CULTURA
ISTITUTO CENTRALE PER IL RESTAURO

© 2000-2021 ICR

Istituto Centrale per il Restauro

Via di San Michele, 25
00153 Roma
Tel. 06.67236293
Fax 06.67236409
www.icr.beniculturali.it
E-mail: icr.bollettino@beniculturali.it

Direttore Responsabile
Alessandra Marino

Redazione Tecnico-scientifica

Antonella Altieri
Anna Valeria Jarvis
Maria Concetta Laurenti
Annamaria Pandolfi
Giancarlo Sidoti
Francesca Valentini
Marisol Valenzuela
Federica Zalabra

Segreteria di redazione
Fiammetta Formentini

Traduzioni
Adrian James

Copyright per testi e immagini
Istituto Centrale per il Restauro

Consiglio di Redazione

Maria Andoloro
Lorenzo Appolonia
Isabelle Biron
Licia Borrelli Vlad
Kim Bowes
Giulia Caneva
Giovanni Carbonara
Marisa Dalai Emiliani
Thomas Danzl
Stefano De Caro
Benoit de Tapol
Michela Di Macco
Carlo Giantomassi
Maria Vittoria Marini Clarelli
Laura Moro
Antonio Paolucci
Gennaro Toscano
Eugenio Vassallo

© 2000-2021
per l'edizione

NARDINI EDITORE®
Nardini Press srl

Via delle Vecchie Carceri, (snc)
50122 Firenze
www.nardinieditore.it
www.nardinirestauro.it
info@nardinieditore.it

Servizio Abbonamenti
Tel. 055.2476080
E-mail: info@nardinieditore.it

Grafica
Ennio Bazzoni

Dove non diversamente
indicated, le foto pubblicate
sono degli autori.

Iscrizione Tribunale di Firenze
n. 5319 del 19.01.2004

La pubblicità non supera il 45%

Spedizione
in abbonamento postale

ISSN 1594-2562

Periodico semestrale
ISBN 978-88-404-2052-3

Una copia Euro 32,00
Digitale PDF Euro 15,00

Abbonamento (2 numeri)
Cartaceo Euro 60,00
(Europa: Euro 80,00)

Le immagini in copertina (dall'alto):

- Le parti figurate attualmente conservate del dossale d'altare policromo della Cattedrale di Orte (VT).
- Filippo Lippi, *Pala del Noviziato*, Galleria degli Uffizi (Firenze).
- Rilevamenti di pH eseguiti su tele deacidificate con nanoparticelle di idrossido di calcio.
- Tiziano, *Davide e Golia* , Santa Maria della Salute (Venezia).
- Coppa invetriata, Museo Nazionale d'Arte Orientale "Giuseppe Tucci" (Roma).
- Bicchiere in vetro policromo dalla necropoli altomedioevale di Castel Trosino (AP), Museo dell'Alto Medioevo (Roma).
- Palazzo Altieri a Oriolo Romano (VT), bottega di Ferdinand Voet, *Eleonora Boncompagni Borghese* , particolare.
- Firenze, Santa Croce, novembre 1966. La rimozione del fango dopo l'alluvione.

Stampa
Grafica 080, Modugno (BA)



Indice

Bollettino ICR

Nuova serie • n. 36 • 2018

CONTRIBUTI

- | | |
|--|----------|
| ■ Le policromie e le dorature del dossale d'altare marmoreo dell'antica Cattedrale di Orte | Pagina 3 |
| <i>Lucia Conti, Giancarlo Sidoti, Michela Botticelli, Laura Medeghini, Simona Pannuzi, Giorgia Galanti, Daria Montemaggioni</i> | |
| ■ Nota tecnica sulla <i>Pala del Noviziato</i> di Filippo Lippi | 13 |
| <i>Andrea Dori, Lucia Dori, Claudio Seccaroni</i> | |
| ■ Deacidificazione delle tele con nanoparticelle di idrossido di calcio. Interazioni con le pellicole pittoriche moderne e contemporanee | 25 |
| <i>Alice Tognoni, Grazia De Cesare, Marcella Ioele, Mauro Torre</i> | |
| ■ Una grande tela di Tiziano danneggiata dall'acqua. Opportunità di ricerca e innovazione in un restauro complesso | 51 |
| <i>Antonio Iaccarino Idelson, Carlo Serino, Sandra Pessa, Gloria Tranquilli, Stefano Volpin</i> | |
| ■ L'integrazione formale di manufatti ceramici con impasti a base acrilica: valutazioni su materiali, metodi e casi applicativi | 71 |
| <i>Martina Patriarca, Roberta Bollati, Maurizio Coladonato</i> | |

RECENSIONE

- | | |
|--|----|
| ■ Conservare la <i>street art</i> . Le problematiche del muralismo contemporaneo in Italia | 89 |
| <i>Paola Mezzadri</i> | |
| ● NOTIZIE BREVI | 92 |
| <i>Abstract</i> | |
| | 95 |
| <i>Short News</i> | |
| | 97 |

Alice Tognoni
Grazia De Cesare

Marcella Ioele
Mauro Torre

Deacidificazione delle tele con nanoparticelle di idrossido di calcio. Interazioni con le pellicole pittoriche moderne e contemporanee

PREMESSA

Uno dei fenomeni di degrado dei dipinti su tela consiste nell'infragilimento del supporto tessile dovuto alla depolimerizzazione della cellulosa, in genere causato dalla reazione di idrolisi acida. Tale fenomeno si innesca in condizioni conservative umide in presenza di acidità; la cellulosa della fibra tessile diventa meno tenace e più fragile, con conseguente formazione di tagli, lacerazioni, deformazioni della tela e cadute di pellicola pittorica. L'acidità presente sulla tela può essere generata sia da sostanze acide formatesi a seguito dell'ossidazione degli olii siccativi o di altre sostanze organiche contenute nella pellicola pittorica o negli strati preparatori del dipinto, che da agenti inquinanti presenti nell'ambiente. Per far fronte a questa problematica, solitamente si ricorre al consolidamento delle fibre tessili della tela e in casi estremi alla fodatura. Tale intervento però, è altamente invasivo, poiché impedisce di visualizzare il supporto originale e può risultare rischioso per molte pellicole industriali che mal sopportano il calore o la maggior parte dei solventi organici, utili per una piena reversibilità dell'operazione¹.

La deacidificazione dei supporti celluloseici è stata proposta quindi come operazione di protezione contro la degradazione acida e consiste nell'applicazione di materiali basici in grado di conferire una riserva alcalina ai tessuti.

Tale trattamento deriva dall'ambito del settore cartaceo, in cui comunemente si impiegano soluzioni acquose a base di bicarbonati e idrossidi di metalli alcalino-terrosi o propionato di cal-

cio². Tali metodi in soluzione acquosa sono sconsigliabili per la deacidificazione di dipinti su tela, in quanto un eccessivo apporto di umidità può provocare il rigonfiamento delle fibre del supporto e della colla dello strato d'appretto, nonché l'idrolisi alcalina della cellulosa e la saponificazione o rigonfiamento dei leganti degli strati pittorici. Inoltre soluzioni basiche o dispersioni di sali alcalini, solitamente carbonati, possono migrare in superficie creando patine bianche.

Pertanto sono stati presi in considerazione metodi di deacidificazione che impiegano solventi organici, sempre appartenenti all'ambito del restauro cartaceo. Tra questi si ricordano i metodi *Bookkeeper*[®] (Preservation Technologies, L. P., Cranberry Township, USA)³, *Book Saver*[®] (Conservación de Sustratos Celulosicós S.L. (CSC), Barcellona)⁴, *Paper Save Swiss*⁵, propionato di calcio in alcool etilico⁶ e *Wei T'O*⁷. Tra tutti i metodi enunciati quest'ultimo è l'unico che è stato realmente impiegato per la deacidificazione delle tele. I materiali, i possibili effetti collaterali e i metodi di applicazione del trattamento sui dipinti sono stati studiati da Stephen Hackney presso la National Gallery di Londra.

Nessuno dei metodi elencati sembra ottimale per la deacidificazione delle tele, specie se si tratta di dipinti contemporanei, i cui materiali costitutivi risultano più sensibili all'azione di solventi.

Nell'ambito del progetto europeo *Nano-RestArt* (www.nanorestart.eu), coordinato dal CSGI di Firenze, sono stati studiati nanomateriali finalizzati alla conservazione delle opere



Fig. 1
Raffaello Gambogi,
Pescatori che giocano,
1903, olio su tela, 64 x 103
cm, Galleria d'Arte
Moderna, Roma. Fotografia
del dipinto dopo l'inter-
vento di restauro.

d'arte moderne e contemporanee.

Le nanodispersioni di idrossido di calcio in cicloesano, poste a confronto con la più assodata formulazione in alcool etilico, sono state tra i materiali oggetto della sperimentazione di questo progetto di ricerca e risultano di particolare interesse per eseguire una deacidificazione dei supporti senza intaccare gli strati pittorici.

La sintesi delle nanodispersioni avviene per processo solvo-termale in alcool etilico e isopropilico per entrambe le formulazioni (quella in cicloesano viene successivamente dispersa nel solvente apolare), subiscono poi un processo di omogenizzazione tramite la sonicazione ad ultrasuoni, senza aggiunta di tensioattivi. Gli unici componenti del sistema sono l'idrossido di calcio e il solvente organico⁸.

■ LA SPERIMENTAZIONE

La ricerca si è concentrata sullo studio del comportamento delle pellicole pittoriche industriali ad olio, acriliche e viniliche prima e dopo il trattamento di deacidificazione della tela di supporto. Il fine è quello di valutare sia l'efficacia del trattamento che la presenza o meno di modificazioni chimico-fisiche scaturite dall'interazione con le nanodispersioni, quali la parziale

solubilizzazione del medium pittorico, l'idrolisi basica degli esteri contenuti nel medium o alterazioni del comportamento meccanico, comparando le formulazioni realizzate in due diversi solventi: cicloesano ed etanolo.

Dopo aver valutato e verificato il buon esito della sperimentazione su provini, la formulazione deacidificante di nanoparticelle di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in cicloesano è stata applicata anche su un caso reale: il dipinto *Pescatori che giocano* di Raffaello Gambogi (1903), proveniente dalla Galleria d'Arte Moderna di Roma. Il manufatto presentava un avanzato stato di depolimerizzazione del supporto dovuto al processo di idrolisi acida, innescato da una forte acidità sulle fibre causata dall'impiego di una preparazione oleosa a diretto contatto con le fibre cellulosiche della tela⁹ (fig. 1).

Lo studio descritto in questo articolo fa parte del lavoro di tesi SAF ICR dell'anno accademico 2015-2016¹⁰ e ha visto la collaborazione del CSGI di Firenze che ha messo a punto i prodotti oggetto della ricerca.

La sperimentazione delle nanodispersioni di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in etanolo e cicloesano ha previsto tre fasi conoscitive su provini di tessuto e pellicola pittorica:

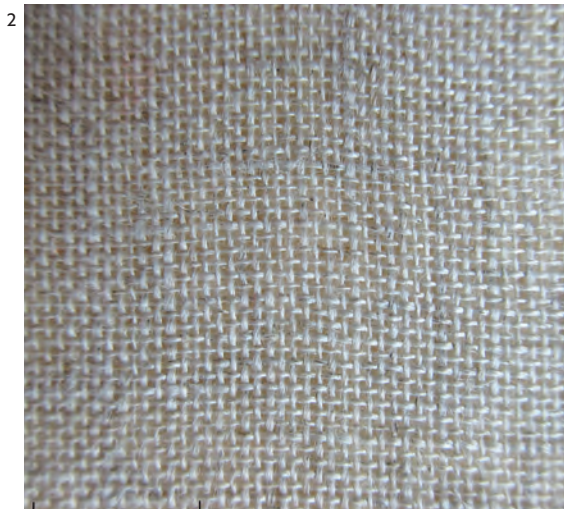


TABELLA 1
CARATTERISTICHE DEL TESSUTO

Fibra	Lino
Armatura	Tela
Riduzione (fili/cm)	14 x 14
Densità (fili/cm ²)	196
Titolo (TEX)	41,2
Torsione	Z
pH medio	6,84

Fig. 2
Tessuto di lino scelto.

- FASE A - Test meccanici su tessuto con caratteristiche e valori di acidità analoghi a quelli dell'opera in studio, prima e dopo il trattamento di deacidificazione;

- FASE B - Verifica di eventuali danni alla pellicola pittorica, su provini di pigmenti bianchi e neri in *medium* oleoso, acrilico e vinilico stesi su vetrino;

- FASE C - Prove meccaniche a confronto su provini di tessuto con strato pittorico ad olio, acrilico o vinilico prima e dopo il trattamento.

I provini test di tela e pellicola pittorica ad olio preparati per la fase C dello studio contengono una preparazione composta da olio di lino, gesso di Bologna e biacca, in modo da imitare la situazione presente nell'opera in studio, mentre per i provini su tela acrilici e vinilici non è stata stesa alcuna preparazione. In questo studio, che si è svolto durante la fase sperimentale della tesi, non è stato possibile, per motivi di tempo, estendere la ricerca anche all'effetto delle nanodispersioni sugli strati preparatori delle pitture, ma sicuramente è un dato da valutare e ci si auspica che potrà essere studiato in una prossima sperimentazione.

FASE A - CAMPIONI DI FILATI E TESSUTO

La prima fase della sperimentazione ha avuto per oggetto tre campioni di tessuto ricavati dalla medesima pezza di lino nuova, simile in termini di riduzione e titolo al supporto del dipinto oggetto dell'intervento di restauro (fig. 2 e tabella 1).

Questa fase, dopo la caratterizzazione dei filati, è stata finalizzata alla verifica delle modifiche indotte dal trattamento di deacidificazione attraverso:

- Rilevamento del pH prima e dopo trattamento
- Prove meccaniche di trazione prima e dopo trattamento¹¹.

I risultati delle prove meccaniche sono stati poi confrontati con quelli eseguiti sui campioni della fase C, composti dal medesimo tessuto, su cui sono state stese le pellicole pittoriche.

Per testare l'azione deacidificante del trattamento si è acidificato il tessuto artificialmente.

Dopo una serie di test di invecchiamento che hanno dimostrato la non sufficiente efficacia del trattamento preliminare acidificante¹², si è optato per un trattamento drastico immergendo la tela direttamente in acido cloridrico.

Per determinare la concentrazione di HCl necessaria al raggiungimento di valori di pH

prossimi a 4,30, equivalente al pH medio rilevato sul caso studio, *Pescatori che giuocano*, sono state preparate quattro soluzioni di HCl a diverse concentrazioni¹³ (tabella 2). In ciascuna soluzione è stato immerso un campione di tessuto di dimensioni 7 cm x 7 cm provenienti dalla medesima pezza di lino da cui sono stati ricavati i provini, quindi è stato misurato il pH dopo completa evaporazione del solvente.

La soluzione selezionata è stata quella a concentrazione 0,001 M.

L'intero tessuto (148 cm x 84 cm) è stato immerso in 2 litri di soluzione per 40 minuti e lasciato asciugare a temperatura ambiente senza rimuovere l'acido cloridrico, in tali condizioni si elimina l'acqua, mentre parte dell'acido cloridrico rimane sulle fibre.

Dalla tela così trattata è stato ricavato il campione 1 di riferimento, di dimensioni 18 cm x 1,4 cm.

Il tessuto acidificato è stato quindi trattato con le nanodispersioni in etanolo e cicloesano.

Le nanodispersioni in etanolo sono prodotte in concentrazioni di 3 g/l o 5 g/l mentre quelle in cicloesano sono disponibili solo alla concentrazione di 1 g/l a causa della minore stabilità della dispersione nel solvente apolare. Al fine di operare un corretto confronto tra i due prodotti, nella presente sperimentazione si è deciso di impiegare la formulazione in etanolo diluendola alla concentrazione di 1 g/l.

La quantità di prodotto deacidificante Nanorestore Paper®¹⁴ alla concentrazione di 1 g/l da applicare, ha fatto riferimento agli studi dei chimici del CSGI, che indicano circa 540 ml/m².

Il quantitativo stabilito è stato applicato sui campioni di tela acidificata e tensionata su due telai, per mezzo di un aerografo alla pressione di 2 bar sotto cappa aspirante, ad una distanza di circa 30 cm dalla superficie (fig. 3). Per garantire una maggiore omogeneità di applicazione, si sono effettuati passaggi a incrocio in direzione verticale e orizzontale fino ad esaurimento del prodotto. Durante il trattamento i provini sono stati tenuti in posizione verticale (non poggiati su un piano) per facilitare l'evaporazione dei solventi, successivamente sono stati posti in ambiente controllato a UR ≈ 70% per tre settimane, al fine di garantire il completamento del processo di carbonatazione delle nanoparticelle di Ca(OH)₂¹⁵.

Dalla tela acidificata e poi trattata con le due formulazioni di nanoparticelle di Ca(OH)₂ in etanolo e cicloesano sono stati ricavati altri due campioni di tessuto (campione 2 e campione 3) delle medesime dimensioni del campione 1.

I tre campioni di tessuto (fig. 4 e tabella 3) sono stati impiegati per effettuare i controlli del pH e le prove di trazione.

Fig. 3
Applicazione del prodotto.

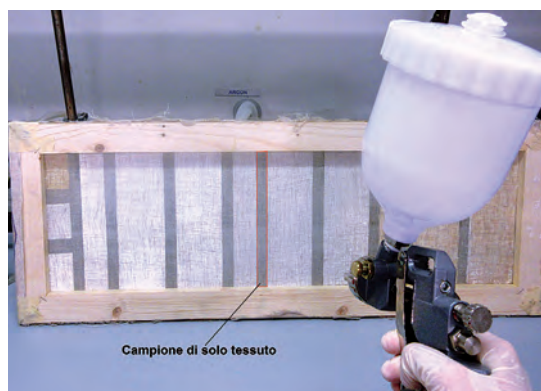
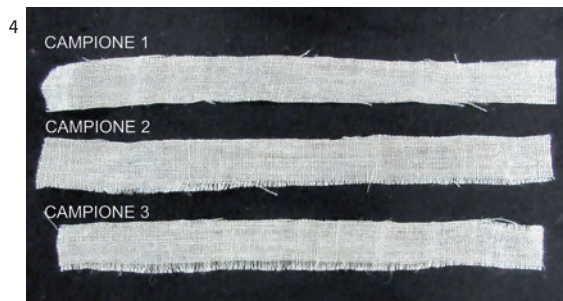


TABELLA 2

pH DEI CAMPIONI IMMERSI IN SOLUZIONI DI HCl A DIVERSE CONCENTRAZIONI

[HCl]	pH soluzione	pH tessuto acidificato
0,001M	3	4,48
0,01M	2	4,18
0,1M	1	3,71
1M	0	3,41



Valutazione dell'efficacia del trattamento

L'efficacia dei prodotti è stata testata tramite misurazioni di pH dei campioni di tessuto deacidificati e non, a cui sono seguiti test meccanici. Questi ultimi sono stati utili per la valutazione di eventuali modifiche della resistenza a trazione dei campioni di tessuto prima e dopo il trattamento deacidificante, operando al contempo un confronto tra la formulazione in cicloesano e quella in etanolo.

Misure di pH

Dopo tre settimane dall'intervento di deacidificazione, sono stati misurati i valori di pH dei campioni di tessuto 2 e 3 ponendoli a confronto con le misure effettuate prima del trattamento. Per ogni campione sono stati analizzati due punti tramite pHmetro Portlab 101 pHMeter con elettrodo piatto per misura di superfici¹⁶.

Si è registrato un aumento di pH medio di circa due punti per entrambe le formulazioni (tabella 4). Tale aumento appare alquanto rilevante se si considera la quantità minima di prodotto applicata sui campioni. Inoltre si è potuta constatare una variazione di pH pressoché identica nei due campioni trattati con le formulazioni in cicloesano ed etanolo, mostrando che le nanoparticelle disperse nei due solventi producono la stessa azione deacidificante.

Prove meccaniche

La determinazione del carico massimo di rottura e della tenacità dei filati, deacidificati e non,

TABELLA 3
CARATTERISTICHE DEI TRE CAMPIONI DI TESSUTO

	TRATTAMENTI EFFETTUATI	DIMENSIONI (cm)	PESO (g)
CAMPIONE 1	Acidificato con soluzione 0,001 M di HCl	18 x 1,4	0,242
CAMPIONE 2	Acidificato con soluzione 0,001 M di HCl e deacidificato con nanodispersioni $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in cicloesano (1g/l)	18 x 1,5	0,280
CAMPIONE 3	Acidificato con soluzione 0,001 M di HCl e deacidificato con nanodispersioni $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in etanolo (1g/l)	18 x 1,65	0,332

ha avuto per oggetto i tre campioni di tessuto, tagliati in direzione dell'ordito, da ognuno dei quali sono stati estratti 5 provini di filati di ordito¹⁷.

Le prove di trazione sono state eseguite con un dinamometro Acquati mod. AG/MC (tipo CRE). I filati, di lunghezza utile pari a 10 cm, sono stati sottoposti a trazione con velocità della traversa di 20 mm/min secondo metodo interno e in condizioni ambientali di temperatura $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e di UR di $50 \pm 2\%$.

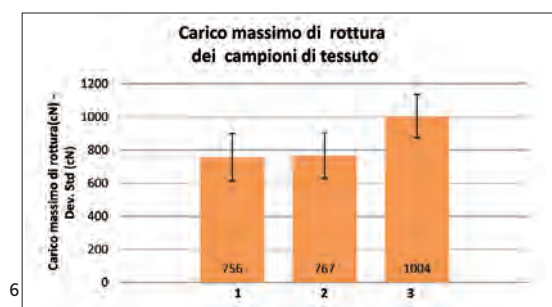
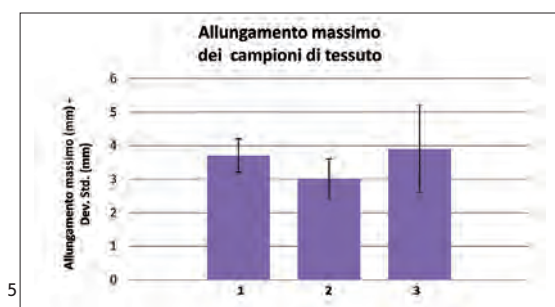
Dalle medie dei valori di carico e allungamento a rottura dei cinque campioni per tipologia di tessuto è stato possibile costruire i grafici a istogrammi (figg. 5 e 6).

Fig. 4

Campioni di tessuto. Campione 1: non deacidificato; Campione 2: deacidificato con nanodispersioni in cicloesano; Campione 3: deacidificato con nanodispersioni in etanolo.

TABELLA 4
MISURE DI pH DEI CAMPIONI DI TESSUTO PRIMA E DOPO TRATTAMENTO

	pH prima del trattamento	pH dopo il trattamento	ΔpH
Campione 2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in cicloesano	4,66	6,74	+2,08
	5,15	7,38	+2,23
Campione 3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in etanolo	4,61	6,83	+2,22
	5,01	7,08	+2,07

**Fig. 5**

Istogramma rappresentante la media dei valori di allungamento massimo dei campioni.

Fig. 6

Istogramma rappresentante la media dei valori di carico massimo di rottura dei campioni.

In generale, si è constatato un miglioramento delle proprietà meccaniche con un aumento sia del carico di rottura che della tenacità dei filati. In particolare è evidente come il trattamento in etanolo (campione 3: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in etanolo) abbia apportato un aumento significativo di queste caratteristiche con un miglioramento del carico di rottura del 33% e della tenacità del 16,7%¹⁸. I valori del campione 2, trattato con le nanodispersioni di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in cicloesano, si mostrano di pochissimo superiori rispetto a quelli del campione non deacidificato e l'allungamento dei filati sottoposti a trazione è mediamente maggiore nel campione non trattato, seppur all'interno della deviazione standard.

Dal punto di vista meccanico, la differenza di azione dei due prodotti sul filato è da attribuire ai solventi. Probabilmente l'etanolo, che presenta una minore volatilità rispetto al cicloesano, è riuscito a far penetrare più in profondità le nanoparticelle, le quali hanno potuto interagire su tutto lo spessore delle fibre, fornendo un maggior sostegno ai filati che si traduce in un aumento del carico a rottura e della tenacità.

Il cicloesano invece, evaporando più velocemente, probabilmente non è riuscito a veicolare le nanoparticelle in tutto lo spessore dei filati, anche perché è un solvente a bassa polarità, che non interagisce facilmente con la cellulosa.

FASE B - CAMPIONI DI PELLICOLA PITTORICA SU VETRINO

Per testare l'interazione del sistema nanoparticelle-solvente nei confronti delle pitture ad olio, acrilica e vinilica, sono stati realizzati dei provini composti dalle pellicole pittoriche stese su vetri. Tali provini sono stati immersi sia nei soli solventi, cicloesano ed etanolo, che nelle corrispondenti nanodispersioni.

Con questa prova si sono voluti mettere in luce eventuali fenomeni di lisciviazione ed altre possibili reazioni che possono innescarsi tra il prodotto e le pellicole pittoriche, cercando di capire se tali reazioni fossero dovute al solo solvente o alle nanoparticelle. A tale scopo sono state realizzate una serie di indagini prima e dopo l'immersione dei campioni:

- determinazione della variazione di peso dei campioni;
- analisi delle superfici al microscopio ottico;
- analisi spettro-colorimetriche;
- rilevamento del pH;
- analisi FT-IR dei campioni e del residuo secco del liquido in cui sono stati immersi i campioni (solo solvente e nanodispersioni).

Per la realizzazione dei campioni sono stati scelti tre tipi di pitture industriali: ad olio, acrilica e vinilica, in quanto rappresentano le tipologie di leganti più diffuse nell'arte contemporanea. Di ogni pittura si è scelta una marca tra quelle maggiormente presenti sul mercato e appartenenti a famose case produttrici: la linea Oil Artists' Colour della Winsor&Newton per i campioni ad olio, la linea Maimeri Brera per gli

acrilici e la linea Flashe della Lefranc&Bourgeois per i campioni di vinilica.

Per ciascuna tipologia di pittura si sono individuate due colorazioni diverse, ovvero il bianco e il nero: il primo in quanto colore maggiormente presente nei dipinti, il secondo perché funzionale all'osservazione di eventuali sbiancamenti dopo il trattamento con le nanodispersioni di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (tabella 5).

Le pitture sono state stese su vetrini porta-oggetto senza essere diluite e le stesure sono state realizzate con una spatola al fine di ottenere una superficie che fosse il più omogenea possibile.

Per velocizzare l'asciugatura delle pellicole pittoriche, in particolare la polimerizzazione dei campioni ad olio, i provini sono stati messi in camera climatica¹⁹ per 4 giorni con condizioni ambientali di temperatura 40 °C e umidità relativa 50%.

Con questo procedimento sono stati eseguiti 24 provini suddivisi in quattro serie, una per

ogni tipo di immersione (fig. 7):

SERIE 1: immersione in etanolo;

SERIE 2: immersione nella nanodispersione di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in etanolo;

SERIE 3: immersione in cicloesano;

SERIE 4: immersione nella nanodispersione di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in cicloesano.

I campioni sono stati sottoposti a due test di immersione con temperature differenti: nel primo i provini sono stati immersi in un becker contenente il solvente o la miscela solvente-nanodispersione per un solo secondo, nel secondo, sono stati quindi lasciati asciugare all'aria a temperatura ambiente e sottoposti ad analisi (fig. 8).

Nel secondo, i medesimi campioni sono stati lasciati in immersione per 30 secondi; successivamente sia la pellicola pittorica sul vetrino, sia il residuo secco rimasto nel contenitore dopo l'evaporazione del solvente sono stati sottoposti ad analisi FT-IR. Entrambe le nanodispersioni di

TABELLA 5

COMPOSIZIONE DELLE PITTURE INDUSTRIALI IMPIEGATE PER LA REALIZZAZIONE DEI CAMPIONI

Colore	Legante	Ditta produttrice e linea di prodotto	Nome commerciale e numero di catalogo	Pigmento
BIANCO	Olio olio di cartamo	Winsor&Newton Oil artist's colours	Bianco di zinco 748	PW4: ossido di zinco (ZnO)
	Acrilico Copolimero acrilico-stirenico: p(nBMA-2EHA-stirene)	Maimeri Brera	Bianco di zinco 020	PW4: ossido di Zinco (ZnO)
	Vinilico Copolimero vinil-versatato: PVA/VeoVA	Lefranc&Bourgeois Flashe	Bianco 001	PW5: litopone ($\text{ZnS}+\text{BaSO}_4$); PW6: (TiO_2)
NERO	Olio olio di lino	Winsor&Newton Oil artist's colours	Nero d'avorio 331	PBk9: nero d'avorio [$\text{C}+\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) + \text{MgHPO}_4+\text{CaCO}_3$]
	Acrilico Terpolimero acrilico-stirenico: p(nBMA-2EHA-stirene)	Maimeri Brera	Nero d'avorio 535	PBk7: nero fumo (C)
	Vinilico Copolimero vinil-versatato: PVA/VeoVA	Lefranc&Bourgeois Flashe	Nero 265	PBk11: nero di marte ($\text{FeO},\text{Fe}_2\text{O}_3$); PBk7: nero fumo (C)

Fig. 7
Tipologia di pitture scelte per ogni serie di campioni.



Fig. 8
Immersione di un vetrino nella nanodispersione di $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

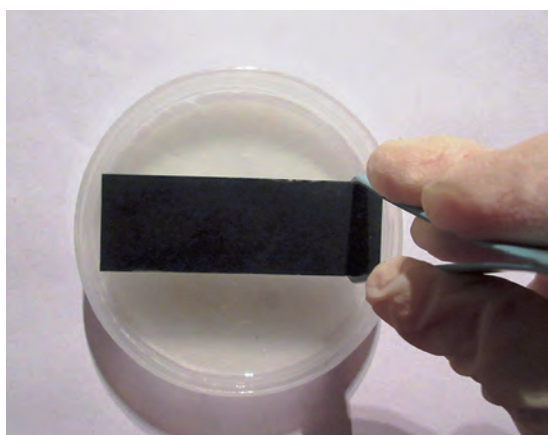
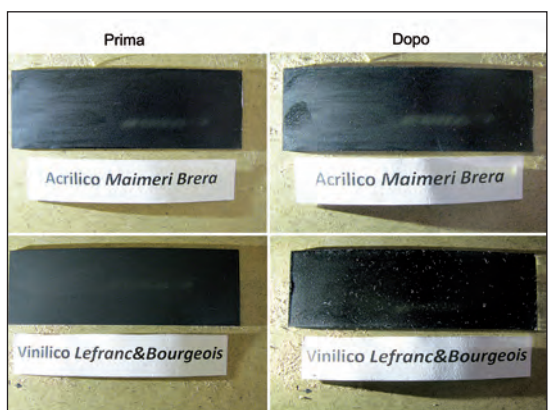


Fig. 9
Serie 1: foto in luce radente dei campioni acrilici e vinilici prima e dopo immersione di un secondo in etanolo.

Fig. 10
Serie 4: dall'alto verso il basso campioni ad olio, acrilica e vinilica prima e dopo immersione nella nanodispersione $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in cicloesano.

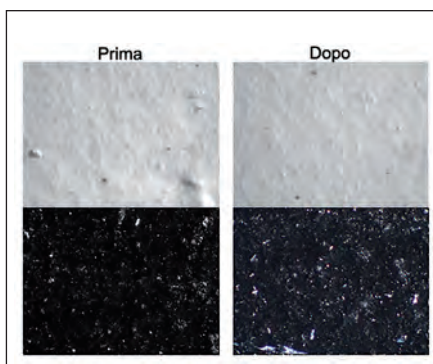


$\text{Ca}(\text{OH})_2$ sono state impiegate ad una concentrazione di 1g/l in tutte le applicazioni.

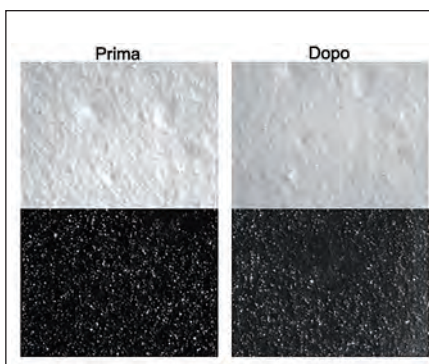
Valutazione delle interazioni chimico-fisiche

Le diverse analisi effettuate in questa fase sono state utili a valutare l'idoneità di utilizzo delle nanoparticelle alcaline su opere che presentino la tipologia di pellicole pittoriche industriali prese in esame. Dopo la prova di immersione dei campioni per un secondo, già ad una prima analisi visiva si sono potute osservare delle modificazioni superficiali. Dopo l'immersione in etanolo (serie 1) e nelle nanodispersioni di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in etanolo (serie 2), i provini di acrilica e soprattutto di vinilica hanno rivelato la formazione di macchie lucide, maggiormente visibili sui campioni di colore nero. Il cambiamento di brillantezza e saturazione del colore con ogni probabilità è dovuto al rigonfiamento delle resine acrilica e vinilica causato dal solvente (fig. 9). La serie 2 inoltre, ha mostrato dei leggeri sbiancamenti superficiali, più visibili sui campioni neri, dovuti alla deposizione superficiale delle nanoparticelle.

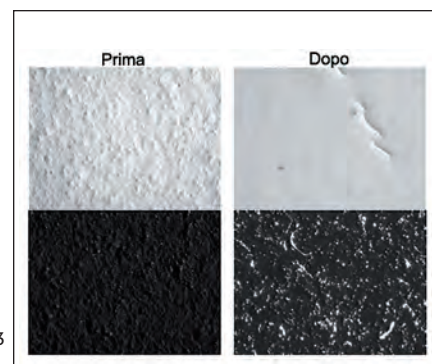




11



12



13

I vetrini immersi in cicloesano (serie 3) non hanno mostrato nessun cambiamento, mentre i campioni immersi nelle nanodispersioni di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in cicloesano (serie 4) hanno riportato gore biancastre su tutti e tre i tipi di pittura, ben visibili sui campioni neri (fig. 10).

Analisi al microscopio ottico. Osservazioni dirette

Le fotografie, realizzate con microscopio ottico Leica Wild Makroskop DFC 420c, sono state eseguite prima e dopo l'immersione dei provini per un secondo²⁰ al fine di osservare nel dettaglio le modificazioni morfologiche della superficie dopo il contatto con i solventi e le nanodispersioni.

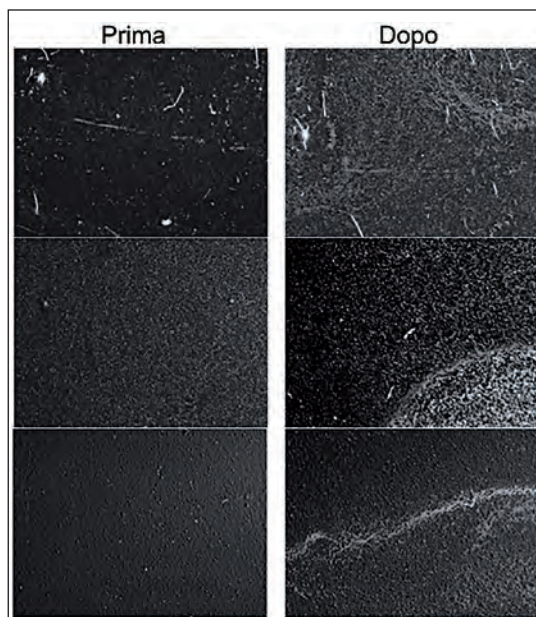
Per ogni provino sono state realizzate due fotografie a due ingrandimenti diversi: una a 8x equivalente all'ingrandimento minimo del microscopio, utile per avere una visione più ampia della superficie; l'altra con l'ingrandimento massimo dello strumento equivalente a 40x, in modo da ottenere un'immagine il più possibile dettagliata, seppur più puntuale.

I campioni immersi in etanolo (serie 1) hanno mostrato modifiche superficiali solo sulle pellicole pittoriche viniliche, in cui la superficie appare più lucida e levigata, nel caso della vinilica nera sono visibili particelle di polvere. Tale fenomeno è riconducibile al rigonfiamento-

attrazione di polvere (figg. 11-12-13).

I campioni vinilici della serie 2, solvente e nanoparticelle, hanno presentato gli stessi fenomeni ma in maniera meno accentuata, mentre i campioni di olio e acrilica hanno riportato delle leggere variazioni superficiali dovute all'interazione con il solvente.

I vetrini immersi in cicloesano e nella nanodispersione in cicloesano non hanno riportato cambiamenti morfologici della superficie, ma su tutti i provini neri della serie 4 sono evidenti gli sbiancamenti dovuti al deposito delle nanoparticelle (fig. 14).



14

Fig. 11

Serie 1: campioni ad olio prima e dopo immersione di un secondo in etanolo (40x).

Fig. 12

Serie 1: campioni acrilici prima e dopo immersione di un secondo in etanolo (40x).

Fig. 13

Serie 1: campioni vinilici prima e dopo immersione di un secondo in etanolo (40x).

Fig. 14

Serie 4: dall'alto verso il basso: campioni ad olio, acrilica e vinilica prima e dopo immersione di un secondo nella nanodispersione in cicloesano (8x).

Valutazione della variazione di massa dei campioni

I film pittorici di colore bianco stesi su vetro sono stati pesati prima e dopo l'immersione di un secondo²¹.

I provini sono stati così denominati:

OB: olio bianco;

AB: acrilica bianco;

VB: vinilica bianco.

Dai dati raccolti è evidente come le variazioni in peso per le pellicole ad olio e acriliche siano minime, considerando anche che la precisione dello strumento di misura è pari al mg (tabella 6). In particolare, i provini ad olio non hanno mostrato perdita di peso, ad eccezione del provino immerso in cicloesano in cui perde 1 mg, pari allo 0,16% della massa (anche se non si può affermare con certezza poiché rientra esattamente nel margine di errore dello strumento).

Le stesure viniliche sono quelle che hanno subito le maggiori variazioni.

I campioni 03 VB e 15 VB, immersi nei soli solventi, hanno riportato rispettivamente una perdita di massa del 2,19% e 1,91%, ciò è dovuto alla maggiore solubilità del *medium* vinilico.

Le stesure viniliche immerse nelle nanodispersioni di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hanno subito una perdita di massa solo leggermente maggiore. È probabile che, più che una vera e propria lisciviazione causata dalla loro natura alcalina, le nanoparticelle, durante l'estrazione dei provini dalla nanodispersione, abbiano trascinato con sé parte delle componenti della pellicola pittorica già solubilizzate dal solvente.

Analisi spettrocolorimetriche

Su ciascun vetrino sono state effettuate due misurazioni²³ su due punti differenti prima²⁴ (tabella 7) e dopo immersione dei campioni, ognuna corrispondente alla media di tre misure calcolata automaticamente dallo strumento. Da

queste misure si è potuta ricavare la variazione colorimetrica delle pellicole pittoriche dopo l'immersione dei vetrini (tabella 8).

I dati evidenziati in grassetto nella tabella 8 sono riferiti a tutte le variazioni cromatiche più evidenti, che hanno registrato un $\Delta L > 2$, un $\Delta E > 2$ e valori elevati di $\Delta \text{Gloss}\%$.

Confrontando i valori di ΔE e ΔGloss tra le 4 serie di provini, si nota subito come i campioni immersi in etanolo e nelle nanodispersioni di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in etanolo (serie 1 e 2) abbiano mostrato maggiori variazioni rispetto ai provini delle serie 3 e 4 in cicloesano, sensibilità dovuta in grande parte all'impiego dell'etanolo come solvente.

Le serie 3 e 4 invece, hanno mostrato variazioni considerevoli solo in corrispondenza dei provini ad olio. In questo caso le nanoparticelle hanno influito maggiormente sulle variazioni cromatiche, infatti si registra una maggiore diminuzione di Gloss e ΔE sui campioni immersi nella nanodispersione piuttosto che nel solo cicloesano²⁶. Il ΔE misurato è dovuto principalmente a un aumento del grado di bianco ΔL , dovuto all'affiorare di sbiancamenti, particolarmente visibili sui provini neri.

La diminuzione della coordinata L(SCE) e l'aumento del Gloss nel caso della pellicola vinilica nera, dopo immersione in etanolo, è sicuramente da imputarsi alla compattazione della superficie pittorica, dovuta alla blanda azione solvente, che rende la superficie più lucida e il colore percepito più saturo. Tale fenomeno è evidente con l'etanolo e non con il cicloesano, verosimilmente per la maggiore volatilità del secondo che non consente la permanenza superficiale sufficiente sul provino posto in orizzontale per l'azione di flattening superficiale.

Analisi FT-IR

La seconda immersione, di durata maggiore rispetto alla prima (30 secondi), è stata effettuata per valutare l'entità della solubilizzazione delle

TABELLA 6**PESO DEI CAMPIONI SU VETRINO PRIMA E DOPO IMMERSIONE**

	Provini	Massa (g) prima dell'immersione	Massa (g) dopo l'immersione	Variazione di Massa (g)	Variazione di Massa % ²²
Serie 1:					
immersione in etanolo	01 OB	0,601	0,601	0	0
	02 AB	0,401	0,401	0	0
	03 VB	0,456	0,446	-0,010	-2,19%
Serie 2:					
nanodispersione di Ca(OH) ₂ in etanolo	07 OB	0,515	0,515	0	0
	08 AB	0,160	0,160	0	0
	09 VB	0,203	0,197	-0,006	-2,96%
Serie 3:					
immersione in cicloesano	13 OB	0,638	0,637	-0,001	-0,16%
	14 AB	0,336	0,336	0	0
	15 VB	0,209	0,205	-0,004	-1,91%
Serie 4:					
nanodispersione di Ca(OH) ₂ in cicloesano	19 OB	0,537	0,537	0	0
	20 AB	0,325	0,326	+0,001	+0,31%
	21 VB	0,370	0,361	-0,009	-2,43%

TABELLA 7**MISURE SPETTROCOLORIMETRICHE PRIMA DELL'IMMERSIONE DEI CAMPIONI**

Provini	L(SCE)	a(SCE)	b(SCE)	L(SCI)	Gloss% ²⁵
OB	93,42	-2,20	0,88	93,62	0,21
AB	92,48	-0,98	-2,24	92,58	0,11
VB	94,54	-1,49	2,23	94,64	0,11
ON	18,13	-0,23	-0,87	23,89	24,11
AN	23,15	0,07	-0,45	25,53	9,3
VN	21,17	0,18	0,33	21,22	0,2

TABELLA 8
VARIAZIONI SPETTROCOLORIMETRICHE DOPO L'IMMERSIONE DEI CAMPIONI

	Provini	$\Delta L(SCE)$	$\Delta a(SCE)$	$\Delta b(SCE)$	$\Delta E(SCE)$	$\Delta Gloss(\%)$
Serie 1						
in etanolo	01 OB	-1,06	0,59	1,50	2,08	0,47
	02 AB	-0,28	-0,30	-0,38	0,60	0,11
	03 VB	-2,07	-0,02	0,08	2,09	1,20
	04 ON	2,49	-0,01	0,09	2,49	-17,00
	05 AN	-0,90	0,08	0,28	0,95	0,84
	06 VN	-3,05	0,27	1,00	3,23	27,03
Serie 2						
in Ca(OH)₂ in etanolo	07 OB	0,00	-0,39	-1,44	1,49	0,57
	08 AB	0,71	-0,03	-0,99	2,05	0,15
	09 VB	-1,85	-0,06	0,23	1,90	0,96
	10 ON	2,19	-0,06	0,10	2,19	-11,35
	11 AN	-1,41	0,23	0,83	1,66	-0,19
	12 VN	-1,69	0,24	1,10	1,55	20,55
Serie 3						
in cicloesano	13 OB	-0,22	-0,44	-0,46	0,69	0,32
	14 AB	0,02	-0,25	-0,49	0,56	0,16
	15 VB	-0,14	-0,20	0,16	0,30	0,03
	16 ON	2,08	-0,04	0,09	2,08	-11,97
	17 AN	-0,89	0,01	-0,07	0,89	3,33
	18 VN	-0,25	0,02	0,10	0,27	-0,04
Serie 4						
in Ca(OH)₂ in cicloesano	19 OB	-1,00	-0,89	-0,68	1,66	0,20
	20 AB	-0,23	-0,27	-1,28	1,44	0,06
	21 VB	-0,28	-0,11	0,41	0,51	0,01
	22 ON	3,07	-0,01	-0,28	3,08	-21,31
	23 AN	-0,67	0,12	0,30	0,76	0,78
	24 VN	0,13	0,09	0,42	0,47	0,07

pellicole pittoriche da parte delle nanodispersioni di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mediante spettroscopia FT-IR²⁷ (Spettroscopia IR in trasformata di Fourier).

Sono state eseguite due misurazioni differenti: la prima ha posto a confronto gli spettri infrarossi registrati mediante ATR sulla superficie dei vetri prima e dopo immersione, al fine di valutare la presenza di idrossido di calcio e carbonato di calcio sui provini; la seconda ha avuto per oggetto il residuo secco rimasto dopo l'evaporazione dei solventi nei contenitori delle nanodispersioni in cui i vetri sono stati immersi, al fine di valutare la presenza di componenti appartenenti alle pitture.

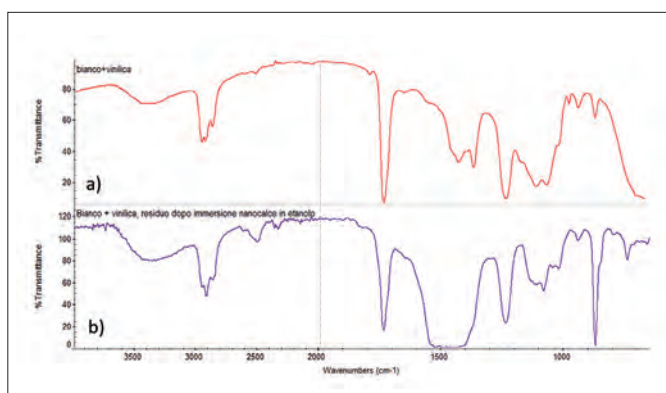
Mentre le analisi ATR sui vetri non hanno riportato variazioni significative della composizione della pellicola pittorica e non hanno messo in evidenza la formazione di patine di carbonato di calcio rilevabili mediante FT-IR, gli spettri eseguiti sui residui secchi hanno riportato dati interessanti. In accordo con quanto evidenziato con le determinazioni ponderali, i campioni di vinilica sono stati parzialmente solubilizzati, sia nella formulazione in etanolo (fig. 15) che in cicloesano; nello spettro del residuo infatti, oltre ai segnali relativi alla calce²⁸ e al carbonato di calcio, sono visibili anche i segnali del legante vinilico, riconoscibile per gli assorbimenti caratteristici dei legami C-H nella regione $3920\text{-}3850\text{ cm}^{-1}$, e per i segnali a 1740 e

1240 cm^{-1} , dovuti rispettivamente allo *stretching* del carbonile e del legame C-O del gruppo estereo. Nel caso del campione di pellicola pittorica bianca ad olio (campione 07 OB), nello spettro FT-IR eseguito mediante ATR prima dell'immersione (fig. 16), sono visibili i segnali dell'olio (legami C-H a 3920 e 3850 cm^{-1} e legame estereo a 1730 cm^{-1}) e dell'acido grasso saponificato con lo ione zinco, riconoscibile dall'intenso assorbimento del gruppo carbossilato a 1580 cm^{-1} . Nello spettro del residuo dopo immersione nella nanodispersione sia in etanolo che in cicloesano, si leggono solo segnali infrarossi riconducibili alla calce e al carbonato di calcio²⁹. Anche nel caso delle pitture acriliche non è stata apprezzata alcuna evidente solubilizzazione della pellicola pittorica ad opera delle nanodispersioni in entrambi i solventi.

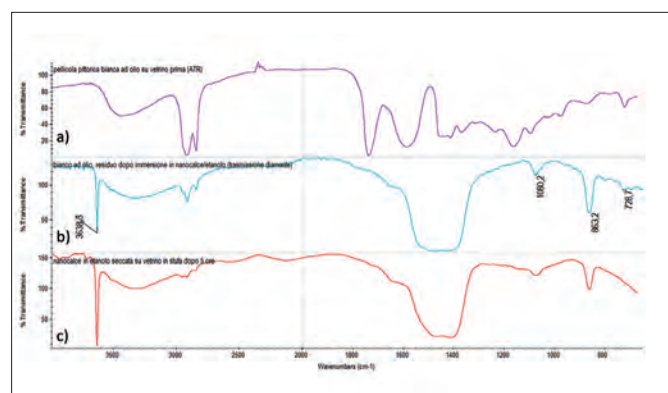
Osservazioni sui dati

Riassumendo i dati raccolti dalle diverse analisi effettuate sui campioni di pellicola pittorica, si può distinguere una differenza di azione tra le due formulazioni (tabella 9):

Le nanodispersioni di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in etanolo hanno inciso in modo particolare sulle pellicole pittoriche viniliche provocando una solubilizzazione del legante riscontrata già ad una prima analisi visiva e confermata dall'analisi FT-IR del residuo secco e dalla diminuzione di peso dei



15



16

Fig. 15

Spettro FT-IR del campione vinilico a confronto con il residuo secco della nanodispersione $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in etanolo in cui è stato immerso per 30 secondi. Evidente la presenza di legante vinilico che conferma la solubilizzazione della pittura.

Fig. 16

Spettro FT-IR del campione ad olio a confronto con il residuo secco della nanodispersione $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in etanolo in cui è stato immerso per 30 secondi. Non si evidenzia la presenza di legante oleoso, il che dimostra la non solubilizzazione della pittura.

TABELLA 9**TABELLA RIASSUNTIVA DEI RISULTATI SCATURITI DALLE ANALISI ESEGUITE NELLA FASE B**

Pellicole pittoriche su vetrino	Immersione in Ca(OH)_2 in cicloesano	Immersione in Ca(OH)_2 in etanolo
Olio	Modificazione superficiale (diminuzione di Gloss e sbiancamenti visibili nelle analisi spettro-colorimetriche)	Leggero rigonfiamento del legante (visibile solo al microscopio)
Acrilica	Nessuna variazione	Leggero rigonfiamento del legante (visibile solo al microscopio)
Vinilica	Solubilizzazione del legante (diminuzione di peso verificato anche con FT-IR su residuo secco)	Solubilizzazione del legante (diminuzione di peso verificato anche con FT-IR su residuo secco)

campioni. I campioni di olio e acrilica hanno subito solo un leggero rigonfiamento del legante, più cospicuo per i campioni di olio come hanno evidenziato le analisi al microscopio.

Tali modificazioni sono da attribuire principalmente al solvente piuttosto che alle nanoparticelle alcaline, le quali, alla luce delle analisi colorimetriche, non hanno provocato grandi sbiancamenti. Le variazioni colorimetriche riscontrate infatti, erano presenti anche sui provini immersi nel solo etanolo, peraltro in misura maggiore. Solo il campione acrilico 08 AB ha visto un considerevole aumento del ΔE rispetto a quello immerso nel solo etanolo.

Le nanodispersioni di Ca(OH)_2 in cicloesano hanno causato una solubilizzazione solo del legante vinilico, non visibile né ad occhio né con le analisi colorimetriche, ma riscontrata sia nella diminuzione di peso dei campioni, sia nell'analisi FT-IR del residuo secco.

Anche i campioni ad olio hanno mostrato una sensibilità nei confronti del prodotto, manifestata dalle considerevoli variazioni colorimetriche rilevate sia dopo immersione nel solo solvente che con le nanoparticelle: i campioni ad olio immersi nel solo cicloesano hanno subito una notevole diminuzione di Gloss, la quale si è accentuata sui provini immersi nella nanodispersione. I campio-

ni di acrilica invece, non hanno subito né solubilizzazioni né rigonfiamenti del legante.

La formulazione in cicloesano ha causato maggiori sbiancamenti rispetto alla formulazione in etanolo, già osservata ad una prima analisi visiva e ben evidenziata dalle analisi al microscopio ottico. Il fenomeno è dovuto alla maggiore volatilità del solvente che lascia le nanoparticelle più in superficie e anche alla maggiore instabilità della dispersione per cui le particelle tendono ad agglomerarsi. C'è da dire tuttavia che l'immersione della pellicola pittorica per 30 secondi rappresenta un caso estremo, molto lontano dalle condizioni applicative dei formulati.

FASE C - CAMPIONI DI PELLICOLA PITTORICA SU TESSUTO

L'ultima fase della sperimentazione ha avuto come oggetto le pellicole pittoriche (testate nella fase B), stese sulla tela di lino acidificata (nella fase A) per eseguire il trattamento di deacidificazione simulando un caso reale.

L'applicazione dei prodotti Nanorestore Paper® è stata eseguita con un aerografo sul retro del supporto tessile, secondo le modalità standard di utilizzo (raccomandate dal CSGI) per la deacidificazione di dipinti su tela.

In questa fase si è cercato di analizzare se quanto riscontrato sulle pitture in immersione, si



Fig. 17

Tela 1: campioni con campiture ad olio, acrilica e vinilica bianche per prove di trazione e analisi FT-IR.

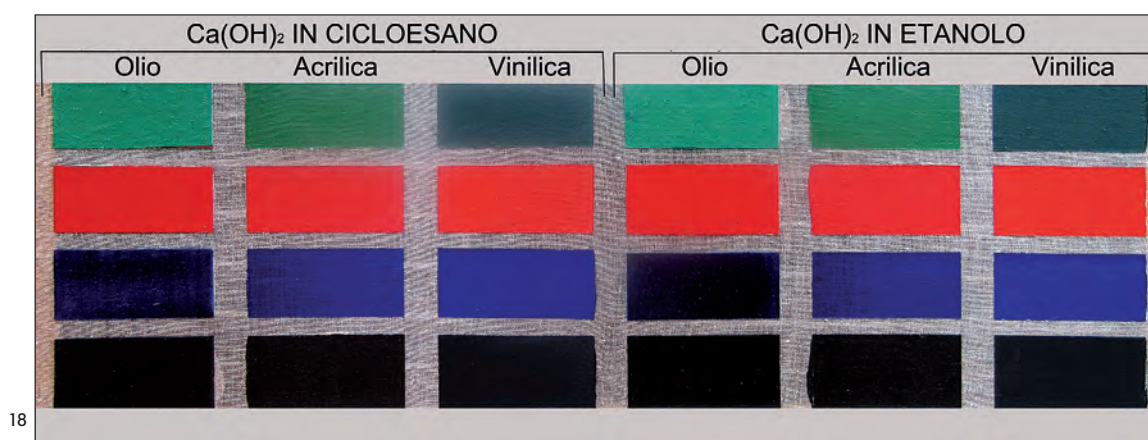


Fig. 18

Tela 4: campioni con campiture ad olio, acrilica e vinilica colorate per analisi spettro-colorimetriche

possa verificare anche con la corretta applicazione del prodotto nella pratica del restauro. Nella difficoltà di eseguire test meccanici al dinamometro dei soli film pittorici prima e dopo trattamento, questi sono stati effettuati sulle tele dipinte, prima e dopo trattamento deacidificante.

I metodi di indagine applicati in questa fase sono stati:

- rilevamento del pH prima e dopo deacidificazione;
- analisi spettro-colorimetriche sulle pellicole pittoriche prima e dopo deacidificazione;
- analisi FT-IR sulle pellicole pittoriche prima e dopo deacidificazione;
- prove meccaniche di trazione prima e dopo deacidificazione;
- tape Test prima e dopo deacidificazione.

Dalla tela acidificata a pH 4,48 in fase A, si sono ricavate 5 tele più piccole, tensionate su telai di dimensioni 70x26x1,5cm. Su di queste sono state stese le stesse campiture di colore impiegate per la fase B (figg. 17 e 18).

Tutte le campiture ad olio (della W&N Oil Artist's Colours) eseguite, sono state stese sopra uno strato di preparazione composta da olio di lino crudo, gesso di Bologna e poca biacca, al fine di riprodurre la preparazione presente sul caso studio, *Pescatori che giuocano* di Raffaello Gambogi. Le campiture acriliche e viniliche invece, sono state applicate in due strati direttamente a contatto con il supporto, dato che in molte opere contemporanee queste tipologie di strati pittorici sono presenti senza preparazione.

Valutazione delle interazioni fisico-meccaniche

Subito dopo l'applicazione delle nanodispersioni di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in entrambi i solventi, i supporti in tela dei diversi provini non sono risultati impregnati dal solvente ma solo leggermente bagnati, infatti l'evaporazione è avvenuta molto rapidamente.

Sia immediatamente dopo il trattamento che dopo la carbonatazione delle nanoparticelle (3 settimane), non è stata riscontrata alcuna modificazione visibile, né sul *recto* né sul *verso* dei campioni trattati. Ad una prima ispezione visiva non si sono percepiti sbiancamenti né in corrispondenza della sola tela, né delle pellicole pittoriche, così come non si sono manifestate modifiche morfologiche del tessuto o delle campiture di colore in nessuno dei 5 campioni.

I provini sono stati sottoposti ad indagini chimico-fisiche e meccaniche per monitorare eventuali variazioni.

Misure di pH

Il rilevamento del pH è stato effettuato prima e dopo 3 settimane dal trattamento di deacidificazione, al fine di permettere il completamento della reazione di carbonatazione delle nanoparticelle (figg. 19 e 20), le misure sono state eseguite sul retro della tela 2 (trattata con la formulazione in cicloesano), della tela 3 (trattata con la formulazione in etanolo) e della tela 4 (adibita alle prove colorimetriche e suddivisa in due serie, ognuna trattata con una formulazione differente). Per ogni tipologia di provino (ad olio, acrilica, vinilica e sola tela) sono state

Fig. 19

Tela 2: gli spot rossi indicano i punti di rilevamento del pH eseguiti sia in corrispondenza della sola tela che delle 3 pellicole pittoriche prima e dopo la deacidificazione con la formulazione in cicloesano. Le stesse misurazioni sono state eseguite sulla tela 3 deacidificata con la formulazione in etanolo.

Fig. 20

Tela 4: gli spot bianchi indicano i rilevamenti di pH eseguiti secondo lo stesso principio delle tele 2 e 3.

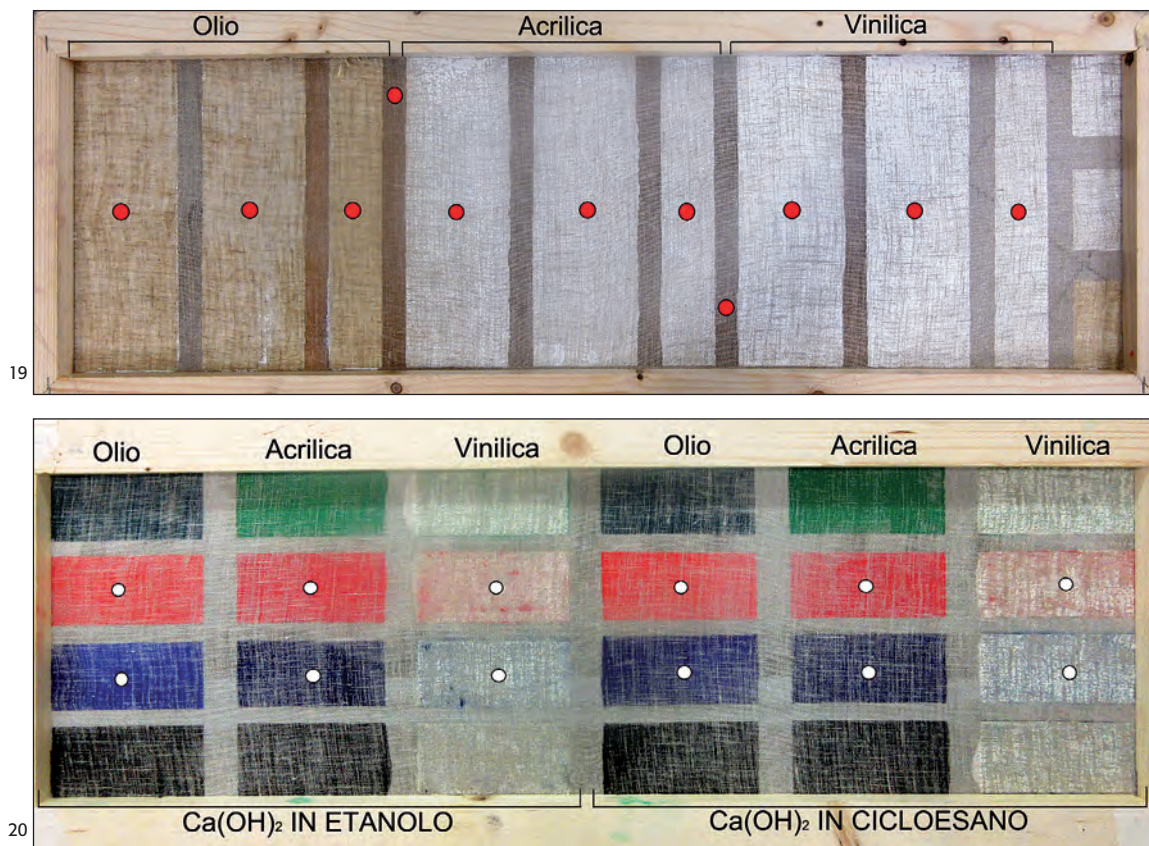


TABELLA 10**MISURE DI pH PRIMA E DOPO IL TRATTAMENTO DI DEACIDIFICAZIONE**

Provinci misurati		Ca(OH) ₂ in cicloesano			Ca(OH) ₂ in etanolo		
		pH prima	pH dopo	Δ pH	pH prima	pH dopo	Δ pH
TELA 2	Sola tela	5,15	7,06	1,91			
	Olio	3,77	6,25	2,48			
	Acrilica	5,72	7,94	2,22			
	Vinilica	5,85	7,03	1,18			
TELA 3	Sola tela				5,01	6,96	1,95
	Olio				3,76	5,60	1,84
	Acrilica				5,57	7,39	1,82
	Vinilica				5,73	7,14	1,41
TELA 4	Sola tela	3,91	6,81	2,90	4,05	7,05	3
	Olio	3,77	5,78	2,01	3,90	5,81	1,91
	Acrilica	5,21	7,14	1,93	5,36	7,90	2,54
	Vinilica	5,72	6,80	1,08	6,11	7,59	1,48

eseguite due misurazioni ed i valori indicati nella tabella 10 ne rappresentano la media.

I valori mostrati in tabella indicano come la presenza delle pellicole pittoriche influisce sui valori di pH del supporto: rispetto al pH della sola tela, in corrispondenza delle stesure ad olio, i valori si sono mostrati più bassi, mentre sul retro delle stesure acriliche e soprattutto delle viniliche i valori sono più vicini alla neutralità. Su una tela sottile e rada come quella impiegata per la realizzazione dei campioni, gli strati pittorici traspaiono dal retro attraverso gli interstizi della trama e la goccia di acqua demineralizzata con la quale si effettua la misura, entra in contatto sia con la tela che con la pellicola pittorica, la quale inevitabilmente influenza il pH finale. Dopo una sola applicazione di prodotto, su quasi tutti i punti di rilevamento si è raggiunta la neutralità. Solo i pH misurati in

corrispondenza delle stesure ad olio, che partivano da valori più bassi, sono rimasti leggermente più acidi, ma su tutti gli altri punti si sono registrati valori compresi tra 6,80 e 7,94, pertanto si è ritenuto opportuno non effettuare un secondo trattamento. Dai risultati ottenuti si può notare come l'azione deacidificante delle due formulazioni in cicloesano ed etanolo sia abbastanza equivalente: la media degli aumenti di pH ottenuti con i due prodotti è di 2 punti con le nanodispersioni in etanolo e di 1,97 con quelle in cicloesano. Lo scarto di soli 0,03 punti è del tutto trascurabile considerando la disomogeneità dei materiali costituenti i campioni.

Prove meccaniche di trazione

Dai modelli di tessuto con le diverse pellicole pittoriche provenienti dalla tela 1 (non deacidificata), tela 2 (deacidificata con la formulazio-

ne in cicloesano) e tela 3 (deacidificata con la formulazione in etanolo) sono stati ritagliati i provini a strisce, secondo la norma ASTM D 5035, da sottoporre alle prove meccaniche al dinamometro, al fine di quantificare le variazioni di alcune proprietà reologiche e meccaniche.

In definitiva, dalle tre tele si sono ricavate in totale n. 9 tipologie di campioni, ognuna costituita da n. 5 provini omogenei, composti da tessuto e pellicola pittorica bianca ad olio, acrilica e vinilica, tutti sottoposti a diversi trattamenti (fig. 21).

I campioni sono stati così denominati:

- O: provini ad olio non deacidificati;
- A: provini acrilici non deacidificati;
- V: provini vinilici non deacidificati;
- C-O: provini ad olio trattati con le nanodispersioni di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in cicloesano;
- C-A: provini acrilici trattati con le nanodisper-

sioni di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in cicloesano;

C-V: provini vinilici trattati con le nanodispersioni di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in cicloesano;

E-O: provini ad olio trattati con le nanodispersioni di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in etanolo;

E-A: provini acrilici trattati con le nanodispersioni di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in etanolo;

E-V: provini vinilici trattati con le nanodispersioni di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in etanolo.

Le prove³⁰ sono state eseguite allo scopo di individuare eventuali modificazioni delle proprietà meccaniche tra i provini deacidificati e non.

Dalle misure eseguite sui 9 tipi di campioni, sono stati calcolati per ogni gruppo i valori medi di carico massimo di rottura (N) e di allungamento (%) con le relative deviazioni standard. Sono rappresentati e confrontati negli istogrammi (figg. 22 e 23) i valori medi calcolati su 5 provini.

Fig. 21

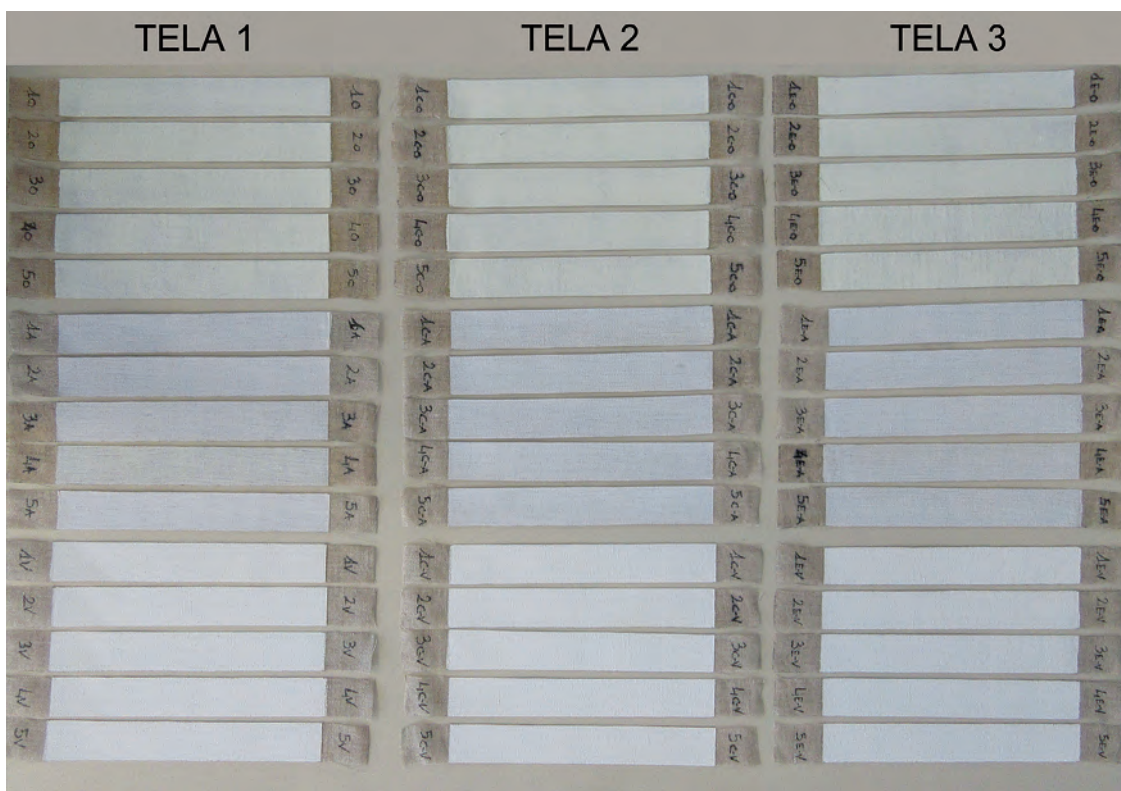
Campioni allestiti per le prove di trazione.

Fig. 22

Istogramma rappresentante i valori medi del carico massimo di rottura dei 9 gruppi di campioni.

Fig. 23

Istogramma rappresentante la media dei valori di allungamento massimo % dei 9 gruppi di campioni.



Dai valori medi di carico massimo di rottura emerge che tra i campioni trattati, solo quelli ad olio (C-O e E-O) hanno registrato un aumento di resistenza meccanica rispetto al campione di riferimento.

Osservando separatamente il comportamento delle tre pellicole pittoriche si può notare che:
 - Tra i campioni ad olio, quello trattato con la formulazione in cicloesano (C-O) ha mostrato un aumento del carico massimo di rottura del 25% rispetto al campione di riferimento (O). Il campione trattato con la formulazione in etanolo (E-O) invece, ha visto un aumento del carico a rottura del 17,8% rispetto al campione non trattato.

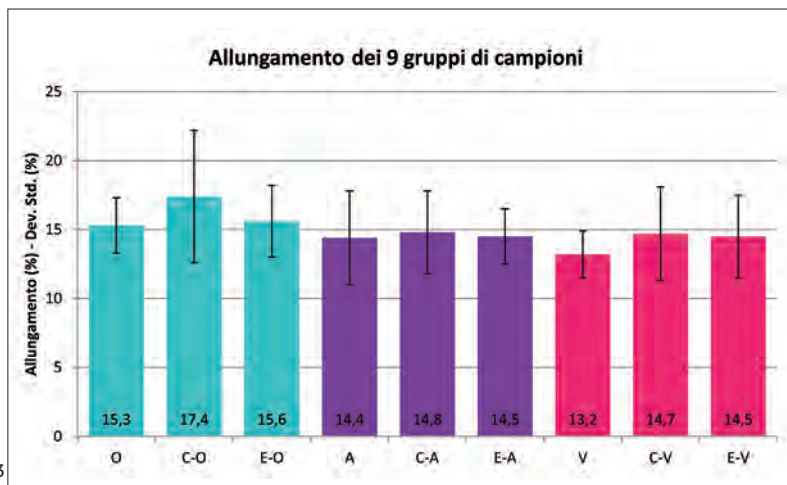
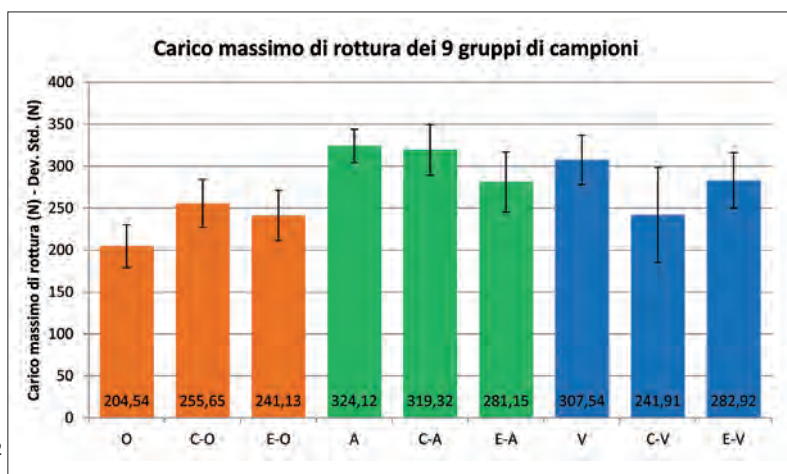
- Nei campioni di acrilica la resistenza è rimasta pressoché invariata: il campione trattato con la formulazione in cicloesano (C-A) ha registrato una piccola diminuzione dell'1,5% rispetto al campione non trattato; il campione deacidificato con la nanodispersione in etanolo invece, ha subito una diminuzione di resistenza del 13,3% rispetto al campione di riferimento.

- Anche i campioni di vinilica hanno mostrato una minore resistenza meccanica e quindi minore carico di rottura, ma in questo caso la maggiore diminuzione di resistenza meccanica si è verificata con il trattamento in cicloesano, che mostra valori inferiori del 21,3% rispetto al campione non trattato; la diminuzione di resistenza alla trazione è dell'8% per il campione trattato con la formulazione in etanolo.

Le misure effettuate sui filati nella fase A (cfr. capitolo *Prove meccaniche*) hanno riportato un aumento della resistenza meccanica e della tenacità dei campioni con entrambi i trattamenti, ma in misura molto maggiore per quelli trattati con le nanodispersioni di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in etanolo. Tali risultati non hanno trovato conferma nelle prove eseguite sui campioni di tessuto e pellicola pittorica, che hanno riportato un aumento del carico massimo di rottura solo sui

campioni ad olio su tela, peraltro con valori più alti per i provini trattati con la formulazione in cicloesano.

In riferimento ai risultati delle ultime prove meccaniche, il dato più evidente è il diverso comportamento tra i campioni ad olio rispetto a quelli di acrilica e vinilica. Tale differenza può essere relazionata in parte alla natura profondamente diversa dell'olio rispetto alle due emulsioni sintetiche. In particolare va considerato che il processo di polimerizzazione dell'olio è molto lento e i campioni si presentano ancora molto flessibili, dato messo in evidenza dal gra-



fico relativo all'allungamento dei campioni (fig. 23). I provini di acrilica e vinilica invece, asciugano molto velocemente e si presentano da subito più rigidi e resistenti, come si vede dai risultati ottenuti con i provini non trattati O, A, V di fig. 23.

Per quanto riguarda i valori di carico massimo di rottura (fig. 22), il differente comportamento dei campioni potrebbe essere dovuto più all'interazione fisica delle pellicole pittoriche con i solventi, piuttosto che all'insorgere di reazioni chimiche con le nanoparticelle alcaline. Si nota infatti una corrispondenza tra il comportamento delle tre pellicole pittoriche sottoposte a trazione e la loro sensibilità rispetto ai due solventi con cui sono state trattate.

Le viniliche sono in assoluto le più sensibili sia nei confronti dell'etanolo che del cicloesano e mostrano la perdita di resistenza maggiore; le acriliche possono essere rigonfiate in etanolo, mentre sono resistenti nei confronti del cicloesano: la diminuzione della resistenza a trazione è stata osservata solo sui campioni trattati con la formulazione in etanolo; l'olio, in quanto non ancora polimerizzato, è risultato essere leggermente rigonfiabile in alcool. I valori di carico massimo di rottura risultano migliori per il campione trattato in cicloesano, cui l'olio si è mostrato meno sensibile.

Il generale aumento dell'allungamento sui campioni deacidificati, potrebbe ipoteticamente essere dovuto al trattamento con acido cloridrico 0,001M impiegato per acidificare il tessuto. Detto acido, dopo l'applicazione delle nanoparticelle di idrossido di calcio, potrebbe aver formato cloruro di calcio. Si tratta di un sale disidratante che, per la sua capacità di assorbire e trattenere acqua, potrebbe aver agito come una sorta di plastificante³¹. Questo potrebbe aver causato un aumento dell'elasticità, a prescindere dall'andamento del carico massimo di rottura.

Le prove meccaniche hanno avuto la finalità

di testare la resistenza e l'allungamento a rottura sia del filato che del tessuto, che del tessuto con pellicola pittorica. Tutta la sperimentazione si è svolta durante il lavoro di tesi, per questo motivo non è stato possibile eseguire test su più di cinque provini; pur non rappresentando un dato scientifico rigoroso, tuttavia i test di trazione hanno permesso di escludere un deterioramento delle fibre tessili e una perdita delle caratteristiche meccaniche della tela dipinta a seguito del trattamento e hanno consentito, insieme alle altre analisi condotte, di valutare il sistema consolidante più idoneo.

Le misure spettro-colorimetriche, le analisi FT-IR mediante ATR ed il tape test non hanno rilevato particolari modifiche della superficie pittorica dopo la deacidificazione dei campioni.

Le uniche analisi che hanno registrato dei cambiamenti sono state quelle di pH e le prove meccaniche di trazione.

■ **APPLICAZIONE A UN CASO DI STUDIO: DEACIDIFICAZIONE DEL DIPINTO SU TELA *PESCATORI CHE GIUOCANO* DI RAFFAELLO GAMBONI, 1903**

La pellicola pittorica del dipinto *Pescatori che giocano* contiene olio addizionato a resina terpenica, che, come noto, è sensibile all'azione solubilizzante dell'etanolo. Alla luce dei dati scaturiti dalla sperimentazione e per la sensibilità all'etanolo, si è ritenuto opportuno effettuare il trattamento di deacidificazione del dipinto con la formulazione in cicloesano. Nonostante la differente origine dell'acidità presente sul dipinto (pH medio: 4,31), dovuta ad un degrado naturale avvenuto per idrolisi acida delle fibre cellulose, rispetto ai provini, acidificati artificialmente con un bagno in acido cloridrico³², dopo il trattamento con le nanodispersioni di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in cicloesano si è riscontrato un aumento di pH medio di 1,81 punti, simile a quello registrato sui campioni di fase C (fig. 24 e

tabella 11). Sia sui provini della fase C che sull'opera, il trattamento, ad un'osservazione diretta e allo spettrocolorimetro, non ha causato nessun genere di sbiancamento dovuto al deposito in superficie delle nanoparticelle di $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ad aiutare la prevenzione della formazione di sbiancamenti è stato anche l'impiego del prodotto a bassa concentrazione pari a 1 g/l, rispetto alla concentrazione pari a 3 g/l con cui normalmente si esegue il trattamento in etanolo, per cui le nanoparticelle non hanno avuto possibilità di formare agglomerati che più difficilmente potevano penetrare all'interno delle fibre. Inoltre la modalità di applicazione garantisce che il prodotto non passi sul fronte, ma evaporati dal retro rapidamente.

CONCLUSIONI

Le numerose prove ed analisi eseguite nelle tre fasi di sperimentazione sono state finalizzate a mettere in luce alcuni aspetti derivanti dall'applicazione delle due nanodispersioni di $\text{Ca}(\text{OH})_2$: quantificare l'efficacia del trattamento, confrontando l'azione dei due prodotti in cicloesano ed etanolo e valutare in particolar modo le interazioni di tipo chimico-fisico che possono stabilirsi con le pellicole pittoriche ad olio in tubetto, acriliche e viniliche.

I campioni di solo tessuto trattati hanno mostrato, oltre ad un aumento di pH di circa 2 punti con entrambe le formulazioni, anche un miglioramento delle proprietà meccaniche dei filati deacidificati, specialmente per quelli trattati con la formulazione in etanolo.

Sui campioni di pellicola pittorica stesi su vetrino, forzando le condizioni di applicazione a immersione totale nella nanodispersione, le analisi al microscopio ottico e le indagini spettro-colorimetriche hanno messo in evidenza variazioni dell'aspetto superficiale dovuti all'affiorare di leggeri sbiancamenti e variazioni ottiche dovute a fenomeni di rigonfiamento o di

solubilizzazione del legante, questi ultimi causati dall'azione dell'etanolo e del cicloesano piuttosto che dalle nanoparticelle alcaline.

Dopo l'applicazione del prodotto su provini di tela dipinta, con le modalità operative standard, a spruzzo sul retro, le analisi al microscopio ottico e le indagini spettro-colorimetriche



Fig. 24
Punti di rilevamento pH sul retro del dipinto.

TABELLA 11

VALORI DI pH SUL RETRO DELLA TELA *PESCATORI CHE GIUOCANO* PRIMA E DOPO IL TRATTAMENTO DI DEACIDIFICAZIONE DEL SUPPORTO

	pH prima	pH dopo	Δ pH
1	4.22	5.94	+1.72
2	3.90	6.02	+2.12
3	4.51	6.43	+1.92
4	4.31	5.80	+1.49
5	4.27	6.25	+1.98
6	4.39	5.93	+1.54
7	4.45	6.16	+1.71
8	4.41	6.53	+2.02
Media	4.31	6.13	+1.81

non hanno evidenziato variazioni dell'aspetto della superficie pittorica su nessuno dei provini.

Le misure FT-IR hanno mostrato che tra le tre tipologie di pittura prese in esame, le viniliche si sono mostrate quelle più sensibili all'azione solubilizzante con entrambi i solventi.

Dai campioni di vinilica su vetrino della fase B si è notato che il legante può essere solubilizzato sia nelle nanodispersioni in etanolo che in cicloesano ed anche le prove a trazione hanno registrato un peggioramento delle proprietà meccaniche per i campioni composti da stesure di vinilica su tessuto sottoposti a deacidificazione.

Le pellicole pittoriche acriliche si sono mostrate del tutto inerti nei confronti delle nanodispersioni in cicloesano, ma possono essere rigonfiate in alcool. Le prove meccaniche eseguite su stesure di pellicola pittorica acrilica su tessuto, sottoposte a deacidificazione hanno dimostrato una leggera diminuzione della resistenza meccanica dopo trattamento con nanocalce in etanolo, mentre la resistenza meccanica è rimasta invariata dopo il trattamento in cicloesano.

Infine i campioni ad olio hanno mostrato di poter essere leggermente rigonfiati con la formulazione in alcool ma non con quella in cicloesano. Le prove meccaniche eseguite su stesure ad olio su tessuto sottoposte a deacidificazione hanno dimostrato un miglioramento della resistenza meccanica.

Dai risultati raccolti dunque, emerge che in generale è bene assicurarsi che il dipinto che si vuole sottoporre a deacidificazione sia composto da una pellicola pittorica non suscettibile all'azione del solvente presente nella nanodispersione. Infatti, seppur dopo l'applicazione per nebulizzazione del prodotto (fase C) non siano state ravvisate variazioni dal punto di vista visivo e colorimetrico, i solventi sono stati in grado di indebolire le pellicole pittoriche riducendone la resistenza meccanica. Tra le tre pellicole pittoriche testate, le acriliche trattate

con la formulazione in cicloesano sono le uniche che non hanno mostrato alcun tipo di modificazione chimico-fisica in nessuna delle analisi effettuate, mentre le interazioni registrate dai campioni ad olio con i due solventi sono imputabili in gran parte all'incompleta polimerizzazione del film dei provini.

Ovviamente va considerato che il grado di interazione tra i due prodotti deacidificanti e gli strati pittorici dipende molto dalle caratteristiche tecnologiche del supporto. Il tessuto impiegato per la presente sperimentazione è stato selezionato in riferimento alle caratteristiche della tela del dipinto del caso studio. Si tratta di un tessuto molto sottile, poco serrato, dal basso titolo e densità; gli strati pittorici trasparivano dal retro attraverso gli interstizi della tela, per cui il contatto con le nanodispersioni applicate sul retro era ben evidente. Su un supporto in tela più serrato, un titolo ed una densità più elevati, ovviamente le interazioni possono diminuire molto.

In conclusione, tali prodotti potrebbero rappresentare un'importante innovazione nell'ambito della conservazione dei dipinti dell'arte contemporanea ed essere inseriti all'interno di programmi manutentivi allo scopo di prevenire operazioni più drastiche su supporti danneggiati da fenomeni acidi.

Infatti, l'operazione di deacidificazione è già stata effettuata su dipinti tradizionali impiegando anche prodotti differenti da quelli sperimentati nella presente trattazione³³. Sui dipinti contemporanei invece, l'applicazione di tale intervento risulta più complessa, principalmente a causa della maggiore sensibilità delle pellicole pittoriche sintetiche rispetto ai solventi impiegati.

Pertanto i prodotti Nanorestore Paper® rappresentano un'importante novità sia per la dimensione nanometrica delle particelle, che garantisce una migliore penetrazione e omogeneità di azione, sia per i solventi organici impie-

gati: la formulazione in cicloesano appare particolarmente interessante grazie alla maggiore inerzia chimica del solvente nei confronti delle pellicole pittoriche industriali.

Lo studio effettuato ha costituito un utile approfondimento sperimentale di quanto descritto nel presente contributo, ma i provini realizzati restano a disposizione per eventuali successivi approfondimenti sulle interazioni delle nanodispersioni di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in cicloesano ed etanolo; sarebbe inoltre interessante eseguire test di invecchiamento artificiale sui provini realizzati deacidificati e non e realizzare nuove prove meccaniche per analizzare eventuali variazioni del comportamento.

Sul dipinto *Pescatori che giuocano*, costituito da una tela naturalmente acidificata e con un legante oleoso polimerizzato, è prevista a una campagna di monitoraggio colorimetrico per proseguire il controllo nel tempo degli effetti del trattamento deacidificante.

BIBLIOGRAFIA ESSENZIALE

G. POGGI, M. BAGLIONI, D. CHELAZZI, X. HUIPING, R. GIORGI, P. BAGLIONI, *Deacidificazione di materiali a base di cellulosa*, in Atti del Convegno *Nanotecnologie e restauro. Dalla ricerca al cantiere*, Vicenza 4 ottobre 2014, Padova 2015, pp. 63-89.

P. BAGLIONI, D. CHELAZZI, R. GIORGI, G. POGGI, *Colloid and materials science for the conservation of cultural heritage: cleaning, consolidation and deacidification*, "Langmuir", 2013, 29, pp. 5110-5122.

R. GIORGI, G. POGGI, N. TOCCAFONDI, P. BAGLIONI, *Nanomateriali per la deacidificazione di materiali archivistico e librario*, in C. LODI, C. SBURLINO (a cura di), *CESMAR 7. Prima durante...Invece del restauro*, Atti del VI Congresso Internazionale Colore e Conservazione, Parma 16-17 novembre 2012, Padova 2013, pp. 201-211.

S. HACKNEY, *The De-acidification of canvas*

paintings, in C. LODI, C. SBURLINO (a cura di), *CESMAR 7. Prima durante... Invece del restauro*, Atti del VI Congresso Internazionale Colore e Conservazione, Parma 16-17 novembre 2012, Padova 2013, pp. 183-187.

M. BICCHIERI, *Chimica della cellulosa e metodi di studio della sua degradazione*, in M. PLOSSI, A. ZAPPALÀ (a cura di), *Libri e documenti*, Gorizia 2007, pp. 197-218.

T. LEARNER, P. SMITHEN, J.W. KRUEGER, M.R. SHILLING (a cura di), *Modern Paints Uncovered*, Los Angeles 2007, pp. 227-235.

M.F. MECKLEMBURG, *Meccanismi di cedimento nei dipinti su tela: approcci per lo sviluppo di protocolli di consolidamento*, Padova 2007.

P.F. CALVINI, *La degradazione acida della cellulosa*, in *Chimica dei Supporti cartacei*, Dispense del Corso di laurea in Scienze e tecnologie chimiche per la conservazione e restauro, Università Ca' Foscari, Venezia, a.a. 2006-2007, <<http://xoomer.virgilio.it/pfcalvini/03%20LA%20DEGRADAZIONE%20ACIDA.pdf>>.

T. LEARNER, *Analysis of modern paintings*, Los Angeles 2004.

R. GIORGI, L. DEI, M. CECCATO, C. SCETTINO, P. BAGLIONI, *Nanotechnologies for Conservation of Cultural Heritage: Paper and Canvas deacidification*, "Langmuir", 2002, 18, pp. 8198-8203.

T. LEARNER, O. CHIANTORE, D. SCALARONE, *Ageing studies of acrylic emulsion paints*, in R. VONTOBEL (a cura di), *Preprints of the ICOM 13th Triennial Meeting*, Rio de Janeiro 22-27 September 2002, London 2002, vol. II, pp. 911-919.

T. LEARNER, *A review of synthetic binding media in twentieth century paints*, "Conservator", 2000, 24, pp. 96-103.

A.M. BONFATTI, E. ROSSI, G. SCICOLONE, A. SEVES, G. TESTA, *Invecchiamento di supporti celluloseici di dipinti su tela: simulazione in laboratorio del fenomeno di invecchiamento*, "Kermes", 1996, 27, pp. 11-21.

A.M. BONFATTI, E. ROSSI, A. SARDELLA, G.

SCICOLONE, *Indagine sugli effetti del consolidamento di supporti cellululosici tessili a diversi gradi di degradazione*, "Kermes", 1995, 22, pp. 11-17.

S. HACKNEY, T. ERNST, *The applicability of alkaline reserves to painting canvases*, in *Preventive conservation practice, theory and research*, Preprints of the ICC Congress, Ottawa 12-16 September 1994, Londra, 1994, pp. 223-227.

S. HACKNEY, *The causes of deterioration of paintings and their supports and preventive conservation without lining*, in *Restauro dei dipinti contemporanei. Soluzioni per evitare la foderatura o per limitare le alterazioni che essa comporta*, Corso di aggiornamenti ENAIP, Milano 22-26 maggio 1989, (Monografie Didattiche - Restauri - Ricerche, 3), Botticino (BS) 1990, pp. 33-51.

L. MASSCHELEIN-KLEINER, *Cours de conservation 1. Liantes, Vernis e adhésifs anciens*, Bruxelles 1983.

R. MAYER, *The artist's handbook of materials and techniques*, Northampton 1973.

L.A. ROSA, *La tecnica della pittura dai primordi ai nostri giorni*, Milano 1937.

E. RIZZINI, *Industria dei colori e delle vernici*, Milano 1916.

J.G. VIBERT, *Les couleurs et les vernis*, Parigi 1897.

J.G. VIBERT, *La scienza della pittura*, traduzione di G. Previati, Milano 1893.

AUTORI

Alice Tognoni, *Restauratrice*, alicetog31@gmail.com

Grazia De Cesare, *Restauratrice*, ICR

Marcella Ioele, *Chimico*, ICR

Mauro Torre, *Fisico*, ICR

NOTE

¹ G. SCICOLONE, *La foderatura e gli interventi sostitutivi nelle opere contemporanee*, "OPD restauro", 1993, pp. 51-55.

² M. BICCHIERI, *Deacidificazione e riduzione delle carte*, in M. PLOSSI, A. ZAPPALÀ (a cura di), *Libri e documenti: le scienze per la conservazione e il restauro*, Mariano del Friuli 2007, p. 625.

³ E. FLORIN, L. SALVADOR, G. ZACCARIELLO, *Deacidificazione di materiali cartacei. Applicazione e comparazione di diversi metodi*, in *Lo stato dell'Arte 8*, Atti del IGIIC Congresso Nazionale Annuale, Venezia 16-18 settembre 2010, Firenze 2010, p. 6.

⁴ E. FLORIN, L. SALVADOR, G. ZACCARIELLO, *op. cit.*, p. 6.

⁵ A. HANSPETER, *The Papersave Swiss - Process quality control and efficacy*, "Restaurator: international journal for the preservation of library and archival material", 2008, 29, pp. 3-28,

⁶ M. BICCHIERI, *op. cit.*, pp. 625-638.

⁷ S. HACKNEY, J.S. TOWNSEND, N. WYPLISZ, *Studies in the de-acidification of canvas supports with magnesium methoxy methyl carbonate*, in J. BRIDGLAND (a cura di), *Preprints of the ICOM Committee for Conservation 11th Triennial Meeting*, Edinburgh 1-6 settembre 1996, Londra 1996, pp. 271-275.

⁸ P. BAGLIONI, D. CHELAZZI, R. GIORGI; G. POGGI, *Colloid and materials science for the conservation of cultural heritage: cleaning, consolidation and deacidification*, "Langmuir", 2013, 29, p. 5117.

⁹ Indagini chimiche hanno mostrato che il legante della pellicola pittorica del dipinto è costituito da olio di lino addizionato a resina terpenica, sulla tela è applicato un sottile strato preparatorio ad olio e gesso con tracce di biacca.

¹⁰ A. TOGNONI, *'Pescatori che giocano' di Raffaello Gambogi, 1903, olio su tela: il restauro di una tela con problemi di depolimerizzazione. La deacidificazione delle tele con nanoparticelle di idrossido di calcio. Studio delle interazioni con le pellicole contemporanee*, Tesi di laurea PFP2, Discussa presso la Scuola di Alta Formazione dell'ICR, Roma 30 novembre 2016, Relatore coordinatore: Grazia De Cesare, Relatori aggiunti: Laura D'Agostino, Marcella Ioele, Mauro Torre, Angelo Raffaele Rubino, Paolo Baglioni, Rodorico Giorgi, Maria Catalano.

¹¹ Analisi gentilmente eseguite dal dottor Giovanni Testa, chimico presso Innovhub, Stazione Sperimentale per l'industria, Divisione carta, cartoni e paste per carta, Milano.

¹² I risultati migliori si sono ottenuti con i campioni trattati con H₂O₂ 130 Vol e acido nitrico 1 M, successiva-

mente sottoposti ad invecchiamento idro-termico. I campioni trattati con H₂O₂ sono stati posti per 3 settimane in stufa a 120 °C, 1 settimana in camera climatica secondo il Ciclo A della norma ASTM G154 (8 ore di irraggiamento UV a 70 °C, 4 ore UV e condensa a 50 °C) e 3 settimane in camera climatica seguendo il Ciclo D della stessa norma ASTM (8 ore UV a 70 °C e 4 ore UV e condensa a 50 °C con maggiore intensità luminosa). Al termine delle 6 settimane il pH è passato da 7,39 a 5,18. I campioni trattati con acido nitrico invece, dopo essere stati sottoposti per 5 settimane al Ciclo D secondo Norma ASTM, sono passati da pH 7,10 a pH 5,85 dopo soli 5 giorni di invecchiamento, ma dopo 5 settimane il pH registrava ancora 5,44 punti.

¹³ Le misure sono state eseguite con pHmetro Portlab 101 pHmeter per immersione secondo la norma ISO 3071: norma per la determinazione di pH dell'estratto acquoso dei tessuti. In 5 ml d'acqua demineralizzata sono stati immersi 0,1 g di tessuto finemente tagliato, con tempo di estrazione di 1 ora a temperatura ambiente.

¹⁴ Le schede tecniche e di sicurezza e le modalità di reperimento del prodotto sono consultabili sulla pagina web del CSGI: <www.csgi.unifi.it/products/paper>.

¹⁵ Il processo di carbonatazione impiega circa due settimane a completarsi in ambiente con UR intorno al 60-70% (R. GIORGI, L. DEI, M. CECCATO, C. SCHETTINO, P. BAGLIONI, *Nanotechnologies for Conservation of Cultural Heritage: Paper and Canvas deacidification*, "Langmuir", 2002, 18, pp. 8198-8203).

¹⁶ La misura è stata eseguita per contatto, appoggiando la superficie dell'elettrodo alla tela su cui era stata posta una goccia di acqua deionizzata. Il punto misurato dopo la deacidificazione era diverso da quello misurato prima del trattamento, per evitare che l'effetto deacidificante osservato fosse anche dovuto all'azione solubilizzante della goccia d'acqua. Viste le piccole dimensioni dei provini, è stato possibile eseguire solo quattro misurazioni di pH (due prima e due dopo). La misura della variazione del pH, anche se con il numero esiguo di dati da mediare non può rappresentare un rigoroso dato scientifico, tuttavia mette in evidenza il comportamento deacidificante, mostrando un 'trend' di azione analogo e riproducibile per le nanoparticelle di idrossido di calcio applicate con entrambi i solventi.

¹⁷ Maggiore è il numero dei campioni, più attendibile sarà il risultato riferito alla media dei dati raccolti. Data la tempistica del lavoro di tesi, si è scelto di avere una sufficiente campionatura in n. di 5 per ogni porzione di tessuto trattato, che anche se non esausti-

va risulta indicativa del comportamento dei materiali testati.

¹⁸ La variazione percentuale del carico massimo di rottura ΔC vs campione rif. è stata calcolata con la seguente formula: ΔC vs campione rif. = $[(C_m - C_{m \text{ rif.}}) / C_{m \text{ rif.}}] \cdot 100$, dove C_m = carico massimo di rottura medio del campione; $C_{m \text{ rif.}}$ = Carico massimo di rottura medio del campione 1 di riferimento pari a 756 cN. La tenacità è la resistenza alla rottura del filato rapportata al titolo unitario. Il valore della tenacità è stato calcolato secondo la seguente formula: $T = C / t$ [cN/tex], dove T = tenacità; C = carico massimo di rottura; t = titolo. Il valore del titolo (tex) è stato calcolato secondo la seguente formula: $t = 1000 \cdot P / l$ [tex] dove P = peso del filato (g); l = lunghezza del filato (0,1m). Il calcolo della variazione percentuale della tenacità ha seguito la seguente formula: ΔT vs campione rif. = $[(T_m - T_{m \text{ rif.}}) / T_{m \text{ rif.}}] \cdot 100$, dove T_m = tenacità media del campione; $T_{m \text{ rif.}}$ = Tenacità media del campione 1 di riferimento pari a 21,5 cN/tex.

¹⁹ ACS Angelantoni, modello Climatic System UY 600.

²⁰ Analisi eseguite 14 giorni dopo l'immersione dei campioni.

²¹ Misure eseguite sette giorni dopo l'immersione dei campioni.

²² La variazione di Massa % è stata calcolata con la seguente formula:

$[(\text{Massa dopo immersione} - \text{Massa prima dell'immersione}) / \text{Massa prima dell'immersione}] \cdot 100$.

²³ Le misure sono state eseguite con lo spettrofotometro portatile Minolta CM700d, nelle seguenti condizioni: diametro dell'area di misura di 8 mm, spazio di misura CIE L*a*b* (1976), illuminante D65, angolo di osservazione 10°. L'illuminante D65 rappresenta la luce del giorno media (inclusa la regione degli UV) con la relativa temperatura del colore di 6504 K. Lo strumento consente di effettuare le misure includendo o escludendo la componente speculare della luce riflessa (SCI, SCE). La misurazione prima e dopo il trattamento è stata eseguita negli stessi punti, individuati con una mascherina di acetato. Su ciascun vetrino sono state effettuate due misurazioni su due punti differenti, ognuna corrispondente alla media di tre misure calcolata automaticamente dallo strumento.

²⁴ I dati riportati in tabella 7 sono la media di 8 misurazioni per ogni tipologia di provino.

²⁵ Il grado di specularità della superficie (definito come Gloss%) è stato ricavato dalla variazione della brillantezza L misurata con componente speculare inclusa o esclusa, impiegando la seguente equazione: $\text{Gloss\%} = [L(\text{SCI}) - L(\text{SCE})] / L(\text{SCI}) \cdot 100$.

²⁶ Su tutti i provini neri ad olio si sono apprezzati degli sbiancamenti dopo l'immersione sia nel solo solvente che nelle nanodispersioni, ma probabilmente ciò è da ricondurre alla movimentazione di inerti.

²⁷ L'analisi FT-IR è stata eseguita con il microscopio infrarosso Thermo scientific Nicolet iN 10 MX, le misure sulla pellicola pittorica sui vetri è stata condotta mediante ATR, gli spettri sul residuo, dopo evaporazione del solvente, sono stati eseguiti in trasmissione su cella di diamante.

²⁸ Nello spettro in figura 12 il segnale del gruppo OH della calce è più piccolo, perché la misura FTIR è stata registrata alcuni giorni dopo l'evaporazione del solvente.

²⁹ Dallo spettro FTIR sembrerebbe essere presente sia la calcite sia l'aragonite.

³⁰ Le prove meccaniche sono state eseguite presso il Laboratorio di fisica (ICR) secondo la norma *American Standard Test Method for Breaking Force and*

Elongation of Textile (Strip Method), ASTM n. 5035. Per l'esecuzione delle prove di trazione è stato impiegato un dinamometro Instron model 1026, con cella di carico con f.s. di 500N (circa 50kgf) e velocità della trave di 50mm/min. Le prove meccaniche sono state effettuate alle condizioni ambientali di temperatura di 23 °C e umidità relativa del 65%.

³¹ X. JIANG, T. JIANG, L. GAN, X. ZHANG, H. DAI, X. ZHANG, *The plasticizing mechanism and effect of calcium chloride on starch/poly(vinyl alcohol) films*, "Carbohydrate polymers", 2012, 90, pp. 1677-84.

³² Il trattamento acidificante della tela dei provini è stato eseguito con un bagno di acido cloridrico senza risciacquo.

³³ S. HACKNEY, *The de-acidification on canvas paintings*, in C. LODI, C. SBURLINO (a cura di), *CESMAR 7. Prima durante...Invece del restauro*, Atti del VI Congresso Internazionale "Colore e Conservazione", Parma 16-17 novembre 2012, Padova 2013, p. 96.