XV CONVEGNO INTERNAZIONALE

DIAGNOSIS FOR THE CONSERVATION AND VALORIZATION OF CULTURAL HERITAGE

ATTI DEL CONVEGNO

5 - 6 dicembre 2024

Biblioteca Universitaria di Napoli (BUN)
Ministero della Cultura

AIES
Associazione Italiana Esperti Scientifici Beni Culturali

Diagnosis for the Conservation and Valorization of Cultural Heritage

XV CONVEGNO INTERNAZIONALE

5 - 6 dicembre 2024
Biblioteca Universitaria di Napoli (BUN)
Ministero della Cultura

ATTI DEL CONVEGNO

a cura di

Luigi Campanella, Ciro Piccoli,
Anna Rendina, Valeria Romanelli, Luca Tortora

AIES
Associazione Italiana Esperti Scientifici Beni Culturali

EDIZIONI DEL DELFINO

Atti del XIV Convegno Internazionale
Diagnosis for the Conservation and Valorization of Cultural Heritage

5 - 6 dicembre 2024
Biblioteca Universitaria di Napoli (BUN)
Ministero della Cultura

a cura di
AIES - Associazione Italiana Esperti Scientifici Beni Culturali
Ciro Piccioli - Presidente
Valeria Romanelli - Vicepresidente
Anna Rendina - Responsabile generale delle attività culturali
Luigi Campanella - Presidente emerito del comitato scientifico
Luca Tortora - Presidente del comitato scientifico

Progetto grafico, impaginazione e stampa: ApB grafica snc

ISBN 9788831366199

La riproduzione totale o parziale di questo volume, con qualsiasi mezzo, è vietata senza l'approvazione dell'Editore e degli autori.

Tutti i diritti riservati

© 2024 Edizioni del Delfino
© AIES Associazione Italiana Esperti Scientifici Beni Culturali
© Autori dei testi

Evento realizzato da

AIES
Associazione Italiana Esperti Scientifici
Beni Culturali

Direzione generale
Educazione, ricerca
e istituti culturali

"Il convegno è stato realizzato grazie al contributo concesso dalla Direzione generale Educazione, Ricerca e istituti Culturali"

Con la collaborazione di

Biblioteca Universitaria di Napoli

Con il patrocinio di

REGIONE CAMPANIA

COMUNE DI NAPOLI

ICOMOS

INFN CHNet Istituto Nazionale di Fisica Nucleare

OCF ORDINE REGIONALE DEI CHIMICI E DEI FISICI DELLA CAMPANIA

Codis

ROMA TRE UNIVERSITÀ DEGLI STUDI

Mediapartner

agenzia di stampa CULT

Compatibilità e reversibilità dei sistemi sol-gel nel ritocco pittorico: il caso del piccolo tempio di Giove Anxur a Terracina (LT)

Michele Cecchin (*Conservation scientist, titolare e responsabile tecnico di Siltea srl, Via Carlo Goldoni 18 - 35131 Padova PD, +39 049 657350, michele.cecchin@siltea.eu*), Claudia Bortolussi (*Conservation scientist, titolare e responsabile R&D di Siltea srl, Via Carlo Goldoni 18 - 35131 Padova PD, +39 049 657350, claudia.bortolussi@siltea.eu*), Jessica Scarpelli (*Restauratrice di Beni Culturali, titolare di Helena Restauri srl, Via Domenico Fontana 27/33 - 80124 Napoli NA, +39 320 1429089, elenrestaurisrl@gmail.com*)

Key words > sol-gel, nanotechnology, pictorial retouching, compatibility, reversibility

Abstract > The monumental complex in Terracina (LT) known as the Sanctuary of Jupiter Anxur is a site of primary archaeological importance. On the western slope is the so-called 'Small Temple' (mid 2nd century BC), whose restoration was completed in 2024 by the company HELENA RESTAURI SRL. The temple was in a poor state of preservation: the frescoes were eroded and covered with biological attack. Cracks, detachments and vandalism contributed to compromise the legibility of the paintings.

The restoration was carried out following principles of sustainability and compatibility, using lasers and enzymes for the cleaning, and mineral-based systems for the consolidation. Special attention was given to the painting retouching, for which an in-depth study was conducted in cooperation with SILTEA SRL, a company specializing in nanomaterials.

The complexity of the pictorial integration is related to the environmental conditions: the humidity on the walls due to infiltration, efflorescence, large temperature ranges that favored further condensation phenomena and the formation of biological patinas. The watercolor technique, which was too susceptible to washout, easily hydrolysed and bio-receptive, could not be applied, making it necessary to propose alternative solutions.

Synthesised sol-gel silica was investigated as a binder of natural earth pigments used in the fresco technique. They are typically composed of iron oxide-rich silica aluminates, with which silica has the highest chemical compatibility. The study focused on the resistance to washout and the reversibility of the retouching, a fundamental requirement for this project. A slab of porous calcarenite stone was used to recreate the actual conditions. Accelerated aging tests were performed through cycles of immersion in water and drying at a controlled temperature. Strength tests of the paint layer were conducted using the tape test method, stressing the surface with running water or dry pad. Mesoporosity and high specific surface area make

sol-gel systems sensitive to the penetration of alcohols and alkaline substances, able to dissociate the Si-O-Si bonds and thus can be exploited for testing reversibility. NANORESTORE chemical gels (CSGI, Florence) loaded with hydroalcoholic solutions at basic pH were applied and surfaces analyzed with optical microscope and SEM-EDS. It was possible to demonstrate excellent characteristics of compatibility, adhesion and resistance to washout of the sol-gel system, ensuring durability of the intervention. Moreover, the study enabled the definition of a protocol for the reversibility of pictorial integration, through the use of chemical gels that interact at the surface level while respecting the pictorial surface.

Il piccolo tempio di Giove Anxur: caratteristiche del sito ed interventi di restauro

Il complesso monumentale noto come Santuario di Giove Anxur (I secolo a.C), collocato sulla cima di Monte Sant'Angelo, domina da Nord-Est la città di Terracina (LT) ed è un sito di primaria importanza sia storica che archeologica. Sul versante ovest si trova il cosiddetto "Oratorio del Piccolo Tempio del Santuario di Monte Sant'Angelo" verosimilmente attribuito al culto della dea Feronia (1). A seguito di un accordo firmato tra il comune di Terracina e la Soprintendenza Archeologia, Belle Arti e Paesaggio per le Province di Frosinone e Latina con l'allora soprintendente Francesco Di Mario, per l'attuazione di un piano di valorizzazione del sito, tra il 2023 ed il 2024 il "piccolo tempio" è stato oggetto di un complesso e delicato intervento di restauro condotto dall'impresa HELENA RESTAURI SRL di Napoli (fig. 1).

Il tempio versava in un cattivo stato di conservazione: le pareti decorate con pitture murali erano soggette al costante contatto con agenti esterni (quali vento, umidità, salsedine e luce diretta del sole). Le porzioni dipinte si presentavano erose e ricoperte da attacchi biologici, prevalentemente da lichene *Varicellaria lactea*. La presenza di graffiti e atti vandalici su gran parte delle pareti, le mancanze, i distacchi e le diffuse abrasioni, contribuivano a deturpare ed impedire la leggibilità dei lacerti di affresco. L'intervento conservativo è stato progettato ed attuato adottando principi di sostenibilità e compatibilità, sia nella fase pulitura - attraverso l'utilizzo di laser ed enzimi stabilizzati - sia in quella

Fig. 1 - Foto del sito prima e dopo l'intervento di restauro.

di consolidamento, impiegando sistemi a base minerale come nanocalci e nanosilice sol-gel.
Ad oggi le pitture murali venute alla luce sono oggetto di studi da parte della Soprintendenza Archeologia, Belle Arti e Paesaggio per le Province di Frosinone e Latina, dal Soprintendente Alessandro Betori, dal Funzionario Storico Dell'Arte Lorenzo Riccardi e dalla funzionaria restauratrice Chiara Arrighi.

La problematica del ritocco pittorico

Le fasi di ritocco pittorico si presentavano complesse e articolate, condizionate dal particolare contesto ambientale, con forte presenza di umidità sulle pareti a causa di infiltrazioni nell'ambiente semi-ipogeo, la presenza localizzata di sali concentrati nella parete di fondo e le grandi escursioni termiche tra periodo estivo ed invernale che favorivano ulteriori fenomeni di condensa. La ventilazione e la rapida asciugatura delle pareti con conseguente cristallizzazione dei sali, ed infine il rischio continuo di formazione di patine biologiche dovute ad una matrice costantemente umida, rendevano complesso un ritocco pittorico eseguito con la tecnica tradizionale ad acquerello. La zona su cui erano state eseguite le prime integrazioni, a distanza di pochi mesi dal ritocco, si presentava completamente sbiadita, dimostrando l'inapplicabilità del metodo (fig. 2). Il ritocco ad acquerello è di fatto idrosensibile ed in questo caso suscettibile al dilavamento per la formazione di condensa ed infiltrazioni d'acqua lungo le pareti. Inoltre il legante, tipicamente una gomma naturale, è un materiale organico facilmente idrolizzabile, in grado di creare una superficie bio-ricettiva favorevole alla crescita di nuove patine biologiche (2).
Riscontrate le problematiche sopra elencate, grazie alla collaborazione con SILTEA SRL - azienda nata come spin-off dell'Università di Padova specializzata in nanomateriali e tecnologia sol-gel - per il secondo lotto del cantiere si è deciso di intraprendere uno studio finalizzato alla ricerca di una soluzione operativa per la fase molto delicata di ritocco pittorico degli affreschi.

Fig. 2 - Stuccature ritoccate con acquerello dilavate a seguito delle infiltrazioni d'acqua.

Il sistema sol-gel e l'utilizzo come legante pittorico

Data la complessità e le limitazioni di tipo operativo del contesto, per rendere più durevole l'intervento di restauro, è stato proposto l'utilizzo di soluzioni minerali basate su tecnologia sol-gel (3). Nello specifico si tratta di nanomateriali ottenuti grazie ad un processo di sintesi brevettato dal gruppo di ricerca in Chimica per i Beni Culturali del Dipartimento di Scienze Chimiche di Padova (Brevetto n. 0001370467 dell'Università degli Studi di Padova "Sintesi di film protettivi di silice mediante processo sol-gel catalizzato da stagno") (4).

Il termine sol-gel indica una metodologia chimica utilizzata per sintetizzare ossidi ceramici come la silice (SiO_2), a partire da reagenti in fase liquida. Il sistema prevede l'idrolisi di specifici sol (alcossidi del silicio in soluzioni idroalcoliche opportunamente catalizzate) per andare a formare dei wet-gel, ovvero soluzioni stabilizzate pronte all'uso che una volta applicate ad una superficie andranno a depositare e formare della silice pura o della silice funzionalizzata (a seconda della composizione del sol di partenza). Le soluzioni asciugano e si densificano per semplice evaporazione di alcol ed acqua (fig. 3).

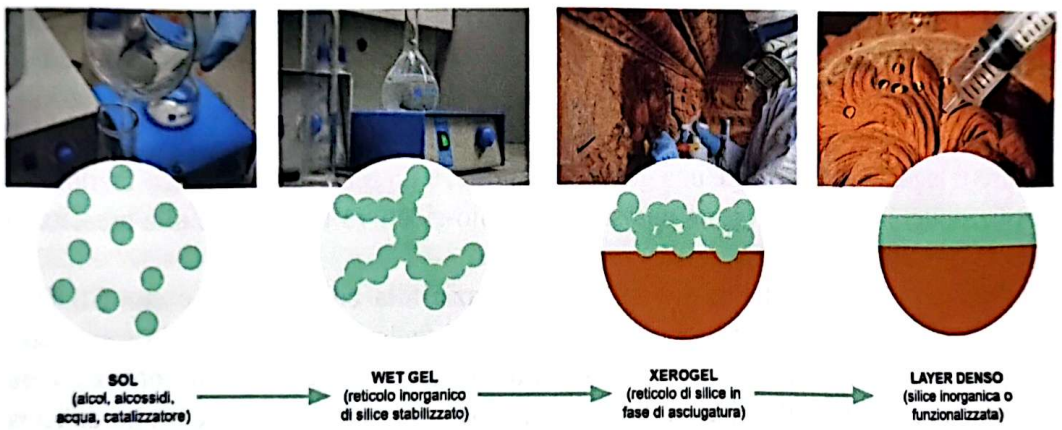

Fig. 3 - Schematizzazione del processo sol-gel per la formazione di silice amorfa su superfici minerali.

Le reazioni coinvolte sono le seguenti:

Idrolisi

$$Si(OR)_n + H_2O \rightarrow Si(OR)_{n-1}(OH) + ROH$$

Condensazione

$$Si(OR)_n + Si(OR)_{n-1}(OH) \rightarrow (RO)_{n-1}Si\text{-}O\text{-}Si(OR)_{n-1} + ROH \text{ (dealcolazione)}$$

$$Si(OR)_{n-1}(OH) + Si(OR)_{n-1}(OH) \rightarrow (RO)_{n-1}Si\text{-}O\text{-}Si(OR)_{n-1} + H_2O \text{ (disidratazione)}$$

Nel restauro i formulati sol-gel vengono impiegati soprattutto come consolidanti o - nel caso della sintesi di silice funzionalizzata - come protettivi idrorepellenti, grazie alla loro natura minerale, alla loro stabilità chimica e alla resistenza in ambienti umidi (5-9). Più recentemente (a partire dal 2018) la silice sol-gel è stata utilizzata come *medium* pittorico nel ritocco di opere policrome (vedi il ciclo di affreschi della Scoletta dei Carmini di Padova, o l'affresco su cemento dell'artista contemporaneo Sartori sulla facciata

esterna dell'Ex Casa Sociale di Poia Godenzo in Trentino) o nella realizzazione di velature su materiale lapideo (la pavimentazione della Chiesa di Santa Maria dei Miracoli a Venezia, ed ancora l'altare dei Lanari nella Basilica del Carmine a Padova). La stabilità del sistema è stata comprovata anche nell'integrazione pittorica di ceramica all'aperto in ambiente marino, come nel caso pilota relativo al "Totem" di Carlos Carlè di Albisola Superiore (SV), discusso al convegno del MiC di Faenza nel 2021 per cui si rimanda agli atti (10).
La compatibilità con i pigmenti minerali comunemente utilizzati in affresco (ossidi e terre) e la resistenza in ambiente esterno sono stati oggetto di una ricerca presentata nel convegno IGIIC, La lacuna nell'arte contemporanea - IX giornata di Studio sul Contemporaneo (2 Febbraio 2024 - ACCADEMIA DI BELLE ARTI DI BOLOGNA). In breve, questi studi sono stati condotti sperimentando la miscelazione di pigmenti in polvere con formulati sol-gel, diversi per concentrazione e gruppo funzionale. Individuata la soluzione idonea, sono stati allestiti dei provini utilizzando varie tipologie di pigmento, alcuni sottoponendoli ad invecchiamento naturale per tre anni in ambiente urbano (luce UV, dilavamento, deposito di inquinanti), altri all'interazione con soluzioni sature di sali attraverso cicli bagnato-asciutto.
I risultati incoraggianti ottenuti in fase di ricerca e sviluppo, uniti alle esperienze di cantiere, vanno a delineare di fatto una nuova metodologia per affrontare il restauro di opere policrome che si trovano in condizioni particolarmente problematiche dal punto di vista conservativo.

Lo studio legato al caso di Terracina: test di invecchiamento e di stabilità.
Nel caso specifico dei dipinti del Tempio di Giove Anxur, la silice è stata impiegata come fissativo e legante pittorico di terre naturali, pigmenti utilizzati nella tecnica ad affresco composti da silico-alluminati ricchi ossidi di ferro, materiali con cui la silice sol-gel ha la massima compatibilità chimica (formazione di legami Si-O-Si e Si-O-Fe) e per cui è già nota la stabilità ai raggi UV e alla presenza di sali.
Trattandosi in questo caso di ambiente semi-ipogeo ad alto tasso di umidità, l'intervento è stato preceduto da uno studio focalizzato sulla resistenza al dilavamento. Si sottolinea il carattere di urgenza di questa sperimentazione, condotta tra febbraio ed aprile 2024, volta a trovare nel più breve tempo possibile una soluzione applicabile e compatibile, consentendo all'impresa di concludere i lavori entro le scadenze prestabilite e con le dovute garanzie. Non essendoci un margine sufficiente per realizzare *ad hoc* dei campioni di intonaco affrescato (per via dei tempi di carbonatazione della calce), si è optato per trovare un materiale con caratteristiche analoghe a quello su cui si stava operando *in situ*. Per ricreare le condizioni di una superficie simile a quella degli intonaci su cui sono presenti gli affreschi, è stata utilizzata una lastra in pietra di Vicenza, calcarenite con struttura porosa e composizione mista (carbonatica-silicatica). Sulla lastra sono stati applicati strati pittorici di ocra rossa (Linea Iridron® di ABRALUX COLORI BEGHÈ Srl, pigmento inorganico con formula Fe_2O_3) a diverse concentrazioni, utilizzando come legante pittorico le seguenti formulazioni (tab 1):

Tab. 1 - Denominazione e descrizione dei formulati utilizzati come legante pittorico

Medium pittorico	Descrizione del formulato
SIOX-5 RE39	Soluzione sol-gel, silice inorganica (25%) stabilizzata in alcol isopropilico
WS 1:5	Soluzione sol-gel, silice nanostrutturata (8%) in soluzione acquosa
WS 1:19	Soluzione sol-gel, silice nanostrutturata (2%) in soluzione acquosa

Come descritto in tabella, la sperimentazione ha privilegiato le soluzioni acquose, per dare priorità alla sicurezza dell'operatore in un contesto chiuso. Si è altresì preso in esame anche una soluzione alcolica per avere la possibilità di operare con un formulato alternativo, laddove fosse stato troppo rischioso riportare in soluzione sali solubili presenti sulla superficie.
Per ogni formulazione sono stati testati diversi rapporti legante-pigmento, in modo da simulare operativamente sia degli effetti coprenti, sia delle leggere velature. I rapporti sono riassunti nella seguente tabella (tab. 2).

Tab. 2 - Schema dei rapporti legante-pigmento utilizzati nei test

	Quantità (g) legante	Quantità (g) pigmento
concentrazione 1 (effetto coprente)	5	0,27
concentrazione 2 (elevata)	10	0,27
concentrazione 3 (media)	20	0,27
concentrazione 4 (leggera velatura)	50	0,27

I test di invecchiamento accelerato sono stati eseguiti per simulare le condizioni ambientali di conservazione, in particolare la presenza di umidità (sia ambientale che da infiltrazione) e la veloce asciugatura data dalla forte ventilazione. La prova è stata eseguita attraverso 20 cicli di immersione in acqua a temperatura ambiente, ponendo la lastra su un velo d'acqua, e facendo assorbire il supporto fino ad imbibizione completa per 1 ora. Per ogni ciclo di immersione è seguito un ciclo di asciugatura a temperatura controllata (60°C) di 1 ora, utilizzando un piccolo forno da laboratorio.
Al termine della sperimentazione i campioni si presentano pressoché inalterati, mostrando solo delle leggere diminuzioni di tono per le concentrazioni più elevate di pigmento. Si osserva una maggiore uniformità delle campiture di colore realizzate con la formulazione a base alcolica, dovuta alla proprietà auto-livellante del solvente ed un migliore effetto disperdente del pigmento. Lievemente più disomogenee ma allo stesso tempo stabili si dimostrano i campioni realizzati con legante di base acquoso (fig. 4).

Le verifiche di resistenza dello strato pittorico sono state condotte sia macroscopicamente, stressando la superficie con getto d'acqua corrente e tamponando poi con panno

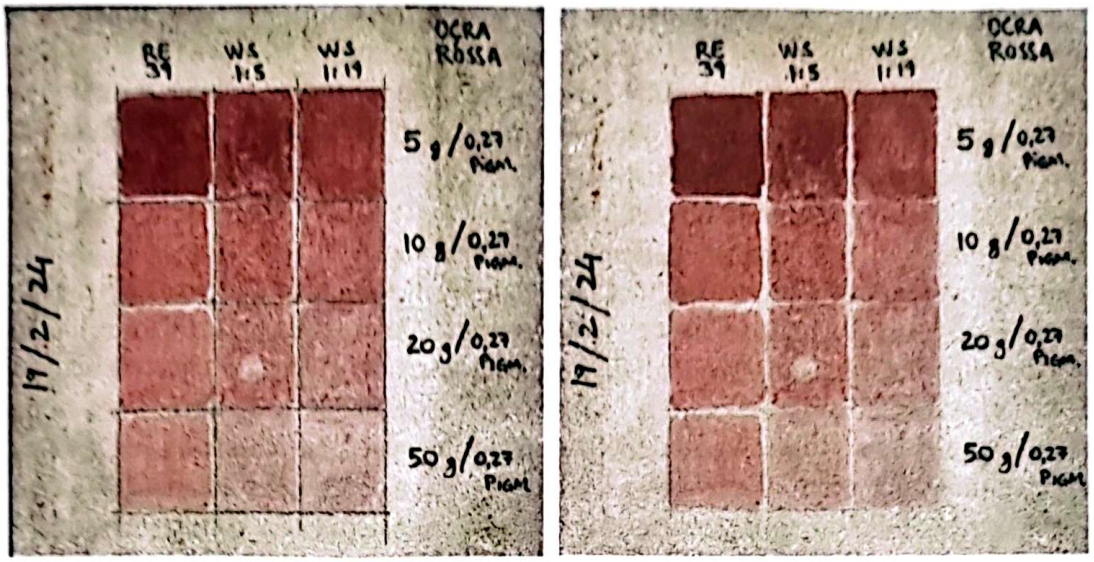

Fig. 4 - Lastra campione con i test di integrazione pittorica eseguiti con legante sol-gel, prima dell'invecchiamento accelerato (sinistra) e dopo i 20 cicli di invecchiamento (destra).

asciutto, sia con il metodo dello *scotch tape test*, sistema empirico ma relativamente semplice - anche se con le oramai note limitazioni della tecnica - al fine di ottenere un dato numerico di riferimento e confronto. I risultati riassunti in tabella indicano un'elevata resistenza dello strato pittorico applicato (tab. 3). La maggior tenacia si osserva per la soluzione alcolica SIOX-5 RE39, dove in alcuni casi si ha addirittura una diminuzione di peso del nastro, per via della colla rimasta sulla superficie del campione. Leggere perdite di materiale si hanno per le soluzioni acquose, soprattutto per concentrazioni troppo elevate di pigmento. Si ipotizza che lo spessore sottile di *medium* minerale in questi casi abbia superato la capacità di incapsulare pigmento, portando così un lieve e trascurabile spolvero.

Tab. 3 - Risultati dello *scotch tape test.*

	Formulato SIOX-5 RE39		**Formulato WS 1:5**		**Formulato WS 1:19**	
Concentrazione 1	Pi: 0,031 g Pf: 0,031 g	Δ%: 0	Pi: 0,027 g Pf: 0,029 g	Δ%: + 6,4	Pi: 0,031 g Pf: 0,032 g	Δ%: + 3,2
Concentrazione 2	Pi: 0,030 g Pf: 0,030 g	Δ%: 0	Pi: 0,030 g Pf: 0,029 g	Δ%: – 3,2	Pi: 0,030 g Pf: 0,032 g	Δ%: + 6,4
Concentrazione 3	Pi: 0,029 g Pf: 0,028 g	Δ%: – 3,2	Pi: 0,031 g Pf: 0,031 g	Δ%: 0	Pi: 0,029 g Pf: 0,029 g	Δ%: 0
Concentrazione 4	Pi: 0,032 g Pf: 0,032 g	Δ%: 0	Pi: 0,028 g Pf: 0,028 g	Δ%: 0	Pi: 0,039 Pf: 0,030	Δ%: + 0,32

Pi: peso iniziale del nastro prima dell'adesione alla superficie, espresso in grammi
Pf: peso finale del nastro dopo lo strappo, espresso in grammi
Δ%: differenza percentuale tra peso iniziale e peso finale.

Verifiche sulla reversibilità del sistema sol-gel

La sperimentazione non si è limitata a testare la resistenza al dilavamento del ritocco pittorico minerale. Opportune verifiche sono state condotte sulla possibile reversibilità dello strato composto da sol-gel e pigmento, requisito fondamentale per intervenire su opere di tale importanza storico-artistica.

La caratteristica mesoporosità (porosità nanometrica ed elevata superficie specifica) della silice sol-gel (4) rende questo materiale sensibile alla penetrazione di solventi alcolici e all'interazione con sostanze alcaline. Queste ultime in particolare riescono a dissociare i legami Si-O-Si per attacco basico (11). I test sono stati dunque eseguiti sfruttando queste proprietà, trovando il modo di dissociare la struttura del legante siliceo attraverso il contatto con alcoli e soluzioni a pH elevato (>9). Allo stesso tempo si è ricercato un metodo che evitasse l'uso diretto delle sostanze sulla superficie, optando per l'utilizzo di opportuni supportanti. Per le prove si è fatto ricorso agli idrogel chimici Nanorestore Gel® Dry (CSGI di Firenze), caricati con soluzioni idroalcoliche a pH alcalino (fig. 5).

Fig. 5 - Utilizzo degli idrogel chimici su lastra campione.

Nello specifico sono state utilizzate le seguenti sostanze:
KOH (idrossido di potassio) 5% in etanolo;
KOH (idrossido di potassio) 5% in soluzione idroalcolica acqua ed etanolo (1:1);
KOH (idrossido di potassio) 5% in acqua deionizzata.

L'utilizzo dei gel chimici ha il vantaggio di non lasciare residui sulle superfici trattate. Inoltre, grazie al loro *network* altamente ritentivo, possono essere utilizzati anche su oggetti molto sensibili all'acqua, perché la loro azione è limitata all'interfase. Sui meccanismi di azione dei prodotti si rimanda al sito del produttore (12).

I gel sono stati lasciati in posa per 2 ore. Dalle prime osservazioni emerge una prima limitazione degli idrogel caricati con etanolo. L'alcol etilico tende ad evaporare molto velocemente e il supportante inizia a seccarsi, ripiegandosi su se stesso e perdendo l'aderenza con il substrato. Risultano più idonei i gel caricati di soluzione acquosa con idrossido di potassio al 5%, con i quali sono state eseguite due applicazioni consecutive. Una volta rimossi, i gel non presentano uno strato pittorico disciolto sulla superficie di contatto: è necessaria una blanda azione meccanica con spugna Wishab per rimuovere in modo abbastanza agevole e netto la parte di ritocco che è stata a contatto con il supportante (fig. 6).

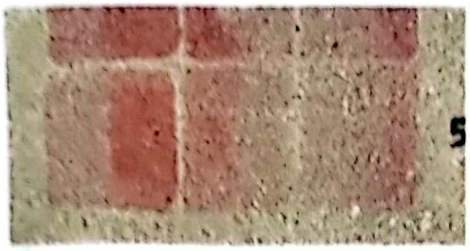

Fig. 6 - Particolare dei film pittorici rimossi dopo contatto con idrogel caricato in acqua e KOH al 5%.

Una seconda metodologia è stata testata utilizzando CHELER-A, un pulitore con attività chelante messo a punto da SILTEA srl. Il prodotto a base di citrati contiene una percentuale tra il 5-10% di alcol isopropilico e nel suo meccanismo di azione sfrutta il potere penetrante del 2-propanolo nelle diverse porosità dei substrati: più chiusa nella superficie di carbonatazione dell'affresco originale, più aperta nella parte di ritocco sol-gel. L'utilizzo di questa tecnica consente un'efficace rimozione, ma risulta più complessa nel contesto di Terracina, sia per l'uso diretto del prodotto sulla superficie affrescata, sia per la necessità di risciacquo.

Un approfondimento analitico è stato eseguito con osservazioni al microscopio ottico in luce bianca riflessa (Dino-Lite AF4915ZT) e al SEM-EDS (Philips FEI QUANTA 200 equipaggiato con rilevatore OXFORD Xplore), analizzando le superfici di partenza e quelle sottoposte a pulitura. Le immagini evidenziano una buona rimozione con entrambe le metodologie. Rimangono parziali residui di pellicola pittorica solo all'interno di porosità difficili da raggiungere, sia con supportante che con mezzi meccanici (fig. 7). Anche le

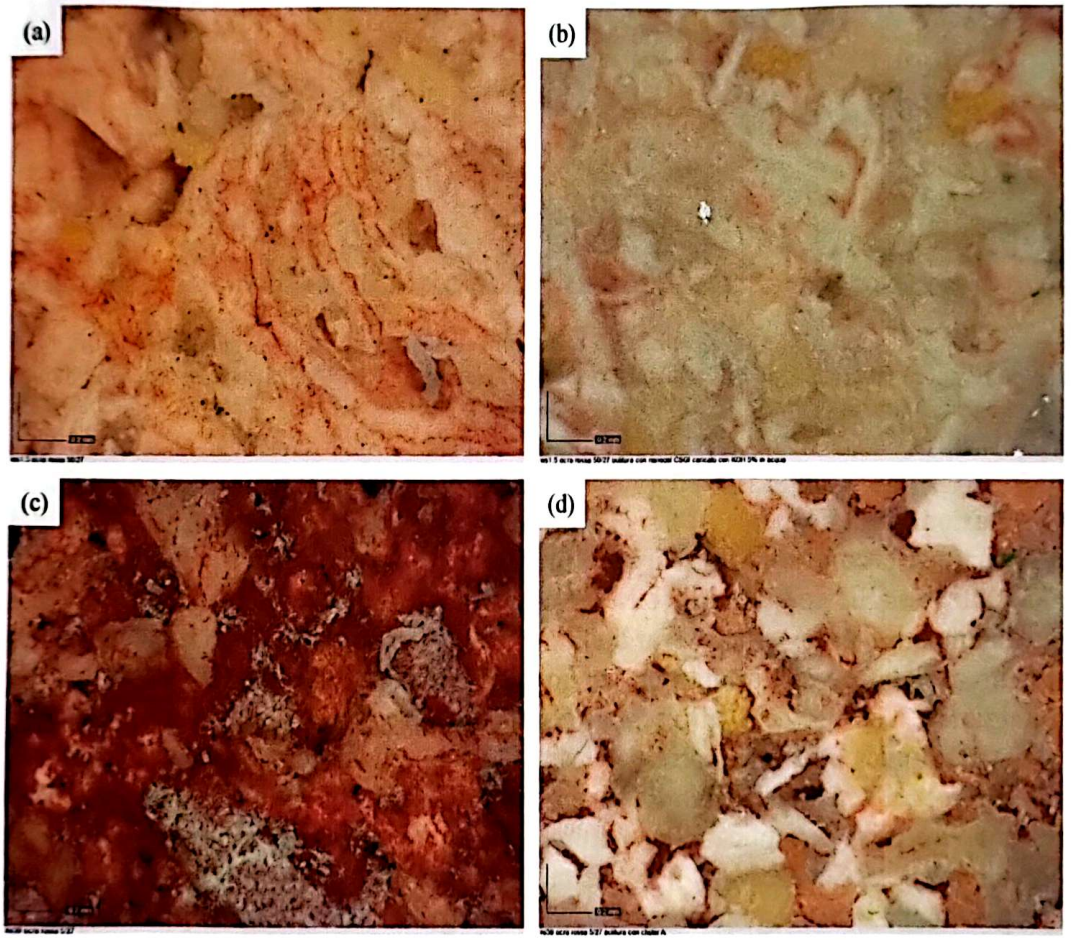

Fig. 7 - Osservazione al microscopio digitale in luce bianca riflessa (200X). Comparazione tra zona con ritocco pittorico eseguito con silice sol-gel base acqua (a) sottoposto a rimozione con idrogel Nanorestore caricato con KOH al 5% in acqua (b), rispetto allo strato pittorico con silice sol-gel in base alcolica (c) rimosso con CHELER-A (d).

mappature elementari e gli spettri EDS ottenuti da scansione su un'area campione di 1,5 x 1,5 mm confermano una riduzione significativa dei picchi di silicio e ferro (elementi associati al medium siliceo e al pigmento). È stato altresì possibile verificare l'assenza di potassio, indice che la tecnica di rimozione con idrogel lavora esclusivamente sull'interfaccia e non lascia residui nella matrice del substrato (fig. 8).

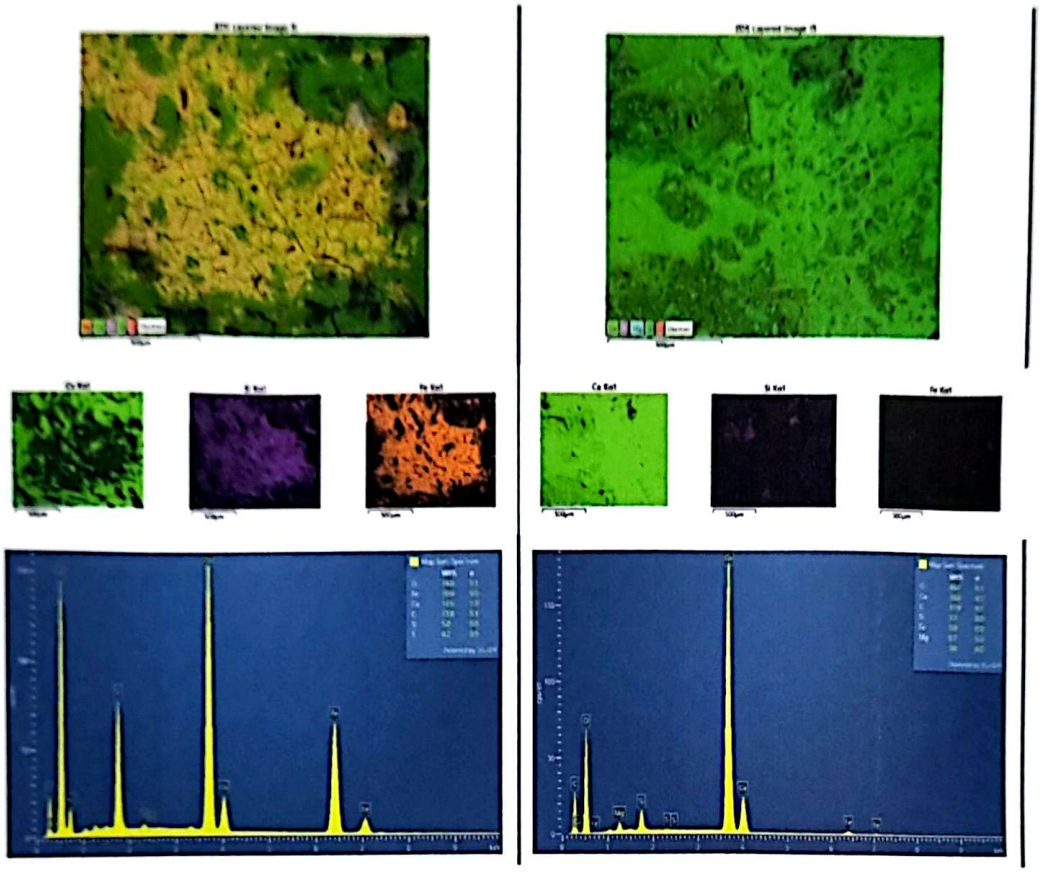

Fig. 8 - Comparazione al SEM-EDS attraverso mappatura elementare ed analisi semiquantitativa XRF tra zona con ritocco pittorico dopo invecchiamento accelerato (sinistra), e zona sottoposta a test di reversibilità con idrogel chimico.

Conclusioni

Affrontare situazioni di emergenza durante un intervento di restauro è all'ordine del giorno: materiali e ambiente di conservazione variano da cantiere a cantiere, portando inevitabilmente ad un'estrema variabilità di casistiche. L'uso di tecniche innovative, rispetto all'impiego di sistemi più tradizionali e consolidati, è sempre un rischio per il restauratore. Nel caso degli affreschi di Terracina, può capitare che una soluzione innovativa sia l'unica strada percorribile. Tuttavia, attraverso opportuni percorsi di prova, studiati appositamente sul caso in oggetto, questo rischio residuo può essere ridotto, portando a soluzioni applicabili con ottimi risultati (fig. 9), e alla validazione di nuovi protocolli.

La sperimentazione eseguita ha permesso di dimostrare un'ottima compatibilità della silice sol-gel impiegata come legante pittorico di tipo minerale, adatto per supporti porosi carbonatici-silicatici utilizzabile con pigmenti minerali costituiti da ossidi, idrossidi e silico-alluminati. L'adesione e la resistenza al dilavamento, verificata attraverso cicli

Fig. 9 - Particolare del volto di Cristo, a sinistra prima del restauro, a destra dopo intervento (pulitura laser, consolidamento con nanocalce, ritocco pittorico con silice sol-gel.

di invecchiamento accelerato e *scotch tape* test, hanno assicurato la durabilità dell'intervento.

Risulta importante verificare la reversibilità dei trattamenti proposti, specialmente su opere di tale importanza storico-artistica. Lo studio ha consentito di definire un protocollo per la reversibilità delle integrazioni pittoriche eseguite con sol-gel, attraverso l'uso di idrogel chimici caricati con soluzioni a pH alcalino (>9). Osservazioni in microscopia ottica e SEM-EDS dimostrano una buona capacità di rimozione dello strato pittorico data dall'interazione del reticolo siliceo con una sostanza basica e alla dissociazione dei legami tra silicio e ossigeno.

In cantiere sono state utilizzate le soluzioni che hanno dato i migliori risultati (SIOX-5 RE39 e la formulazione base acqua denominata WS1:5). Grazie all'esperienza diretta sui dipinti è stato anche possibile valutare i pregi ed alcuni limiti dei prodotti. Il formulato WS1:5 ad esempio, è sensibile alle variazioni di pH date dalla presenza di efflorescenze saline: l'acqua che fa da veicolo porta in soluzioni i sali solubili interferendo nel processo di presa ed accelerando la densificazione. In questi casi è preferibile intervenire con il prodotto a base alcolica, esente da questo tipo di problema.

Va ad ogni modo considerato che la rimozione di un ritocco pittorico, sia esso eseguito ad acquerello o con legante sol-gel, comporta sempre uno stress sulla superficie dipinta che può essere di natura meccanica (parziale abrasione per asportazione meccanica anche nel caso di superfici preconsolidate) o chimica (per interazione con acqua e sostanze presenti nelle soluzioni scelte). Eseguire un ritocco pittorico con un sistema minerale resta comunque una scelta preferibile, in quanto è sempre possibile l'applicazione del concetto di "riapplicabilità".

Bibliografia

1. AA.VV., *Il Santuario di Monte Sant'Angelo. Il tempio di Giove Anxur*, «Piazza Domitilla, Semestrale della Fondazione Città di Terracina», Fondazione Città di Terracina, Numero 6, 2022.

2. G. CANEVA, M.P. NUGARI, O. SALVADORI (a cura di), *La Biologia Vegetale per i Beni Culturali – Vol. I. Biodeterioramento e Conservazione*, Nardini Editore, 2007.

3. C.J. BRINKER, G.W. SCHERRER, *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc. Harcourt Brace & Co. Publishers, 1990.

4. J.D. WRIGHT, N.A.J.M. SOMMERDIJK, *Sol-gel materials. Chemistry and applications*, CRC Advanced Chemistry Text, 2000.

5. Patent n. 0001370467 "*Synthesis of silica protective films by tin-catalyzed sol-gel process*" Università di Padova, 2006.

6. AA.VV. *Nanotecnologie e restauro. Dalla ricerca al cantiere*, Atti del convegno, Vicenza - 4 ottobre 2014, Laboratorio VILLA FABRIS Centro Europeo per i Mestieri del Patrimonio, Il Prato, 2015.

6 C. BORTOLUSSI, M. CECCHIN, D. LATTANZI, M. MAPELLI, F. MISCHIATTI, E. MUNERATO, M. RIGHETTI, R. BERTONCELLO, *Film di silice sol-gel per la protezione della ceramica nell'architettura di Gio Ponti a Milano*, «La conservazione del patrimonio architettonico all'aperto. Superfici, strutture, finiture e contesti», Atti del convegno Scienza e Beni Culturali, Bressanone 10-13 luglio 2012, Edizioni Arcadia Ricerche, Marghera (VE), 2012, pp. 405-415.

7. C. BORTOLUSSI, M. CECCHIN, *La tecnologia sol-gel per la protezione della ceramica*, «Faenza. Bollettino del museo internazionale delle ceramiche in Faenza», Polistampa 2019, pp. 74-82.

8. M. CECCHIN, C. BORTOLUSSI, G. PELLIZZARI, E. BASSO, *L'utilizzo di protettivi sol-gel su lapidei e stuccature. il caso del pavimento in opus sectile e tessellatum della Galleria Franchetti alla Ca' d'Oro di Venezia,* Gli effetti dell'acqua sui beni culturali. valutazioni, critiche e modalita' di verifica, Atti del convegno Scienza e Beni Culturali, Venezia 17-19 novembre 2020, Edizioni Arcadia Ricerche, Marghera (VE), 2020, pp. 81-90.

8. C. BORTOLUSSI, M. CECCHIN, B. CHECCUCCI, S. POGGI, Conservazione preventiva ed innovazione: la tecnica sol-gel per le opere di Sosabravo e Carlè ad Albisola Superiore, Bollettino del Museo Internazionale delle ceramiche di Faenza, Vol. 1: La conservazione della ceramica all'aperto, Edizioni Polistampa, 2021, pp. 115-123.

9. W. VOGEL, *Glass chemistry, 2nd Ed.*, Springer-Verlag, New York, Berlin, 1994.

10 https://www.csgi.unifi.it/products/gel.html