

**Claudia Bortolussi <sup>a</sup>, Michele Cecchin <sup>a</sup>, Daniela Lattanzi <sup>b</sup>, Mari Mapelli <sup>b</sup>, Fabiola Mischiatti <sup>a</sup>, Elena Munerato <sup>a</sup>, Marta Righetti <sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Siltea srl - Spin Off dell'Università degli Studi di Padova, Via della Croce Rossa 112, 35129 Padova.

<sup>b</sup> MiBAC (Ministero per i beni e le attività culturali) - Direzione regionale per i beni culturali e paesaggistici della Lombardia, Corso Magenta 24, 20123 Milano.

## **Nuovi sistemi nanotecnologici per la protezione di opere d'arte in ceramica invetriata: film sottili in silice sintetizzati con processo sol-gel.**

### **1. Introduzione**

Le recenti ricerche effettuate dal gruppo di Chimica per i Beni Culturali presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova hanno prestato particolare attenzione ai materiali vetrosi impiegati nell'arte. Gli studi hanno individuato e descritto i principali meccanismi di degrado di questi materiali, valutando inoltre le diverse metodologie di restauro e manutenzione comunemente adottate.

I risultati hanno permesso la messa a punto di tecnologie innovative per la protezione e la conservazione di manufatti in vetro, ceramica ed altri materiali affini. Si tratta dell'impiego di film sottili di silice sintetizzati con processo sol-gel, materiali di nuova generazione con caratteristiche di purezza, funzionalità, resistenza e compatibilità superiori ai sistemi di protezione tradizionale. Il metodo sviluppato consente di ottenere film sottili di natura inorganica, operando a bassa temperatura e in ambiente neutro, in modo tale da evitare danni alle superfici storiche sensibili a pH acido e a trattamenti termici.

Gli incoraggianti risultati ottenuti in fase di sperimentazione hanno portato al deposito di un brevetto<sup>1</sup> e all'approfondimento della ricerca in questo settore così promettente. SILTEA S.r.l. è uno *Spin-Off* dell'Università degli Studi di Padova, nato grazie all'iniziativa di cinque *conservation scientists* e alla collaborazione con il gruppo di ricerca in Chimica per i Beni Culturali. La società si occupa della progettazione e dell'applicazione di protettivi sol-gel in campo artistico ed architettonico, sfruttando la tecnologia, le competenze ed il *know-how* acquisito all'interno del mondo accademico.

Nel settore artistico l'applicazione dei *coating* sol-gel per la conservazione di materiale ceramico esposto all'aperto è particolarmente indicata nel caso in cui siano presenti condizioni di forte stress chimico-fisico sulle superfici e sia necessaria stabilità ad irraggiamento solare diretto.

La chiesa di Santa Maria Annunciata all'Ospedale San Carlo Borromeo di Milano, costruita su progetto di Gio Ponti tra il 1964 e il 1967, è caratterizzata da facciate esterne interamente rivestite di piastrelle in grès porcellanato e rappresenta un caso studio ideale.

---

<sup>1</sup> Bertoncetto Renzo, Dal Bianco Barbara, Voltolina Stefano, SYNTHESIS OF SILICA PROTECTIVE FILMS BY TIN-CATALYZED SOL-GEL PROCESS, Padova 2006.

I processi generati dall'esposizione agli agenti atmosferici, così come le caratteristiche chimiche e morfologiche dei materiali ceramici, sono stati analizzati con cura, per arrivare alla corretta pianificazione di un trattamento protettivo. Analisi in microscopia ottica su campioni tal quali e sezione lucida, unite ad analisi chimico-morfologiche in tecnica ESEM-EDS (microscopia a scansione elettronica ambientale con microsonda EDS), hanno consentito una completa caratterizzazione del materiale e la verifica del trattamento prima e dopo invecchiamento, sia naturale che artificiale. I risultati ottenuti in laboratorio e quelli conseguiti *in situ*, dimostrano come questa nuova tecnologia possa essere ampiamente utilizzata per la protezione e la conservazione di ceramica invetriata in ambiente esterno, laddove tecniche tradizionali manifestano i propri limiti.

## 2. Il processo sol-gel per i Beni Culturali [1, 2]

Il termine sol-gel indica generalmente un metodo utilizzato per preparare materiali vetrosi o ceramici partendo da reazioni chimiche in fase liquida anziché dalla fusione ad alte temperature di materie prime di tipo inorganico (come sabbie o argille). Dal processo si ottengono ossidi, come ad esempio la silice vetrosa ( $\text{SiO}_2$ ), che possono essere utilizzati in varie forme, per la realizzazione di materiali nanostrutturati, corpi ceramici densi, aerogel ad elevata porosità oppure film sottili, sui quali si focalizza il nostro interesse.

Come indica la parola stessa, il punto di partenza è il "sol", una soluzione liquida appositamente dosata affinché si trasformi dapprima in gel viscoso e successivamente in un corpo solido e denso. Più precisamente, il "sol" consiste in una sospensione colloidale caratterizzata da una certa stabilità, in cui delle particelle solide in moto browniano sono disperse all'interno di un liquido (o matrice fluida).

Per ottenere silice vetrosa la preparazione del sol prevede l'utilizzo di opportuni precursori: ortosilicati con sostituzioni variabili, o-alcossidi del silicio come il TEOS<sup>1</sup> in dispersione alcolica. La cinetica a pH 7 (neutro) delle reazioni di trasformazione coinvolte è molto lenta. Per questo motivo si ricorre a catalizzatori acidi o basici che accelerano la sintesi.

La sospensione colloidale così ottenuta si trasforma in un gel viscoso attraverso processi sia di tipo chimico che di tipo fisico, fino alla formazione di un materiale solido grazie all'aumento del numero di legami all'interno del gel.

A fronte di tempi di processo talvolta lunghi ed elevato costo delle materie prime, devono essere considerati i notevoli vantaggi, come:

- la semplicità delle reazioni coinvolte;
- l'elevato grado di purezza garantito dall'impiego di reattivi sintetici e non minerali;
- la possibilità di produzione di ossidi misti, grazie al controllo stechiometrico della composizione e della soluzione di partenza;
- la possibilità di realizzare film sottili con materiali del tutto simili a quelli ottenuti per fusione o sinterizzazione, ma con un notevole risparmio energetico;
- la facilità di deposizione a pennello, spray, *dipping* o *spinning*.

---

<sup>1</sup> TEOS, acronimo di tetraetil ortosilicato, composto organico del silicio con formula chimica  $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$

## 2.1. La chimica del sol-gel [1, 2]

In questo paragrafo si intende fornire un sintetico inquadramento dei fenomeni chimici alla base del processo sol-gel e dei parametri che sono stati variati rispetto ai metodi tradizionali per poter adattare l'applicazione ai beni culturali. Di seguito vengono illustrate le fasi principali per comprendere i meccanismi che portano alla formazione dei film sottili, a partire dalla formulazione del sol.

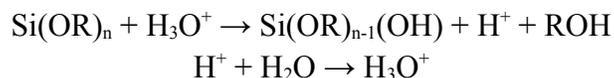
### 1. Idrolisi:

L'idrolisi è una reazione che comporta la scissione di molecole per effetto dell'acqua. Il precursore (TEOS in questo caso) subisce attacco nucleofilo dell'acqua sul silicio, secondo reazioni del tipo:



dove R rappresenta il gruppo  $\text{C}_2\text{H}_5$  legato ai quattro ossigeni che circondano il silicio.

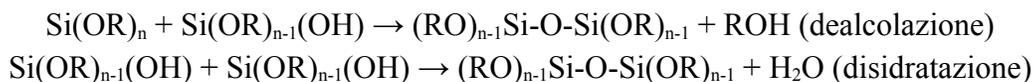
La cinetica, ovvero la velocità della reazione, è influenzata dal rapporto molare tra acqua ed alcossido, dalla natura dei gruppi R (gruppi stericamente ingombranti ostacolano la reazione) e dal tipo di catalisi. Il catalizzatore è una sostanza che opportunamente aggiunta al sol interviene nella reazione per accelerarne la cinetica. In questo caso una catalisi acida favorisce l'idrolisi:



Il meccanismo di idrolisi procede tramite la protonazione di un gruppo silanolo ( $\text{Si-OH}$ ), che rende la molecola più sensibile all'attacco nucleofilo da parte dell'acqua. Si ottiene in questo modo una reticolazione lenta ed uniforme, grazie alla quale si otterranno film omogenei e densi.

### 2. Condensazione

La condensazione prevede numerose reazioni fra le molecole che si uniscono eliminando acqua o un'altra molecola a basso peso molecolare. I gruppi silanolo formati durante la precedente reazione di idrolisi tendono a polimerizzare per condensazione. La reazione può avvenire attraverso l'attacco ad un monomero parzialmente idrolizzato con relativa eliminazione di una molecola di alcool (dealcolazione) o attraverso l'attacco di un gruppo silanolo su un atomo di silicio con eliminazione di una molecola d'acqua (disidratazione).



Anche la condensazione risente del tipo di catalizzatore utilizzato, nonché della natura dei gruppi R. Nel caso di catalisi basica, ad esempio, la condensazione sarebbe favorita al punto da portare

alla formazione di *cluster*. Questi aggregati agiscono negativamente sull'omogeneità del film e lo rendono eccessivamente poroso.

### 3. Gelificazione

Attraverso le due reazioni di condensazione si formano legami di tipo  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  con conseguente aumento della viscosità e diminuzione della flessibilità del reticolo. Con catalisi acida, la reazione totale procede velocemente nei primi *step*, rallentando al procedere della polimerizzazione. Si crea in questo modo un *network* che intrappola il solvente.

### 4. Maturazione o invecchiamento

La deposizione del film avviene dopo un opportuno tempo di maturazione del gel. In questa fase si ha la riorganizzazione strutturale del *network* con la formazione di legami covalenti all'interno della soluzione, responsabili del suo progressivo irrigidimento.

### 5. Essiccamento

In seguito alla deposizione del gel, attraverso i metodi di seguito descritti, ha inizio il processo di essiccamento. Una volta applicato sul substrato il gel libera l'acqua, l'alcol e gli altri componenti volatili. Il processo avviene inizialmente in superficie come fenomeno di sineresi (contrazione del gel ed espulsione), poi attraverso l'evaporazione stessa del liquido interno ai pori. La matrice liquida tende a fluire dall'interno dei pori verso l'esterno per azione della forza capillare; in questo stadio il gel non è ancora completamente rigido e si comprime con diminuzione di volume pari al volume di liquido evaporato. La contrazione continua fino a quando il gel diventa sufficientemente rigido da opporsi alla forza capillare.

### 6. Densificazione

La densificazione, ovvero la trasformazione da xerogel poroso a corpo solido e denso, avviene secondo le tecniche sol-gel classiche attraverso il riscaldamento a temperature comprese tra i 500 ed i 600°C. Questo trattamento termico elimina le porosità del film e porta alla formazione di uno strato denso e compatto di silice ad elevata purezza.

La deposizione di film sottili con metodo sol-gel può avvenire attraverso tre tecniche principali: per immersione (*dip-coating*), per rotazione (*spin-coating*) o per spruzzo (*spray-coating*).

Il *dip-coating* è la più semplice delle tecniche di rivestimento e consiste nell'immersione e successiva estrazione del substrato nel sol ad una velocità costante. Lo spessore del film ottenuto è funzione della velocità d'estrazione e della viscosità della soluzione.

Nello *spin-coating* viene depositato un eccesso di sol sulla superficie in rotazione. A causa della forza centrifuga dovuta dalla rotazione del supporto, il sol tende a ricoprire uniformemente la superficie ed il liquido in eccesso viene spinto verso l'esterno.

La tecnica a spruzzo (*spray-coating*) viene utilizzata per fluidi pseudo-plastici ed è sicuramente il metodo più versatile. La tecnica favorisce l'evaporazione quasi istantanea del solvente ed una migliore adesione del film al substrato.

## 2.2. Innovazione dei sistemi sol-gel per i Beni Culturali

La protezione dei manufatti artistici richiede una piena comprensione dei fenomeni chimici e fisici coinvolti nel deterioramento del materiale al fine di progettare una metodologia di intervento in grado di arrestare o perlomeno rallentare il processo di degrado, mantenendo inalterate le caratteristiche materiali ed estetiche dell'opera ed evitando la creazione di sottoprodotti potenzialmente dannosi. Al giorno d'oggi, gli interventi protettivi su opere esposte all'aperto sono realizzati attraverso metodi che non soddisfano pienamente queste due esigenze.

In molti casi si ricorre a vetri protettivi esterni che evitano il contatto con agenti di degrado ma non permettono la corretta visione dell'opera d'arte. Inoltre, questi sistemi necessitano di trattamenti in fase d'installazione per eliminare problemi legati alla condensazione di vapore acqueo sulle superfici. Favorire un ambiente umido può infatti innescare ulteriori processi di degrado.

Si utilizzano spesso protettivi organici a base di polimeri (acrilici, vinilici, poliuretanic) e resine epossidiche, o a base di poliesteri: sotto l'effetto delle radiazioni luminose UV alcuni di questi ingialliscono e si opacizzano, alterando le caratteristiche cromatiche dell'oggetto. La formazione di *cross-linking* in polimeri invecchiati, con conseguente modificazione della solubilità, rende difficile e potenzialmente dannosa la loro rimozione. Data la loro natura organica, rappresentano inoltre un substrato facilmente attaccabile da microrganismi [3, 4, 5].

Nuovi protettivi a base di silicio modificati organicamente sono stati sviluppati da diversi istituti [6, 7], tuttavia, la componente organica genera le stesse problematiche legate ai polimeri di sintesi, rendendoli poco affidabili nel tempo.

Il metodo sol-gel per la realizzazione di film sottili in silice è una tecnica consolidata. Tuttavia, il metodo classico precedentemente descritto non è applicabile a superfici di interesse storico-artistico. La preparazione del sol secondo tecnica tradizionale prevede infatti l'impiego di catalizzatori acidi, mentre la densificazione del gel avviene a temperature tra i 500° ed i 600°C. Trattamenti simili, oltre ad essere difficilmente applicabili ad opere esposte all'esterno, causerebbero danni irreversibili a manufatti artistici e storici, sensibili ad ambienti acidi e a *shock* termici.

Per questo motivo, le ricerche effettuate dal gruppo di Chimica per i Beni Culturali presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova hanno avuto lo scopo principale di sviluppare sistemi innovativi per sfruttare le potenzialità del metodo sol-gel e rendere questa tecnica adatta alla protezione del nostro patrimonio artistico.

Dallo studio dei fenomeni di degrado causati da ambiente acido, sia su vetri storici che su vetrine di rivestimento al piombo, è emersa la mobilità dello ione metallico ( $Pb^{2+}$ ) presente all'interno della matrice vetrosa. La sua migrazione in superficie causa infatti fenomeni di iridescenza che limitano l'impiego dei film sol-gel a catalisi acida [8, 9].

Le modifiche al metodo sono dunque intervenute *in primis* sui catalizzatori, sostituendo l'acido cloridrico (che rilascia protoni  $H^+$ ) utilizzato nelle tecniche tradizionali con soluzioni acquose a base di acidi di Lewis, cioè di specie chimiche in grado di accettare un doppietto elettronico. In questo modo la deposizione dei film è realizzata a valori di pH prossimi alla neutralità.

L'eliminazione del trattamento termico di densificazione a favore di un processo di lenta asciugatura a temperatura ambiente evita, inoltre, danni al substrato e l'inglobamento di impurezze [10, 11, 12].

A partire dal buon esito dei film ottenuti su campioni in laboratorio, si sono eseguiti test di deposizione che simulassero le reali condizioni di lavoro in cantiere o su opere di grandi dimensioni. E' apparso subito chiaro che il metodo più adeguato per l'applicazione su superfici estese e su materiali posti in opera fosse lo *spray coating*. Attraverso l'impiego di una pistola aerografo alimentata ad aria compressa è possibile regolare la quantità di materiale in uscita, la pressione, la rosa del getto e la distanza dalla superficie per ottimizzare le condizioni di deposizione. L'applicazione a spray ha dimostrato il vantaggio di ottenere film omogenei su tutta la superficie trattata, a differenza di quanto osservato nei campioni trattati per dip coating, i cui bordi presentano accumulo di materiale a discapito della regolarità dello spessore del film. Inoltre, rispetto a quest'ultimo metodo che richiede l'immersione dei campioni, l'applicazione a spray comporta l'impiego di una minore quantità di soluzione, che viene interamente utilizzata per il trattamento.

Nel campo del restauro, la deposizione dei film può essere realizzata anche con semplice stesura a pennello. Tuttavia, con questo tipo di applicazione, lo spessore del film e la sua regolarità sono di difficile controllo.

### **2.3. Caratteristiche e funzioni protettive dei film in silice**

Il film che si ottiene è costituito da silice amorfa (o vetrosa): il vetro più duraturo e più resistente ad attacchi di tipo chimico-fisico, dotato di ottime caratteristiche di omogeneità, purezza, trasparenza e stabilità se esposto agli agenti atmosferici. Una delle principali cause di degrado del vetro è infatti la lisciviazione degli ioni alcalini, che vengono sostituiti con idrogeno proveniente dall'acqua. I vetri storici sono molto suscettibili a questo tipo di attacco poiché realizzati con l'aggiunta di ossido di sodio e di potassio come fondenti. La soluzione alcalina che si forma in presenza di acqua è causa di un degrado profondo del vetro e della cristallizzazione di solfati in superficie in presenza di atmosfera inquinata [13]. L'applicazione di un film che non contenga elementi chimici soggetti a questo tipo di degrado costituisce non solo una protezione per il vetro e la ceramica invetriata a cui è applicato, ma evita anche la permanenza di soluzioni basiche e la formazione di depositi solidi sulla superficie. Inoltre, la natura totalmente inorganica sia delle materie prime che del prodotto finito costituisce un substrato inadatto alla colonizzazione biologica. Il metodo perciò risponde perfettamente alle esigenze richieste per il trattamento protettivo di superfici di interesse storico artistico [12].

Le caratteristiche del film ottenuto in laboratorio sono state definite dalle prove tecniche eseguite attraverso analisi XPS (Spettroscopia Fotoelettronica ai raggi X), tecnica SIMS (Spettrometria di Massa di Ioni Secondari), microscopia ottica ed AFM (Microscopia a Forza Atomica).

I risultati ottenuti da analisi XPS e SIMS hanno permesso la caratterizzazione chimica ed il calcolo dello spessore attraverso profili di profondità. Per deposizioni realizzate in *dip-coating* la media è di circa 200 nanometri [10, 11, 12].

Immagini ottenute in AFM evidenziano come superfici rivestite da film sol-gel presentino rugosità nettamente inferiori rispetto a substrati non trattati (figura 1). Il film sottile consente di abbattere le irregolarità superficiali dovute a difetti di fabbricazione, ad aggressione da agenti esterni e a danneggiamento accidentale con una diminuzione della superficie specifica esposta. Una minore RMS (rugosità media superficiale) comporta di conseguenza un minor numero di ioni ossidrilici in grado di interagire con l'acqua. Ciò consente di aumentare le caratteristiche di idrorepellenza del materiale senza intervenire con resine organiche di sintesi, ma semplicemente agendo a livello nanometrico sulla struttura morfologica del substrato.

E' stato confermato che il trattamento è compatibile, poichè della stessa natura del materiale a cui è applicato. Non si tratta perciò, come nel caso delle resine di un'adesione meccanica ma di un legame chimico tra film e substrato. Questa caratteristica ha come conseguenza anche la durabilità del trattamento, meno soggetto al degrado chimico-fisico e non soggetto a distacco meccanico. Lo spessore ridotto e le proprietà ottiche del film garantiscono un intervento non invasivo, nel rispetto dell'opera d'arte e della sua fruibilità [10, 11, 12].

### **3. L'applicazione sol-gel su Beni Architettonici: il caso della ceramica di Gio Ponti**

Gio Ponti, designer e architetto milanese, è una personalità artistica del Novecento che ha spesso utilizzato la ceramica come materiale per le sue creazioni. Un esempio è il rivestimento esterno della Chiesa di Santa Maria Annunciata a Milano, che fu costruita tra il 1964 e il 1967 su suo progetto (figura 2). Le facciate hanno pilastri in cemento armato faccia a vista, finestre a forma di diamante con profili in metallo ed inserti in vetro-cemento. Le coperture e le grondaie sono in rame. Le pareti hanno un rivestimento esterno di piastrelle in grès porcellanato di colore grigio a forma di punta di diamante, incollate con malta cementizia solo lungo il perimetro, in quanto cave in corrispondenza della cuspide. Ponti concepisce questa Chiesa come opera d'arte totale (*Gesamtkunstwerk*), disegnandone i dettagli architettonici, gli arredi, le suppellettili. La scelta del paramento esterno è perciò da inserirsi in questa visione dell'architetto, che ha scelto tipologia, forma e disposizione dei singoli elementi per creare una superficie cangiante alle diverse condizioni atmosferiche e al variare delle stagioni: una pelle mutevole alle differenti condizioni di luce che riverbera di riflessi «sul giro del sole»<sup>1</sup> [14-22].

Nel 2005 la Direzione regionale per i beni culturali e paesaggistici della Lombardia, ufficio periferico del Ministero per i beni e le attività culturali, ha attivato un cantiere sperimentale allo scopo di effettuare le necessarie indagini preliminari, studiare i materiali, comprendere le forme di degrado in atto e sperimentare adeguate metodologie di intervento. Tra il 2011 e il 2012 questi studi si sono concretizzati in un primo lotto di lavori di manutenzione e restauro che ha riguardato i corpi bassi dell'edificio, con interventi di manutenzione delle coperture e delle pavimentazioni, di riparazione del sistema di smaltimento delle acque meteoriche, di sostituzione

---

<sup>1</sup> La ceramica, scrive Ponti, «è un materiale meraviglioso / è fra i materiali incorruttibili / rivestiamo l'architettura con mosaico di ceramica, anche la costruzione ha una pelle / rivestiamo l'architettura con elementi a diamante: non simulano il muro costruito, come il paramano, ma denunciano di essere un rivestimento: danno alla superficie un valore plastico e giocano con la luce sul giro del sole: sono bellissimi». (in Gio Ponti, *Amate l'architettura*, op. cit., p. 148).

degli elementi di vetromattone, di restauro delle superfici ceramiche e metalliche e degli spazi interni. E' stato previsto anche un trattamento protettivo del paramento ceramico, al fine di rallentare il degrado che interessa in modo marcato il rivestimento dell'edificio.

### **3.1. Il degrado del rivestimento ceramico**

La facciata meridionale, per il suo orientamento è naturalmente esposta ad irraggiamento solare diretto con conseguenti escursioni termiche maggiori rispetto agli altri prospetti dell'edificio. L'azione di questi fattori è localizzata principalmente nella zona centrale a cuspide delle mattonelle, dove si osservano microfratture nella vetrina che ricopre il corpo ceramico. Le zone di discontinuità sono causa di indebolimento del materiale e perciò più soggette a subire un ulteriore degrado rispetto alle porzioni integre. I microcracking possono evolvere in vere e proprie fratture longitudinali che interessano non soltanto la vetrina ma anche il corpo ceramico sottostante. Si osservano anche decoesioni e distacchi, indice di un degrado molto intenso che ha portato alla perdita di parte del materiale originale (figura 3). Un altro fenomeno frequente rilevato sulle piastrelle è il *pitting*, cioè la presenza di fori ciechi di forma emisferica dal diametro massimo di qualche millimetro, la cui origine non può essere stabilita dalla sola osservazione macroscopica. Si è evidenziata inoltre la presenza di materiale estraneo in diverse forme. La più semplice è la variazione cromatica localizzata in superficie. Si notano poi incrostazioni ed efflorescenze. Le prime costituiscono dei depositi stratiformi di materiale proveniente dall'esterno che aderiscono al substrato mentre le seconde, di aspetto cristallino e polverulento, si originano dall'interno. Le efflorescenze si localizzano infatti in prossimità delle fessurazioni e delle fughe tra le piastrelle che consentono la penetrazione dell'acqua meteorica. Questa provoca lo scioglimento e il trasporto della frazione solubile del materiale e la sua successiva ricristallizzazione in superficie. Le zone caratterizzate da perdita consistente di materiale hanno reso possibile la colonizzazione da parte di piante superiori, le cui radici crescono in corrispondenza di fratture e *pitting*. Infine, il rivestimento manca di alcune piastrelle, che si sono staccate e perdute nel corso degli anni. E' quindi evidente lo stato di degrado avanzato e la necessità di intervenire per conservare il materiale originale oltre che prevenire ulteriori danni.

### **3.2. La progettazione di un intervento compatibile**

L'incidenza dei fenomeni di degrado osservati può sembrare anomala se relazionata all'epoca di costruzione della chiesa che è, infatti, relativamente recente. La diffusione e l'intensità dei fenomeni di alterazione sono perciò imputabili alle caratteristiche intrinseche (forma, composizione, produzione) del materiale ceramico di rivestimento scelto da Gio Ponti. L'intervento di restauro è finalizzato alla massima permanenza del materiale originario in opera ed è pertanto orientato a ricercare metodologie idonee alla sua conservazione, sia per evitare in futuro ulteriori perdite del materiale originale, sia per garantire la durabilità dell'intervento e la integrità dell'edificio.

In particolare, l'intervento protettivo deve rispondere a particolari esigenze conservative: compatibilità con la superficie, durabilità, stabilità ad irraggiamento UV diretto e resistenza a stress di tipo chimico, dato l'ambiente aggressivo in cui si trova l'architettura.

La progettazione del trattamento è partita dall'analisi del materiale, sia delle ceramiche originali, sia delle piastrelle di nuova produzione che andranno a sostituire gli elementi troppo danneggiati. Indagini di tipo diagnostico hanno interessato anche i corpi ceramici affetti da fessurazioni consistenti e *pitting corrosion*, per stabilire i limiti di un intervento protettivo su scala nanometrica.

Come descritto precedentemente, gli effetti più diffusi e più insidiosi del degrado del rivestimento ceramico derivano dalla presenza microfessurazioni e da piccole discontinuità. Queste infatti costituiscono il primo stadio, spesso invisibile a occhio nudo, di un deterioramento che si sviluppa nel tempo fino a causare anche la perdita di porzioni di materiale. Le irregolarità sono responsabili di un maggior tempo di permanenza dell'acqua a contatto con la superficie e le microfratture costituiscono un percorso preferenziale per il dilavamento. La fase diagnostica è iniziata dallo studio di questi fenomeni, per contestualizzarli, individuarne le cause e caratterizzare il materiale da trattare.

A questo scopo analisi in microscopia digitale<sup>1</sup> su campioni tal quali e sezione lucida, unite ad analisi chimico-morfologiche in tecnica ESEM-EDS<sup>2</sup> (microscopia a scansione elettronica ambientale con microsonda EDS), hanno fornito un quadro completo dello stato di conservazione del materiale, sia nelle sue parti integre che in quelle visibilmente degradate. Analogamente, indagini diagnostiche sono state condotte sul materiale di sostituzione per verificare l'affinità con il rivestimento originale e valutare la possibilità di applicare lo stesso tipo di protettivo anche su questo supporto.

La morfologia e la stratigrafia dei campioni sono state studiate con i microscopi digitali che hanno evidenziato caratteristiche comuni in tutti i campioni di materiale originale considerati.

Per l'indagine microstratigrafica sono state allestite sezione lucide trasversali, secondo Raccomandazione NORMAL 14/83 con resina epossidica<sup>3</sup>. Il corpo ceramico ha un impasto compatto di colore bianco rosato con inclusi neri e ocra. Il rivestimento vetroso è di colore grigio ed è poroso, contraddistinto dalla presenza di numerose bolle ed inclusi neri dispersi nella matrice. L'osservazione in luce riflessa della sezione lucida ha evidenziato la distinzione netta tra corpo ceramico e vetrina di rivestimento caratterizzata da uno spessore di 0.35 mm.

La superficie analizzata all' ESEM-EDS ha rilevato irregolarità dovute a concrezioni, depositi superficiali ed alveoli. Dall'analisi chimica semiquantitativa in microsonda si è riscontrata la natura silicatica della vetrina, che contiene Silicio (35.27%), Alluminio (3.24%), Sodio (2.23%), Calcio (3.22%), Magnesio (0.85%), Zinco (1.87%), Potassio (1.85%) e si caratterizza per un rilevante contenuto in Piombo (3.83%). Il materiale di sostituzione presenta caratteristiche affini

---

<sup>1</sup> Dino Lite AM211 (ingrandimento variabile 50x-200x) e AM313T5 (ingrandimento fisso 500x).

<sup>2</sup> ESEM-EDS modello FEI Quanta 200, CUGAS (Centro Universitario Grandi Apparecchiature Scientifiche, Università di Padova).

<sup>3</sup> Araldite 2020 della Huntsmann (A+B 10:3).

alle piastrelle originali ma si distingue per la composizione chimica della vetrina, che non contiene Piombo, Sodio e Ferro, in favore di percentuali di Alluminio più consistenti (8.55%).

La fase diagnostica è stata utile per riconoscere l'origine del degrado, in particolare ha permesso di imputare a caratteristiche intrinseche del materiale il fenomeno di *pitting corrosion*. La tecnica di produzione del grès porcellanato, prevede il deposito di una miscela di sali vetrificanti sulla superficie del corpo ceramico durante la fase di cottura (1300° C). Ciò comporta la formazione di caratteristiche bolle d'aria all'interno dello smalto [23]. La forma e la distribuzione degli alveoli ha suggerito che la loro formazione è ascrivibile proprio all'espulsione dell'aria in fase di cottura. L'attribuzione è stata avvalorata dalla presenza degli stessi fenomeni anche sul materiale di nuova produzione. Queste discontinuità, anche se non dovute ad agenti di degrado, indeboliscono il materiale e lo rendono più suscettibile a stress meccanici.

L'approfondimento delle analisi in corrispondenza delle fratture con tecnica ESEM EDS, ha evidenziato concrezioni di natura silicatica lungo la discontinuità e la presenza di Rame, Ferro e Fosforo estranei alla composizione del corpo ceramico e perciò di origine esogena. I metalli sono stati attribuiti a percolamenti dalla copertura e dalle grondaie, mentre il Fosforo è imputabile a residui organici, probabilmente guano di piccione.

In base alle analisi chimiche condotte, è stato opportunamente formulato un sol a base TEOS, con tipo e quantità di catalizzatore tali da evitare la migrazione del Piombo in superficie. Il protettivo è stato depositato su campioni di prova testando due metodi: a pennello piatto a setole corte e con aerografo alimentato ad aria compressa.

Prima dell'applicazione le superfici sono state accuratamente pulite, poiché le eventuali impurità residue possono compromettere la formazione dei legami chimici con il substrato, influenzando negativamente sull'adesione. Per eliminare le sostanze organiche si sono impiegati acqua deionizzata e tensioattivo, mentre il carbonio di contaminazione è stato rimosso con alcol isopropilico.

Il film ottenuto è omogeneo e non presenta iridescenze dovute alla migrazione del Piombo, mantenendo inalterate le caratteristiche cromatiche ed estetiche del materiale sottostante (figura 4).

L'applicazione a spray con aerografo ad aria compressa si è dimostrato il metodo migliore per il trattamento, poiché assicura una deposizione uniforme e dello spessore desiderato. L'impiego della pistola aerografo consente infatti di controllare la pressione di uscita del protettivo, la sua quantità e la rosa del getto, che possono essere variati in funzione delle necessità di applicazione. L'evaporazione quasi istantanea del solvente presente nella formulazione accelera l'indurimento e la formazione del film. Queste caratteristiche non si possono invece ottenere con l'ausilio del pennello che produce film di spessore eccessivo nei quali sono percettibili i segni della stesura lasciati dalle setole. L'impiego della pistola aerografo risulta inoltre più funzionale e rapida per l'applicazione su grandi superfici all'aperto (figura 5).

Valutando i risultati ottenuti da analisi ESEM su campioni che presentano fessurazione consistente e *pitting corrosion*, sono stati definiti i limiti di applicazione per la sostituzione degli elementi irrimediabilmente danneggiati. L'alveolazione è caratteristica del materiale, perciò le piastrelle originali affette da questo fenomeno devono essere mantenute in opera. Per la sua

natura, il protettivo non è in grado di sanare fratture profonde che raggiungono l'impasto ceramico. Gli elementi affetti da questo tipo di danno sono stati perciò sostituiti.

A seguito delle prove di laboratorio sono stati condotti dei test di deposizione *in situ* su materiale originale posto in opera (per una superficie di 1 mq) e su piastrelle di nuova produzione. L'applicazione del protettivo su queste ultime è stato testato anche su un pannello appositamente allestito per la valutazione macroscopica e immediata su una superficie estesa anziché sul singolo elemento.

I materiali testati *in situ* sono stati analizzati dopo 60 giorni mentre i campioni trattati in laboratorio sono stati sottoposti ad invecchiamento accelerato. Questa fase di studio è finalizzata a valutare il comportamento del film protettivo nell'ambiente reale in cui sarà applicato e a sperimentare la sua resistenza a sollecitazioni prolungate di irraggiamento, dilavamento e condensazione di acqua sulla superficie.

L'invecchiamento accelerato è stato realizzato con camera climatica<sup>1</sup> ed ha previsto tre cicli per simulare fenomeni diversi. La prima fase ha riprodotto l'irraggiamento solare con cicli di 12 ore di illuminazione e buio (giorno-notte) con lo scopo di testare la resistenza alle escursioni termiche ed assicurare l'inalterabilità cromatica del film. Nella seconda fase l'attenzione è stata focalizzata sull'umidità condensata sulle superfici e nell'ultima sul dilavamento, cioè sulla simulazione delle precipitazioni.

I materiali trattati ed invecchiati, sia in camera climatica che in condizioni naturali, non sono stati alterati dalle sollecitazioni imposte. Le analisi in microscopia ottica e tecnica ESEM eseguite dopo invecchiamento hanno mostrato un comportamento stabile del film.

Le immagini ottenute al microscopio ottico su porzioni di campione trattato e non trattato hanno evidenziato sostanziali differenze tra le due aree. La superficie originale non protetta dal coating manifesta una parziale opacizzazione della superficie dovuta a deposito di sostanze estranee. La superficie trattata si manifesta invece omogenea e pulita, non si riscontrano sollevamenti del coating, iridescenze o altro tipo di alterazione. Inoltre, la sigillatura delle microfessurazioni si dimostra resistente e funzionale.

Le analisi ESEM confermano l'omogeneità del film e l'assenza di fenomeni di sollevamento, distacco o crettatura. Particolarmente interessanti risultano le valutazioni eseguite su materiale di nuova produzione. Nella porzioni non protette dal coating è possibile osservare una forte accentuazione dei fenomeni di pitting corrosion. E' stato constatato che nelle zone trattate il film non solo evita l'aggravarsi del fenomeno ma lo arresta completamente.

#### **4. Conclusioni**

Le caratteristiche di resistenza, stabilità ed inalterabilità dei film sottili in silice sintetizzati con metodo sol-gel testate in laboratorio hanno dimostrato un'ottima corrispondenza con le esigenze conservative-di superfici di interesse storico artistico. Tuttavia l'applicazione in situ necessita di

---

<sup>1</sup> L'invecchiamento accelerato è stato eseguito con l'ausilio di una camera climatica ATLAS SUNSET CPS+, Dipartimento di Scienze Chimiche, Università degli Studi di Padova.

un accurato studio preliminare dell'opera da trattare e di una opportuna formulazione basata su analisi diagnostiche.

La Chiesa di Santa Maria Annunciata presenta un paramento esterno affetto da un degrado che delinea la tipologia di fenomeni riscontrabili nella ceramica invetriata collocata in ambiente esterno. Perciò le fasi di studio del materiale e di progettazione del protettivo per questo caso specifico possono essere considerate un protocollo di riferimento da adottare per interventi analoghi.

La superficie ceramica che ad una prima osservazione appare liscia ed omogenea, presenta invece a livello microscopico disomogenietà e porosità diffusa. Le analisi hanno permesso di evidenziare infatti microcracking del rivestimento e vetroso e fratture concentriche in corrispondenza degli alveoli.

Questi fenomeni costituiscono il primo stadio di un deterioramento che si sviluppa nel tempo fino a dar luogo ad efflorescenze, stress meccanici, distacchi di materiale e lacune. Le irregolarità sono responsabili di un maggior tempo di permanenza dell'acqua a contatto con la superficie e le microfratture costituiscono un percorso preferenziale per il dilavamento. -L'acqua agisce su più fronti: è veicolo di inquinanti, è causa della solubilizzazione di componenti del materiale (con conseguente cristallizzazione e formazione di efflorescenze), genera stress meccanici nei cicli di gelo-disgelo, favorisce ambienti acidi-basici e la colonizzazione biologica. Aumentare le caratteristiche di idrorepellenza del materiale, arginare il fenomeno di microcracking ed arrestare le fratture che si diffondono dalla porosità sono perciò i primi obiettivi di un intervento conservativo che miri a preservare il materiale originale.

Il materiale scelto da Gio Ponti per il rivestimento esterno della chiesa, pur rivelandosi per sua natura e per la modalità di posa non del tutto adeguato allo scopo, è l'elemento caratterizzante e deve perciò essere preservato. Le *performance* del *coating* testate in laboratorio ed *in situ* sono state ritenute idonee al trattamento protettivo della ceramica invetriata esposta all'aperto, non solo per prevenire ulteriore degrado ma anche per arrestare i meccanismi già innescati. Si è constatato un notevole aumento dell'idrorepellenza delle superfici trattate che può garantire una migliore resistenza alle sollecitazioni date dagli agenti atmosferici, oltre a un prolungamento degli intervalli di tempo tra interventi di manutenzione e restauro.

Sotto il profilo architettonico e conservativo è significativo che l'intervento di restauro del rivestimento ceramico consenta alla superficie originaria di tornare a riverberare «il giro del sole» assicurando la massima durabilità col minimo sacrificio di materia, limitato agli elementi lacunosi, rotti o fessurati.

## **Bibliografia**

[1] 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.

[2] J.D. Wright, N. A.J.M. Sommerdijk, *Sol-gel materials. Chemistry and applications*, CRC Advanced chemistry Text, 2000.

- [3] M. Favaro, R. Mendichi, F. Ossola, U. Russo, S. Simon, P. Tomasin, P.A. Vigato, *Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments. Part I: Photo-oxidative weathering*, Polymer Degradation and Stability, 91, 2006, pp. 3083-3096.
- [4] M. Favaro, R. Mendichi, F. Ossola, S. Simon, P. Tomasin, P.A. Vigato, *Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments. Part II: Photo-oxidative and salt-induced weathering of acrylic-silicone mixtures*, Polymer Degradation and Stability, 92, 2007, pp. 335-351.
- [5] M. Favaro, F. Ossola, P. Tomasin, P.A. Vigato, *Decay markers in polymers for outdoor stone monuments conservation*, Conservation science, 2007, pp. 65-72.
- [6] M. Pilz, H. Roemich, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 8, 1997, pp. 1071-1075.
- [7] The Getty Conservation Institute Newsletter, Vol. 16, n° 1, Spring 2001.
- [8] H. Scholze, *Glass: Nature, Structure and properties*, Springer-Verlag, USA 1990.
- [9] R. Bertoncello, L. Milanese, A. Bouquillon, J. C. Dran, B. Mille, J. Salomon, *Leaching of lead silicate glasses in acid environment: compositional and structural changes*, Applied Physics A - Materials Science & Processing, 79, 2004, pp. 193-198.
- [10] R. Bertoncello, L. Milanese, J. C. Dran, A. Bouquillon, C. Sada, *Sol-gel deposition of silica films on silicate glasses: Influence of the presence of lead in the glass or in precursor solutions*, Journal of Non-Crystalline Solids, 352, 2006, pp. 315-321.
- [11] B. Dal Bianco, R. Bertoncello, A. Bouquillon, J. C. Dran, L. Milanese, S. Roehrs, C. Sada, J. Salomon, S. Voltolina, *Investigation on sol-gel silica coatings for the protection of ancient glass: Interaction with glass surface and protection efficiency*, Journal of Non-Crystalline Solids, 354, 2008, pp. 2983-2992.
- [12] B. Dal Bianco, R. Bertoncello, *Sol-gel silica coatings for the protection of cultural heritage glass*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 266 (2008) pp. 2358-2362.
- [13] A. Tournié, P. Ricciardi, Ph. Colomban, *Glass corrosion mechanisms: A multiscale analysis*, Solid State Ionics 179, 2008, pp. 2142-2154.
- [14] G. Ponti, *Amate l'Architettura*, Società editrice cooperativa CUSL, 1957.

[15] C. Di Francesco, D. Lattanzi, M. Mapelli, “Un progetto di ricerca per il restauro: il cantiere di studio della chiesa di Santa Maria Annunciata all’ospedale San Carlo Borromeo”, in: *Gio Ponti e l’architettura sacra. Finestre aperte sulla natura, sul mistero, su Dio* (a cura di M. A. Crippa, C. Capponi), Silvana Editoriale, 2005, pp. 103-116.

[16] C. Di Francesco, D. Lattanzi, M. Mapelli, “L’avvio di un cantiere sperimentale alla chiesa dell’ospedale San Carlo Borromeo”, in AA.VV., *Gio Ponti. Meravigliosa ventura di costruire chiese. La chiesa della Santa Maria Annunciata per l’ospedale San Carlo Borromeo*, Milano, 2006, pp. 112-140.

[17] K. Ambrogio, A. Conforti, R. Fabbri, “Il consolidamento dei materiali moderni tra conservazione e sostituzione. Un problema di restauro o di manutenzione ordinaria?”, in *Il consolidamento degli apparati architettonici e decorativi. Conoscenze, orientamenti, esperienze*, Atti del convegno di studi (Bressanone, 10-13 luglio 2007), (a cura di Guido Biscontin e Guido Driussi), Marghera (VE), 2007, pp. 303-312.

[18] L. Bertolini, E. Redaelli, D. Lattanzi, M. Mapelli, *Conservation of the reinforced concrete pillars of the Church of the San Carlo Borromeo hospital in Milan: monitoring of damage, diagnosis of conservation state and trial of repair techniques*, Proceedings of the First International RILEM Symposium On Site Assessment of Concrete, Masonry and Timber Structures SACoMaTiS 2008, 1-2 September 2008, Varenna, Italy, Ed. L. Binda, M. di Prisco and R. Felicetti, Vol. 1, pp. 561-570.

[19] D. Lattanzi, “Un cantiere di studio per il progetto di conservazione di un’opera di Gio Ponti a Milano: la chiesa dell’Ospedale Santa Maria Annunciata all’Ospedale San Carlo Borromeo”, in Susanna Bortolotto - Cristina Giambruno (a cura di), *I materiali e le finiture del “Moderno”*, Dipartimento di progettazione architettonica del Politecnico di Milano, Milano, 2008, pp. 131-141.

[20] C. Di Francesco, R. Fabbri, D. Lattanzi, “Il cantiere di studio per il progetto di conservazione della chiesa di Santa Maria Annunciata all’Ospedale San Carlo Borromeo a Milano”, in AA.VV., *Atlante della riqualificazione degli edifici*, UTET, Milano, 2009, pp. 291-293

[21] L. Bertolini, D. Lattanzi, E. Redaelli, “Le strutture di calcestruzzo armato a vista della chiesa dell’Ospedale San Carlo Borromeo a Milano: diagnosi e conservazione”, in Carolina Di Biase (a cura di), *Il degrado del calcestruzzo nell’architettura del Novecento*, Maggioli Editori, Santarcangelo di Romagna (RN), 2009, pp. 459-476.

[22] D. Lattanzi, “Una sperimentazione per la conservazione di una chiesa di Gio Ponti a Milano”, in *Quaderni di Ananke*, n. 2, 2010, pp. 75-83.

[23] C. Maltese, *Le tecniche artistiche*, Edizioni Mursia.

### **Didascalie**

FIGURA 1. Le immagini ottenute in microscopia a forza atomica permettono di valutare l'andamento della rugosità media superficiale nel tempo (A. Superficie in vetro al piombo non trattata; B. Superficie con coating sol-gel ad una settimana dal trattamento).

FIGURA 2. La Chiesa di Santa Maria Annunciata (Gio Ponti), prospetto meridionale.

FIGURA 3. Le dilatazioni termiche inducono stati tensionali che generano la microfessurazione delle piastrelle a punta di diamante. L'infiltrazione di acque meteoriche attraverso queste discontinuità della superficie determina la progressiva disgregazione del materiale ceramico. Le lacune originano dalla disgregazione del materiale in corrispondenza di microfessurazioni e craquelure

FIGURA 4. Immagini ESEM della morfologia superficiale degli elementi ceramici prima del trattamento protettivo (a sinistra) e dopo deposizione del film di silice (a destra).

FIGURA 5. L'applicazione spray del coating in silice, per mezzo di pistola aerografo alimentata ad aria compressa.

### **Abstract**

#### **New nanotechnology systems for the protection of glazed ceramic artworks: silica thin films synthesized by sol-gel process**

During the last years, the Chemistry for Cultural Heritage group of the Chemical Science Department (University of Padua) has paid special attention to the area of interest of glassy materials in art.

Specific studies have identified the main degradation mechanisms affecting these materials, considering also the different restoration methods and the protective treatments commonly adopted. Results allowed the development of innovative technologies for the protection and preservation of glass, ceramics and other related materials. These methods involve the deposition of thin silica films synthesized by sol-gel process, new generation materials with improved purity, functionality, durability and compatibility features over traditional protection systems.

Through the new developed method it is possible to obtain thin inorganic films, operating at low temperature and in neutral environment in order to avoid the degradation of historic surfaces sensitive to acidic pH and heat treatments.

The encouraging results of the experimental phase have been followed by the patent for Protective Coating, as well as by the continuation of the research work in this promising field.

SILTEA srl is a Spin-Off Company of the University of Padua, founded on the initiative of five conservation scientists in collaboration with the research group in Chemistry for Cultural Heritage. The company deals with the design and application of sol-gel protective coatings in Art and Architecture, contributing to the technology transfer of the skills and of the know-how acquired in the academic context. Concerning the historical-artistic field, the application of sol-gel coatings for the preservation of outdoor ceramics is particularly suitable for those cases in which physical and chemical stress conditions on the surfaces are relevant, and where a certain stability to direct solar irradiation is required.

The church of Santa Maria Annunciata at the San Carlo Borromeo Hospital in Milan, characterized by external facades made of glazed porcelain stoneware tiles, represents a significant case study. The church was built between 1964 and 1967 from a project drawn up by Gio Ponti and it is considered a prime example of the XX century Italian architecture. The MiBAC (Ministero per i Beni e le Attività Culturali) faced important questions about methods of intervention due to the poor state of preservation.

The restoration and conservation project, lead by Direzione Regionale Beni Culturali e Paesaggistici della Lombardia, was accompanied by a careful analysis of the exterior facades degradation and it has revealed a complex situation connected to the concept itself of "Contemporary". The identified surface alteration processes are synergistically caused by exposure to weathering and by the characteristics of the material itself, and in general they are not recognized in historical buildings.

Phenomena involved in weathering, as well as chemical and morphological features of the ceramic material, have been carefully analyzed and considered in the planning of an effective protective treatment.

Samples and cross-sections optical microscopy analysis, together with morphological and chemical analysis using ESEM-EDS technique (Environmental Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Microprobe), allowed a complete characterization of the ceramic material and the verification of treatment, before and after ageing. Laboratory tests, together with in situ data collected after the treatment, show how this new technology can be widely used for the protection and conservation of glazed ceramics in external environment, where traditional methods have limitations.