

NANOTECNOLOGIE PER LA PROTEZIONE DI SUPERFICI DI NATURA SILICATICA

Michele Cecchin, Claudia Bortolussi

Siltea srl, via della Croce Rossa 112- 35129 Padova

Abstract

I film sottili in silice sintetizzati con il metodo sol-gel sono un sistema noto per la protezione delle superfici. Tuttavia, nel settore del restauro non è possibile impiegarli, a causa del trattamento termico necessario per la densificazione del film e per l'impiego di catalizzatori acidi. La ricerca nel campo della conservazione del vetro e della ceramica ha portato alla messa a punto di un metodo per realizzare film sottili in silice a partire da soluzioni neutre e a temperatura ambiente, compatibile quindi con l'intervento su superfici di interesse storico artistico, sensibili all'ambiente acido ed al riscaldamento. Questo sistema è in grado di proteggere le superfici applicando uno strato molecolare di silice che forma un rivestimento sottile, trasparente ed incolore senza modificare le caratteristiche estetiche del manufatto. Il metodo è stato studiato in laboratorio ed *in situ*, con le applicazioni nei casi studio di intervento su ceramica invetriata delle facciate esterne della chiesa di Santa Maria Annunciata di Gio Ponti a Milano e dell'Hotel Ausonia-Hungaria a Venezia.

I recenti sviluppi della tecnologia hanno permesso inoltre di applicare i prodotti a base di silice nanostrutturata per il trattamento di materiali porosi con lo scopo di migliorarne l'idrorepellenza.

1. Il vetro e il suo degrado

Le superfici silicatiche di interesse storico artistico possono avere sia origine naturale che artificiale. Rientrano nella prima categoria lapidei come porfidi, quarziti e graniti, ma anche minerali delle argille e quarzo. Sono invece materiali silicatici artificiali quelli ottenuti per trasformazione di materie prime contenenti silicati, cioè vetro e ceramica, che derivano rispettivamente dalla lavorazione di sabbie quarzifere ed argille.

Focalizzando l'attenzione sui materiali vetrosi, ciò che li contraddistingue è la struttura. Si definisce stato vetroso un liquido che, a causa dell'aumento di viscosità durante il raffreddamento, è talmente viscoso da potersi a tutti gli effetti considerare rigido. Lo stato vetroso si contrappone allo stato cristallino: quest'ultimo si contraddistingue per essere un sistema ordinato e periodico di atomi mentre nel vetro si riscontra solo un ordine a corto raggio [1].

Non tutte le sostanze sono tali da portare alla formazione di fasi vetrose, perciò i componenti chimici sono classificati in due gruppi. Gli ossidi formatori di reticolo sono responsabili della struttura del vetro e sono dati dalla fusione della componente quarzifera delle sabbie impiegate

come materia prima. Negli ossidi modificatori rientrano invece tutte le componenti che, volontariamente aggiunte o presenti come impurità nelle sabbie, conferiscono particolari proprietà al materiale. Possono avere ad esempio azione sulla temperatura di fusione (fondenti) o sulle proprietà estetiche (coloranti e decoloranti).

Il vetro più resistente ed in generale con le migliori caratteristiche, è quello che contiene sola silice (SiO_2), ovvero soltanto ossidi formatori. La composizione chimica è la stessa del quarzo, ma cambia la struttura del network (cristallina nel quarzo, amorfa nel vetro). Tuttavia non si riscontra mai nei vetri storici una composizione di questo tipo, sia per le impurezze naturalmente presenti nelle materie prime, sia per le elevate temperature necessarie per la fusione della silice (1730°C), limite tecnico per le produzioni antiche. Le vetrate storiche e tutti i materiali vetrosi antichi hanno perciò composizione chimica variabile in funzione delle materie prime utilizzate.

In particolare è possibile distinguere la manifattura nordeuropea da quella di area mediterranea in funzione del contenuto in potassio e sodio. Nell'entroterra infatti, le sabbie erano addizionate con ceneri vegetali ricche in potassio (ricavate soprattutto dal faggio), mentre l'additivo principale nelle zone costiere era il natron, miscela naturale di sali ricchi in sodio. L'aggiunta dei soli fondenti genera vetri di scarsa qualità e alla miscela erano perciò addizionati anche ossidi stabilizzatori come l'ossido di calcio e di magnesio. Possono essere rinvenuti nel vetro anche altri componenti accessori, che influiscono sulle proprietà ottiche del materiale. Nelle invetriature delle ceramiche ad esempio si trova il piombo, aggiunto sotto forma di sali piombiferi per aumentare la brillantezza del rivestimento. Proprio per l'ampia variabilità delle materie prime, delle aggiunte intenzionali o casuali, spesso l'analisi dei vetri antichi mostra la presenza di decine di elementi diversi [2].

Sebbene il vetro sia considerato un materiale resistente, è soggetto a meccanismi di degrado chimico che possono comprometterne la struttura, causando danni irreversibili. L'apparente inalterabilità del vetro è dovuta alla ridotta velocità di reazione dei meccanismi che si innescano quando le superfici vetrose vengono a contatto con soluzioni acquose. Inoltre gli effetti del degrado sono visibili macroscopicamente soltanto quando i fenomeni hanno già innescato danni irreversibili, perciò conoscerne le cause permette anche di elaborare opportuni piani conservativi [3]. I fenomeni che interessano l'attacco del vetro, come accade per tutti i materiali, sono dovuti all'effetto combinato di caratteristiche intrinseche ed ambientali [4].

In generale si può affermare che quanti più ossidi diversi dalla silice sono presenti, tanto più il vetro sarà soggetto al degrado, innescato principalmente dal pH delle soluzioni e dal loro tempo di permanenza a contatto con le superfici.

L'ambiente acido è responsabile della lisciviazione del vetro: si tratta di un impoverimento del materiale degli ioni modificatori. Gli ioni alcalini e alcalino-terrosi sono dotati di mobilità attraverso il reticolo vetroso ed in presenza di ambiente acido migrano in superficie. Si innesca una

reazione di scambio ionico tra i protoni della soluzione e gli ioni modificatori, che escono quindi dal reticolo vetroso. Gli ioni portati in soluzione possono subire successivo dilavamento o formare delle incrostazioni per precipitazione di sali. Quando la lisciviazione interessa spessori superiori a $0,1\ \mu\text{m}$ si ha un cambiamento di indice di rifrazione tra il vetro e lo strato alterato, visibile come iridescenza, frequentemente osservata nei reperti archeologici. Come notato in precedenza, quando gli effetti del degrado sono visibili a occhio nudo si tratta di danni molto pronunciati che compromettono l'integrità meccanica oltre che chimica del materiale.

L'ambiente basico è responsabile invece del fenomeno di dissoluzione del vetro. Infatti, sebbene la solubilità in acqua del vetro sia molto bassa, il contatto con soluzioni alcaline provoca rottura dei legami tra silicio e ossigeno Si-O-Si. A differenza dell'attacco acido che agisce principalmente sugli ioni modificatori, il pH basico interessa il network degli ossidi formatori. I composti che si formano sono solubili e se dilavati impoveriscono il vetro di una componente strutturale; se rimangono a contatto con la superficie contribuiscono alla continuità della reazione di dissoluzione mantenendo il pH alcalino. I danni causati dal contatto tra vetro e soluzioni basiche sono perciò molto più gravi di quelli riferibili all'attacco acido (Figura 1).

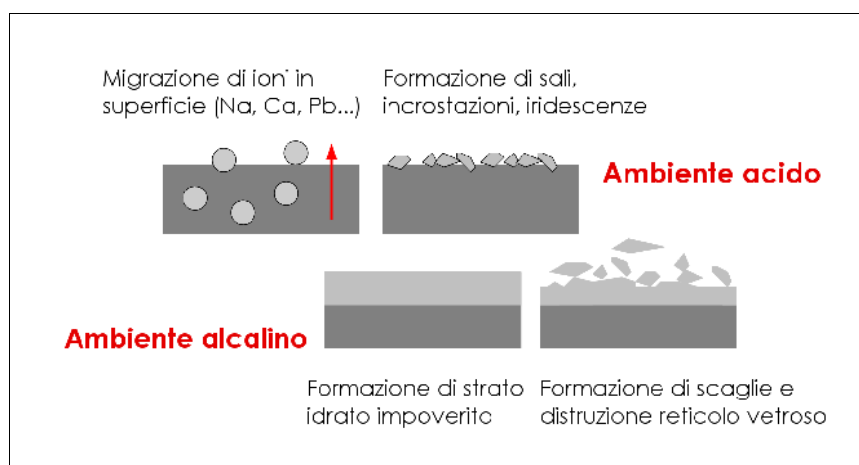


Figura 1: Schema dei fenomeni di degrado del vetro in ambiente acido ed alcalino.

Altri fattori che influiscono sul degrado del vetro sono i processi di produzione, la storia termica e l'omogeneità del materiale, che rendono i fenomeni e i loro effetti specifici per ogni manufatto che si analizza. A differenza di quanto si possa pensare, anche gli oggetti musealizzati e non solo quelli esposti agli agenti atmosferici sono soggetti all'attacco acido e basico. Infatti, in ambienti non ventilati come possono essere le vetrine da esposizione, i prodotti della corrosione invece di essere dilavati persistono costantemente sulla superfici continuando a promuovere la dissoluzione del vetro. Va inoltre ricordato che, anche se presentati ed analizzati separatamente, gli agenti di

degrado agiscono contemporaneamente e durante la vita dell'oggetto esso può subire fasi alterne di contatto con ambienti acidi e basici [5].

Dal punto di vista conservativo, i vetri storici e le ceramiche invetriate spesso non sono stati trattati con opportune metodologie, anche per la mancanza di prodotti specifici per questa categoria di materiali. Si riscontra l'impiego di prodotti di natura organica che però nel tempo hanno dimostrato molti limiti e soprattutto la necessità di rimozione dei loro residui con operazioni invasive. Tali materiali infatti tendono, soprattutto se esposti in ambienti esterni, a cambiare le proprie caratteristiche chimiche ed estetiche (Figura 2) con ingiallimenti, opacizzazioni e progressiva insolubilizzazione dei polimeri. La scarsa compatibilità con i substrati vetrosi rende inoltre difficile l'adesione e i polimeri tendono a sfogliarsi con il trascorrere del tempo [6,7].

Date queste premesse e sfruttando la tradizione e le competenze nell'ambito dello studio dei materiali vetrosi condotti presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova dal gruppo di ricerca di Chimica per i Beni Culturali, è stata messa a punto e brevettata [8] una tecnologia specifica per il restauro conservativo dei materiali vetrosi.



Figura 2: Residui di polimeri organici utilizzati per il trattamento di materiale ceramico esposto in ambiente esterno.

2. La tecnologia sol-gel per la protezione del vetro

Il metodo sol-gel consente di sintetizzare in laboratorio materiali vetrosi altamente puri, poiché al posto di impiegare materie prime minerali, si utilizzano precursori chimici della silice. La tecnologia sol-gel è ben nota nel settore industriale, dove viene comunemente impiegata nella realizzazione di film protettivi. Le potenzialità del metodo, oltre al controllo della composizione chimica, includono la possibilità di funzionalizzare il materiale e di operare con un prodotto in fase liquida, facile da applicare [9]. I limiti principali per l'impiego nel campo del restauro risiedono nel

trattamento termico, necessario per la vetrificazione della silice, e nel pH acido della soluzione dovuto ai catalizzatori impiegati. La ricerca si è quindi focalizzata su questi aspetti, portando alla messa a punto di un metodo di sintesi con soluzioni a pH neutro ed in grado di promuovere la densificazione della silice a temperatura ambiente [10,11].

Il processo di sintesi sol-gel coinvolge reazioni di idrolisi e condensazione, generalmente in solvente alcolico. *L'idrolisi è una reazione che comporta la scissione di molecole (nel caso specifico dei precursori della silice) per effetto dell'acqua. Al fine di promuovere la reazione si utilizzano opportuni catalizzatori, che permettono di ottenere molecole di silanolo (Si-OH). Durante la fase di condensazione, i gruppi silanolo tendono ad unirsi liberando molecole d'acqua (disidratazione) e alcool (dealcolazione). Il progredire della reazione di condensazione porta quindi alla gelificazione, con conseguente aumento della viscosità e diminuzione della flessibilità del reticolo che intrappola il solvente. Dopo un breve periodo di maturazione in cui il sistema si stabilizza, è possibile applicare il formulato che si presenta ancora in fase liquida.*

Subsequentemente dopo la deposizione ha inizio il processo di essiccamento: 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. A questo punto, le metodologie classiche di trattamento prevedono una promozione della densificazione attraverso il riscaldamento fino a 600°C , che elimina le porosità residue per ottenere un rivestimento di silice compatto [12].

Nel metodo messo a punto presso l'Università di Padova, la fase di densificazione avviene invece a temperatura ambiente, come prosecuzione della fase di essiccamento.

Questa innovazione rende perciò la tecnologia adatta anche all'applicazione su materiali di interesse storico artistico, nel rispetto delle superfici sensibili al riscaldamento e con la possibilità di eseguire trattamenti *in situ*. Il formulato può essere dunque facilmente applicato dagli operatori, analogamente ai tradizionali prodotti impiegati nel restauro conservativo.

La metodologia sol-gel consente di realizzare un coating totalmente inorganico, con alta resistenza chimico-fisica e molto stabile nel tempo poiché composto interamente da SiO_2 . E' possibile ottenere materiali vetrosi a temperatura ambiente dello spessore di qualche centinaia di nanometri (variabile in funzione del metodo di applicazione), incolori e trasparenti. Sono perciò invisibili ad occhio nudo e non interferiscono con le caratteristiche ottiche ed estetiche delle superfici trattate. La perfetta compatibilità tra substrato e trattamento è garantita dalla stessa natura chimica dei materiali. Il film sottile si lega al vetro attraverso legami covalenti del tipo Si-O-Si costituendo quindi la nuova superficie esposta del materiale trattato. Inoltre, il trattamento può essere riapplicato come forma di manutenzione, senza la necessità di rimuovere il precedente rivestimento.

L'azione protettiva del film, oltre che creare uno schermo molto resistente tra la superficie e

l'ambiente, riguarda anche altri aspetti. Infatti, nonostante la superficie del vetro possa sembrare liscia, questa presenta una rugosità nanometrica che trattiene gli agenti di degrado. Inoltre, i microdifetti superficiali possono costituire dei siti preferenziali per l'innescio di processi di deterioramento via via più complessi. L'applicazione del film di silice è in grado di livellare queste asperità, come mostrato dalle immagini acquisite con Microscopio a Forza Atomica (AFM) in Figura 3.

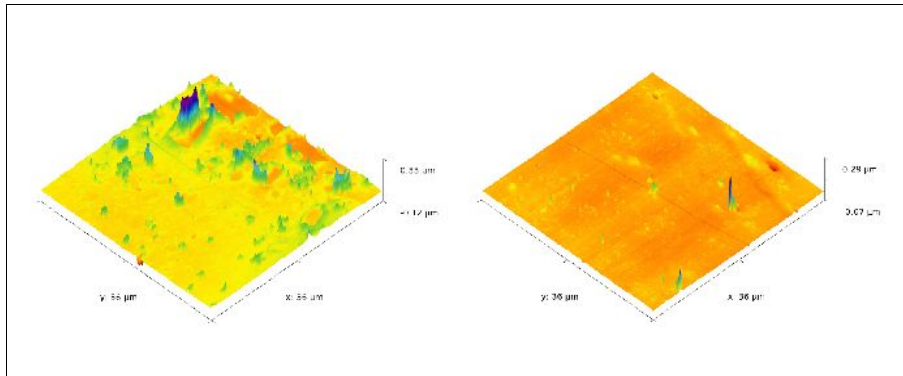


Figura 3: Morfologia della superficie di vetro antico acquisita mediante Microscopio a Forza Atomica (AFM) prima e dopo il trattamento con film di silice. Si nota l'abbattimento della rugosità media superficiale.

L'abbattimento della rugosità superficiale implica una riduzione della superficie specifica esposta al degrado e la diminuzione dei gruppi ossidrilici in grado di creare ponti a idrogeno con l'acqua (Figura 4). Si riscontra perciò un incremento delle proprietà idrorepellenti delle superfici trattate, lungo le quali le gocce scivolano velocemente riducendo notevolmente i tempi di contatto con l'acqua e gli agenti di degrado che essa trasporta. Questo aspetto è particolarmente interessante per il trattamento delle superfici esposte in ambiente esterno. Infatti, la presenza di soluzioni a pH acido e/o alcalino (correlate agli agenti atmosferici e all'inquinamento) è la principale causa di attacco chimico dei materiali vetrosi ed il tempo di permanenza a contatto con queste sostanze è un fattore critico, come descritto in precedenza.

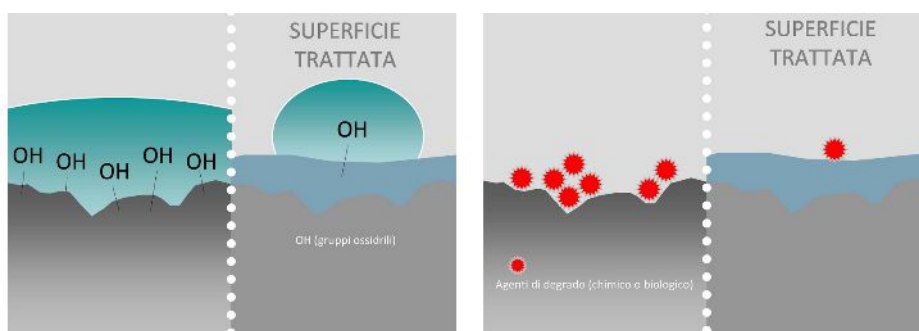


Fig 4: Schema degli effetti della diminuzione della rugosità superficiale nei confronti dell'acqua e degli agenti di degrado.

Per approfondire e verificare le capacità protettive del film di silice, sono state condotte analisi specifiche in laboratorio ed in cantiere. Tra le varie verifiche eseguite, sono stati trattati dei campioni di vetro ricreati con le stesse composizioni chimiche di vetri potassici medievali e sottoposti a cicli di invecchiamento artificiale con acido nitrico, solforico e cloridrico. Lo studio ha rivelato che il campione non trattato presenta iridescenze, fratture e perdita di trasparenza, mentre il materiale trattato non mostra significative differenze pre e post invecchiamento. Questi dati confermano non solo l'effettiva protezione che il coating garantisce al materiale sottostante ma dà ulteriore prova dell'alta resistenza chimica del trattamento. La mappatura degli elementi ha inoltre dimostrato che il coating funge da strato di sacrificio, poiché gli inquinanti come lo zolfo restano intrappolati nel rivestimento senza raggiungere il substrato [13].

3. Dalla ricerca al cantiere

La ricerca dei nuovi materiali per il restauro non può prescindere dalle applicazioni in cantiere. Oltre ai test di laboratorio perciò si è valutato anche il comportamento dei film di silice su materiale storico posto in opera. E' il caso delle ceramiche in stile Liberty di Luigi Fabris che rivestono esternamente il Grande Albergo Ausonia & Hungaria al Lido di Venezia [14]. La principale causa di degrado delle ceramiche è imputabile alla penetrazione ed alla crescita di microorganismi nelle fessurazioni della vetrina, con presenza diffusa di patine biologiche che proliferano tra lo smalto e la vetrina protettiva (Figura 5). E' stato condotto un approfondito studio comparativo [15] tra possibili trattamenti protettivi ed in particolare il film di silice è stato messo a confronto con prodotti tradizionali (Paraloid B72, miscela acril-siliconica di Paraloid B72 e Rhodorsil RC90).



Figura 5: Degrado biologico delle vetrine delle ceramiche di rivestimento dell'Hotel Hungaria a Venezia Lido.

Poiché questi test condotti a partire dal 2007 hanno dato esiti positivi, con performance del film di silice nettamente superiore a quelle dei prodotti convenzionali, si è proceduto con ulteriori prove applicative in laboratorio ed in un'area campione della facciata. L'applicazione a spray si è rivelata idonea per una stesura uniforme e rapida del prodotto. Tuttavia si sono riscontrate delle difficoltà nella fase di preparazione della superficie al trattamento. Per garantire la formazione dei legami covalenti tra la silice del coating e del substrato, è necessario infatti che l'area sia perfettamente pulita. Le ceramiche presentavano residui dei prodotti degradati del precedente trattamento di restauro (Figura 2). I polimeri, resi insolubili dall'invecchiamento, sono risultati di difficile rimozione, considerando anche la morfologia molto articolata dell'apparato decorativo. Si è impiegata una pistola aerografo alimentata ad aria compressa (pressione in uscita 2.5 bar) con ugello da 1.5 mm dotata di filtro per eliminare l'acqua di condensa ed eventuali altre impurità all'interno del tubo (Figura 6).



Figura 6: Fase di trattamento con pistola aerografo delle ceramiche di rivestimento dell'Hotel
Hungaria a Venezia Lido.

La superficie trattata nel 2012 è ora monitorata e confrontata con le zone precedentemente restaurate con polimeri organici. Le superfici risultano attualmente più pulite, non si riscontrano alterazioni cromatiche e si favoriscono le operazioni manutentive rispetto a quelle più invasive e costose di restauro.

I film protettivi in silice sono stati impiegati anche per la protezione del rivestimento esterno in gres della chiesa di S. Maria Annunciata (1964-67) di Gio Ponti a Milano. La chiesa, analogamente ad altri edifici degli anni '60 di Milano progettati dallo stesso architetto (Chiesa di San Francesco d'Assisi al Foppino, edificio INA, edificio Trifoglio del Politecnico), presenta un rivestimento in ceramica invetriata di colore grigio con elementi rettangolari e a punta di diamante realizzate su idea di Gio Ponti [16]. Per questo motivo l'intervento di restauro condotto nel 2011 attraverso un cantiere pilota della Direzione Regionale della Lombardia del Ministero dei Beni e delle Attività

Culturali mirava a minimizzare la sostituzione degli elementi, prediligendo la conservazione *in situ* del rivestimento. Tuttavia l'intero edificio, ed in particolare la parete sud esposta a maggiori sbalzi termici, presentava danni diffusi di diversa natura ed entità (fessurazioni del corpo ceramico, distacchi, efflorescenze saline, attacco biologico, craquelure delle vetrine, Figura 7). Pur trattandosi di un'architettura recente, gli effetti del degrado erano molto evidenti, con cause imputabili sia alle caratteristiche del materiale che all'ambiente. La forma a punta di diamante, con il vuoto nella parte posteriore, ha sicuramente determinato la debolezza delle cuspidi di questi elementi che sono stati ancorati sulle pareti con fugature molto sottili.



Figura 7: Degrado diffuso del rivestimento della chiesa di S. Maria Annunciata di Gio Ponti a Milano. Si notano fessurazioni delle vetrine che a partire dalle cuspidi degli elementi a punta di diamante raggiungono il corpo ceramico, lacune ed efflorescenze saline.

La composizione della vetrina e la sua porosità inoltre rendono il materiale inadatto all'esposizione in esterno. L'atmosfera inquinata urbana e gli agenti atmosferici hanno concorso ad accentuare e promuovere i fenomeni di degrado. Le analisi diagnostiche condotte sugli elementi compromessi hanno permesso di identificare i fenomeni in atto, attribuendo alla tecnica di produzione l'alveolazione della vetrina (per la descrizione particolareggiata dell'analisi del degrado si rimanda a [17]). Questa ha fornito un punto di innesco di ulteriore degrado, creando dei siti preferenziali per accumulo di acqua ed inquinanti responsabili della progressiva frattura della vetrina che in alcuni casi ha interessato anche il corpo ceramico. Sono stati condotti test applicativi dei film di silice in laboratorio ed *in situ* per ottimizzare i parametri ed eseguire test di invecchiamento. L'utilizzo della tecnologia sol-gel a catalisi neutra è stata essenziale per evitare la migrazione degli ioni piombo presenti nella vetrina che avrebbero portato alla formazione di fenomeni di iridescenza. La deposizione spray tramite pistola aerografo ha prodotto un coating uniforme e si è rivelata compatibile con l'applicazione in cantiere su superfici estese. I test di invecchiamento hanno dimostrato che, mentre sulle superfici trattate si osservano diffusione della microfessurazione,

depositi e opacizzazione, gli elementi protetti con film di silice non presentano alterazioni ed il rivestimento è in grado di sigillare le fessurazioni più piccole, limitandone la ramificazione. Tutti i test sono stati svolti anche sugli elementi di nuova produzione destinati alla sostituzione di piastrelle irreversibili ed al ripristino delle lacune. Il film di silice ha superato le prove di applicazione anche su questo materiale.

L'intervento di protezione in cantiere è stato realizzato al termine del restauro. Le superfici da trattare sono state preparate con un'accurata pulizia realizzata per zone immediatamente prima dell'applicazione, per evitare quanto più possibile contaminazioni. L'operazione ha previsto un lavaggio con una soluzione acquosa di tensioattivo, il risciacquo con acqua deionizzata e l'irrorazione con alcol isopropilico per rimuovere eventuali residui del lavaggio. I parametri dell'aerografo sono gli stessi impiegati per il trattamento delle ceramiche dell'Hotel Hungaria a Venezia (pressione in uscita 2.5 bar, ugello da 1.5 mm con filtro). Sono stati trattati con questa tecnica circa 300 mq di superficie [17]. Dopo due anni si è potuto constatare il successo dell'intervento, che, dopo due interi cicli stagionali, ha permesso di mantenere il rivestimento pulito e di rallentare quindi i fenomeni di degrado in atto.

4. Nuovi sviluppi

La versatilità della metodologia sol-gel permette di agire sulla composizione chimica del film di silice, funzionalizzandolo con molecole che conferiscano specifiche proprietà al trattamento. In particolare la ricerca ha riguardato l'estensione nell'uso dei formulati nanotecnologici a base silice ai materiali porosi. Se infatti sul vetro si sfruttano le proprietà filmanti che creano un rivestimento sulle superfici compatte, nei materiali porosi si ha l'assorbimento del prodotto ed un comportamento chimico-fisico differente. La proprietà che è stata indagata è l'idrorepellenza, poiché l'acqua è il principale agente di degrado dei materiali esposti in ambiente esterno. Diversi trattamenti a base silice sono stati testati su materiale carbonatico ed in dettaglio: silice inorganica, silice funzionalizzata con componente organica, nanoparticelle di silice ed un prodotto a base di polisilossani (SILO 111, CTS). I prodotti sono stati applicati su tasselli di pietra calcarea e su intonaco in occasione del restauro della Chiesa di San Giovanni Battista a Bassano del Grappa (VI). Per verificare l'effetto idrorepellente conferito da ciascun trattamento, è stato eseguito il test della spugna di contatto a distanza di una settimana dal trattamento (Figura 8, metodologia di prova sviluppata dal CNR ICVBC - Istituto per la Conservazione e la Valorizzazione dei Beni Culturali - di Firenze). Le misure sono state eseguite con bilancia digitale con precisione pari al centesimo di grammo [18].



Figura 8: Test di assorbimento d'acqua con il metodo della spugna di contatto delle superfici lapidee trattate con silice nanostrutturata funzionalizzata.

I risultati riportati in Tabella 1 mostrano che il trattamento con silossani (SILO 111, CTS) si dimostra efficace per superfici poco porose, come nel caso del Biancone di Pove e per gli intonaci. Su Pietra di Custoza, l'idrorepellenza è momentanea ed in caso di contatto prolungato la superficie inizia ad assorbire l'acqua in eccesso. Il protettivo di formulazione inorganica non ha dimostrato una spiccata diminuzione dell'assorbimento d'acqua. Le nanoparticelle di silice assorbite dal materiale poroso, pur conferendo un buon effetto idrofobico nell'immediato, hanno avuto risultati lievemente inferiori rispetto ai polisilossani. Tra le diverse formulazioni testate, i risultati migliori sono stati ottenuti con il film di silice funzionalizzato che ha ridotto l'assorbimento d'acqua di oltre il 95% in tutte le tipologie di supporto a cui è stato applicato.

	N.T.	SILO 111	NANO PARTICELLE	SILICE INORGANICA	SILICE FUNZIONALIZZATA
Pietra di Custoza	0,03	0,03	0,01	0,00	0,00
Biancone di Pove	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00
Intonaco originario	0,30	0,26	0,28	0,13	0,05
Intonaco 1896	0,10	0,07	0,20	0,16	0,05

Tabella 1: Calcolo della quantità di acqua assorbita con il metodo della spugna di contatto su

materiali carbonatici della chiesa di S. Giovanni Battista a Bassano del Grappa (VI). I valori sono espressi in $W_a: \text{g/cm}^3 \times \text{minuto}$.

5. Conclusioni

I materiali silicatici come vetro e ceramica, sebbene considerati più stabili rispetto ad altri, sono soggetti a meccanismi di degrado chimico che ne compromettono la conservazione. La mancanza di prodotti specifici per il loro trattamento ha dato impulso alla ricerca accademica nello sviluppo di sistemi innovativi per la protezione. A partire dalla tecnologia sol-gel che permette di ottenere film sottili in silice, si sono studiati opportuni adattamenti che ne consentano l'applicazione nel campo dei beni culturali. E' ora possibile trattare materiali di natura silicatica applicando in forma liquida un prodotto in grado di vetrificare a temperatura ambiente formando un rivestimento dello spessore di qualche centinaia di nanometri, incolore, trasparente, invisibile a occhio nudo e molto resistente dal punto di vista chimico poiché composto da sola silice. La perfetta compatibilità è garantita dalla stessa natura chimica di rivestimento e substrato. I nuovi sviluppi riguardano l'estensione dell'applicazione dei prodotti nanotecnologici a base silice per i materiali porosi, al fine di fornire proprietà idrorepellenti alle superfici senza l'uso di prodotti a prevalente composizione organica che sono soggetti a rapido degrado chimico ed estetico.

Ringraziamenti

Siltea ringrazia Eugenio Rigoni della Restoring Art di Rossano Veneto (Vi) per la proficua collaborazione.

Bibliografia

- [1] V. Gottardi, *Il vetro*, Patron Editore (1976)
- [2] C.Fiori, M.Vandini, V.Mazzotti, *I colori del vetro antico* 55-84, Il prato (2004)
- [3] Sholtze, H., *Glass Nature, Structure and Properties*, Springer - Verlag New York (1991)
- [4] A. Montenero, C. Piccoli, *Il vetro*, La chimica per l'arte, Zanichelli, Bologna, 279-346 (2007)
- [5] E. May, M. Jones, *Conservation Science heritage materials*, RSC Publishing (2006)
- [6] 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, 3083–3096 (2006)

- [7] 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, 335–351 (2007)
- [8] Patent n. 0001370467 *Synthesis of silica protective films by tin-catalized sol-gel process* Università di Padova (2006)
- [9] J.D. Wright, N. A.J.M. Sommerdijk, *Sol-gel materials. Chemistry and applications*, CRC Advanced chemistry Text (2000)
- [10] 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, 193–198 (2004)
- [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, 2983–2992 (2008)
- [12] 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.
- [13] M. De Bardi, H. Hutter, M. Schreiner, R. Bertoncello, Potash-lime-silica glass: protection from weathering, in press.
- [14] R. Bertoncello, B. Dal Bianco, L. Nodari, U. Russo, G. Salviulo, *Diagnosi e monitoraggio del degrado. Grande Albergo Ausonia e Hungaria - Se i muri potessero parlare - Venezia Lido (Italy) - I libri di Damoli Editore, Verona, 55-77* (2008)
- [15] V. Donà, *Diagnostica e monitoraggio del degrado di manufatti ceramici di valore storico-artistico: la facciata dell'Hotel Hungaria a Venezia Lido*, tesi di dottorato, Università degli Studi di Padova, Scuola di dottorato: Studio e conservazione dei beni archeologici e architettonici, indirizzo scienze e tecnologie per i beni archeologici e architettonici, ciclo XXIII (2011)
- [16] M.A Crippa, C. Capponi, *Gio Ponti e l'architettura sacra. Finestre aperte sulla natura, sul mistero, su Dio*, Silvana Editoriale, 103-116 (2005)
- [17] 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 28° convegno internazionale di Scienza e Beni Culturali, Bressanone, 405-415 (2012)

- [18] P. Tiano, C. Pardini, *Valutazione in situ dei trattamenti protettivi per il materiale lapideo, proposta di una nuova semplice metodologia*, ARKOS 5, 30 –36 (2004)