

La tecnologia sol-gel per la protezione della ceramica

MICHELE
CECCHIN*

I PROTETTIVI PER LA CERAMICA

CLAUDIA
BORTOLUSSI*

La ricerca scientifica applicata ai beni culturali ha dedicato ampio spazio alla caratterizzazione della ceramica e dei suoi fenomeni di degrado. Altrettanto non si può affermare per i protettivi, che sono mutuati dalle soluzioni messe a punto per il trattamento dei materiali lapidei. Si è constatato che alcuni dei prodotti comunemente impiegati non sono sufficientemente stabili nel tempo, causando alterazioni cromatiche e generando ulteriori fonti di degrado per il materiale a cui sono stati applicati. I prodotti di natura organica esposti in ambiente esterno subiscono ingiallimento, opacizzazione, insolubilizzazione dei polimeri e presentano scarsa compatibilità ed adesione con i substrati vetrosi (fig. 1). I sistemi sol-gel a base silice hanno invece dimostrato di essere una valida alternativa ai tradizionali protettivi e sono perfettamente compatibili con materiali silicatici quali ceramica e vetro. I coating ottenuti rispondono a requisiti fondamentali: sono incolori e trasparenti, impermeabili all'acqua, permeabili al vapore, otticamente stabili e reversibili.

Fig. 1. Residui di prodotti protettivi invecchiati sulle ceramiche invetriate dell'Hotel Ausonia Hungaria al Lido di Venezia.



Il termine sol-gel indica un metodo per sintetizzare materiali vetrosi o ceramici partendo da reazioni chimiche in fase liquida, anziché dalla fusione ad alte temperature di materie prime minerali come sabbie o argille. Dal processo si ottengono ossidi come la silice che possono essere utilizzati in varie forme: nanoparticelle, corpi ceramici densi, aerogel o film sottili. Le potenzialità del metodo, oltre al controllo della composizione chimica e della purezza, includono la possibilità di funzionalizzare il materiale - rendendolo ad esempio idrofobico - e di operare con un prodotto in fase liquida, facile da applicare.

La tecnologia sol-gel è ben nota nel settore industriale, dove viene impiegata nella realizzazione di film protettivi. I limiti principali nel campo del restauro risiedono nella catalisi acida del sistema e nel trattamento termico necessario per la formazione di film densi. La ricerca si è perciò focalizzata su questi due aspetti, portando alla messa a punto di un metodo di sintesi con pH prossimo alla neutralità e promuovendo la densificazione della silice a temperatura ambiente.

Il processo di sintesi sol-gel coinvolge reazioni di idrolisi e condensazione in un solvente alcolico. L'idrolisi porta alla scissione delle molecole del precursore della silice per effetto dell'acqua al fine di isolare i gruppi silanolo (Si-OH). L'impiego di catalizzatori permette di promuovere questa reazione, la cui cinetica sarebbe altrimenti molto lenta. La successiva condensazione vede l'unione di questi gruppi con liberazione di molecole di acqua (disidratazione) e di alcol (dealcolazione). La progressione di queste reazioni porta alla gelificazione con un aumento di viscosità della soluzione e la formazione di un reticolo poroso che trattiene la fase liquida. Dopo un breve periodo di maturazione dell'ordine di qualche giorno, il sistema si stabilizza. Da questo momento è possibile applicare la soluzione al substrato da proteggere.

Il processo di essiccamento ha inizio contestualmente all'applicazione del prodotto sulla superficie, con la formazione di legami covalenti del tipo Si-O-Si tra il silicio del coating e quello del substrato, con liberazione di acqua e alcol di reazione. Questo processo nei metodi classici è promosso da un trattamento termico che favorisce la formazione di un rivestimento denso e compatto.

Nel metodo messo a punto presso l'Università di Padova¹ ed implementato da SILTEA la densificazione avviene a temperatura ambiente, come prosecuzione della fase di essiccamento. Questa innovazione rende la tecnologia adatta a materiali di interesse storico artistico, nel rispetto delle superfici sensibili a trattamenti termici, con l'ulteriore vantaggio di poter eseguire applicazioni direttamente in cantiere e con mezzi semplici. Il formulato può essere facilmente applicato dagli operatori, analogamente ai tradizionali prodotti impiegati nel restauro conservativo.

I coating ottenuti con questa tecnologia si caratterizzano per l'alta resistenza chimico-fisica, sono incolore e trasparenti, non ingialliscono per effetto degli UV e non subiscono effetti di cross-linking come i polimeri. È possibile ottenere coating con spessori di qualche centinaia di nanometri invisibili ad occhio nudo fino a strati di qualche micron, modulando la concentrazione.

Lo sviluppo di protettivi per ceramica e vetro è nato dall'esigenza di colmare la lacuna di soluzioni specifiche per questi materiali. Gli studi condotti presso l'Università di Padova hanno comparato l'invecchiamento di prodotti polimerici tradizionali (Paraloid B72 e Rhodorsil RC90 in miscela con Paraloid B72) ed una prima formulazione di film di silice. I test sono stati condotti sulle ceramiche di rivestimento esterno dell'Hotel Ausonia Hungaria, edificio Liberty al Lido di Venezia. I polimeri hanno aumentato l'idrofobicità nell'immediato, ma il monitoraggio nell'arco dei tre anni di esposizione all'ambiente esterno marino ha dimostrato il progressivo degrado dei coating fino al distacco e alla perdita completa del protettivo nel caso del Paraloid B72². La stabilità dimostrata invece dal protettivo sol-gel ha incoraggiato lo sviluppo di un prodotto basato su questa tecnologia, che è stato testato in una zona campione dello stesso hotel (fig. 2).

Fig. 2. Applicazione con pistola aerografo di protettivo in silice basato su tecnologia sol-gel per il trattamento delle ceramiche di rivestimento esterno dell'Hotel Ausonia Hungaria al Lido di Venezia.



A completamento delle ricerche svolte in ambito universitario, SILTEA ha perfezionato diverse soluzioni, differenziando le applicazioni per ceramiche porose da quelle per superfici invetriate.

Il trattamento della terracotta deve infatti mantenere la naturale traspirabilità al vapore e contemporaneamente inibire la penetrazione dell'acqua. Si è optato perciò per una funzionalizzazione della silice che mantenesse la matrice inorganica e le altre caratteristiche del coating, impedendo l'assorbimento di acqua e delle sostanze da essa veicolate. Le soluzioni sviluppate (SIOX-5 RE10, SIOX-5 RE25) si applicano per nebulizzazione o a pennello,

su superficie consolidata ed asciutta. L'effetto protettivo si attiva in 30 minuti ed il trattamento raggiunge la stabilità in 72 ore.

Per quanto riguarda smalti e vetrine, la protezione si ottiene sigillando microimperfezioni e microfessurazioni (cavilli). L'impermeabilizzazione è data da una componente chimica (la funzionalizzazione) ed una fisica, poiché le superfici rivestite hanno una rugosità media superficiale molto bassa che favorisce un flusso rapido dell'acqua. I prodotti messi a punto (SIOX-5 RE36 e SIOX-5 RE16) vengono nebulizzati o applicati a pennello e richiedono una distribuzione con panno morbido.

L'impermeabilizzazione inibisce in entrambi i casi la penetrazione di sporco, impurità, sali e biodeteriogeni, ed isola il materiale dal contatto diretto con gli agenti di degrado.

L'approccio nello sviluppo di questi materiali ha privilegiato la via della compatibilità tra trattamento e substrato e la possibile ri-applicazione del prodotto senza la necessità di rimuovere residui di interventi precedenti. Si è

però tenuto in considerazione anche il concetto della reversibilità, sebbene si sia dimostrato un argomento per certi versi superato³. Le opzioni di rimozione dei rivestimenti sol-gel può seguire due vie, l'intervento sulla sola frazione funzionalizzata attraverso trattamento con plasma che riporta alle originali caratteristiche di bagnabilità, o l'applicazione di impacchi di soluzioni alcaline per la rimozione totale.

CASI STUDIO

Di seguito sono descritti due interventi eseguiti su ceramica invetriata e terracotta. In entrambi i casi si è seguito un protocollo che parte dalla diagnostica e si conclude con la verifica del trattamento.

La tecnologia sol-gel è stata scelta per la protezione della Chiesa di S. Maria Annunciata a Milano, progettata negli anni '60 nella struttura e nei materiali da Gio Ponti (fig. 3). Sebbene si tratti di un'opera recente, il rivestimento costituito da piastrelle in grès porcellanato smaltato con foggia a punta di diamante ed elementi piani della stessa dimensione (14,5x7 cm) è affetto da un grave degrado, imputabile sia alle caratteristiche intrinseche del materiale, sia all'ambiente urbano cui sono esposte. Le vetrine delle piastrelle presentano una cavillatura diffusa che spesso degenera in fessurazioni e distacchi, smentendo la convinzione dell'architetto che si trattasse di materiale *incorruttibile*. Inoltre la forma a punta di diamante presenta un vuoto sul retro che favorisce la frattura delle cuspidi (fig. 4).

Nel 2005 la Direzione Regionale della Lombardia del Ministero dei Beni e delle Attività Culturali ha intrapreso un progetto conservativo dell'edificio, con particolare attenzione per il rivestimento esterno. Un primo intervento si è concretizzato nel 2011, con l'obiettivo di ridurre la sostituzione degli elementi danneggiati in favore della conservazione.



Fig. 3. La Chiesa di Santa Maria Annunciata di Gio Ponti a Milano.

Fig. 4. Fenomeni di degrado del rivestimento esterno della Chiesa di Santa Maria Annunciata di Gio Ponti.



Le analisi diagnostiche hanno permesso di caratterizzare il corpo ceramico e la vetrina la cui porosità è stata individuata come punto di innesco di fenomeni di fratturazione. Queste indagini sono state preliminari anche alla definizione del protettivo e del suo metodo di applicazione. I test sono stati condotti in laboratorio su materiali originali e sui nuovi elementi previsti per la sostituzione e completati da applicazione su un'area campione. La presenza di Piombo sulle vetrine originali ha fatto propendere per un sistema sol-gel che impedisse fenomeni di iridescenza superficiali. I campioni sono stati sottoposti ad invecchiamento artificiale, grazie al quale si è potuto constatare che il film di silice è in grado di bloccare la ramificazione delle fessurazioni ed inibire il deposito di materiale in superficie. Rispetto ai campioni originali, non si osservano alterazioni estetiche e cromatiche perciò il trattamento è stato considerato idoneo all'applicazione. Le superfici sono state pulite con acqua e tensioattivo, nebulizzate con alcol isopropilico e trattate per mezzo di pistola aerografo alimentata ad aria compressa. Il primo lotto di lavori ha previsto il trattamento di 300 mq di superficie principalmente sulla facciata meridionale, ai quali si è aggiunto un secondo lotto nel 2015 concentrato sul lato nord. Si è approfondito lo studio del degrado del materiale che presenta in questa zona delle microporforazioni riconosciute come segni di picchettatura in fase di posa. Per intervenire su questi difetti che richiedevano spessori e concentrazioni maggiori del film, è stata messa a punto una specifica formulazione in grado di colmare microfessurazioni più profonde ed estese. L'applicazione è stata eseguita a pennello per eseguire ritocchi puntuali, mentre la superficie è stata trattata a spray analogamente al primo lotto di lavori⁴ (fig. 5).

Un terzo lotto è previsto per il 2020. La continuità dei lavori ha permesso di monitorare le aree trattate e confermare la scelta del trattamento sol-gel a protezione del rivestimento.

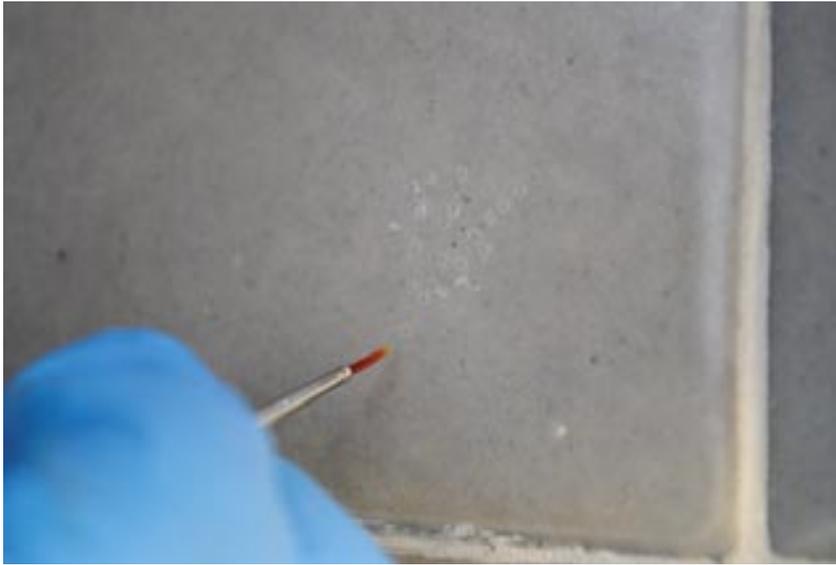


Fig. 5. Ritocco puntuale con protettivo sol-gel concentrato in corrispondenza di difetti della vetrina.

Nel 2018 il Segretariato Regionale della Lombardia del MIBACT ha richiesto i protettivi sol-gel anche per la protezione dei cotti decorativi del Chiostro Piccolo della Certosa di Pavia, databili alla fine del '400 (fig. 6).

Si sono individuate due formulazioni per i test in laboratorio ed *in situ* al fine di scegliere il miglior prodotto associato al metodo di applicazione più consono alla morfologia della superficie, considerando anche l'interazione con i prodotti utilizzati per il restauro (consolidamento con silicato di etile e stuccature preesistenti a base cementizia). Le aree di test sono state pulite con pennello a setole morbide per la rimozione dei depositi incoerenti e ne-



Fig. 6. I cotti decorativi del Chiostro Piccolo della Certosa di Pavia.

Fig. 7. Applicazione del protettivo sol-gel a spray e stesura con pennello.



bulizzate con alcol isopropilico per favorire l'apertura delle porosità e l'asciugatura della matrice. I formulati testati si differenziano per tipo di funzionalizzazione (gruppi alifatici e gruppi metilici) e concentrazione (10 e 25%). Trattandosi di materiale poroso, particolare attenzione è stata rivolta alla valutazione del contenuto d'acqua con igrometro digitale e all'incremento dell'idrorepellenza delle superfici trattate. A 72 ore dal trattamento si sono eseguite misure di coefficiente di assorbimento d'acqua (W_a) con il metodo della spugna di contatto che hanno confermato la totale idrorepellenza della superficie trattata (W_a passa da $4,5 \cdot 10^{-2}$ a $0,008 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min}$). Per il formulato più concentrato si è osservato un temporaneo fenomeno di tonalizzazione, che tende ad attenuarsi nel tempo. Da queste aree sono stati prelevati dei campioni per la verifica della compatibilità, per l'analisi morfologica, per valutare il grado di penetrazione e per stabilire l'incremento di idrorepellenza attraverso la misura dell'angolo di contatto.

Le analisi in microscopia digitale ed elettronica a scansione hanno permesso di stabilire che i formulati lasciano inalterata la morfologia, la chimica e l'estetica della superficie e che il rivestimento ha un comportamento conformale. La penetrazione dei due trattamenti si attesta tra 0,3 e 1,5 mm e per entrambi si ha un angolo di contatto di 114° . La scelta del formulato è ricaduta sul formulato meno concentrato e le prove di applicazione hanno suggerito come migliore opzione l'uso combinato di spray e pennello al fine di assicurare la copertura degli elementi in rilievo e delle porzioni sottosquadro e di modulare la quantità di prodotto in presenza di substrati a diverso grado di porosità (fig. 7). La superficie da proteggere presenta infatti cotti realizzati a mano, a stampo ed elementi intonacati.

Attesi i 40 giorni di maturazione del trattamento consolidante, si è eseguito il trattamento procedendo per porzioni verticali seguendo i tre passaggi testati (pulitura, irrorazione con alcol, deposizione). In seguito alla stabilizzazione



Fig. 8. Verifica del comportamento idrofobico della terracotta dopo il trattamento.

si sono condotti test di verifica con l'osservazione dell'angolo di contatto e con la misura del coefficiente di assorbimento d'acqua. Le misure sono state ripetute a un mese dall'applicazione, confermando i dati attesi, con un effetto idrofobico chiaramente visibile e valori di assorbimento d'acqua prossimi allo zero (fig. 8).

PAROLE CHIAVE

Tecnologia sol-gel; protezione della ceramica.

ABSTRACT

The traditional products used for the conservation of ceramic have proven their limits in terms of stability, durability and possibility of removal. Thanks to the sol-gel technology it was possible to develop specific silica protective coatings for porous and glazed ceramic. The treatments have an inorganic matrix and are functionalized to impart hydrophobic properties, they are compatible with ceramic, colorless and transparent with high chemical and optical stability. These coatings were chosen for the protection of glazed modern ceramic by Gio Ponti in Milan and ancient terracotta at the Carthusian monastery of Pavia.

The case studies are presented explaining the method starting from diagnostic analysis for the characterization of the material, the design of the coating, the definition of the method of application, the treatment and the verification tests.

NOTE

* Responsabile tecnico e responsabile laboratorio, Siltea srl- spin off dell'Università degli Studi di Padova.

¹ B. DAL BIANCO et al., *Investigation on sol-gel silica coatings for the protection of ancient*

glass: Interaction with glass surface and protection efficiency, «J. of Non-Crystalline Solids», 354, 2008, pp. 2983-2992.

² V. DONA' et. al., *A survey of polymeric treatments applied on the Liberty glazed tiles of the Hungaria Facade*, «Hydrophobe VI 6th International Conference on Water Repellent Treatment of Building Materials», 2011, pp. 47-58.

³ P. BAGLIONI, R. GIORGI, *Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural Heritage*, «Soft Matter» 2, 2006, pp. 293-303.

⁴ R. BARATTI et al., *La chiesa di Santa Maria Annunciata all'ospedale San Carlo Borromeo a Milano. Interventi conservativi sulle superfici di un'opera di Gio Ponti e sull'annunciazione della facciata settentrionale*, «Intervenire sulle superfici dell'architettura tra bilanci e prospettive. Atti del 34° convegno internazionale di Scienza e Beni Culturali, Bressanone», 2018, pp. 581-590.