

IL CANTIERE DELLA “CA’ GRANDA”. LA LETTURA DELL’ESPERTO SCIENTIFICO

ANTONIO SANSONETTI (*)

Nota presentata dal m.e. Amedeo Bellini
(Adunanza del 22 marzo 2012)

SUNTO. – Il lungo intervento di conservazione condotto sui fronti esterni della “Ca’ Granda” in Milano ha consentito di condurre un cantiere sperimentale, durante il quale è stato possibile valutare gli effetti di alcuni metodi di pulitura e di applicazioni di trattamenti protettivi e consolidanti. Questo lavoro è stato preceduto da una approfondita caratterizzazione delle superfici in terracotta che ha messo in evidenza l’esistenza di due diverse finiture rosse, al di sotto dei depositi concrezionati; le finiture sono composte da gesso e colla di coniglio la prima, olio siccativo e biacca la seconda, e sono entrambe pigmentate con ocre. Mettendo in fila l’insieme delle osservazioni, macroscopiche, microscopiche e composizionali, si è pervenuti, alla scelta del metodo di pulitura che utilizza una sorgente impulsata laser Nd:YAG con emissione a 1064 nm. In questo modo è assicurata la maggiore conservazione dei materiali di finitura e dei microframmenti in corso di distacco a causa dei fenomeni di degrado, in alcuni casi particolarmente avanzati.

ABSTRACT. – The conservation works on the external facades of the so-called “Ca’ Granda” allowed to carry out a pilot yard, during which several cleaning methods have been tested; moreover it was possible to apply water-repellent and consolidation treatments, in order to monitor their performances. This survey was preceded by a complete characterization as regards Terracotta surfaces, which highlighted the presence of two different red finishes: the first was composed by gypsum and rabbit glue and second by siccative oil and lead white; both were pigmented with red ochre. Collecting all the observations, by a macroscopic and microscopic point of view, the choice of laser cleaning proved to be the most suitable. It used a Nd:YAG pulsed source, emitting at 1064 nm. Doing so, the assurance of the most complete conservation has been obtained, taking into account the particularly worrying state of conservation of the substrate.

(*) Istituto per la Conservazione e Valorizzazione dei Beni Culturali. Consiglio Nazionale delle Ricerche.
E-mail: sansonetti@icvbc.cnr.it

1. INTRODUZIONE

La Conservazione dei Beni Culturali diviene progressivamente, pur con molte difficoltà, un campo di azione multidisciplinare. Il riferimento alle difficoltà nasce da considerazioni attinenti i diversi linguaggi e metodi di lavoro che si vedono operare nel campo. E' in questo ambito che le scienze sperimentali come la Fisica, la Chimica, e la Biologia hanno collaborato a quell'obiettivo comune cui tende il processo della Conservazione di un Bene Culturale. Una professionalità con competenze scientifiche può quindi contribuire grandemente a questo processo: la conoscenza materica del Bene, lo studio del suo stato di conservazione, la scelta dei prodotti e dei metodi più appropriati per l'intervento, sono tutti percorsi che si avvalgono di tali competenze. Il caso del cantiere della Ca' Granda è risultato paradigmatico a questo proposito e ha permesso una buona confluenza delle diverse discipline chiamate alla collaborazione per una sua corretta conservazione. Le ragioni di tutto questo risiedono nei giusti tempi messi a disposizione per gli studi preliminari, nel favorire un continuo scambio tra l'apporto della diagnostica e le scelte progettuali, nei comuni intenti di tutte le parti coinvolte, in particolare modo per quanto concerne la divulgazione dei risultati conseguiti.

2. IL RILIEVO DELLO STATO DI CONSERVAZIONE

Un corretto rilievo dello stato di conservazione risulta utile nelle scelte progettuali di intervento, sia per quanto riguarda i metodi di pulitura, sia per ciò che concerne la scelta dei prodotti di conservazione e del metodo per la loro applicazione. Solo in questo modo il computo delle ore lavorative e dei costi dell'intervento potrà basarsi sui dati di un set di dati il più possibile oggettivo e consentire il rispetto dei tempi e del budget.

Lo stato di conservazione delle terrecotte ornamentali e dei mattoni delle facciate esterne della Ca' Granda era caratterizzato, prima dell'intervento, prevalentemente dalla presenza di abbondanti depositi superficiali di colore scuro che nascondevano, spesso quasi totalmente, il colore rosso delle superfici. I depositi sono definiti dalla Normativa UNI Beni Culturali 11182, come accumuli di materiali estranei, quali polvere, terriccio, guano, ecc. avente spessore variabile, generalmente scarsa coerenza e scarsa aderenza al materiale sottostante. Lo spessore dei depositi rag-

giungeva valori di circa 450 micron e risultava costituito da composti di zolfo e calcio oltre che da particelle carboniose e silicati (*Fig. 1*).



Fig. 1 – Deposito superficiale su terrecotte ornamentali. A destra: sezione lucida trasversale osservata al microscopio ottico in luce riflessa. Si osserva il corpo ceramico come substrato e i soprastanti strati di deposito.

In alcuni punti il deposito superficiale non era presente ed il corpo ceramico risultava a vista a causa dell'avanzare di esfoliazioni, e di scagliature, generalmente in corrispondenza di soluzioni di continuità del materiale originario.

In alcune porzioni dei paramenti era possibile individuare la perdita di frammenti di materiale ceramico; in particolare sono stati identificati fenomeni di disgregazione (*Fig. 2*) fino ad arrivare alla mancanza di elementi tridimensionali.



Fig. 2 – Disgregazione a carico della porzione di una cornice.

Gli interventi che negli anni interessarono le superfici compresero la sostituzione di singoli elementi ceramici, sia nel paramento murario che, ancor più, nelle parti di ornato. Si vedono quindi oggi numerose formelle realizzate con materiali ceramici analoghi dal punto di vista

composizionale rispetto ai materiali originari, ma anche sostituzioni effettuate con malte tradizionali o cementizie.

L'analisi architettonica, le fasi costruttive, il repertorio di forme legato agli aspetti artigianali della produzione, la sua serialità da un lato e l'unicità dei pezzi modellati o di statuaria dall'altro, si legano indissolubilmente alle storie dei restauri.

Inoltre, l'usanza di proteggere e conservare gli elementi in terracotta nelle prassi manutentive o di restauro, attraverso trattamenti di finitura, in parte nasconde e rende difficile il riconoscimento di altri indizi. Ricordiamo infatti che, soprattutto tra la seconda metà dell'Ottocento e la prima metà del Novecento, si presenteranno esemplificazioni di prescrizioni atte al restauro degli edifici storici di epoca medievale-rinascimentale, nonché accorgimenti per rendere durevoli e mantenere edifici in cotto di nuova costruzione.

3. STUDIO E CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI COSTITUTIVI

3.1 *Caratterizzazione dei materiali ceramici*

Allo stato della ricerca i metodi derivati dalle scienze sperimentali, costituiti da strumenti e analisi precisi e sensibili, consentono una lettura approfondita, di taglio nuovo, ma non sono neutrali. L'unicità del dato, la sua fragilità, gli errori sistematici e casuali, nonché la frammentarietà e relatività delle informazioni ci devono mettere in guardia su ciò che viene definito "oggettività della diagnostica", che invece deve essere sempre interpretata e valutata nella sua complessità e specificità.

Lo studio che qui si presenta ha riguardato sia le decorazioni in terracotta ornamentale, che gli apparati in mattoni, e si è focalizzato su alcune superfici di finitura di colore rosso, ben individuabili ad una distanza ravvicinata. I dati raccolti dalla campagna diagnostica sono stati confrontati con quanto emerso da precedenti indagini condotte dall'allora Centro Gino Bozza nel 1993,¹ permettendo da un lato di concentrare l'attenzione sulle porzioni di facciata non ancora studiate, dall'altro di ispezionare le stesse superfici a distanza di anni.

¹ Il Centro CNR Gino Bozza ha dato origine, con i gemelli centri di Roma e Firenze, all'attuale ICVBC del CNR.

In *Fig. 3* è riportato uno schema relativo alle aree indagate sui singoli lotti oggetto di studio e le aree oggetto della precedente campagna diagnostica.

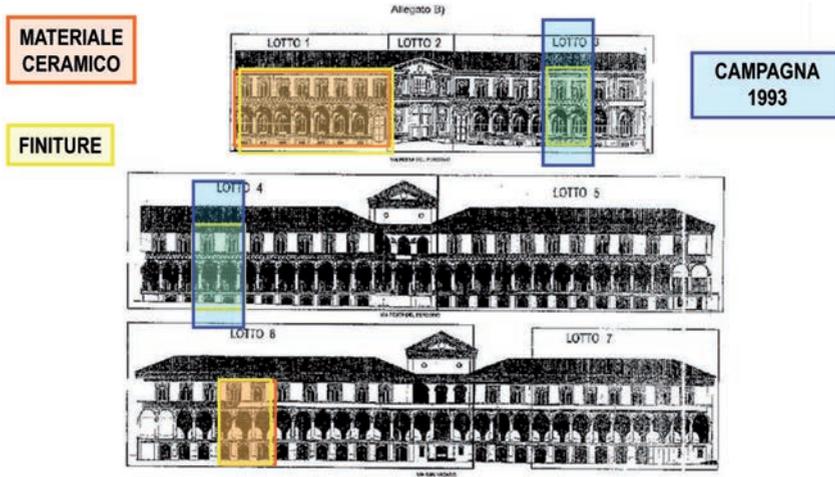


Fig. 3 – Schema delle aree oggetto di indagini diagnostiche.

Lo studio delle superfici di finitura è stato condotto sia per mezzo di metodi non invasivi (fluorescenza di raggi X portatile in dispersione di energia, EDXRFp), sia mediante tecniche di laboratorio più tradizionali.

Le analisi di laboratorio sono state condotte su circa cinquanta microframmenti prelevati su mattoni e terrecotte ornamentali delle aree di analisi indicate in *Fig. 3*. I campioni sono stati osservati allo stereomicroscopio per la programmazione del piano analitico (stereomicroscopio Leitz Wild M420 corredato di sistema per l'acquisizione di immagini in formato digitale/telecamera Nikon DS-5M/USB); le osservazioni sono state approfondite mediante microscopia ottica su sezioni sottili per la caratterizzazione del corpo ceramico (microscopio polarizzatore Nikon Eclipse E400 Pol), microscopia ottica su sezioni trasversali lucide (microscopio ottico Leitz Ortholux in luce riflessa) per lo studio delle superfici di finitura, diffrazione a raggi X su polveri per la definizione mineralogica dei materiali e dei prodotti di degrado (Diffratometro a raggi X Panalytical X'Pert PRO), fluorescenza a raggi X su polveri per la definizione della composizio-

ne elementare del corpo ceramico,² cromatografia ionica per la definizione del contenuto in sali solubili.³

Infine studi stratigrafici e morfologici sono stati condotti mediante analisi al microscopio elettronico a scansione corredato da spettrometro in dispersione di energia (SEM+EDS),⁴ mentre la definizione della componente organica, ove presente, è stata indagata mediante analisi spettroscopica FTIR.⁵

Lo studio del materiale ceramico ha mostrato che l'impasto ha una analoga composizione per i mattoni pieni e per le formelle in terracotta. Esso presenta differenti aspetti macroscopici caratterizzati da una colorazione omogenea rossa, oppure da un colore crema; in alcuni casi e per quello che riguarda le terrecotte ornamentali, si osserva un aspetto che presenta le due colorazioni mescolate in una fiammatura.

² Le polveri (opportunamente seccate in stufa e calcinate) sono state miscelate con $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ in rapporto di peso costante 1:4. Le miscele ottenute sono state fuse in crogioli di platino utilizzando una perlatrice automatica con bruciatore a metano/ossigeno e quindi colati in un piattino di platino del diametro di 40 mm. I dischi vetrosi così ottenuti sono stati analizzati mediante la tecnica della spettrometria di fluorescenza a raggi X a dispersione di lunghezza d'onda (WD-XRF) utilizzando uno spettrometro a raggi X sequenziale Philips PW 2400 con tubo al Rodio calibrato con campioni standard internazionali certificati e campioni interlaboratori di rocce, minerali e materiali ceramici.

³ Le analisi sono state eseguite mediante un cromatografo ionico Dionex DX 100 utilizzando la colonna Dionex Ion PacAS4A con una miscela $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ quale eluente per la separazione degli anioni e la colonna Dionex Ion Pac CS12 con una soluzione di acido metansolfonico quale eluente per la separazione dei cationi. I campioni in polvere (essiccati in stufa a 60°C) sono stati solubilizzati in acqua UHQ (Ultra High Quality avente resistenza non inferiore a 18M Ω) nel rapporto 100 mg di polvere in 100 ml di acqua. La soluzione è stata filtrata prima dell'introduzione in colonna.

⁴ Le osservazioni morfologiche e le analisi spettrometriche sono state condotte mediante microscopio elettronico a scansione JEOL 5910 LV corredato di spettrometro a raggi X in dispersione di energia IXRF-2000. Gli studi morfologici sono stati condotti mediante osservazioni con elettroni retrodiffusi (BES) su sezioni trasversali lucide opportunamente rese conduttrici mediante deposizione di un film di grafite sulla superficie. La natura composizionale degli strati pigmentati è stata indagata mediante l'acquisizione di spettri e mappe EDS tra 0 e 20 keV sulle stesse sezioni trasversali lucide.

⁵ Fourier Transform InfraRed Spectroscopy; le analisi sono state condotte mediante spettrofotometro Nicolet Nexus corredato di microscopio Continuum. Gli spettri sono stati acquisiti in cella di diamante lavorando in trasmissione con detector MCT nell'intervallo di frequenze da 4000 a 650 cm^{-1} .

L'argilla impiegata per la realizzazione dei mattoni pieni e per la produzione delle formelle è di natura non carbonatica; dal punto di vista mineralogico si registra una preponderanza della componente silicatica in termini di quarzo e feldspati, sia sodici che potassici, la presenza di ematite, illite e clorite quali minerali argillosi, e di anfibolo. Il degrado delle malte adiacenti ha generato gesso come prodotto di neoformazione, che si è cristallizzato nella porosità del corpo ceramico. La temperatura di cottura può essere ipotizzata attorno ad un valore medio non superiore a circa 900°C.

I dati raccolti concordano con quanto rilevato durante la campagna di indagini del 1993, sia per quanto concerne la composizione del materiale, sia per le tecniche di lavorazione. Per quanto riguarda i dati ottenuti dall'analisi delle formelle, si può ipotizzare l'uso di impasti appositamente formulati per conferire una maggiore plasticità al materiale crudo. I differenti valori nei contenuti in allumina sembrerebbero indicare che l'argilla utilizzata è stata soggetta ad una depurazione durante i processi di preparazione del materiale (*Tab. 1*).

Tab. 1 – Composizioni elementari medie espresse in ossidi, in percentuale in peso, di mattoni e terrecotte.

Ossidi	Lotto 4 Quattrocento (campagna 1993)		Lotto 3 Seicento (campagna 1993)		Lotto 6 Quattrocento (via San Nazzaro)		Lotto 1 Seicento (via Festa del Perdono)	
	T (n=9)	M (n=11)	T (n=17)	M (n=11)	T (n=4)	M (n=4)	T (n=7)	M (n=5)
SiO₂	71.03	72.53	71.21	71.72	68.39	69.09	69.87	70.20
Al₂O₃	14.80	14.30	16.56	14.70	15.17	14.68	17.21	16.24
TiO₂	0.79	0.80	0.88	0.79	0.83	0.79	0.96	0.88
Fe₂O₃	5.33	5.01	4.65	5.20	4.67	4.90	4.04	4.94
MnO	0.13	0.10	0.05	0.12	0.08	0.09	0.04	0.07
MgO	2.23	1.88	1.15	1.03	1.87	1.85	1.35	1.46
CaO	1.92	1.67	1.38	1.75	2.43	1.60	2.62	2.04
Na₂O	1.40	1.50	1.79	1.82	1.63	1.67	1.55	1.49
K₂O	2.21	2.06	2.21	2.68	2.08	2.43	2.05	2.36
P₂O₅	0.16	0.15	0.12	0.19	0.11	0.14	0.09	0.16
P.F.	1.91	1.39	4.24	1.71	2.62	2.62	5.99	2.02

T=terrecotte ornamentali; M=mattoni (tra parentesi il numero di campioni analizzati). Analisi XRF di laboratorio; i dati sono stati normalizzati escludendo il valore di perdita al fuoco (P.F.).

3.2 *I materiali di finitura*

Sulle formelle in terracotta ornamentale, sia quattrocentesche che seicentesche, sono stati osservati visivamente residui di finiture di colore rosso; è ragionevole pensare che tali finiture siano state applicate al fine di omogeneizzare le tonalità del corpo ceramico e con scopi di protezione.⁶ Il degrado del corpo ceramico non ha consentito la conservazione delle finiture su tutte le superfici. L'estensione e la omogeneità delle finiture osservate era, prima dell'intervento, di difficile valutazione a causa della presenza degli estesi e coprenti depositi grigi di cui si è già discusso. La presenza o meno della finitura può essere utilizzata come indizio per comprendere l'epoca di utilizzo dell'elemento che costituisce il substrato delle finiture stesse, pur con tutte le riserve cui si accennava sopra.

Lo studio analitico di tali finiture è stato eseguito dapprima mediante una campagna di tipo non invasivo mediante fluorescenza a raggi X portatile in dispersione di energia (EDXRF).⁷ I punti di misura hanno rilevato, prevalentemente nel lato seicentesco, la presenza di piombo. I risultati di questo screening iniziale hanno permesso di ottimizzare il prelievo di campioni, riducendolo al minimo. Sui 12 campioni prelevati sono stati condotti studi stratigrafici mediante tecniche di laboratorio quali: osservazioni al microscopio ottico in luce polarizzata su sezioni trasversali lucide, microscopia elettronica a scansione corredata da microsonda elettronica in dispersione di energia (EDX), spettroscopia infrarossa (FTIR).

Le osservazioni microscopiche hanno rilevato strati di colore rosso, aventi spessore intorno ai 30-40 μm , aderenti al corpo ceramico e carat-

⁶ Si ricorda il caso dei cotti del chiostro piccolo della Certosa di Pavia, coevi per origine ai nostri quattrocenteschi.

⁷ È stato utilizzato uno spettrometro XRF portatile (serie ALPHA 4000, Innov-X) con micro tubo a raggi X avente anodo al tantalio. L'analisi viene eseguita in due step con due energie diverse: 30KeV - 6,5 μA - filtro 2mm di alluminio per la determinazione degli elementi pesanti e 15KeV - 7 μA - filtro 0,1 mm di alluminio per la determinazione degli elementi leggeri. L'area irraggiata è di circa 155 mm^2 . Lo spettrometro è equipaggiato con un rivelatore Si-PIN (FWHM <230 eV a 5.95 KeV linea K α del Mn) raffreddato con una cella Peltier. Lo strumento viene appoggiato alla superficie da analizzare mantenendo costante la distanza del tubo e del rivelatore, posizionati ad un'angolazione fissa all'interno della testa dello strumento e protetti da una finestra di Kapton. La costanza delle condizioni geometriche è garanzia della riproducibilità delle misure e quindi della confrontabilità dei dati. Gli spettri XRF sono stati registrati in via digitale, tramite un palmare integrato e software dedicato.

terizzati occasionalmente dalla presenza di cretture perpendicolari all'andamento dello strato stesso; la loro composizione risulta a base di gesso ed ocra rossa, (spettro EDS Fig. 4). Gli spettri FTIR hanno consentito di individuare sostanze proteiche (probabilmente uovo o caseina) e olio (Fig. 5) Lo studio delle componenti organiche impiegate per la stesura delle superfici di finitura, è ancora oggetto di indagine. Si tratta di un approfondimento rispetto a quanto già definito nella campagna del 1993, dove l'olio era risultato il componente organico principale. Rimane comunque una ricerca complessa, non scevra da dubbi e perplessità, anche a causa della avvenuta mineralizzazione della maggior parte delle componenti organiche in ossalati di calcio. Sicuramente su superfici così porose ed esposte all'aperto, era prassi comune "trattare" le superfici in cotto con sostanze oleose o proteiche per "impermeabilizzarle". Così come l'applicazione di trattamenti era pensato per riaggregare il materiale, sorta di consolidamento e/o "ravvivare" il colore o omogeneizzare gli elementi cromaticamente disomogenei.

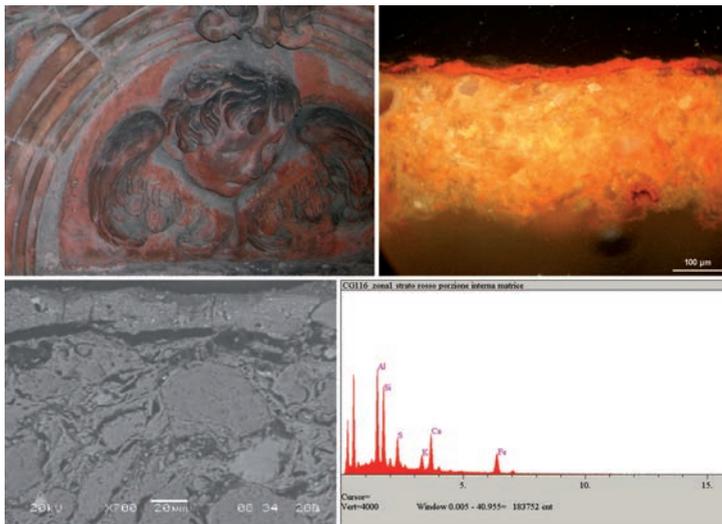


Fig. 4 – In alto a sinistra area di campionamento, a destra sezione lucida trasversale osservata al microscopio ottico in luce riflessa. In basso a sinistra sezione lucida trasversale osservata al microscopio elettronico a scansione in modalità low vacuum (28Pa). Lo strato esterno mostra discontinuità perpendicolari all'andamento dello strato di finitura rosso. A destra spettro EDS registrato in corrispondenza dello strato rosso.

Si distinguono oltre ai picchi del corpo ceramico anche calcio, zolfo e ferro, propri dello strato rosso esterno.

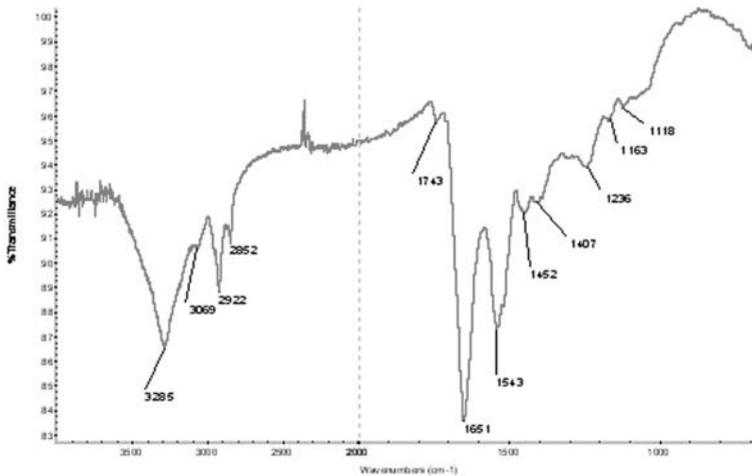


Fig. 5 – Spettro FTIR registrato in corrispondenza dello strato di finitura. Residuo solido dopo l'estrazione in esano – cella di diamante, si notano i segnali attribuibili ad una sostanza proteica (probabilmente uovo), o ad una miscela di caseina e olio.

L'altra tipologia di finiture rosse mostra uno strato di spessore piuttosto regolare pari a circa 30 micron; essa si compone di biacca ed olio siccativo, probabilmente olio di lino. La sostanza pigmentante è ematite Fe_2O_3 per entrambe le finiture. Nelle porzioni di campione indagato, lo stato di adesione tra finiture e corpo ceramico è buono.

Risulta quindi evidente che le finiture rosse rappresentano un aspetto caratterizzante le vicende costruttivo-manutentive della fabbrica, per altro non documentate nelle fonti d'archivio. Per questi motivi è risultata cruciale la loro conservazione, rendendo complessa la scelta di un metodo di pulitura in grado di garantire la massima permanenza di queste fragili testimonianze.

4. VALUTAZIONE DEGLI INTERVENTI CONSERVATIVI

4.1 Obiettivi del cantiere pilota

Esiste una esigenza riconosciuta di anticipare con un cantiere pilota le risultanze di un intervento conservativo, avvalendosi di una prima fase di conoscenza e di studio; in questa fase la valutazione degli effetti dei metodi e dei prodotti di conservazione, dovrebbe essere con-

dotta con indagini strumentali e di laboratorio. Tale esigenza, non ancora sufficientemente diffusa nella prassi del cantiere, ha trovato nel caso della Ca' Granda una felice e virtuosa realizzazione in una collaborazione sinergica, consentendo di testare gli interventi ed in particolare i metodi di pulitura, i prodotti per il consolidamento superficiale e per il trattamento di protezione idrorepellente.

La successione temporale dei lotti di intervento della Ca' Granda, che si sono sviluppati in un periodo di circa 4 anni, ha consentito di monitorare le prestazioni dei prodotti utilizzati nella conservazione in condizioni naturali di invecchiamento e per un tempo piuttosto lungo di circa due/tre anni. Questa possibilità è piuttosto infrequente e di norma ci si limita ad applicare i prodotti e ad ispezionare lo stato di conservazione nei tempi programmati.

Il progetto diagnostico è stato quindi svolto in piena e proficua sinergia con i progettisti dell'intervento, che hanno operato la scelta finale dei metodi in base alle risultanze del cantiere di studio.

Per quanto concerne la pulitura si ricorda brevemente che essa è una operazione chiamata a rimuovere quanto si identifica come estraneo rispetto alla superficie del manufatto e che inoltre si ritiene possa danneggiare il substrato e la sua buona conservazione. La pulitura ha anche lo scopo di rendere meglio leggibile la morfologia del manufatto stesso, i suoi effetti chiaroscurali e decorativi. Nel presente scritto si intende con consolidamento superficiale l'applicazione di un prodotto o di un formulato che abbia l'obiettivo di restituire la coesione perduta alla microstruttura dei materiali in opera. Questo effetto viene ottenuto applicando il prodotto consolidante con l'accortezza che penetri secondo quello che viene definito un gradiente di concentrazione. Infine l'intervento di protezione della superficie applica dei prodotti idrorepellenti in modo da limitare l'accesso di acqua liquida alla superficie stessa, con l'obiettivo di rallentare le cinetiche del degrado nel cui meccanismo l'acqua possiede un ruolo molto importante.

In corrispondenza del lotto 1 (corpo di fabbrica sinistro guardando il portale di ingresso seicentesco in Via Festa del Perdono – Fig. 3) è stato allestito il cantiere pilota. E' stata scelta una area del paramento in laterizio e un area adiacente delle cornici delle bifore decorate con formelle di terracotta su cui sono stati valutati cinque differenti metodi di pulitura, i prodotti conservativi e i loro metodi di applicazione. Le zone dei test sono state scelte in modo che avessero omogenee condizioni di conservazione, così da introdurre elementi di maggiore obietti-

vità nella valutazione delle prestazioni di metodi e prodotti differenti. Di seguito sono descritte le diverse metodologie di pulitura testate, i loro parametri, nonché i risultati ottenuti.

- laser EOS 1000; sorgente Nd:YAG; durata dell'impulso laser di circa 60-130 micro-secondi. fluenza operativa media 1.35 J/cm^2 , frequenza di ripetizione 20 Hz; diametro dello spot utilizzato 3,5 mm.
- aero-abrasivatura Rotec; abrasivo Mikhart 130 costituito per oltre il 99% di CaCO_3 ; granulometria media 140 micron, pressione di esercizio 0.2 bar;
- lavaggio con acqua nebulizzata - 5 cicli da 5 minuti ciascuno;
- impacco di carbonato di ammonio (soluzione satura); tempo di applicazione 3 ore;
- impacco di EDTA (soluzione acquosa al 7%); tempo di applicazione 16 minuti.

Le superfici in terracotta presentano un rilievo accentuato che non consente l'esecuzione di indagini non invasive di cantiere per la valutazione dei metodi di pulitura, che necessitano di superfici piane per il posizionamento degli strumenti. Pertanto la valutazione è stata effettuata mediante l'esame in laboratorio di campioni appositamente prelevati dalle superfici, tramite osservazioni microscopiche e indagini spettroscopiche. Da ogni area di pulitura è stato prelevato un frammento per indagare in sezione trasversale le differenze tra superficie pulita e superficie sporca. Il deposito compatto sui supporti ceramici presi in esame è costituito essenzialmente da silicati, particelle carboniose e gesso.

La formella pulita mediante soluzione satura di carbonato di ammonio (*Fig. 6*), presenta vaste aree dove il risultato ottenuto deve essere considerato insoddisfacente, soprattutto in corrispondenza dei sottosquadri dove l'impacco ha probabilmente faticato ad aderire; in alcune delle stesse aree di sottosquadro si osservano sbiancamenti diffusi. La superficie pulita appare schiarita come se fosse interessata da precipitati in forma di minuti cristalli bianchi: si tratta di un accumulo di sali solubili di spessore variabile attorno ai 100 micron che sono precipitati immediatamente al di sotto della superficie esterna. Permangono numerose particelle scure, raccolte in fondo ad incavi presenti sulla superficie e residui di fibre appartenenti al materiale spessente utilizzato per l'impacco (*Fig. 7*).

In alcune aree dei campioni prelevati nella parte non ancora pulita si individuano lacerti della finitura rossa composta da biacca ed olio sic-

cativo. E' infatti ben visibile uno strato chiaro nella immagine ottenuta mediante elettroni retro diffusi; questa modalità di acquisizione dell'immagine consente di mettere in evidenza le parti dove sono localizzati gli elementi ad alto peso atomico, che vengono visualizzate come molto brillanti (Fig. 8). Al termine della pulitura la finitura rossa è presente solo in minime tracce; a tale proposito si può ipotizzare che la finitura a biacca ed olio sia stata rimossa da un meccanismo di idrolisi che ha interessato la componente oleosa che accompagna la biacca, il cui attacco da parte del carbonato d'ammonio, è stato favorito dai lunghi tempi di contatto (3 ore). Il metodo testato non si è quindi dimostrato selettivo ma, al contrario rimuove sia il deposito grigio costituito da gesso, che la finitura. Per questo motivo il metodo è stato scartato.



*Fig. 6 – Sinistra: formella dopo pulitura con Carbonato d'Ammonio.
Destra: formella dopo pulitura con Rotec.*

Per quanto concerne la formella pulita con il sistema brevettato Rotec, ad una osservazione macroscopica esso sembra avere raggiunto lo scopo di rimuovere la maggior parte dei depositi compatti (Fig. 6); tale obiettivo non viene però realizzato completamente. Una ulteriore osservazione a livello macroscopico interessa il tono cromatico generale della formella pulita con Rotec, che risulta in parte desaturato. Se si approfondiscono le osservazioni e si indaga mediante stereo-microscopia, si evince che il deposito non è stato rimosso completamente, neppure da quelle aree che macroscopicamente sembravano avere raggiun-

to un livello di pulitura soddisfacente. Permangono infatti ancora numerosi residui di sporco ben visibili nel fondo di micro-solchi presenti sulla superficie ceramica.

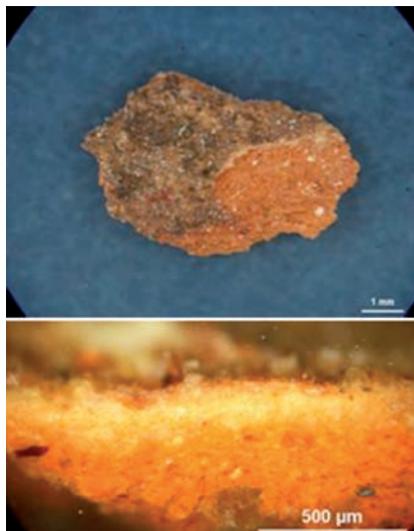


Fig. 7 – Sopra osservazione allo stereomicroscopio della superficie pulita con carbonato di ammonio dopo pulitura; sotto osservazione al microscopio ottico in luce riflessa di sezione lucida trasversale. Superficie pulita; si osserva la morfologia della formazione sub-superficiale.

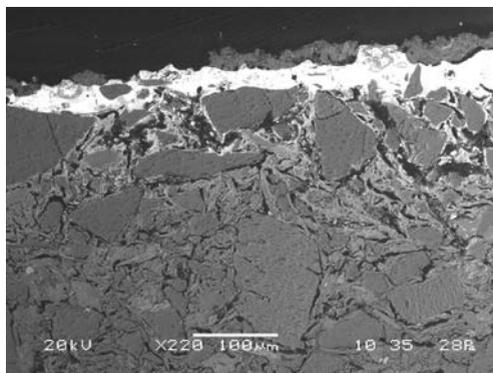


Fig. 8 – Osservazione in elettroni retrodiffusi (BSE). Area di indagine EDS. Sezione trasversale di un campione proveniente da una zona non ancora pulita; si osserva lo strato di finitura realizzato con un composto di piombo (strato chiaro) e, al di sopra, un deposito di gesso.

Il sistema ha rimosso il deposito superficiale, ma al tempo stesso non si osservano tracce della finitura, neanche in forma residuale, che unitamente a segni sulla superficie esterna, lasciano ipotizzare una abrasione spinta.

In *Fig. 9* è mostrato un dettaglio della formella pulita mediante laser Nd:YAG: si osserva la presenza di lacerti della finitura di colore rosso intenso al di sopra del corpo ceramico. Il laser consente una delimitazione molto precisa delle aree pulite, e conseguentemente è stato possibile prelevare dei frammenti che includono sia una parte pulita, che una non pulita. Nelle porzioni non pulite il deposito si presenta compatto, sottile e di colore grigio; sottostante ad esso è presente la finitura rossa. In corrispondenza delle aree pulite la finitura viene conservata. Le indagini hanno evidenziato che, in questo caso, la finitura rossa ha una composizione gessosa, contiene ossalato di calcio ed è pigmentata con ematite.



*Fig. 9 – Sinistra: formella dopo pulitura con Laser.
Destra: formella dopo pulitura con EDTA.*

La pulitura mediante EDTA non ha fornito risultati soddisfacenti riguardo alla rimozione del particolato (*Fig. 9*). L'EDTA è un complessante dell'atomo di calcio che mostra il massimo della sua efficacia quando agisce su di un substrato che contiene tale elemento (nel caso in questione gesso e/o carbonato di calcio); in assenza di una tale composizione il formulato si mostra quindi piuttosto inefficace. Per le

ragioni appena descritte ed essendo inoltre l'impacco costituito da un mezzo acquoso, esso ha rimosso la finitura di natura gessosa, parzialmente solubile in acqua, di cui infatti non si trova traccia dopo l'applicazione.

Lo spray di acqua nebulizzata non ha prodotto un risultato soddisfacente (*Fig. 10*) mostrando inoltre l'inconveniente dell'apparire di formazioni bianco/grigiastre localizzate. La finitura, ove presente, sembra conservarsi in parte. Si evince quindi che la nebulizzazione, protratta per un tempo di 25 minuti rimuove, almeno in parte la finitura gessosa, pur non ottenendo una superficie libera dai depositi neri. Vi sono infatti anche lacerti minimali di sporco grigio raccolto a piccole placche.



Fig. 10 – Formella dopo pulitura con nebulizzazione.

5. PROTEZIONE E CONSOLIDAMENTO SUPERFICIALE. VALUTAZIONE DEI PRODOTTI CONSERVATIVI

I prodotti impiegati sia sui laterizi, sia sulle superfici in terracotta, sono stati scelti dopo un'ampia ricerca bibliografica e sulla base della precedente esperienza di test in laboratorio effettuata da ICVBC. La valutazione degli effetti di efficacia e di variazione cromatica è avvenuta mediante il metodo della spugna di contatto e mediante misure colorimetriche (Colorimetro a Riflettanza Minolta Chromameter 200). Il metodo della spugna di contatto, recentemente normato dall'UNI, si avvale di una spugna che viene imbibita di acqua, premuta contro la superficie assorbente in modo controllato e

riproducibile, e ripesata. Per differenza si calcola quanta acqua è stata assorbita sulla superficie di misura. Eseguendo l'applicazione della spugna prima e dopo i trattamenti conservativi, si misurano delle variazioni indotte dalla presenza del trattamento stesso e che riguardano le sue proprietà idrorepellenti.

Qui di seguito vengono brevemente illustrate le caratteristiche dei prodotti testati.

Consolidanti

1. RC 70 (Rhodia); Rhodia RC 70 è un silicato di etile che deve la sua azione alla idrolisi e successiva formazione di silice idrata che precipita all'interno della porosità del materiale lapideo; successivamente la silice idrata subisce un lento processo di disidratazione e polimerizzazione.
2. VP 5035 (Degussa); il prodotto è un silicato di etile modificato allo scopo di rendere il prodotto maggiormente elastico: una catena normal-butilica collega due gruppi etossi-silanici. L'inserimento della catena n-butilica permette inoltre una leggera azione idrorepellente.
3. ACRIL ME (CTS); si tratta di una resina acrilica, dispersa in acqua a pH 8.5 in microemulsione. Presenta una viscosità di massima di 500cps e un aspetto semi-trasparente.

Protettivi

1. RC 80 (Rhodia); è una miscela di silicato di etile e di poli-metil-silossano. Si tratta quindi di un consolidante con una leggera azione idrorepellente.
2. Wacker 290 (Wacker Chemie AG); è un silossano oligomero.
3. Fluoline HY (CTS); si tratta di una soluzione di copolimeri fluorurati in miscela di solventi (acetato di butile, acetone).

Come si evince dai risultati riassunti in *Tab. 2*, tutti i prodotti testati abbattano l'assorbimento di acqua per capillarità in misura più che soddisfacente. L'efficacia di tutti i prodotti utilizzati viene quindi considerata ottima.

I risultati delle misure colorimetriche vengono espressi nel Sistema CIE 1931; questo sistema viene molto utilizzato quando è necessario valutare differenze di colore di una superficie opaca, tra prima e dopo un trattamento di finitura (*Tabb. 3 e 4*); da una analisi dei dati emerge che, per quanto concerne i protettivi, il minor impatto cromatico viene garantito dal prodotto Fluoline ($\Delta E=1,98$); per quanto

concerne invece i consolidanti il prodotto che determina le minori variazioni cromatiche è ACRIL ME ($\Delta E=4,72$).

Sulle terrecotte (*Tab. 4*), si considera accettabile un valore di ΔE inferiore a 3, soglia di una variazione cromatica identificabile ad occhio nudo; per quanto concerne i prodotti protettivi due di loro rispondono a tale requisito (W290 e Fluoline), mentre fa eccezione, seppur di poco, il prodotto RC80 ($\Delta E=4,24$). Nel caso dei consolidanti tutti i prodotti impiegati hanno determinato variazioni che possono essere considerate accettabili.

Tab. 2 – Misure di assorbimento di acqua su laterizio.

	Prodotto	H ₂ O ass. (g)		Riduzione (%)
		Prima	Dopo	
Protettivo	RC80	3.16	0.01	99.8
	W290	3.16	0.01	99.8
	Fluoline	2.91	0.01	99.5
Consolidante	RC70	3.10	0.02	99.5
	WP5035	2.99	0.02	99.3
	ACRIL ME	3.23	0.02	99.5

Tab. 3 – Misure colorimetriche per la valutazione dei trattamenti protettivi e consolidanti su laterizio.

Prodotto	T ₀			T ₁			ΔL	Δa	Δb	ΔE
	L	a	b	L	a	b				
Protettivo										
RC80	48,19	10,37	11,45	38,11	13,62	14,59	-10,09	3,25	3,14	11,05
W290	49,96	8,74	9,35	41,94	12,70	15,09	-8,03	3,96	5,74	10,63
Fluoline	53,09	15,35	17,10	51,29	14,93	17,80	-1,80	-0,42	0,70	1,98
Consolidante										
RC70	56,11	10,82	12,48	45,96	14,99	16,19	-10,15	4,17	3,71	11,58
WP5035	51,27	14,72	15,78	39,92	18,41	19,19	-11,35	3,69	3,40	12,41
ACRIL ME	53,32	12,06	11,88	49,25	13,24	13,97	-4,07	1,18	2,10	4,72

Legenda: T₀=Misure effettuate prima dell'applicazione dei prodotti, T₁=Misure effettuate dopo l'applicazione dei prodotti.

Tab. 4 – Misure colorimetriche per la valutazione dei trattamenti protettivi e consolidanti su terracotta.

Prodotto	T ₀			T ₁			ΔL	Δa	Δb	ΔE
	L	a	b	L	a	b				
Protettivo										
RC80	51,62	23,02	27,08	47,48	23,88	26,86	-4,14	0,86	-0,22	4,24
W290	47,80	22,65	23,78	47,32	22,19	22,49	-0,48	-0,46	-1,29	1,45
Fluoline	45,81	18,75	19,56	43,90	20,01	21,33	-1,91	1,26	1,78	2,90
Consolidante										
RC70	41,99	22,01	22,31	43,35	21,65	21,34	1,36	-0,36	-0,97	1,71
WP5035	42,80	19,67	20,46	40,45	20,43	19,82	-2,35	0,76	-0,64	2,55
ACRIL ME	48,79	20,48	20,52	47,14	21,33	21,91	-1,65	0,85	1,40	2,32

Legenda: T₀=Misure effettuate prima dell'applicazione dei prodotti, T₁=Misure effettuate dopo l'applicazione dei prodotti.

6. CONCLUSIONI

I dati raccolti durante il cantiere sperimentale hanno permesso di introdurre degli elementi di oggettività nella scelta del metodo di pulitura; infatti mettendo in fila l'insieme delle osservazioni, macroscopiche, microscopiche, e composizionali, si è pervenuti, attraverso pochi dubbi, alla scelta del metodo di pulitura che utilizza una sorgente impulsata laser Nd:YAG. In questo modo è assicurata la maggiore conservazione dei materiali di finitura e dei microframmenti in corso di distacco a causa dei fenomeni di degrado in alcuni casi particolarmente avanzati; ciò ha evitato l'intervento di pre-consolidamento che di norma complica di molto le operazioni di pulitura stesse. Se dal punto di vista del manufatto questa si è rivelata la scelta ottimale, dal punto di vista della logistica di cantiere, tale scelta ha comportato una revisione della tempistica e dei costi di intervento, l'uso di accorgimenti legati alla sicurezza dell'operatore, e un aggiornamento specialistico finalizzato all'ottimale utilizzo dello strumento.

7. RINGRAZIAMENTI

Gli autori desiderano ringraziare tutto il personale della sezione di Milano dell'Istituto per la Conservazione e Valorizzazione dei Beni Culturali del Consiglio Nazionale delle Ricerche, che ha partecipato allo studio oggetto di questo scritto.

BIBLIOGRAFIA

- UNI 11182. 2006 Beni Culturali. Materiali Lapidari Naturali ed Artificiali. Descrizione della forma di alterazione. Termini e Definizioni.
- UNI 11432:2011 Beni culturali - Materiali lapidei naturali ed artificiali - Misura della capacità di assorbimento di acqua mediante spugna di contatto.
- A. Sansonetti, C. Colombo, C. Conti, S. Della Torre, R. Fant and J. Striova. Saving Finishings on Terracotta Tiles with Laser Cleaning, in: Book of Abstracts, IX Lacona Laser in Conservation of Artworks Int. Conference. London 7-10 October 2011.
- R. Fant, M. Gasparoli, P. Gasparoli, A. Sansonetti, J. Striova. La salvaguardia di finiture rosse su terracotta tramite pulitura laser. Atti del 4° Convegno APLAR (Applicazioni laser nel restauro) – Roma 14-15 Giugno 2012.