

Licenza di copyright

Copyright ©2006- 2012

Tutti i diritti sono riservati a Nardini Editore,
IG-IIC* e ai rispettivi autori.

E' vietata la riproduzione e la diffusione, anche
solo parziale, sotto qualsiasi forma o
denominazione

* Italian Group-International Institute for Conservation

ELABORAZIONE ED APPLICAZIONE DI UN SISTEMA DI PULITURA PER L'ASSOTTIGLIAMENTO DI STRATI DI CARBONATAZIONE SU SUPERFICIE MURALE DIPINTA SENSIBILE, REALIZZATO MEDIANTE SOLUZIONI ACQUOSE ADDENSATE A PH DEBOLMENTE ACIDO.

Marco NICOLA^{1,2}, Roberto SCALESSE³, Salvatore COLUCCIA¹

¹ Dipartimento di Chimica IFM - Università degli Studi di Torino

² ADAMANTIO srl Science in Conservation – Torino

³ ERRESSE Restauro e Conservazione – Priverno (Latina)

Introduzione

Dal dicembre 2005 sono stati avviati dal Comune di Formia, in collaborazione con la Soprintendenza Archeologica, i lavori per lo scavo ed il restauro del complesso archeologico dei criptoportici. Le attività, ancora in corso, si svolgono sotto la direzione scientifica della Dott.ssa N. Cassieri della Soprintendenza Archeologica del Lazio, che si ringrazia per aver consentito e promosso la fruttuosa collaborazione fra le équipes degli archeologi, dei chimici e dei restauratori; la direzione tecnica è stata affidata agli architetti, M. Moretti e G. Taccagnie e all'Ing. R. Giannitelli. [1]

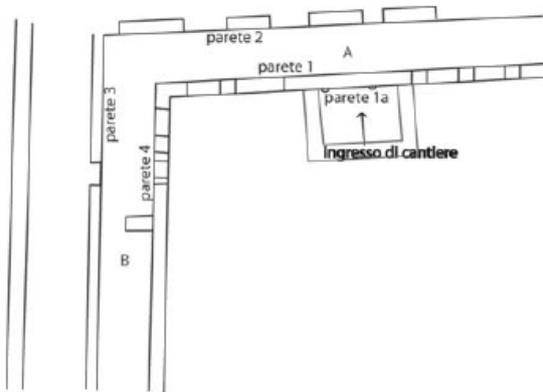
Le strutture antiche finora riportate alla luce si trovano ad una quota di circa otto metri al di sotto dell'attuale Piazza della Vittoria nel centro storico di Formia e consistono in due corridoi coperti da volta a botte che, all'inizio dei lavori, risultavano quasi completamente interrati. La vicinanza del mare, il passaggio di mezzi pesanti sulle strade adiacenti, oltre alla presenza, al di sopra dei criptoportici, di un giardino pubblico, con conseguenti infiltrazioni di acqua meteorica, hanno contribuito a rendere particolarmente sfavorevoli le condizioni ambientali e di conservazione del complesso.

Il primo corridoio ha una pianta ad "L" con due bracci orientati rispettivamente in senso est-ovest (15 m ca. di lunghezza x 2.50 m di larghezza x 3 m di altezza) e nord-sud (10 m ca. di lunghezza); il secondo è parallelo e adiacente a quest'ultimo ed è stato anch'esso scavato per una lunghezza di ca. 10 m.

Tali strutture, databili tra il I sec. a.C. ed il I sec. d.C. costituivano le sostruzioni di una monumentale villa. Il criptoportico ad "L", oggetto del nostro intervento, presenta pitture murali con motivi geometrici, figurativi e floreali; quello parallelo al braccio nord-sud non mostra invece alcuna traccia di rivestimento pittorico.

L'intervento sulle pitture ha finora riguardato l'analisi delle tecniche di esecuzione e dei materiali costitutivi e lo studio dei sistemi d'intervento più idonei ad affrontare le diverse tipologie di degrado attraverso una serie di sperimentazioni su campionature; la fase conoscitiva si è conclusa con la redazione di un progetto dettagliato per le successive operazioni di restauro conservativo delle pitture.

Con il presente intervento si intende descrivere la soluzione che, nel corso delle indagini preliminari, ha fornito i risultati migliori nell'eliminazione dello spesso convezione di carbonato di calcio presente sulla superficie pittorica.



Pianta generale dell'area di intervento

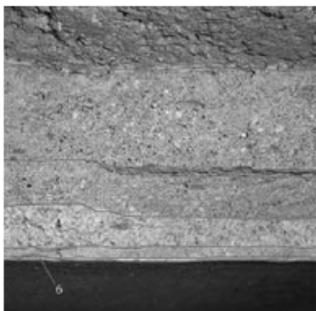


Criptoportico corridoio est-ovest (A)

Sintesi dei dati relativi alla tecnica di esecuzione, ai materiali costitutivi degli intonaci dipinti e al loro degrado

Le prove di pulitura sono state precedute dallo studio della tecnica di esecuzione degli intonaci per individuarne le caratteristiche e poter valutare in modo consapevole l'applicabilità delle diverse metodologie di pulitura; mentre lo studio delle pitture risultava particolarmente difficoltoso a causa delle spesse incrostazioni presenti sulla superficie dipinta, l'analisi della stratigrafia si rendeva possibile per la presenza di lacune nell'intonaco della volta.

Si è potuto individuare un profilo stratigrafico costituito da sei strati sovrapposti diversi per composizione, spessore e funzione.

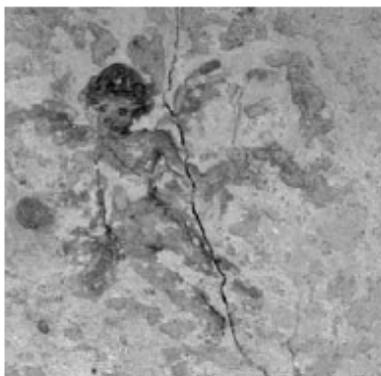


Sequenza stratigrafica:

- 1- malta della centina
- 2- malta di calce, sabbia e ghiaia di fiume con aggregati di grossa granulometria (fino a 40 mm)
- 3- malta di calce, sabbia e ghiaia di fiume con aggregati di granulometria medio-grossa (fino a 15 mm)
- 4- malta di calce, sabbia e ghiaia silicea con aggregati grossi di graniglia di marmo (fino ca. 10 mm)
- 5- malta di calce, sabbia e ghiaia silicea con aggregati di granulometria media (fino a ca. 5 mm)
- 6- intonachino di calce e polvere di marmo (granulometria fino a ca. 1 mm)

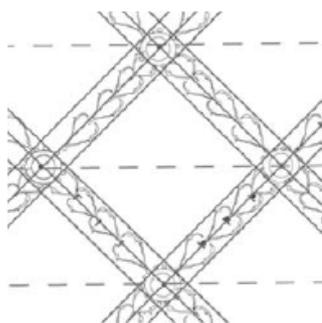
La decorazione pittorica realizzata sull'ultimo strato (intonachino) è stata finora esplorata solo parzialmente dai saggi di pulitura. Essa è costituita, lungo le pareti del criptoportico, da sottili ghirlande sostenute da candelabri floreali intervallati da puttini; l'imposta delle volte è delineata con una fascia geometrica ad ovali e dentelli di colore bruno, mentre la volta presenta un modulo decorativo a reticolo di rombi formati da una successione di foglie cuoriformi nere al cui incrocio si trovano dei tondi colorati disposti a file alternate rosse e blu.

Le grandi partiture sono in affresco, mentre i dettagli sono stati realizzati con la tecnica del semifresco.

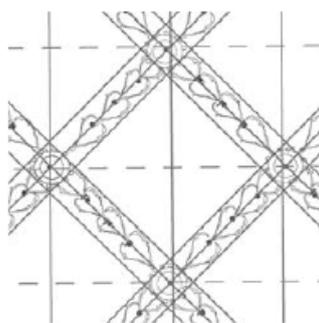


Particolari decorativi della parete del corridoio nord-sud (B)

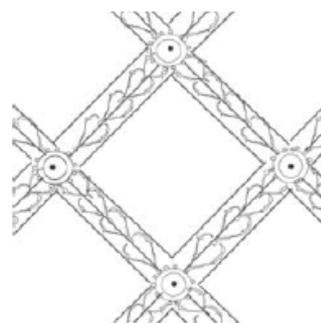
È stato inoltre possibile rilevare i segni guida, realizzati con l'incisione diretta, la battitura del filo e il compasso. Particolarmente significativo il fatto che queste tecniche siano state utilizzate in tre differenti combinazioni nello stesso criptoportico, il che lascerebbe presumere la presenza simultanea di varie maestranze.



Incisioni volta A - est-ovest



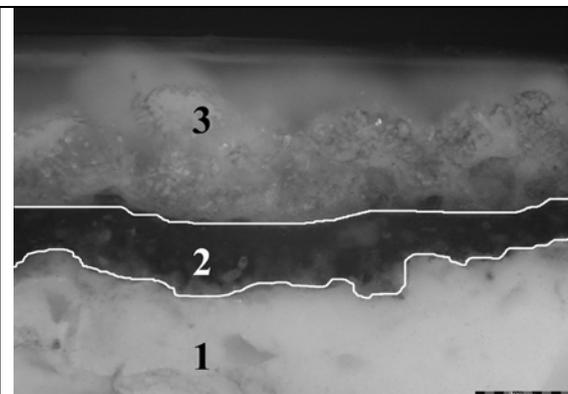
Incisioni volta A - est-ovest



Incisione volta B- nord-sud

Nella prima immagine è schematizzata la combinazione utilizzata nell'area orientale del criptoportico est-ovest (volta A) che vede l'uso della battitura del filo secondo linee parallele, dell'incisione diretta tramite punteruolo per delineare il modulo base del reticolato di rombi a foglie cuoriformi e del compasso per i cerchi concentrici angolari. Nella seconda immagine, relativa all'area occidentale dello stesso criptoportico (volta A), è altresì presente l'incisione diretta tramite punteruolo. Tale incisione delinea linee perpendicolari a quelle ottenute tramite battitura del filo per ottenere una griglia modulare più fitta, in cui fosse perfettamente inscrivibile la maglia dei rombi; le linee incise direttamente avviavano infatti al problema della battitura del filo nel punto di massima curvatura dell'intradosso della volta. Nella terza immagine, pertinente all'intera volta del corridoio nord-sud (volta B), sono state invece rilevate incisioni dirette coincidenti con le sole linee-guida dei rombi interrotte in prossimità dei cerchi centrali.

Lo screening dei pigmenti è stato effettuato con la strumentazione fluorescenza a raggi X (XRF) portatile [2] in modo da poter ottenere informazioni in tempo reale su un'ampia gamma di pigmenti e sulle loro alterazioni senza la necessità di prelevare campioni. Si sono così ottenute utili informazioni per procedere alla fase di prelievo di microcampioni che sono poi stati studiati in sezione lucida trasversale e/o con l'ausilio di spettroscopia Raman [5] [11]. La pigmentazione nera, utilizzata per realizzare le foglie cuoriformi, presenta nei punti di indagine un significativo contenuto di ferro che porta ad ipotizzare la presenza di minerali ferrosi della serie della magnetite [3] [7, 8, 9 e 10] mentre il pigmento della decorazione a cornice architettonica può essere attribuito a goethite [7, 8, 9 e 10]. I dati registrati indicano che le colorazioni rosse dei tondi sono state ottenute usando minio [4] [7, 8, 9 e 10] mentre per il blu è stato usato il blu Egizio [5] [7, 8, 9 e 10].



Campione di Blu egizio osservato al microscopio ottico in sezione lucida trasversale

1-Intonachino

2-Strato pittorico di fondo di colore nero (magnetite)

3-Strato pittorico contenente Blu egizio

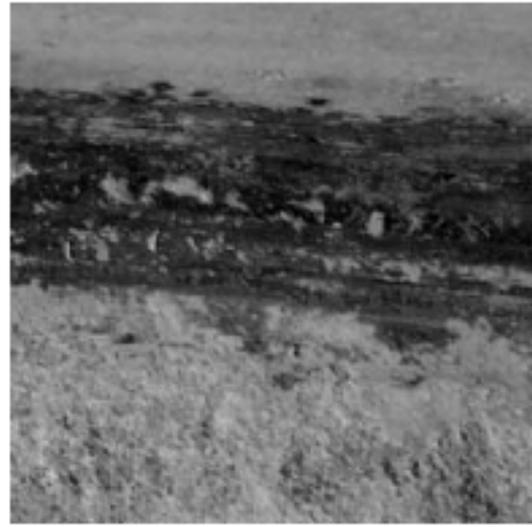
Punto	Zona	Colore	Pigmento
Punto 1	Decorazione Affresco	Nero	Magnetite
Punto 2	Decorazione Affresco	Nero	Magnetite
Punto 3	Intonachino	bianco	Bianco calce
Punto 4	Cornice in basso	Bruno - Giallastro	Goethite
Punto 5	Cerchio	Rosso	Minio
Punto 6	Foglia	Verde	Terra Verde(?)
Punto 7	Cerchio	Blu	Blu egizio

Le alterazioni cromatiche, verosimilmente dovute a fenomeni di erosione, ossidazione e idratazione dei minerali [7 e 16] sono state osservate principalmente in coincidenza con le aree non ricoperte dalla concrezione calcarea formatasi sulle pareti dei criptoportici. Tale fenomeno induce a ipotizzare che lo strato di carbonato di calcio abbia protetto in qualche modo la superficie dipinta dagli agenti di degrado presenti nell'ambiente.

Le alterazioni cromatiche riscontrate sono ragionevolmente da imputarsi all'ambiente di conservazione molto singolare caratterizzato da fenomeni simili a quelli che si osservano all'interno delle grotte carsiche; in particolare si registra un viraggio al giallo chiaro della goethite giallo-bruna [7 e 16] e la trasformazione di magnetite in ematite [7 e 16]. Di particolare interesse il viraggio al verde del blu Egizio molto probabilmente a causa di carbonatazione del rame contenuto nel pigmento.



Alterazioni cromatiche dei pigmenti



Alterazione cromatica in verde del pigmento blu egizio

Dopo aver effettuato le precedenti operazioni di studio analitico e presentandosi la necessità di dover liberare i dipinti murali dalle concrezioni calcaree si sono prese in considerazione le varie tecniche di rimozione di strati carbonatici da superficie murale dipinta [15, 17, 18 e 19].



Incrostazione di carbonato di calcio presente sulla superficie.

Poiché con le tecniche di pulitura tradizionali, si sono ottenuti risultati insufficienti o potenzialmente dannosi, si è reso necessario lo studio di un sistema alternativo di intervento.

Il sistema messo a punto, oltre all'imprescindibile rispetto per la superficie pittorica, ha presentato una serie di vantaggi operativi quali la facile applicazione e rimozione di eventuali residui; a queste caratteristiche tecniche si è aggiunto il vantaggio di poter operare con un prodotto, pressoché atossico e inodore che costituisce una garanzia di sicurezza per l'operatore.

I test inizialmente effettuati per la rimozione dello strato carbonatico sulle pitture del criptoportico contemplavano, oltre alla rimozione meccanica a bisturi, l'impiego di carbonato d'ammonio, resine cationiche a scambio ionico (incluse quelle forti) e AB57 [15, 17, 18 e 19].

I metodi chimici applicati si sono rivelati tutti inefficaci mostrando una leggerissima azione solo se lungamente protratti nel tempo. Altri sistemi come la pulitura con acidi (acetico, cloridrico, ecc.) sono stati aprioristicamente scartati a causa dell'eccessiva aggressività e pericolosità per il substrato e/o per l'operatore e per l'estesa permanenza di residui e di sali solubili dannosi per il substrato.

La rimozione a bisturi si è rivelata eccessivamente compromettente e pericolosa per la superficie dipinta sottostante a causa della fragilità dello strato pittorico stesso che essendo ricoperto da uno strato carbonatico ad elevata durezza risultava tecnicamente impossibile da preservare nella sua integrità in modo accettabile con questa tecnica. L'operazione risultava infatti molto rischiosa a causa dell'incontrollabilità del bisturi, durante l'azione di rimozione, nel passaggio dal materiale duro e resistente che costituisce la concrezione a quello friabile e fragile della superficie pittorica. La rimozione con microsabbiatrici e quella con ultrasuoni non sono state impiegate per ragioni analoghe e per

evitare di provocare microfratture sullo strato carbonatico e su quello profondo, che peraltro avrebbero reso complessa un'eventuale prosecuzione con metodi chimici. Particolari metodologie di pulitura LASER si sarebbero forse potute praticare ma si presentava una situazione non favorevole che implicava in molti punti la rimozione di uno strato quasi bianco da decorazioni prevalentemente bruno-nere. La situazione era aggravata dalla presenza di minio che si sarebbe potuto alterare a seguito della pulitura LASER [14 e 15].

Elaborazione del Metodo

Partendo da queste considerazioni è iniziata l'elaborazione teorica di un sistema di pulitura che doveva avere la caratteristica di essere efficace sullo strato carbonatico e di potersi limitare alla superficie di quest'ultimo senza diffondere negli strati profondi del substrato; era inoltre auspicabile una bassa o nulla tossicità per l'operatore. Un altro requisito era quello di poter facilmente arrestare l'azione dell'agente pulente in qualsiasi momento e non lasciare dopo l'operazione di pulitura residui e sali solubili.

In prima istanza si è scelto di provare ad operare con agenti di tipo chelante che potevano mostrare una elevata efficacia nella rimozione del carbonato di calcio [12]; per poter arrestare l'azione alla superficie si è inoltre ipotizzato di utilizzare soluzioni addensate [13]. I più diffusi ed efficaci chelanti sono costituiti da EDTA sodico e citrato d'ammonio [12]; l'impiego di EDTA sodico è stato scartato a causa dell'eccessiva aggressività chelante e soprattutto a causa della possibile persistenza di sodio nel sistema che avrebbe potuto in qualche modo provocare, per interazione con componenti del substrato, la formazione di sali solubili [6]. Tra i chelanti è stato quindi scelto il citrato d'ammonio.

Vagliando la gamma di addensanti disponibili si è optato per quelli su base acido poliacrilico-ammine di cocco in quanto risultavano di facile e veloce preparazione e adattabilità a correzioni di concentrazione e pH dei sistemi pulenti supportati.

Una soluzione acquosa di citrato d'ammonio al 3% circa, dopo essere stata addensata a pH neutro, è stata applicata notando un'azione apprezzabile ma insufficiente. Si è pertanto scelto di operare deboli variazioni sul pH per ottimizzare il risultato.

A questo punto ci si è resi conto che effettivamente era possibile operare sul pH senza dover aggiungere altre sostanze nel sistema ma semplicemente utilizzando acido citrico al posto di citrato d'ammonio essendo quest'ultimo nient'altro che acido citrico neutralizzato da ammonio idrato.

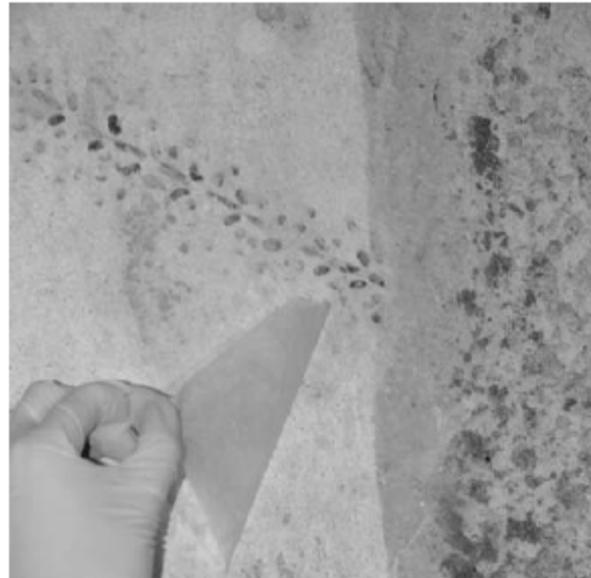
Limitare l'eccessiva introduzione di sostanze differenti nel sistema si rivela di estrema importanza in quanto spesso è difficile valutare correttamente l'interazione di ciascuna sostanza con il substrato oltre che la possibile interazione o reazione tra le sostanze stesse. Troppe volte, infatti, si realizzano miscele complesse contenenti un elevato numero di sostanze che possono interagire in modo imprevisto e le cui interazioni vengono spesso semplicemente trascurate.

Si è pertanto tentativamente provato ad usare una soluzione di acido citrico al 3% addensato in modo tale da ottenere un pH complessivo di circa 4.

La soluzione si è mostrata efficace e adatta all'ammorbidimento dello strato carbonatico. La soluzione è stata applicata mediante impacchi di 3 minuti. La superficie ottenuta dopo l'ammorbidimento e la rimozione dello strato carbonatico è stata scrupolosamente sciacquata con una soluzione di carbonato di ammonio al fine di neutralizzare eventuali residui potenzialmente attivi. L'incrostazione in prossimità della superficie pittorica è stata rimossa usando un diverso preparato in modo da garantire un migliore controllo dell'azione pulente.

Utilizzando semplicemente acqua deionizzata addensata con sistemi acido poliacrilico-ammine di cocco con rapporti tali da ottenere un pH di circa 4 si è ottenuto un sistema di pulitura molto graduale e di facile preparazione. Il grande vantaggio di questo sistema è quello di non introdurre alcuna sostanza nel sistema al di fuori degli addensanti stessi. Eventuali residui possono essere agevolmente neutralizzati sciacquando semplicemente la superficie con carbonato d'ammonio. L'addensante essendo per sua stessa natura una macromolecola molto voluminosa tende a restare in superficie senza penetrare apprezzabilmente nei pori [20]. Risulta quindi molto più semplice da rimuovere e quindi più sicuro da impiegare [20]. In questo modo non vengono introdotte molecole di piccole dimensioni che possono più facilmente propagarsi nelle porosità del supporto murario.

Poiché la presenza di piccole quantità di ione citrato rendono molto più veloce l'ammorbidimento dello strato a causa dell'effetto chelante si è optato per l'uso di soluzioni di chelante addensate debolmente acide per rimuovere la parte superficiale delle concrezioni limitando l'impiego del semplice sistema addensante debolmente acido per l'ammorbidimento della frazione di strato carbonatico più prossima al dipinto murale.



applicazione ed eliminazione del gel pulente

Ottimizzazione ed applicazione operativa

Lo spessore delle concrezioni si presentava irregolare in diverse aree della superficie. Le concrezioni più spesse arrivavano ad avere uno spessore di alcuni centimetri. Dove l'incrostazione era di elevata durezza e spessore si è applicata la soluzione chelante addensata per assottigiarla fino ad ottenere uno spessore di circa 1 mm, in seguito rimosso con gel addensato. Prima di applicare la soluzione di chelante addensata è stato applicato, sulla concrezione da assottigliare, un foglio di carta giapponese che ha ulteriormente limitato la penetrazione del gel e ha permesso di rimuoverlo facilmente dalla superficie. Lo strato ammorbidito è stato successivamente assottigliato meccanicamente con l'ausilio del bisturi. L'operazione è stata ripetuta diverse volte usando soluzioni di chelante addensato con pH gradualmente più vicino alla neutralità e applicate per periodi di circa 3 minuti. Questo modo di operare ha garantito un'azione graduale della pulitura. Allungando i tempi di applicazione fino a 10 minuti non si registravano comunque apprezzabili aumenti dello spessore dello strato ammorbidito e pertanto si è scelto di limitare l'applicazione ai tempi strettamente necessari. La superficie, dopo ogni passaggio, è stata oggetto di misurazioni del livello del pH di superficie rilevando sempre valori di ca. 7, dato in accordo con quanto osservato anche in precedenti studi [20], che testimonia l'assenza di residui attivi. La superficie della concrezione è stata comunque sciacquata, per scrupolo, con carbonato d'ammonio e successivamente con acqua deionizzata per neutralizzare eventuali residui. Si è inoltre intervenuti facendo particolare attenzione nelle zone che potevano presentare una pigmentazione di Blu egizio poiché a causa del suo contenuto di rame poteva essere più sensibile all'agente pulente. Lo strato di incrostazione residua e le concrezioni che già si presentavano in spessori ridotti sono state assottigliate usando il secondo gel contenente solo acqua deionizzata e addensanti seguendo la stessa modalità operative applicata nella prima fase e controllando costantemente l'operazione meccanica del bisturi attraverso l'utilizzo del videomicroscopio. Da sezioni lucide prelevate in più punti dopo la pulitura si è potuto verificare l'effettiva integrità dello strato pittorico; in più punti era inoltre osservabile un sottilissimo strato (pochi μm) di carbonato di calcio residuo che non sembra alterare in alcun modo la percezione cromatica della decorazione.

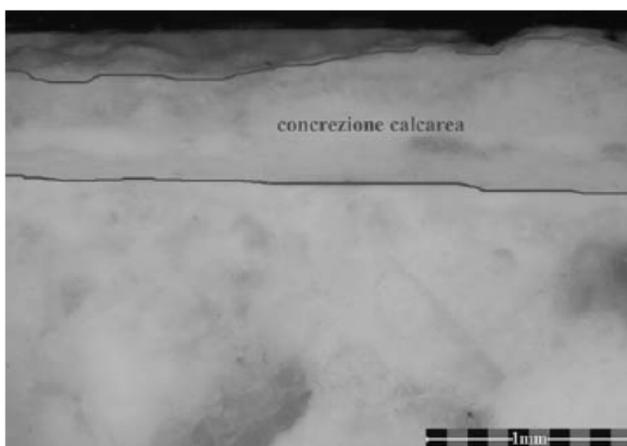


immagine della sezione lucida trasversale osservata al microscopio ottico in luce riflessa, prima dell'intervento di pulitura con gel di addensante (campiture bianche)

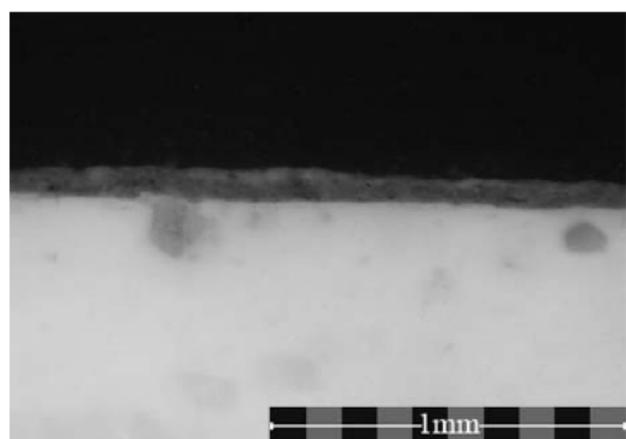


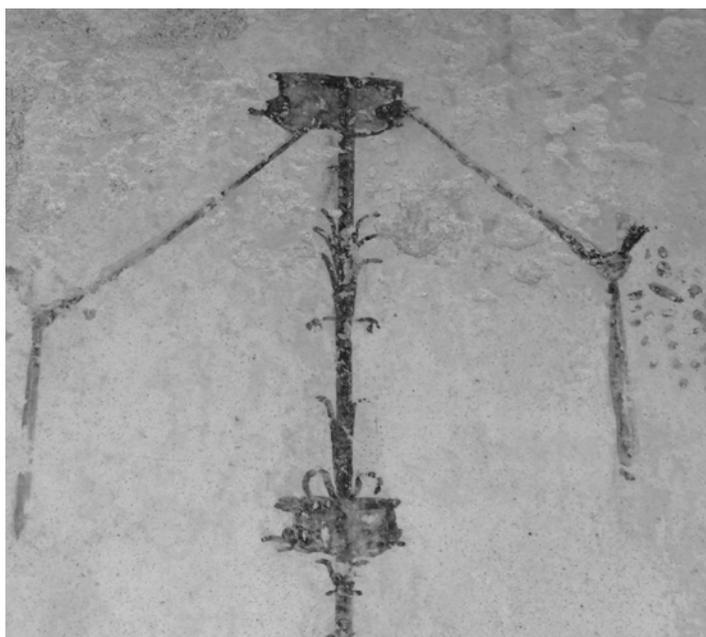
immagine della sezione lucida trasversale osservata al microscopio ottico in luce riflessa, dopo l'intervento di pulitura con gel di addensante (decorazioni rosse)



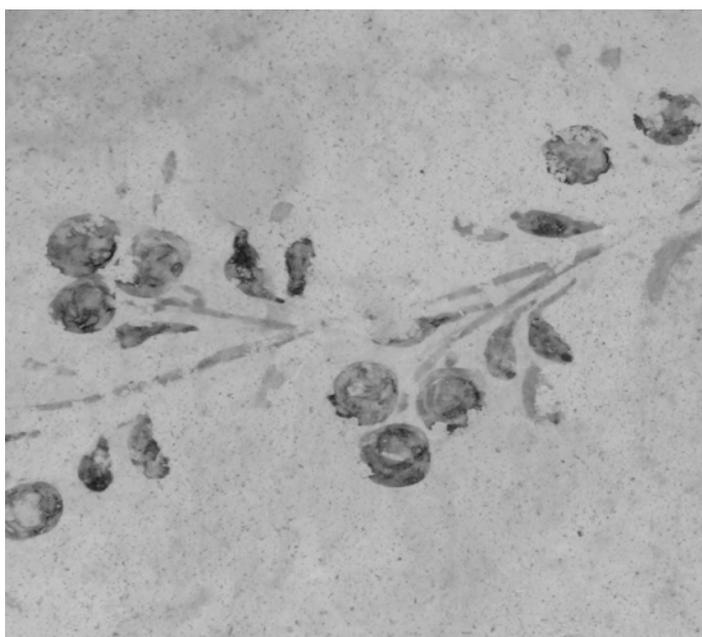
Part. parete 3 prima della pulitura.



Part. parete 3 dopo la pulitura.



Part. parete 3 dopo la pulitura



Part. parete 3 dopo la pulitura

Considerazioni Conclusive

Il sistema elaborato si presenta di semplice preparazione, flessibile nella sua applicazione e facilmente graduabile dal restauratore a seconda delle casistiche affrontate. Rispetto ad altre metodologie presenta il vantaggio di non prevedere la formazione o l'introduzione di sali solubili e permette di lavorare con sostanze a bassa tossicità ed inodori. Il maggior limite del metodo risiede nella scrupolosa metodologia di applicazione che deve essere osservata al fine di prevenire possibili danneggiamenti. Per quanto riguarda i residui sugli affreschi dopo la pulitura, altri studi effettuati utilizzando gel simili a quelli impiegati hanno verificato la loro assenza pressochè totale[20]; ulteriori verifiche gascromatografiche si stanno comunque eseguendo sui test di pulitura eseguiti.

BIBLIOGRAFIA

7. Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T., Siddall R., *"The Pigment Compendium A Dictionary of Historical Pigments"*, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 2004
8. Nicola G. L. (ed.), *"De Gypso et Coloribus"*, CELID, Torino, 2002
9. AA. VV., *"La Fabbrica dei Colori"*, Bagatto Libri, Roma, 1995
10. Seccaroni C., Moioli P., *"Prontuario per l'analisi XRF portatile applicata a superfici policrome"*, Nardini, Firenze, 2004
11. Appolonia L., Vaudan D., *"L'analisi delle Policromie Murali un Confronto fra Metodi e Risultati"* in *"Sulle Pitture Murali"*; atti del convegno di studi, Bressanone 12-15 Luglio 2005, Arcadia Ricerche, Venezia, 2005
12. Cremonesi P., *"L'uso di tensioattivi e chelanti nella pulitura di opere policrome"*, Il Prato, Padova, 2004
13. Cremonesi P., *"L'uso dei solventi organici nella pulitura di opere policrome"*, Il Prato, Padova, 2000
14. Brunetto A., *"L'utilizzo della strumentazione LASER per la pulitura delle superfici nei manufatti artistici"*, Il Prato, Padova, 2004
15. Appolonia L., Bertone A., Brunetto A., Vaudan D., *"The St. Orso Priory: the comparison and testing of cleaning methods"*, in *Journal of Cultural Heritage (1) Editions scientifiques et medicales Elsevier SAS*, 2000
16. Winkler, E. M. *"Stone in Architecture; properties and durability."*, Springer, Berlin, 1997
17. Matteini M., Moles A., Oeter M., Tosini I., *"Resine a scambio ionico nella pulitura dei materiali lapidei e delle pitture murali: verifiche sperimentali ed applicazioni"*, in *"La pulitura delle superfici dell'architettura"*; atti del convegno di studi, Bressanone 3-6 Luglio 1995, Libreria Progetto Editore, 1995
18. Appolonia L., *"Pulitura: metodi e materiali"*, in *"La pulitura delle superfici dell'architettura"*; atti del convegno di studi, Bressanone 3-6 Luglio 1995, Libreria Progetto Editore, 1995.
19. Mora P., Philippot P., *"La conservazione delle pitture murali"*, Compositori, Bologna, 1999.
20. Borgioli L., Giovannoni F., Giovannoni S., *"Un nuovo supportante per la pulitura degli affreschi: il Carbogel"*, in *Kermes: arte e tecnica del restauro* 14 (44), 2001

NOTE

1. L'esecuzione dei lavori è stata affidata alla società Lattanti S.r.l., coordinata per lo scavo archeologico dal Dott. P. Innico e per il restauro delle pitture da Roberto Scalesse.
2. Le analisi sono state condotte da ADAMANTIO srl
3. Il dato risulta inconsueto considerando che i pigmenti neri usati nell'antica Roma erano normalmente a base di carbonio (nero di carbone di legna, nero avorio (*elephantinum*), nero fumo (*atramentum*), ...); tuttavia il dato è in accordo con altre osservazioni (tra cui alterazione cromatica verso il rosso) che avvalorano la natura minerale e ferrosa del pigmento nero.
4. All'epoca generalmente chiamato *cerussa usta* o *minium secundum* in contrapposizione a *minium* che si riferiva al vermiglione-cinabro.
5. Per la caratterizzazione univoca del pigmento si è ricorso, dopo microprelievo, alla Spettroscopia Raman; le analisi sono state condotte dal Dr. Maurizio Aceto presso il Dipartimento di Scienze della Vita – Università del Piemonte Orientale.
6. E' infatti noto che in generale i sali contenenti sodio mostrano solubilità elevata.