

## DIREZIONE RICERCA E PROGETTI COFINANZIATI

Lorenzo Appolonia  
Direttore ricerca e progetti cofinanziati  
Sylvie Cheney\*, Ambra Idone\*

La conservazione del patrimonio culturale segue, da sempre, l'evoluzione relativa al gusto e alla comprensione del valore e del pregio del patrimonio culturale che ci è pervenuto. Tuttavia a fianco di questa "evoluzione" di tipo emotivo e culturale, il mondo della conservazione deve mantenere la capacità di aggiornare le proprie conoscenze e di intervenire anche per quello che concerne la durata della sua consistenza materica.

In fondo, proprio perché è difficile pensare di dare un valore preciso a quanto trasmesso dalla cultura e dalla materia che costituisce il bene culturale, qualsiasi oggetto deve avere la stessa valenza e, di conseguenza, si deve avere lo stesso approccio scientifico che richiede l'adeguato aggiornamento delle conoscenze ad esso riferite.

Il settore della conservazione cerca sempre di rallentare, in quanto è poco realistico pensare di poterlo fermare, l'avanzare dei fenomeni di invecchiamento naturale della materia, i quali avvengono secondo svariati processi e percorsi. Il risultato comune resta quello di un possibile limite nella lettura e nella fruizione del patrimonio. Al fine di agevolare detto rallentamento, ci si è spesso comportati come per le evoluzioni della società moderna, ovvero impiegando materiali moderni o tecnologie di intervento innovative. Questo approccio è stimolato dall'aumento delle possibilità di conoscenza, dalla produzione di nuovi materiali e dalle possibilità che sembrano arrivare da queste innovazioni. Nel passato come nel presente, questo atteggiamento non sempre ha dato i risultati aspettati, in particolare a causa del fatto che solo a volte è stata considerata la compatibilità dei materiali nuovi con quelli originari.

Le attività della Direzione, per ciò che riguarda la ricerca e i progetti cofinanziati e per quello che concerne la conservazione, si sono come sempre ripartite fra quelle di progettazione, controllo e manutenzione. Nell'ottica di quanto sopra riportato, inoltre, si è provveduto all'aggiornamento delle conoscenze del personale specializzato addetto ai compiti precedentemente citati.

Il processo di aggiornamento, infatti, non può sicuramente fare affidamento solo sull'interazione con soggetti privati che operano in questi specifici campi e con cui gli specialisti dell'Amministrazione regionale vengono a contatto.

Il soggetto privato, in particolare in questo settore, presenta spesso proposte diversificate a cui il funzionario pubblico è comunque tenuto a dare risposte e a mostrare competenza. In alcuni casi si deve essere in grado di dare le indicazioni giuste a coloro che non conoscono soluzioni adeguate per un certo intervento, in particolare a chi non ha avuto la possibilità di mantenersi aggiornato in modo adeguato, ma è evidente che gli stessi funzionari devono essere altrettanto preparati per fare fronte ad una eventuale proposta di tipo innovativo che possa giungere da un privato durante una delle varie fasi operative.

La conoscenza delle tipologie di materiali di un territorio è, infatti, fondamentale per verificarne la compatibilità con altri elementi, in particolar modo in un mercato "aperto"

come quello attuale dove alcune esperienze e competenze possono giungere da luoghi lontani proponendo tecniche, tipologie di materiali o di interventi che potrebbero interagire negativamente con la materia del nostro patrimonio, causando quindi un danno e, nel peggiore dei casi, la perdita dello stesso.

In questa ottica nel corso del 2011 la Direzione ha cercato, come sempre, di aumentare la sua base di conoscenza e gli strumenti per raggiungerla. Questo approccio ha riguardato sia il settore delle analisi sia quello della conservazione.

Il LAS (Laboratorio Analisi Scientifiche per la conservazione), per esempio, si è attrezzato con una nuova strumentazione per la spettroscopia mediante MICRO-RAMAN da banco che permette di effettuare analisi su campioni molto piccoli o addirittura direttamente sugli oggetti senza dover eseguire alcun prelievo, salvaguardandone così l'integrità.

A questo nuovo ingresso si sono aggiunti alcuni adeguamenti di attrezzature già in possesso del LAS, quali l'apparecchio portatile per fluorescenza ai raggi X (XRF) e lo spettrofotometro di riflettanza mediante fibra ottica (FORS). L'evoluzione tecnologica in questi casi permette, infatti, di avere a disposizione strumenti di lavoro molto più contenuti nelle dimensioni e quindi facilmente trasportabili per l'analisi non invasiva, in linea con il concetto di tutela.

Questi dispositivi, oltre a favorire un migliore approccio alla conoscenza dei materiali, permettono ora di seguire in modo diretto molte delle attività di analisi dei progetti di ricerca finanziati dal programma di formazione del Fondo Sociale Europeo (FSE). In particolare, il MICRO-RAMAN è impiegato nella ricerca per la messa a punto di un metodo d'identificazione dei coloranti nelle fibre tessili da utilizzare nella caratterizzazione dei paramenti sacri e dei tessuti pregiati. L'XRF, per lo più impiegata in modo esteso nelle indagini sulle policromie, può essere di grande supporto al riconoscimento dei pigmenti, ma, in particolare, attualmente affianca lo studio dei materiali metallici nel programma di ricerca per la messa a punto di sistemi di pulitura e conservazione degli stessi. La FORS permette di aumentare la capacità di analisi identificando in modo più preciso alcuni composti di cui la XRF individua l'elemento metallico.

Per quanto riguarda le attività legate al campo del restauro la fase di aggiornamento ha riguardato l'applicazione di un consolidante innovativo a base di nanocalci, ovvero di idrossido di calcio in nanodimensione, da impiegare per gli intonaci e i dipinti murali. Questo tipo di attività è avvenuta direttamente in cantiere con l'organizzazione di una settimana di affiancamento dei restauratori interni con la referente di una ditta di restauro esterna. La compresenza attiva su un cantiere e l'inserimento della sperimentazione in una fase di verifica del metodo in funzione della progettazione, hanno permesso di seguire i momenti dell'applicazione e di confrontarsi nella valutazione materiale dell'intervento. Questo tipo di iniziativa si è rivelata di particolare interesse per la comprensione e per l'eventuale utilizzazione di questo tipo di materiali anche per le future progettazioni.

Oltre alla parte di aggiornamento relativa ai dipinti murali si è affrontata (con la partecipazione al corso teorico-pratico proposto dal centro ENAIP della Lombardia, si vedano pp. 253-261), la tematica della chiusura di strappi di tele dipinte senza ricorrere al posizionamento di un nuovo tessuto per la foderatura. Questo tipo di approccio operativo è in linea con i principi di innovazione a cui tende la Direzione e fa parte del percorso di conoscenza e aggiornamento necessario a chi ha come compito salvaguardia e conservazione di un patrimonio.

## Metodi innovativi per il trattamento superficiale di leghe e metalli

Sylvie Cheney\*

Il LAS, disponendo di varie strumentazioni di indagine scientifica per i beni culturali, rappresenta un luogo ideale dove svolgere attività di ricerca e *stage* formativi. Nel giugno del 2011 è stato avviato un progetto sui metodi innovativi per il trattamento superficiale di leghe e metalli finanziato dall'Agenzia del Lavoro della Regione Autonoma Valle d'Aosta mediante l'FSE che proseguirà fino al maggio 2013.

L'idea progettuale è nata dall'esigenza di tutelare e conservare i materiali metallici, in particolar modo i bronzi esposti all'aperto e i reperti metallici archeologici. Gli obiettivi riguardano nello specifico la comprensione delle proprietà dei *gel* rigidi di agar-agar (un addensante ricavato dalle alghe rosse e impiegato ormai comunemente per la pulitura di opere in gesso e dipinti murali) e la loro interazione con manufatti metallici caratterizzati da una patina di corrosione, al fine di verificare la possibilità di un loro impiego nella pulitura di oggetti metallici.

Nel primo anno di attività sono quindi state utilizzate diverse tecniche analitiche al fine di determinare le proprietà fisico-chimiche del *gel* di agar preparato a diverse concentrazioni (dall'1 al 5%): la Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC), la Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) e la Microscopia Elettronica a Scansione (SEM). È stato quindi possibile determinare le energie di cristallizzazione durante il passaggio di stato da fase liquida a solida tramite la DSC, i valori percentuali di acqua libera e di acqua legata alla struttura del *gel* tramite l'NMR e osservare i canali costituenti la struttura stessa mediante il SEM.

Si è quindi provveduto a caratterizzare i metalli oggetto del lavoro (rame, bronzo e ferro) tramite delle analisi metallografiche; per ciascun metallo sono stati quindi preparati 45 provini di dimensioni 1,5x5 cm. Sono in corso le prove di invecchiamento artificiale degli stessi, al fine di creare una patina di cuprite, atacamite e nantokite sui provini in rame e bronzo, e una patina di ossidazione (costituita principalmente da magnetite, goethite ed ematite) su quelli in ferro. Per il rame e il bronzo la patina di atacamite e nantokite viene preparata mediante stesura di una pasta che è stata messa a punto dal Politecnico di Milano, mentre per quanto riguarda il ferro sono in corso delle prove di corrosione elettrochimica. Le patine saranno quindi caratterizzate mediante MICRO-RAMAN, Spettrofotometria infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR), e Diffrazione a raggi X (XRD).

Nel corso del prossimo anno di lavoro i provini invecchiati saranno inglobati nei *gel* di agar a diverse concentrazioni (1, 3 e 5%) ed estratti a tempistiche differenti (dopo 1, 2, 4, 6 e 12 mesi). La superficie dei provini sarà quindi caratterizzata mediante osservazioni con SEM e analisi a raggi X ad angolo radente, al fine di comprendere le potenzialità dell'agar nella pulitura di manufatti metallici.

Il progetto è svolto in collaborazione con Paola Rizzi (Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Torino), Sara Goidanich (Dipartimento di Chimica Materiali e Ingegneria Chimica, Politecnico di Milano), Laura Brambilla (Dipartimenti di Elettronica e Informazione, Politecnico di Milano) e con Alfiero Rabbolini e Marilena Anzani della ditta Aconerre Arte Conservazione Restauri S.n.c.

## I gel rigidi di agar-agar

Sylvie Cheney\*

Nell'ambito del restauro i *gel* rigidi di agar-agar vengono oggi comunemente impiegati negli interventi di pulitura di opere in gesso e di dipinti murali. L'agar-agar è un polisaccaride ricavato da alcune specie di alghe rosse della famiglia delle *Rhodofyceae*, presente in commercio anche per uso alimentare. È costituito principalmente da agarosio, responsabile delle proprietà addensanti, e agarpectina; una volta disciolto in acqua a circa 95-100° C può essere applicato in varie forme: fluido intorno ai 45° C; a freddo come una sorta di impacco oppure frullato e addizionato di opportuni solventi. I vantaggi di questo innovativo metodo di pulitura sono numerosi, in quanto il *gel* permette di ridurre i tempi di contatto aumentando la possibilità di controllo delle fasi di pulitura. Inoltre, essendo termoreversibile, il processo di gelificazione può essere invertito semplicemente scaldando e raffreddando nuovamente il *gel*. A seconda della superficie su cui si interviene, l'agar può essere preparato in diverse concentrazioni: le più impiegate sono quelle comprese tra l'1 e il 5%. La velocità di rilascio e la quantità di acqua liberata dal *gel* diminuiscono con l'aumentare della concentrazione. All'interno del sistema l'acqua è presente sotto due forme: libera e legata all'agar per formare la struttura del *gel*.

Le proprietà sono state indagate mediante Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC), Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) e Microscopia Elettronica a Scansione (SEM).

La DSC non ha permesso di mettere in evidenza significative differenze tra i *gel* a diverse concentrazioni e cotture: le temperature di congelamento non presentano, infatti, un comportamento omogeneo. Tuttavia, è stato riscontrato che l'energia di cristallizzazione in funzione dell'acqua è sempre maggiore nelle prime cotture rispetto alle seconde, indipendentemente dalla quantità di acqua presente. Ciò significa che, con una cottura in più, è necessaria meno energia per la transizione di fase da acqua liquida a ghiaccio. I limiti di questa tecnica sono rappresentati dalla facilità di saturazione del segnale (per quantità di acqua superiori a qualche milligrammo) e dalla difficoltà di interpretazione degli spettri.

Mediante NMR sono state ottenute le curve di rilassamento del protone H<sup>+</sup> dell'acqua per i *gel* di agar con concentrazioni

dall'1 al 5 % e a due e tre cotture e per quelli di agar congelati e scongelati a due cotture. Mediante lo scongelamento, il gel rilascia l'acqua libera presente all'interno del reticolo: è stato quindi possibile quantificare la percentuale sia dell'acqua libera che di quella di struttura. Si è rilevato che i valori percentuali di quella di struttura aumentano con la concentrazione, in accordo con il dato teorico. In particolare, i risultati sono i seguenti: 33,69% per il gel di agar all'1%, 38,90% per il 2%, 43,99% per il 3%, 76,97% per il 4% e 83,44% per il 5%.

Inoltre, nel passaggio da due a tre cotture è stata riscontrata una maggiore mobilità dell'acqua presente all'interno del reticolo del gel.

Per quanto riguarda invece il confronto tra le curve alle diverse concentrazioni, per due e tre cotture, si può notare che l'intensità del segnale aumenta e la pendenza diminuisce (risulta minore quindi la quantità di acqua libera presente) dalla concentrazione minima fino a quella del 5%.

I gel di agar (sempre preparati con concentrazioni dall'1 al 5%) sono stati infine osservati mediante SEM, quelli es-

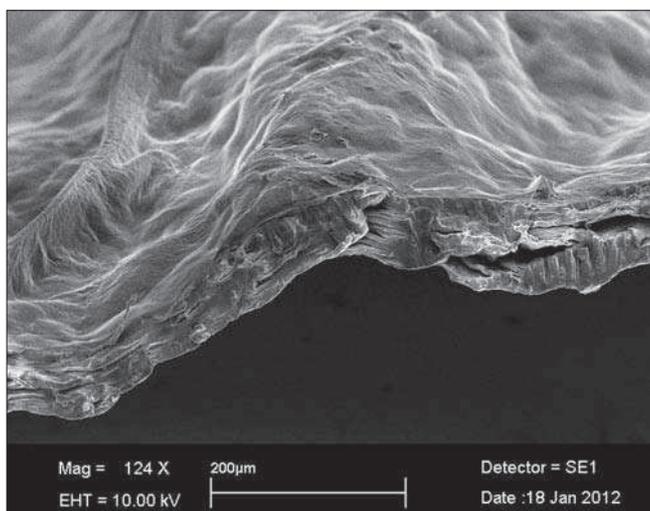
siccati non hanno dato risultati significativi, al contrario di quelli congelati, scongelati e fatti essiccare (figg. 1, 2, 3). In questo modo è stato possibile osservare i canali costituenti la struttura del gel, di diametro crescente all'aumentare della concentrazione.

Le caratteristiche chimico-fisiche dell'agar sono sintetizzate qui di seguito.

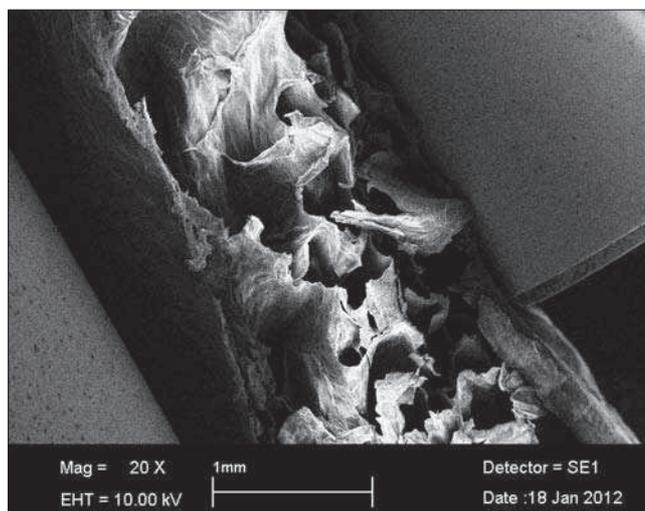
- Aspetto: polvere giallastra finissima
- pH di una soluzione all'1,5%: 6,0-7,5
- Punto di gelificazione: 38-42° C
- Punto di fusione: 85-90° C
- Forza di gel: 700-1200 g/cm<sup>2</sup>

L'agar-agar impiegato per le analisi è lo stesso di quello utilizzato presso i laboratori di restauro della Soprintendenza ed è messo in commercio dalla CTS S.r.l. sotto il nome di AgarArt.

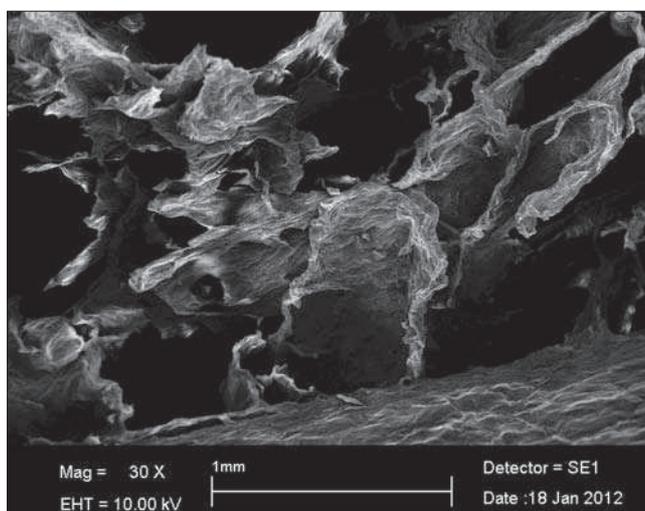
\*Collaboratrice esterna: Sylvie Cheney, borsista Fondo Sociale Europeo (FSE) in Metodologie e Tecnologie per la valorizzazione dei beni culturali.



1. Immagine al SEM di un gel scongelato di agar all'1%.



2. Immagine al SEM di un gel scongelato di agar al 3%.



3. Immagine al SEM di un gel scongelato di agar al 5%.

## Tecniche innovative per lo studio dei coloranti tessili naturali

Ambra Idone\*

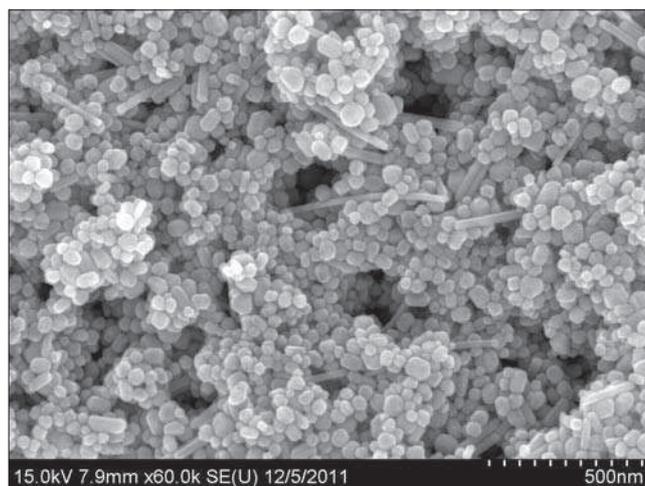
Un progetto per lo studio dei coloranti naturali in tessuti storici e archeologici è stato avviato nel gennaio 2011 presso il LAS, finanziato dall'Agenzia del Lavoro mediante l'FSE. Si pone all'interno di un dottorato di ricerca in Scienze Chimiche presso l'Università degli Studi del Piemonte Orientale Amedeo Avogadro e ha lo scopo di mettere a punto una procedura multitecnica per lo studio dei tessuti conservati nelle collezioni della Regione Autonoma Valle d'Aosta.

La prima parte del progetto ha riguardato la messa a punto di tecniche di indagine non invasive per la caratterizzazione preliminare dei coloranti naturali. Dopo una serie di test preliminari con differenti tecniche analitiche, è stato deciso di approfondire la spettrofotometria di riflettanza mediante fibra ottica nel campo del visibile (FORS). Sono state analizzate diverse centinaia di campioni di riferimento, costituiti da coloranti tinti secondo le procedure tradizionali su diverse fibre naturali, vegetali e animali. Questi campioni sono stati ottenuti da diversi gruppi di ricerca italiani che si occupano di studio di coloranti naturali oppure tinti appositamente per questo progetto. L'elaborazione dei dati raccolti ha consentito di evidenziare che è possibile la determinazione preliminare di alcuni dei principali coloranti naturali, in particolare dei rossi e dei blu, mentre quelli gialli e bruni sono difficilmente identificabili con questa tecnica. Anche la componente blu nelle tinture miste per ottenere verdi e viola è chiaramente individuabile. Un primo test per il trasferimento della tecnica allo studio di campioni reali è stato realizzato grazie alla collaborazione con la restauratrice Cinzia Oliva, che ci ha consentito l'accesso ad un drappo ricamato seicentesco oggetto di un intervento di restauro, e alla dottoressa Monica Gulmini del Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Torino, che ha messo a nostra disposizione i risultati ottenuti da analisi precedenti su campioni prelevati da quest'opera. I risultati della caratterizzazione dei coloranti rossi e blu mediante FORS hanno mostrato una buona corrispondenza con le identificazioni effettuate tramite cromatografia liquida ad alta prestazione accoppiata a spettrometria di massa (HPLC-MS) e ci hanno quindi consentito di validare questa tecnica per l'uso su campioni storici.

La seconda parte del progetto riguarda, invece, una tecnica micro-invasiva che è utilizzata solamente da pochi anni nel campo dei beni culturali: la Spettroscopia Raman Amplificata da Superfici (SERS). Questa tecnica consente di analizzare campioni di fibra tinta di dimensioni estremamente contenute (pochi fili di lunghezza pari a qualche millimetro) mediante spettroscopia MICRO-RAMAN e di amplificarne il relativo segnale abbattendo la fluorescenza tipica dei coloranti organici. Lo sviluppo di questa parte del progetto è stato possibile grazie alla recente acquisizione, da parte del LAS, di uno spettrometro MICRO-RAMAN di ultima generazione equipaggiato con tre sorgenti laser e due differenti reticoli, che consente la misura di campioni di dimensioni contenute direttamente nella camera del microscopio e la misura diretta di oggetti di dimensioni superiori a qualche centimetro con un braccio estensibile.

La tecnica è altamente innovativa nella sua applicazione su coloranti naturali, come dimostrato da una bibliografia ancora piuttosto povera di lavori di ricerca, i quali sono perlopiù rivolti allo studio di sostanze *standard* o campioni con composizione nota; un numero ancora minore di pubblicazioni riguarda l'analisi di campioni storici. Inoltre, la maggior parte dei gruppi di ricerca che si occupano di Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) sui coloranti naturali, propone procedure basate su estratti di coloranti dalle fibre, al posto delle indagini dirette sulle stesse. L'analisi su soluzioni, infatti, è di più facile realizzazione ma necessita di una maggior quantità di campione per l'estrazione del colorante rispetto a quella diretta sulla fibra. Data la natura dei tessuti che saranno oggetto di studio, l'interesse del LAS è quello di sviluppare una tecnica che richieda quantità di campione esigue e si è quindi deciso di puntare sull'analisi *in situ* delle fibre. Per affrontare questa tecnica altamente innovativa, ci siamo avvalsi della collaborazione dell'Art Institute of Chicago Illinois, che collabora a sua volta da diversi anni con il gruppo del professor Richard Van Duyne della Northwestern University Evanston per lo studio di campioni prelevati da opere d'arte mediante SERS. Tra ottobre e dicembre 2011 la scrivente ha trascorso un periodo presso le strutture di queste due istituzioni, acquisendo così le competenze per la preparazione di colloidali d'argento utilizzati per i campioni e avviando, inoltre, un progetto per la valutazione dell'efficacia di diverse procedure di sintesi dei colloidali nell'analisi diretta di fibre tinte. Questa valutazione è stata realizzata mediante caratterizzazione spettrofotometrica e morfologica (fig. 4) delle paste di colloidali concentrati preparate e mediante analisi con tecnica SERS di alcuni campioni di riferimento di coloranti rossi a nostra disposizione. Il confronto ha permesso di individuare alcune procedure che favoriscono la raccolta di segnali Raman. La fase successiva del lavoro sulla SERS riguarda l'analisi di una prima serie di campioni di tessuti tinti in rosso provenienti dalle collezioni dell'Art Institute of Chicago, seguita da misure su materiali valdostani, estendendo il campo di ricerca anche ai coloranti blu, gialli e bruni.

\*Collaboratrice esterna: Ambra Idone, borsista Fondo Sociale Europeo (FSE) dottoranda in Scienze Chimiche.



4. Immagine FEG-SEM delle nanoparticelle d'argento utilizzate per la preparazione dei campioni tessili da analizzare mediante tecnica SERS, 60.000x.