

Universita' Degli Studi Di Roma "La Sapienza"

Corso di Laurea Specialistica in
Scienze Applicate ai Beni Culturali ed alla Diagnostica per la loro Conservazione
Indirizzo delle metodologie chimiche
A.A. 2005-2006

Esame di laboratorio di chimica del restauro
Dr.sa M.P. Sammartino
Dr. G. Favero
Dr. G. Visco

Quale resina per quale campione?

Un'analisi delle problematiche tipiche dell'inglobamento di frammenti provenienti da oggetti e reperti antichi e/o preziosi dovute alla diversa natura del materiale

Studente: Nicoletta Barbabietola



Introduzione

Un campione prelevato da un bene culturale permette di ottenere una serie di importanti informazioni dall'oggetto stesso.

Scienziati, archeologi e conservatori realizzano sezioni a partire da tale campione per effettuare studi sui materiali utilizzati nella produzione di oggetti "culturali". Lo scopo di tale analisi è quello di identificare i componenti dell'opera, raggruppare oggetti simili, studiare l'origine geologica degli oggetti e identificare la tecnica esecutiva. Per alcuni materiali, le modificazioni strutturali e mineralogiche sulle superfici deteriorate, rispetto alla porzione interna inalterata di un campione, possono fornire informazioni riguardanti l'autenticità del pezzo. Sezioni sono anche utilizzate per studiare gli effetti degli interventi di conservazione sui materiali.

L'importanza di una sezione stratigrafica è immediatamente comprensibile se si pensa che la maggior parte degli oggetti di interesse culturale è costituito da strati sovrapposti, di cui solo i più esterni visibili; e che inoltre gli stessi interventi (sia di restauro effettuati dall'uomo, che quelli di trasformazione della materia ad opera del tempo) hanno una struttura stratigrafica.

Esistono due tipi fondamentali di sezioni:

1. Le *sezioni opache*, che presentano una sola superficie piana e perpendicolare alla superficie dell'opera, su cui si effettua l'osservazione.
2. Le *sezioni trasparenti*, con due superfici piane e parallele e uno spessore di pochi micron, tale da rendere la sezione semitrasparente e permetterne l'osservazione mediante luce trasmessa.

In questa sede il metodo di preparazione di una sezione stratigrafica verrà descritto brevemente, mentre verrà studiata con più attenzione la prima fase che tale preparazione prevede: l'inglobamento in resina.

L'inglobamento di materiali in resina non è un'operazione nuova nel mondo scientifico, ma per quasi un secolo (Laurie; 1914), dipinti o altri materiali venivano inglobati in cere o resine naturali come il balsamo del Canada (Wachowiak; 2004). I difetti di queste resine naturali sono stati in parte superati verso la metà del ventesimo secolo con l'uso di resine sintetiche, come le poliestere catalizzate e le resine metacriliche.

“un buon inglobamento può essere definito come un mezzo appropriato e efficiente per preservare e rivelare la microstruttura dell'area del campione di interesse” (Wachowiak; 2004).

Selezionare una combinazione appropriata di materiali e tecniche per campioni sconosciuti richiede una grande esperienza da parte dell'analista. Questa situazione è differente da una prospettiva accademica o industriale, in cui i materiali sono spesso già ben conosciuti a priori. Nel campo della conservazione, le proprietà chimico – fisiche in una sezione stratigrafica sono spesso sconosciute e le procedure di preparazione e la scelta di resine adatte per preservare tali proprietà

possono a volte presentare notevoli difficoltà.

L'obiettivo di tale lavoro è quindi quello di fornire informazioni sulla possibilità di utilizzare tipi di resine specifiche per l'inglobamento di materiali di diversa natura, ad esempio una ceramica, un dipinto, un metallo, una carta, la fine di ottimizzare i processi di preparazione ed inglobamento di sezioni realizzate a partire da oggetti d'arte.

L'obiettivo è stato solo in parte raggiunto e il presente lavoro necessita perciò di un proseguimento con ulteriori ricerche sia sulle resine sia sui materiali.

Capitolo 1

Preparazione di una sezione stratigrafica.

La preparazione di campioni stratigrafici consiste nelle seguenti fasi:

1. Inglobamento del frammento su un supporto
2. Taglio della sezione
3. Processo di levigatura, lappatura e lucidatura

Le piccole dimensioni, la consistenza eterogenea e fragile di un frammento prelevato da un'opera d'arte ne richiedono l'inclusione in un blocchetto di resina dura che ha la funzione di supporto e di protezione. Lo scopo principale del montaggio di campioni stratigrafici è infatti quello di rendere maneggevoli pezzi di forma irregolare durante le successive fasi di preparazione e di analisi e soprattutto quello di proteggere e preservare i difetti superficiali, che possono essere oggetto di osservazione e fonte di importanti informazioni sull'oggetto in esame. I campioni possono essere inglobati nella resina per migliorare, quindi, i risultati di preparazione. Il processo d'inglobamento si rivela altresì necessario quando il campione necessita di un'alta ritenzione di bordi o della protezione degli strati. Le procedure di montaggio non devono in alcun modo compromettere la microstruttura per non falsare in nessun modo le analisi; eventuali pressioni e riscaldamenti devono essere perciò molto contenuti.

Una resina ideale per l'inglobamento dovrebbe possedere i seguenti requisiti:

- 1 non dovrebbe reagire né penetrare né interferire con l'analisi delle componenti del campione
- 2 la solidificazione della resina dovrebbe avvenire a temperatura ambiente e non deve essere esotermica in quanto il calore potrebbe causare modificazioni in particolar modo nelle sostanze organiche
- 3 il campione inglobato dovrebbe essere facilmente semplice da tagliare tramite la troncatrice
- 4 la resina dovrebbe essere trasparente in modo da assicurare la giusta orientazione del campione

per le analisi microscopiche e per permettere il posizionamento del campione inglobato nella troncatrice

5 la resina non dovrebbe ritirarsi in seguito all'indurimento in quanto il ritiro può causare stress al campione e portare problemi durante il taglio.

Esistono due tecniche di inglobamento in resina: a caldo ed a freddo. Nel primo caso il campione viene posto in una pressa inglobatrice, nella quale viene successivamente aggiunta della resina ed ha così inizio il processo d'inglobamento con apporto di pressione e calore.

Sono disponibili due tipi di resine a caldo:

?? **Resine termoplastiche:** che, dopo essere state fuse, diventano sufficientemente fluide in modo da poter essere modellate in forme che mantengono una volta raffreddate..

?? **Resine termoindurenti:** che fondono sotto pressione e temperature elevate. Chiamate anche duroplastiche; possono essere modellate appena preparate ma dopo essere state raffreddate si induriscono irreversibilmente e non possono più essere modellate.

Tra le resine termoindurenti, sono comuni resine fenoliche ed epossidiche, mentre il metilmetacrilato è il termoplastico più usato. Entrambi i tipi di materiale richiedono l'applicazione di pressione e calore durante il ciclo di fusione e formatura; i provini in resina termoindurente possono essere estratti dallo stampo quando la loro temperatura è ancora alta, mentre i provini in materiale termoplastico vengono raffreddati sotto pressione ad almeno 70°C per completarne la solidificazione. L'operazione di raffreddamento viene spesso eseguita anche nel caso dei termoindurenti. Questo comporterà un ritiro minimo della resina, favorendo una buona adesione tra questa ed il campione.

I provini non possono essere raffreddati rapidamente in acqua, altrimenti si creerebbero degli interstizi fra il campione e l'inglobante.

Questo tipo di procedimento a caldo è però poco adatto per l'inglobamento di frammenti di opere d'arte, in quanto richiede l'uso di temperature e pressioni elevate che potrebbero procurare modificazioni nella struttura dei campioni da analizzare.

La tecnica più utilizzata nel campo dei beni culturali invece risulta **l'inglobamento a freddo**. L'inglobamento a freddo è adatto specialmente per inglobare campioni sensibili al calore e alla pressione e per materiali porosi, per i quali consente di ottenere ottimi risultati soprattutto se inglobati sotto vuoto. Permette inoltre la rapida preparazione anche di campioni di grandi dimensioni e non richiede investimenti in presse o altri strumenti, necessitando di semplici materiali per la sua realizzazione.

Il campione è posto in una formella. Le quantità corrette dei due o tre ingredienti che compongono la resina sono misurate attentamente in volume o in peso. Quindi vengono interamente miscelate e una prima metà viene versata all'interno della formella. Una volta indurita, si applica una goccia di resina liquida e su di essa adagiato il campione secondo l'orientazione desiderata. La seconda metà della resina preparata viene versata al disopra del campione, facendo attenzione che permanga l'orientamento e che non si formino bolle d'aria.

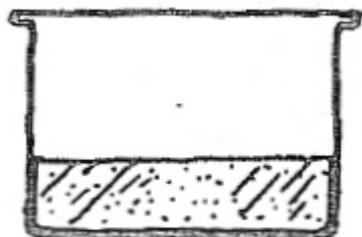


Fig.1 La prima metà della resina versata nella formella.

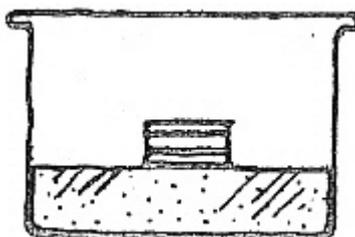


Fig.2 Il campione viene posizionato nell'orientazione desiderata

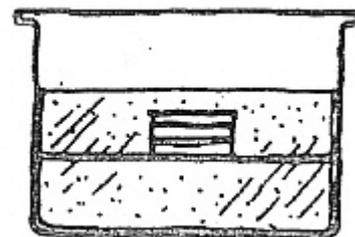


Fig. 3 La seconda metà della resina viene versata. (Immagini prese da Dimos 1978)

Sono disponibili tre tipi di resine per inglobamento a freddo:

Resine epossidiche

Le resine epossidiche contengono nella loro struttura dei gruppi epossidici (due carboni legati ad un ossigeno per formare un anello a tre membri). Le resine epossidiche polimerizzano attraverso una reazione chimica dopo essere state miscelate nelle giuste proporzioni con una seconda sostanza in genere un poliammide (indurente). A causa della presenza di gruppi molto polari (epossidici, amminici, ossidrilici), questo tipo di resina si caratterizza per l'elevata tendenza ad aderire a solidi polari quali metalli, vetri, ceramiche, lapidei. Il tempo di polimerizzazione è relativamente lungo, ma permette di fornire ottimi risultati. Una volta formata, la struttura non è reversibile. La resina epossidica polimerizzata si presenta come una plastica resistente a moderate temperature e agli agenti chimici, mostra elevata resistenza meccanica e il ritiro più basso. Queste resine sono inoltre utilizzabili per l'impregnazione sottovuoto.



Fig. 4 Inglobamento di campioni in resine epossidiche (immagine presa dal sito www.struers.it)

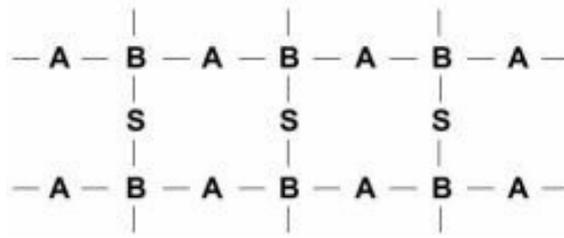


Fig. 8 Rappresentazione schematica di una resina poliestere solidificata (Cripps D.)

Una volta aggiunto il catalizzatore, si forma un blocco solido, chiaro ed uniforme che può essere rapidamente lucidato e tagliato facilmente. I tempi di polimerizzazione sono relativamente brevi, e il campione indurito è duroplastico. Si restringe di poco durante la solidificazione a temperatura ambiente, mentre il ritiro è leggermente più accentuato con l'aumento della temperatura. E' economica, facilmente disponibile e preparabile, anche se moderatamente tossica.

1.2 Il taglio

Il taglio viene effettuato mediante l'uso di una troncatrice. La macchina da taglio comunemente utilizzata nei laboratori è la troncatrice con dischi abrasivi. L'uso di dischi abrasivi richiede lubrificazione e raffreddamento costanti, per garantire il minore danno possibile del campione. Un fluido apposito, contenente fra l'altro un additivo che previene la corrosione, viene spruzzato direttamente sulla zona di taglio.



Fig 9. La troncatrice (Struers)

Il pezzo viene saldamente bloccato con dei morsetti e la pressione di taglio viene applicata con grande accortezza per evitare di rompere qualche elemento. I dischi sono composti da particelle abrasive, in genere allumina o carburo di silicio, unite da un materiale legante che può essere gomma o resina. La tenacia caratteristica dei leganti varia a seconda del materiale da sezionare.

All'aumentare della durezza di quest'ultimo, infatti, le particelle abrasive si smussano più rapidamente, rendendo necessario un ricambio maggiore. Se il legante risulta troppo tenace, le
 N. Barbabietola, *Quale resina per quale campione*, Lab. Chim. del Restauro, S.M.F. Nat. Univ. La Sapienza 2006

particelle smussate non solo impediscono la prosecuzione del taglio, ma surriscaldano il pezzo alterandone le caratteristiche. Per sezionare materiali delicati, friabili, molto duri o di dimensioni ridotte, come nel caso dei beni culturali, vengono utilizzate le troncatrici di precisione. Le lame possono essere a base di leghe di rame o in acciaio, con degli abrasivi a base di diamante o nitruro di boro sul bordo esterno. A causa del costo elevato di questi abrasivi, solo il bordo più esterno del disco è coperto da particelle d'abrasivo in resina o legante metallico. I dischi con legante metallico vengono utilizzati per il taglio di materiali fragili, come ceramici o minerali, mentre i dischi con legante di bachelite sono utilizzati per materiali più duttili. Altrimenti sono disponibili lame in allumina o carburo di silicio. Tutti i dischi per taglio di precisione sono molto sottili ed introducono pochissimi danni nella struttura del campione.

1.3 Processo di lappatura, levigatura e lucidatura.

Queste operazioni vengono effettuate per eliminare dalla superficie del blocchetto di resina formato le incisioni degli strumenti adoperati per il taglio, in modo da ottenere superfici piane e lucide che consentano l'analisi al microscopio. La preparazione della superficie dei campioni è realizzata mediante una serie di passaggi nei quali il materiale viene rimosso meccanicamente dalla superficie del blocchetto attraverso l'uso di abrasivi. Il grado di rimozione è strettamente correlato al tipo di abrasivo che si utilizza.

Tra i vari abrasivi ci sono:

- 1 Il diamante. E' il migliore degli abrasivi, in quanto possiede la durezza più elevata (circa 8,000 HV) tra i materiali conosciuti. Inoltre gli angoli di taglio molto piccoli dovuti ai diamanti policristallini comportano un alto grado di rimozione del materiale e una bassa incidenza alle rigature.
- 2 Il carburo di silicio (SiC), con una durezza di circa 2,500 HV, è un abrasivo ampiamente utilizzato per carte di prelevigatura e dischi di taglio, preferibilmente per materiali non ferrosi.
- 3 L'ossido d'alluminio (Al_2O_3), con una durezza di circa 2,000 HV, è utilizzato primariamente come abrasivo e dischi di taglio per la preparazione di materiali ferrosi. In passato è stato molto utilizzato, ma l'introduzione di prodotti diamantati ha ridotto il suo impiego.

Lappatura

Nella lappatura l'abrasivo è applicato tramite sospensione sulla superficie dura. I grani non possono rotolare sulla superficie e si muovono liberamente in tutte le direzioni. Il loro movimento stacca dei frammenti dalla superficie del campione, creando così grosse deformazioni. Per questo motivo il grado di rimozione del materiale è molto basso con la lappatura, creando quindi delle

procedure lunghe. Inoltre su materiali morbidi i grani abrasivi, venendo pressati più volte sulla superficie del campione, restano inglobati. Questi effetti, la profonda deformazione e l'inglobamento di grani abrasivi, sono estremamente indesiderati nella preparazione di campioni. Per questo la lappatura è un metodo utilizzato soltanto per la preparazione di materiali molto duri come le ceramiche e i campioni mineralogici.

Levigatura

La levigatura deve cominciare con materiale abrasivo a grana grossa, per stabilire una superficie piana iniziale ed asportare gli effetti del processo di taglio. Una tipica sequenza di granulometria delle carte è la seguente: p240, p280, p400, p600, p1200.

Durante ogni fase della levigatura, viene spruzzata dell'acqua sulla superficie adibita all'asportazione del materiale, per minimizzare il riscaldamento del campione.

Gli abrasivi usati per la levigatura sono carburo di silice, ossido d'alluminio, smeriglio, materiali ceramici compositi e diamante. La carta smerigliata possiede una bassa efficienza di taglio; il carburo di silice è più adatto alle carte impermeabili rispetto all'allumina; quest'ultima, però, possiede tassi di asportazione del materiale superiori. Tutti questi materiali sono attaccati a supporti (fogli, cinghie o dischi) di carta, di tessuto o polimerici. A volte l'abrasivo, sotto forma di sospensione, viene spruzzato su un panno.

Lucidatura

La lucidatura include gli ultimi passaggi del processo di preparazione. Anche in questo caso la lavorazione deve rimuovere le alterazioni prodotte sulla superficie del campione durante le fasi precedenti. Ciò si ottiene con la graduale applicazione di abrasivi con granulometrie sempre più fini dai 3 fino a 1 μm . La lucidatura richiede quasi sempre l'uso di uno o più dei seguenti abrasivi: diamante, ossido d'alluminio e diossido di silice amorfa, sempre in sospensioni colloidali. Per alcuni materiali particolari vengono raramente usati ossido di cerio, ossido di cromo, ossido di magnesio oppure ossido di ferro. Ad eccezione del diamante, questi abrasivi sono generalmente sospesi in acqua distillata. Se il campione non è compatibile con l'acqua, si usano alcol, glicol etilenico, kerosene o glicerina. La lucidatura viene eseguita mediante l'utilizzo di panni. Per la lucidatura con diamante deve essere utilizzato un lubrificante. La scelta del panno di lucidatura, della granulometria del diamante e del lubrificante, dipende dal materiale che deve essere lucidato.

Nelle prime fasi di lucidatura vengono solitamente utilizzati panni duri per materiali soffici e lubrificanti a bassa viscosità. Per la lucidatura finale, al contrario, vengono utilizzati panni più morbidi e lubrificanti con un indice di viscosità maggiore.

Capitolo 2

Resine specifiche per l'inglobamento di materiali di diversa natura.

Sezione 1. Dipinti: pigmenti e leganti.

I dipinti sono materiali compositi, costituiti da strati diversi sovrapposti. Sono caratterizzati da un supporto, che può essere tela, legno, carta, pergamena, o pietra nel caso dei dipinti murali; da uno strato di preparazione; da una pellicola pittorica, la cui composizione chimica varia a seconda del tipo di supporto, dei pigmenti e del tipo di legante utilizzato, ma anche in base al periodo storico e alle diverse ricette utilizzate di volta in volta dai vari autori. In base al tipo di supporto, si hanno preparazioni e pellicole pittoriche di diversa natura. Per quanto riguarda la preparazione, nel caso di dipinti su tela, questa veniva realizzata rivestendo il supporto con uno strato di colla vegetale, su cui veniva steso uno strato di calce o di gesso mescolato con colla. I pigmenti della pellicola pittorica venivano uniti con leganti a olio, quali olio di lino, olio di papavero, olio di noce, oppure con delle tempere, prevalentemente uovo e in misura minore anche latte, gomme, colle o cere unite ad acqua.

Un trattamento analogo subivano i supporti in legno, tecnica molto utilizzata nel periodo medioevale: assi lignee venivano dapprima spianate e incollate tra di loro con colla e caseina, sul retro le traverse venivano fissate con cavicchi di legno o con chiodi. La parte anteriore della tavola veniva rivestita da una tela di lino, la quale era poi ricoperta dapprima da uno strato di colla, poi da uno di gesso e nuovamente da colla, stesa in numerosi strati e poi raschiata in modo da avere una superficie a specchio. I colori erano stesi soprattutto a tempera con uovo. I dipinti venivano infine protetti da un sottile strato di vernice. Per la pittura murale la tecnica principe è quella dell'affresco.

Tale tecnica comporta che la calce dell'intonaco, con cui è rivestito il muro, combinandosi con i gas dell'aria si trasformi in carbonato di calcio, divenendo così una superficie compatta di consistenza marmorea, che ingloba in sé i granuli di colore. L'essiccazione dell'affresco deve avvenire lentamente e uniformemente. La preparazione veniva realizzata con un arriccio iniziale, realizzato con calce e sabbia a grana grossa, e da un intonaco intermedio e un "tonachino" finale, composti da calce, polvere di marmo e sabbia a granulometria via via più fine. Non tutti i colori sono utilizzabili nell'affresco. Sono preferibili i colori a base minerale: come il bianco di S. Giovanni (carbonato di calcio), le ocre naturali o bruciate per il giallo e il rosso, o le terre d'ombra per i bruni, l'oltremare per gli azzurri, le terre per i verdi e il nero d'ossa, d'avorio e di vite per i neri. Alcuni colori, come il cinabro, l'azzurrite e il bianco di piombo, che cambiano colore con l'umidità, potevano essere stesi o a tempera o a secco, usando come legante la calce, nella formula di idrato di calcio. Lo strato pittorico, indipendentemente dalla particolare procedura di realizzazione e

dal supporto sul quale è applicato, è composto da una o più sostanze colorate disperse allo stato di polveri in un legante trasparente che ha la funzione di distribuirle uniformemente, legarle tra loro e farle aderire alla superficie sottostante. I materiali colorati di un film pittorico sono distinti in pigmenti e coloranti.

I pigmenti sono costituiti da polveri fini, colorate, insolubili nel medium con il quale formano un impasto denso. I coloranti sono invece sostanze trasparenti, solubili, in grado di dare il proprio colore ad altre sostanze non colorate, formando con esse dei legami chimici.

Da un punto di vista chimico, i pigmenti vengono distinti in organici ed inorganici. I primi, composti essenzialmente da carbonio ed idrogeno, sono coloranti organici fissati su un supporto inorganico, per la maggior parte costituito da ossido idrato di alluminio e possono essere di origine animale o vegetale. I secondi, invece, sono di origine minerale e sono costituiti da ossidi, carbonati o solfati. Per poter essere stesi, i pigmenti devono essere miscelati con un legante in modo da formare un impasto stendibile. Il legante utilizzato deve rispondere a determinate caratteristiche. Prima tra tutte, la funzione più importante è quella di tenere unite insieme le particelle di pigmento e farle aderire alla superficie del supporto, formando con esse un impasto stabile, omogeneo, dal giusto grado di viscosità. Inoltre il legante deve essere trasparente, in quanto non deve in alcun modo alterare le proprietà ottiche e cromatiche del pigmento. Infine altro requisito fondamentale risulta essere la stabilità e l'inerzia del legante nei confronti dei pigmenti. Infatti da un lato il medium deve essere resistente agli agenti atmosferici, agli inquinanti, alla luce e alle sostanze usate durante i restauri; dall'altro esso deve essere compatibile con il pigmento o i pigmenti con cui viene miscelato, ossia non deve né reagire né scioglierli e deve accordarsi bene con essi sia dal punto di vista estetico che fisico. A seconda della natura chimica i leganti vengono divisi in leganti a costituzione proteica, quali uovo, colla animale o caseina; quelli di natura polisaccaride, come le colle vegetali, gli amidi e le destrine; infine gli oli siccativi, miscele vegetali di trigliceridi insaturi, quali olio di lino, di noce, di papavero. (Matteini M. e al.; 1993)

2.2 Inglobamento in resina dei dipinti

Per l'inglobamento di campioni prelevati da dipinti su diversi supporti, le resine di tipo poliesteri risultano essere le più soddisfacenti e le più utilizzate rispetto a quelle acriliche o epossidiche (Townsend e Keune, 2006; Kuckova e al., 2005; Derrick e al., 1994). Quest'ultime infatti tendono ad ingiallire e a diventare troppo dure e friabili da tagliare; mentre le resine acriliche, pur essendo chiare e incolori, presentano il problema di essere troppo esotermiche e di indurirsi eccessivamente in seguito. Nonostante i numerosi vantaggi menzionati sopra, le resine poliesteri risentono, come le resine acriliche ed epossidiche, di problemi dovuti all'infiltrazione. La

penetrazione della resina nella parte interna della sezione dipinta avviene in presenza di vuoti o spazi aperti. Naturalmente questo è il caso di campioni porosi, quali alcuni tipi di pietre, pigmenti, carte e tessuti. Nel caso di un campione prelevato da un dipinto, la porosità è determinata da scarse quantità di legante, tali da non permettere un completo riempimento degli spazi vuoti intorno alle particelle di pigmento. La resina, in queste situazioni, può penetrare nel campione, riempirne i vuoti e ricoprire le particelle. L'infiltrazione di campioni prelevati da dipinti porosi può avvenire in presenza di dipinti murali, sculture policrome, oggetti etnografici e intonaci. Se da un lato l'impregnazione del campione ne permette il consolidamento, formando un blocco liscio facilmente lucidabile e pronto per essere tagliato in sezioni lucide o sottili; dall'altro l'infiltrazione risulta indesiderata. Essa può causare decolorazione o scurimento del campione, soprattutto per colori chiari o bianchi e per le preparazioni sottostanti la pellicola pittorica. Campioni che appaiono bianchi o opachi potrebbero apparire scuri o trasparenti dopo la penetrazione della resina. Inoltre a causa della presenza del medium per l'inglobamento sia all'interno che all'esterno del campione, i bordi risultano meno contrastati e mal definiti. L'infiltrazione della resina può anche interferire con alcuni tipi di analisi a cui viene sottoposto il campione da analizzare, ad esempio l'analisi infrarossa oppure le colorazioni effettuate con coloranti fluorescenti o non, nonostante il legante sia uniformemente distribuito attraverso gli strati. Questa caratteristica aumenta in presenza di basse concentrazioni di legante. Infatti in un esperimento (Derrick e al.,1994), un campione preparato con il 40 % in peso di gesso/colla, non ha presentato problemi di penetrazione della resina poliestere usata nell'inglobamento. Un corrispondente campione preparato invece con il 5% in peso di gesso/colla risulta chiaramente infiltrato con la stessa resina, come si può vedere dalle figure 10 e 11.

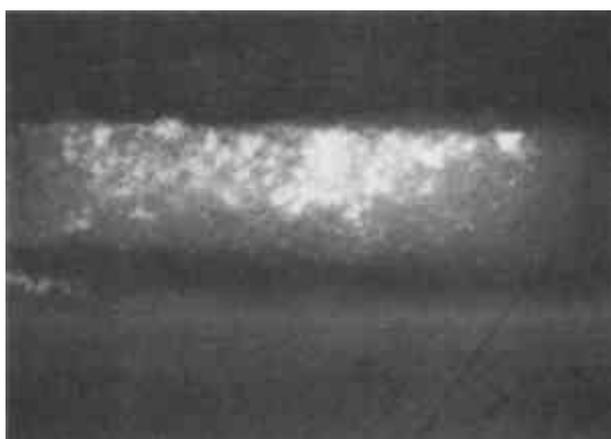
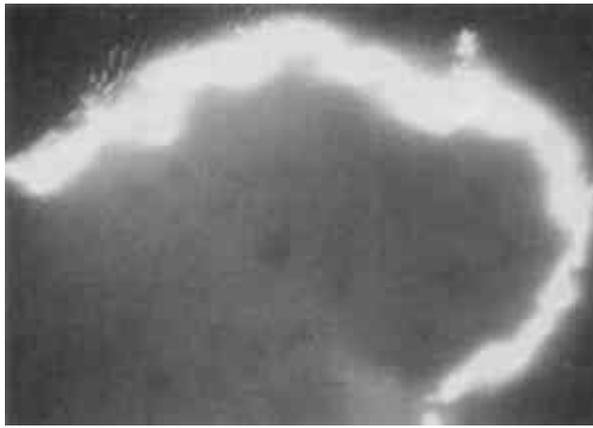


Fig. 10 Fotomicrografia di una cross section di un dipinto che contiene il 5% di gesso dopo colorazione con un colorante fluorescente, osservata in luce fluorescente. Il campione risulta infiltrato dalla resina che impedisce la penetrazione del colorante nel legante (Derrick e al.,1994)

Fig.11 Fotomicrografia di una cross section di un dipinto contenente il 40 % di gesso dopo colorazione con un colorante fluorescente, osservata in luce fluorescente. Il campione non viene infiltrato dalla resina e il colorante si lega alle proteine (fluorescenza) (Derrick e al.,1994).



Alcuni metodi barriera sono stati utilizzati per incapsulare i campioni e prevenire l'infiltrazione. Questi metodi prevedono l'utilizzo di materiali non interferenti che circondano il campione con un sottile strato trasparente steso precedentemente all'inglobamento con la resina poliestere. Tra i vari metodi testati quelli di successo usano delle soluzioni gelatinose realizzate mescolando delle dispersioni acriliche con toluene oppure dispersioni acriliche mescolate con silicio.(Derrick e al.; 1994). Per quanto riguarda il primo dei due gel, dopo essere lasciato seccare per un giorno, sopra il campione si forma una pellicola resistente e chiara. La dispersione acrilica con silicio annerito produce una pellicola dura che si asciuga rapidamente. Entrambi i gel, una volta asciugati, prevengono l'infiltrazione della resina.

Nell'incapsulamento del campione vengono effettuati cinque semplici passaggi: dopo che la resina poliestere preparata viene versata per la prima metà nel pozzetto (I passaggio), una sottile area sulla cima del pozzetto viene spennellata con un sottile strato della soluzione gelatinosa acrilica e il campione viene posizionato nella corretta orientazione. Una volta che il campione è in posizione, una piccola quantità del gel viene stesa sulla superficie e sui lati del campione usando un pennello. Il campione deve essere completamente incapsulato con il gel, in modo che tutti i vuoti o gli spazi aperti nel campione impediscano alla resina di penetrare successivamente. Per assicurare il tempo di essiccamento sufficiente, la pellicola così preparata di gel viene fatta asciugare tutta la notte. Tentativi di usare un essiccatore sotto vuoto hanno portato alla formazione di bolle nella pellicola. Una volta che il gel si è seccato ed è diventato una pellicola trasparente, la rimanente resina viene versata nella formella. Una volta solidificata, la sezione inglobata può essere tagliata e lucidata.

Bisogna tenere in mente bene due punti importanti per avere successo con questi metodi: innanzitutto, la pellicola che incapsula il campione non deve formare bolle. Per minimizzare la presenza di bolle durante il mescolamento, è meglio preparare solo una piccola quantità di gel alla volta. In secondo luogo, la quantità di gel usato per incapsulare il frammento, dovrebbe essere il minimo indispensabile per circondarlo completamente, dal momento che aree spesse (1 mm)

possono dare problemi durante il taglio.

Un'altro tipo di resina, citata da diversi autori, molto utilizzata nell'inglobamento per l'analisi di pigmenti (Keune e al., 2005) e di leganti e vernici (Olga Katsibiri e al., 2004), è una resina acrilica, (Technovit 2000 LC), costituita da metacrilati monofunzionali o bifunzionali, che polimerizza in luce blu. È stata sviluppata soprattutto per la preparazione e l'analisi di campioni altamente sensibili e di micro-frammenti, e quindi adatta per lo studio di oggetti di interesse culturale. È semplice da usare e da sezionare, solidifica in circa 30 minuti a basse temperature (< 32°C), non dà fluorescenza o infiltra eccessivamente il campione, e è solo leggermente tossica. Il maggiore svantaggio è il leggero restringimento che può verificarsi durante l'indurimento.

Sotto in figura 12, si può notare un frammento di una sezione stratigrafica di vermiglione, inglobata con la resina Technovit 2000 LC, proveniente dal dipinto "Minerva e Ercole che aprono le porte per la vittoria" di Christiaan van Couwenberg (1651).

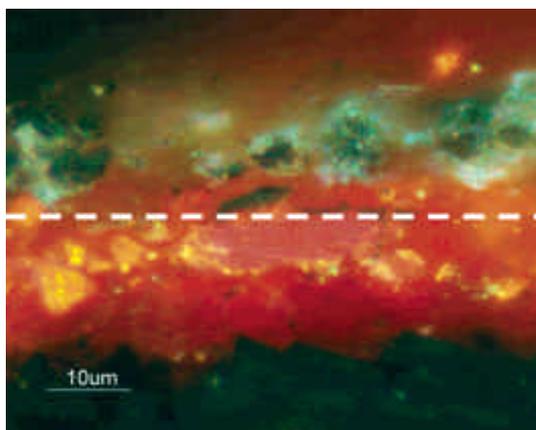


Fig. 12 Immagine al microscopio ottico di una sezione stratigrafica di un frammento di vermiglione parzialmente degradato (Christiaan van Couwenberg).

2.3 Sezione 2. Ceramiche e Metalli

Generalmente l'analisi di questi tipi materiali, qualora risultino compatti e senza eccessiva presenza di vuoti o pori, può essere fatta osservando direttamente i campioni al microscopio ottico o elettronico. I campioni, se in buone condizioni, possono essere lucidati in modo da avere una superficie liscia per l'analisi e, nel caso del microscopio elettronico, metallizzati per avere immagini maggiormente dettagliate.

L'inglobamento in resina si rende soprattutto necessario quando ci troviamo di fronte a campioni altamente degradati, le cui patine di alterazione risultano eccessivamente porose, disaggregate o laddove la scarsa compattezza del campione possa comportare la perdita di alcuni elementi costituenti l'oggetto stesso, fondamentali per la sua caratterizzazione.

I metalli

Il metallo più importante usato nella metallurgia artistica è sicuramente il rame, sia per la sua abbondanza in natura, sia per le sue caratteristiche di malleabilità e durezza e sia per le qualità delle sue leghe, i bronzi e gli ottoni. Proprio grazie alla sua malleabilità, il rame si presenta particolarmente adatto alla lavorazione in lamine; tale lavorazione prevede il martellamento di lamine di rame o bronzo, fissandole successivamente insieme con chiodi di rame su un'anima di legno. La tecnica del martellamento implicò fin dall'inizio la conoscenza della tecnica della ricottura. Dal momento che il metallo, in seguito alla battitura, incrudisce, cioè diventa più duro, è necessario scaldare la lamina e poi lasciarla lentamente raffreddare; in questo modo ritorna elastica senza cambiare forma.

La diffusione nel VI sec. a.C. in Grecia della tecnica della fusione (sebbene fosse già nota dal II millennio in Mesopotamia e d Egitto) e la possibilità di ottenere delle leghe fluide aggiungendo al rame percentuali variabili di metalli bianchi, quali stagno, zinco e piombo, ha premesso di soppiantare la primitiva tecnica del martellamento, consentendo di ottenere con facilità oggetti in metallo di grandi dimensioni. La lega usata più frequentemente nelle fusioni è il bronzo, in cui al rame viene aggiunto lo stagno. Aumentando la percentuale di stagno, la lega diventa più fluida, ma anche più dura e fragile allo stato solido. Bronzi che contengono infatti una forte percentuale di rame conservano un buon grado di malleabilità, possono essere lavorati in lamine o sbalzati a freddo, ma presentano uno scarso grado di fluidità e danno origine a getti eterogenei e difettosi. Il contrario avviene invece con le leghe che contengono alte percentuali di stagno: esse si presentano altamente fluide, in grado di circolare perfettamente all'interno delle forme e di riprodurre tutte le più piccole particolarità. Presentano tuttavia l'inconveniente di fornire getti duri e fragili che possono essere rilavorati a freddo solo con estrema difficoltà. Una lega bronzea altrettanto fusibile può essere realizzata sostituendo in misura maggiore o minore lo stagno con il piombo, ottenendo leghe più adatte alla lavorazione a freddo e più economiche. Infine ci sono gli ottoni, leghe in cui entra lo zinco insieme al rame. Esse presentano minore fragilità, buona fluidità, un colore giallo oro e una buona resistenza agli agenti atmosferici; per questo le leghe contenenti rame conservano più a lungo l'aspetto metallico e si prestano alla doratura (Maltese C: e al.; 1990).

Sia il rame che le sue leghe si alterano in presenza di umidità o inquinanti, al contatto con l'aria e con l'acqua. I principali composti di corrosione sono gli ossidi, come la cuprite Cu_2O , di colore dal rosso al giallo, o la cassiterite SnO_2 , una polvere dal colore bianco grigiastro. Tra le più comuni patine di alterazione ci sono sicuramente i carbonati basici di rame come la malachite e l'azzurrite di colore rispettivamente verde scuro e azzurro, che si presentano sotto forma di strato irregolare di aspetto fibroso.

Tra i più pericolosi composti di corrosione ci sono i cloruri, particolarmente dannosi sia per

l'elevata solubilità, sia per la notevole conducibilità ionica che favorisce l'evolversi dei fenomeni corrosivi. A questi composti vanno aggiunti i solfati e i solfuri di rame, stagno o piombo, presenti in atmosfera a causa dell'elevato grado di inquinamento.

Lo studio di sezioni sottili di metalli consente di rivelare le particolarità strutturali di un manufatto metallico, permettendo di studiare le sue caratteristiche meccaniche, il comportamento alla corrosione e i diversi processi di lavorazione meccanica. Mediante l'esame metallografico è possibile determinare la dimensione dei grani, la presenza di determinate fasi, la loro dimensione e uniformità di distribuzione nella matrice, il grado di ricristallizzazione, la presenza di porosità o lesione, il tipo di fenomeni di corrosione (Marabelli M.; 1995).

Le ceramiche

Il termine ceramica deriva dal greco *keramos* che significa argilla, terra. L'argilla infatti rappresenta il componente principale dei materiali ceramici. L'argilla è una roccia sedimentaria che deriva dall'alterazione di rocce primarie quali graniti, basalti, gabbri. I feldspati presenti in tali rocce si decompongono ad opera degli agenti atmosferici generando i minerali argillosi, silicati idrati di alluminio, tra i quali i più comuni sono il caolino, la montmorillonite, l'illite. Oltre all'argilla, un altro componente essenziale è rappresentato dalla silice, la quale viene aggiunta nell'impasto ceramico per le sue proprietà smagranti, in quanto, a differenza del caolino, non assorbe l'acqua e non diventa plastica, permettendo in questo modo di correggere le argille troppo grasse, cioè con grandi percentuali di caolino. La silice inoltre riduce il ritiro del manufatto e forma una sorta di intelaiatura che lo rende più solido e resistente. Altri ingredienti fondamentali usati nella produzione ceramica sono le ceneri d'ossa e i feldspati, usati in quanto essendo fondenti possiedono temperature di fusione più basse rispetto agli altri componenti, permettendo quindi di ridurre la temperatura di cottura e formare nell'impasto una fase vetrosa che impartisce durezza al manufatto.

Una volta che tali materie prime vengono impastate con acqua e omogeneizzate, l'eccesso di acqua dell'impasto viene rimosso per filtrazione e a questo punto foggiate. La foggatura può avvenire manualmente, artigianalmente con il tornio o industrialmente, con metodi quali la trafilatura, lo stampaggio o il colaggio. La fase seguente quella della foggatura è l'essiccazione, molto importante per una buona riuscita del manufatto ceramico. I materiali devono infatti perdere l'acqua d'impasto molto lentamente, in modo da evitare la formazione di crepe o pori durante la cottura, causati dalla troppo veloce vaporizzazione dell'acqua. I manufatti vengono a questo punto sottoposti alla cottura in appositi forni dove vengono sottoposti a temperature variabili tra gli 800 e i 1500 °C. Durante la cottura le materie prime subiscono una profonda trasformazione strutturale, modificandosi gradatamente in materiali duri, resistenti e compatti. A cominciare dai 120° C, in cui si ha una perdita dell'acqua d'impasto residua, e dai 450° C, in cui si perde l'acqua di idratazione,

l'argilla, perdendo gli ossidrili quali punti d'attacco per i dipoli dell'acqua, non è più in grado di assorbire l'acqua e perciò non è più plastica. Intorno agli 800° C si ha la decomposizione di altri sali, come i carbonati e la formazione di silicati bassofondenti e a 940°C inizia la cristallizzazione dell'allumina amorfa. A seconda del tipo di composizione della miscela ceramica la fusione procede a partire dai 1000° C, dove la fusione dei silicati bassofondenti provoca una diminuzione della porosità, e continua a 1200°C con la formazione di una massa vetrosa che include i cristalli dei minerali di argilla formati. Tutto ciò induce buone proprietà di durezza e resistenza meccanica all'impasto: infatti la fase vetrosa impartisce elevata durezza, mentre quella cristallina crea una struttura interna che conferisce buone proprietà meccaniche. A 1400°C si completa la cristallizzazione dei minerali e la massa vetrosa, omogeneamente distribuita nell'impasto, rappresenta circa il 50% della massa ceramica totale. A queste temperature vengono cotte le ceramiche a pasta compatta, (gres e porcellane) cioè quelle prodotte con materiali di maggior pregio, quali caolino, silice e feldspati e che sono perciò dure e compatte. Le ceramiche a pasta vetrosa, sono cotte a temperature inferiori dei 100°C e sono perciò porose, meno compatte e in grado di assorbire l'umidità. Sono normalmente di colore rosso, marroncino o giallo e le più comuni sono i laterizi, le terrecotte.

Sezioni stratigrafiche di ceramiche vengono soprattutto analizzate per studi di provenienza. Infatti le grandi quantità di minerali pesanti contenute nelle ceramiche, tipo olivine, zirconi, orneblenda, tormaline, sono conosciuti come ottimi indicatori di provenienza. Ad esempio frammenti ceramici rinvenuti nello stesso luogo possono differire per il tipo di minerale e per la dimensione dei grani di quarzo, come è mostrato nelle figure riportate qui sotto che rappresentano due frammenti di figure di terracotta Gandharan.

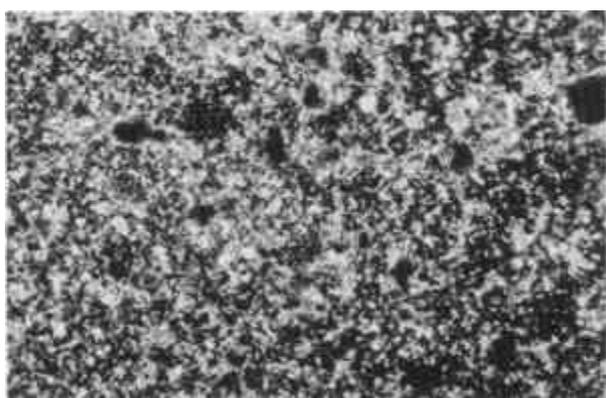


Fig. 13 Frammento da una scultura di terracotta Gandharan. Le parti scure sono ricche di ematite, quelle chiare sono la componente finemente macinata, costituita principalmente di quarzo. (Reedy C.H.;1994)

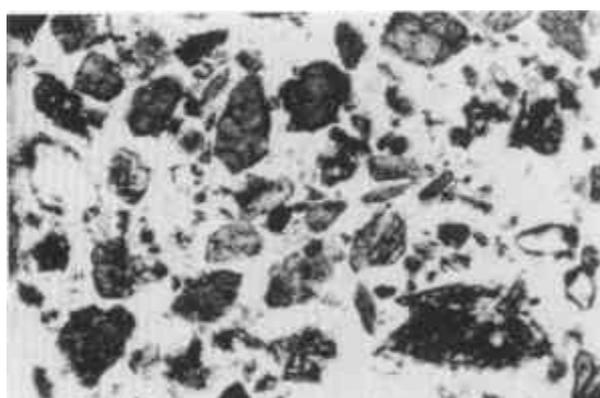


Fig. 14 Frammento di una diversa scultura di terracotta Gandharan, che si presenta con la componente quarzosa più grossolana. Molti dei grani scuri sono costituiti da orneblenda. (Reedy C.H.;1994)

La prima figura, rappresentante un frammento di busto di una scultura femminile, è caratterizzato da quarzo finemente macinato ricco in ematite, con quantità accessorie di muscovite, gesso, carbonati e ossidi di ferro. L'altro frammento, una testa con barba, è formata da materiali che sembrano differenti rispetto a quelli degli altri frammenti. La frazione quarzosa è più grossolana, ma la differenza più evidente risulta nella presenza del minerale orneblenda come maggior costituente. Inoltre sono presenti anche tredici differenti minerali accessori e frammenti litici. Queste variazioni dimostrano come sezioni stratigrafiche di frammenti ceramici siano estremamente utili nella distinzione tra periodi e luoghi di produzione ma anche nello studio dei materiali e della tecnologia impiegata nella lavorazione (Reedy C.H.; 1999).

2.4 Inglobamento in resina di metalli e ceramiche

Nonostante le notevoli differenze di natura chimica, fisica, mineralogica, si è scelto di trattare le ceramiche e i metalli nella stessa sezione proprio per le modalità e il tipo di resine utilizzate per l'inglobamento, comuni ai due diversi materiali. Il medium maggiormente utilizzato per la preparazione delle sezioni stratigrafiche risulta infatti in entrambi i casi costituito da resine epossidiche. In particolare, alcuni autori fanno riferimento alle resine Tra-Bond 2113 (Melvin J., e al.; 2004) o Epofix (Ustohal V. e al.; Hunt A.H. e al.).

La prima è una resina chiara e trasparente, che aderisce fortemente a vetri, ceramiche e molti tipi di metalli. Non contiene solventi, presenta eccellenti caratteristiche di fluidità e bagnabilità e indurisce in piccoli volumi. Il tempo di indurimento è di 24 h a temperatura ambiente oppure quattro ore a 65° C. Non è stato osservato alcun segno di restringimento eccessivo.

Di seguito viene riportata la scheda tecnica della resina Tra-Bond 2113:

Colore	Chiara ,trasparente
Viscosità	300 cps (dopo il mescolamento, a 25° C)
Durezza	88
Transizione vetrosa (Tg)	77°C
Indice di rifrazione	1,58
Rapporto resina: indurente (in peso)	100:11
Temperatura di indurimento	24 h a 25°C; 4 h a 65°C
Coefficiente di espansione cm/cm/ °C	0,00006
Pot life	30 minuti

La Epofix è una resina per l'inglobamento a freddo basata su due componenti epossidici fluidi. È adatta specialmente per l'inglobamento di campioni dalla forma irregolare e porosi, dove sono richieste caratteristiche di restringimento minimo e buone proprietà meccaniche nello stato di indurimento. Una volta indurita, la resina può essere tagliata, lucidata e levigata con facilità. Questa resina contiene bisfenolo-A-diglicidil etero e come indurente trietilenetetrammina, che possono causare irritazione agli occhi o alla pelle. Caratteristiche tecniche più dettagliate si possono trovare nella scheda qui di seguito:

Colore	Trasparente
Viscosità	50 cP (20°C); 150 cP (50°C)
Rapporto resina:indurente (in peso)	25:3
Pot life	30 minuti
Tempo di indurimento	8 h a 20 °C
Temperatura massima durante l'indurimento	75°C
Restringimento lineare	Insignificante
Durezza	75 shore D
Indice di rifrazione	1,571
Resina solubile in	Alcol, acetone
Indurente solubile in	Alcol, acetone, acqua
Resistente a	acidi, basi, acetone e alcol

Sotto in figura, è riportata un'immagine al SEM di un campione di una spada medievale altamente degradata, rinvenuta in uno scavo archeologico nel centro della città Morava di Brno. La spada fu trovata in una profonda fossa nei resti della fondamenta di case Gotiche. I frammenti ceramici ritrovati insieme alla spada permettono di datarla intorno al XIII-XIV sec. La spada degradata è stata dapprima studiata mediante radiografia e poi studiata al SEM dopo inglobamento nella resina EPOFIX. (Ustohal V. e al.).

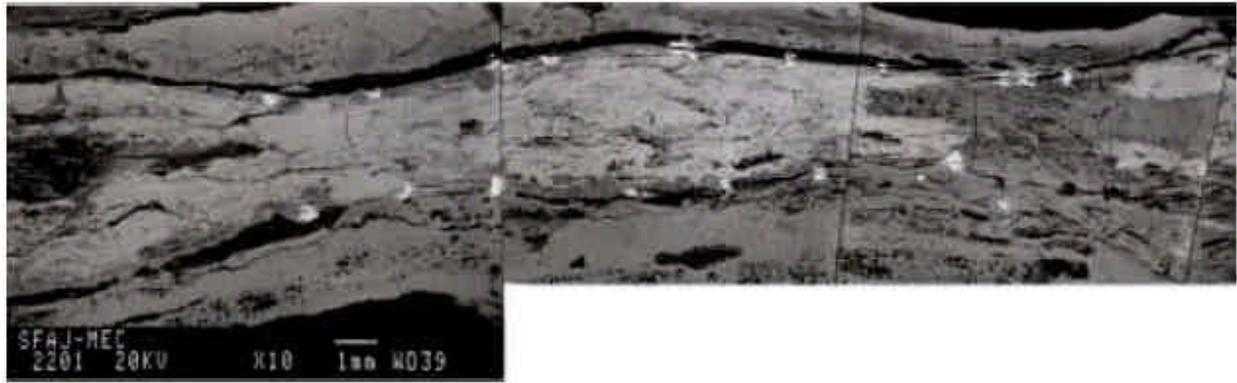


Fig.15 Ricostruzione di più immagini SEM della spada medievale di Brno (Ustohal V. e al.).

2.5 Sezione 3. Materiali lapidei e leganti: gessi, stucchi, malte.

I **materiali lapidei** naturali sono stati impiegati fin dai tempi più antichi per la realizzazione di manufatti, di sculture, per la costruzione di edifici e per la preparazione di ornamenti, sia a scopi celebrativi che rituali.

Lo studio di tali materiali viene realizzato tramite analisi di tipo geochimico, petrografico e mineralogico volte a caratterizzare le rocce dal punto di vista tessiturale e composizionale da un lato e a definire lo stato di conservazione delle superfici dall'altro.

In base alla loro origine, le rocce vengono suddivise in tre gruppi: rocce magmatiche, sedimentarie e metamorfiche.

Le rocce magmatiche si originano dal raffreddamento di magmi fusi all'interno della crosta terrestre e vengono a loro volta ulteriormente suddivise in rocce intrusive, se il raffreddamento avviene così lentamente all'interno della crosta terrestre che il magma ha il tempo di cristallizzare compiutamente e in rocce effusive, se il magma viene eruttato violentemente in superficie passando in pochi minuti da condizioni di temperatura e pressioni molto elevate a condizioni atmosferiche, in modo tale che i costituenti non hanno il tempo di cristallizzare correttamente ma si solidificano in una massa vetrosa, spesso anche porosa per la liberazione delle sostanze gassose imprigionate nel magma.

Le rocce sedimentarie si formano per deterioramento delle rocce preesistenti, il cui degrado porta alla formazione di sedimenti e soluzioni che vengono trasportate da agenti fisici e depositati in bacini di sedimentazione, dove subiscono fenomeni di compattazione, diagenesi e trasformazione finale in rocce coerenti.

Le rocce metamorfiche derivano dalla trasformazione di rocce magmatiche, sedimentarie o metamorfiche ad opera di temperature o pressioni molto elevate. Esse si formano per l'azione di

ricristallizzazione che avviene allo stato solido e molto lentamente. Se il fattore di trasformazione predominante è la temperatura si parla di metamorfiti di contatto, se invece si formano in zone caratterizzate da forti pressioni orientate si parla di rocce metamorfiche regionali.

Una caratteristica comune a tutti i materiali lapidei è sicuramente la presenza di porosità più o meno estese presenti. La dimensione dei pori e la loro distribuzione influenza notevolmente il grado di alterazione della roccia stessa. Infatti la presenza di spazi vuoti favorisce la penetrazione di acqua e soluzioni saline, che possono muoversi nella pietra in dipendenza delle condizioni termogravitriche esterne. L'aumento e l'abbassamento della temperatura può provocare infatti cicli di congelamento e disgelo dell'acqua contenuta nelle rocce, provocando così un aumento della pressione sulle pareti dei capillari talmente elevate da superare la resistenza del materiale e portare alla formazione di microfessure. Un fenomeno analogo è quello che avviene con le soluzioni saline, nelle quali o per evaporazione dell'acqua o per aumento della temperatura la concentrazione del sale aumenta oltre il valore limite di saturazione, favorendone la precipitazione. Si può verificare così la formazione di efflorescenze, quando il sale cristallizza sulla superficie esterna, o subflorescenze quando la cristallizzazione avviene al di sotto della superficie.

Altri fenomeni di degrado sono rappresentati dagli sbalzi termici che possono causare dilatazioni o restringimenti, da una sbagliata messa in opera del materiale o dall'accostamento di materiali dalle caratteristiche chimico-fisiche diverse.

Sicuramente tra le più aggressive cause di degrado, una di natura antropica è rappresentata dall'inquinamento atmosferico. Tra gli inquinanti che maggiormente interessano il deterioramento dei materiali lapidei ci sono l'anidride solforica, l'anidride carbonica e il materiale particolato.



Fig. 16 Croste nere sulla pietra d'Angera, varietà gialla (www.area.fi.cnr.it)

Una qualunque superficie esposta in un ambiente urbano è destinata infatti a ricoprirsi di depositi che assumono un colore che va dal grigio al nero. Tali depositi, denominati croste nere, possono avere spessori e forme diverse, inizialmente porose tendono col tempo ad ispessirsi, indurirsi e quindi a fessurarsi, fino alla completa caduta della crosta, che lascia al di sotto un

materiale disgregato e deteriorato. La formazione della crosta nera avviene ad opera di composti dello zolfo, tra cui l'acido solforico, che attaccano in particolar modo i materiali calcarei provocando la formazione di gesso (solfato di calcio biidrato), nella cui fase di cristallizzazione incapsula anche il particolato presente in atmosfera, dando così luogo alla formazione di una crosta nera (Lazzarini e al.;1986).

I leganti

I leganti sono composti di natura minerale utilizzati nella tecnologia delle costruzioni per legare le particelle di inerte (pietrisco, sabbia...) tramite le reazioni di presa ed indurimento, al fine di ottenere un materiale cementizio. Si tratta di materiali ottenuti per macinazione e cottura ad alte temperature di rocce esistenti sulla superficie terrestre. In genere si distinguono due tipi: leganti aerei (gesso, calce), se la reazione di presa e indurimento avviene solo a contatto dell'aria e leganti idraulici (calce idraulica, cemento) se la reazione di presa e indurimento avviene in acqua.

I leganti aerei:

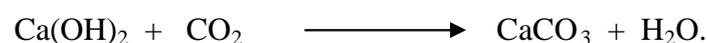
La **calce** è idrossido di calcio prodotto da rocce calcaree per cottura a 850°C in appositi forni e successivo spegnimento con acqua. Nei forni avviene la decomposizione del carbonato di calcio in ossido di calcio e anidride carbonica. L'ossido di calcio, detto anche calce viva, deve essere spento con acqua prima di essere commercializzato, portando alla formazione di idrossido di calce secondo la seguente reazione:



La reazione di spegnimento può avvenire in eccesso o in difetto di acqua, ottenendo rispettivamente il grassello nel primo caso, calce spenta o idrata nel secondo.

La calce viene messa in opera mescolandola con sabbia e acqua, ottenendo le malte aeree, realizzate utilizzando una quantità di sabbia doppia rispetto alla calce. Se nell'impasto è presente una grande quantità di grassello, si parla di malte grasse, che risultano plasmabili e facilmente lavorabili, per questo dette calci plastiche. Se, al contrario, la quantità di grassello è scarsa rispetto all'inerte si parla di calci magre, che assorbono meno acqua e per questo meno lavorabili.

La reazione di indurimento della calce aerea è molto lenta e avviene tramite la carbonatazione dell'idrossido di calcio che in presenza dell'anidride carbonica contenuta nell'aria si trasforma in carbonato di calcio, secondo la seguente reazione:



Il processo di carbonatazione è limitato solo agli strati superficiali della costruzione, in quanto all'interno è più difficile la penetrazione dell'aria. Per questo nella produzione della calce è N. Barbabietola, *Quale resina per quale campione*, Lab. Chim. del Restauro, S.M.F. Nat. Univ. La Sapienza 2006

di fondamentale importanza la granulometria e forma della sabbia: le particelle di inerte dovrebbero infatti avere dimensioni tra 0,5 e 2 mm di diametro e spigoli vivi in modo da creare delle porosità attraverso cui possa penetrare l'aria (Quaglieri e al.; 1999).

Il gesso

Il gesso è ottenuto per cottura a diverse temperature a seconda dell'uso a cui è destinato della pietra di gesso, solfato di calcio biidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Come legante è costituito da solfato di calcio semiidrato (scagliola, ottenuto per cottura del gesso a $150\text{ }^\circ\text{C}$) e gesso anidro (anidrite, cotto a $300\text{ }^\circ\text{C}$).

A differenza degli altri leganti, per la cui messa in opera vengono mescolati con l'inerte, il gesso va mescolato solamente con acqua nel rapporto 1:1. Si ottiene una massa plastica che indurisce grazie alla trasformazione del gesso semiidrato e dell'anidrite in gesso biidrato. Il gesso non resiste all'acqua, tende a sgretolarsi e a rigonfiare; per questo i manufatti ottenuti per idratazione del gesso legante non possono essere utilizzati all'aperto. Tra i prodotti derivati del gesso particolare importanza ha assunto nel campo della storia dell'arte lo stucco. Usato fin dall'antichità per la finitura delle superfici da decorare, lo stucco ha una composizione mineralogica nella quale prevale il gesso come legante. A volte poteva essere aggiunta della calce idrata con la funzione di ritardare l'indurimento favorendo la lavorabilità. L'inerte utilizzato era generalmente di granulometria molto fine e costituito da carbonato di calcio in forma di polvere di marmo o Bianco di San Giovanni.

Leganti idraulici

La **calce idraulica** è uno dei più comuni leganti idraulici, ottenuto per cottura di calcari contenenti percentuali di argilla comprese tra il 10 e il 22 %. Essa deve le sue proprietà idrauliche proprio alla presenza di argille che insieme al calcare formano dei silico – alluminati in grado di far presa e indurire sott'acqua. La messa in opera, simile a quella della calce aerea, si realizza impastando la calce con acqua e sabbia ottenendo delle malte idrauliche. La reazione di presa avviene per idratazione dei silicati di calcio e per evaporazione dell'acqua d'impasto in eccesso. L'indurimento consiste nella trasformazione dell'idrossido di calcio in carbonato di calcio e nella cristallizzazione dei silicati di calcio idrati formatisi.

Il legante idraulico per eccellenza, conosciuto e molto utilizzato nelle costruzioni dai Romani, è la pozzolana, un tufo non coerente, la cui frazione reattiva è costituita da ossidi di alluminio e di silicio. I Romani portarono ad estrema perfezione la tecnica di produzione e utilizzazione della calce e del sistema calce – pozzolana: la scelta accurata delle materie prime, la cura nel miscelare i componenti e nella messa in opera permisero di ottenere strutture poco porose, impermeabili e perciò resistenti e durevoli.

Con la caduta dell'Impero Romano iniziò un lento declino nella qualità delle costruzioni, fino alla scoperta nel 1750 della calce idraulica, descritta sopra, precursore del cemento moderno. Tra la fine del '700 e gli inizi dell'800, vennero realizzati esperimenti che portarono alla nascita dei primi leganti idraulici industriali, i cementi, quali il cemento di Parker, il cemento naturale il cemento di Frost, fino a giungere alla produzione del moderno cemento, brevettato da Aspidin, noto come cemento Portland. Il cemento Portland è un legante idraulico costituito dai quattro ossidi principali, contenuti anche nelle calce idrauliche, calce (CaO), silice (SiO₂), allumina (Al₂O₃) e ossido ferrico (Fe₂O₃), ai quali vengono aggiunti componenti accessori quali, ossidi di sodio, di potassio e di magnesio. Il sostanziale successo del cemento Portland va ricercato nelle elevate temperature alle quali vengono cotti i vari componenti, che superano di gran lunga gli 850°C delle calce idrauliche e arrivano a 1400°C.

Per la messa in opera il cemento può essere mescolato con sabbia e acqua, formando la malta cementizia; oppure con ciottoli e pietrisco, ottenendo il calcestruzzo. La reazione di presa consiste nella formazione di sali idrati colloidali, per reazione del cemento con l'acqua. La reazione di indurimento può in alcuni casi essere lunghissima e avviene per trasformazione dei sali colloidali in sostanze cristalline, sotto forma di aghi finissimi che saldano i granelli di cemento in modo da formare una massa dura e resistente.

2.6 Inglobamento in resina dei materiali lapidei e leganti.

Per l'inglobamento in resina di materiali lapidei, compresi i prodotti di alterazione di quest'ultimi, molte società produttrici di resine o di prodotti per restauro (Struers, Michiara G.) raccomandano l'uso di resine epossidiche. In particolare tre sono le resine particolarmente indicate per campioni di piccole dimensioni, spesso porosi e delicati come quelli prelevati da un bene culturale: Specifix - 20; Specifix - 40 e Araldite BY 158. Quest'ultima può essere utilizzata mescolandola con l'indurente aradur 21 (Michiara G.).

L'araldite BY 158 è una resina a bassa viscosità, di tipo epossidico, a base di Bisfenolo -A. la resina è trasparente, a 25°C presenta una viscosità di 280 – 360 mPa s e può essere conservata per diversi anni alla temperatura di magazzino tra i 2 – 40 °C. Le caratteristiche della resina dipendono dall'indurente che si sceglie di volta in volta.

L'indurente Aradur 21 è una poliammina alifatica a bassa viscosità. Incolore, presenta a 25°C una viscosità superiore ai 10 mPa s e le principali caratteristiche sono elencate di seguito:

- Buona resistenza agli idrocarburi aromatici e alifatici;
- Ottime proprietà meccaniche in seguito all'indurimento;
- Buona stabilità cromatica;
- Buona resistenza a soluzioni acquose neutre e alcaline (www.Huntsman.it)

Per quanto concerne la resina Specifix - 20, essa presenta caratteristiche simili alla resina Epofix, una resina epossidica descritta già precedentemente per l'inglobamento di ceramiche e metalli: è una resina trasparente, non presenta alcun tipo di restringimento durante la solidificazione e con un tempo di indurimento di circa otto ore. E' particolarmente indicata per campioni porosi, di natura mineralogica.

Queste ultime caratteristiche sono riscontrabili anche nella resina Specifix - 40: una resina incolore, che, a differenza della precedente, presenta un minimo restringimento e un tempo di solidificazione di circa tre ore e mezza a 50 °C.

Di seguito sono riportate le schede tecniche delle due resine a confronto

	Specifix - 20	Specifix - 40
Colore	Trasparente	Trasparente
Rapporto resina:indurente (in peso)	7:1	2,5:1
Pot life	60 minuti	> 60 minuti
Tempo di indurimento	8 h	3 h ½ a 50 – 60 °C
Temperatura massima durante l'indurimento	60 °C	100 °C
Restringimento	Nessun restringimento	Restringimento minimo
Durezza	84 shore D	82 shore D
Indice di rifrazione	1,573	1,573
Resina solubile in	Etanolo	Etanolo
Indurente solubile in	Etanolo, acqua	Etanolo
Resistente a	Molti acidi e basi.	Molti acidi e basi

2.7 Sezione 4. Materiali cellulosici: la carta.

La scoperta del procedimento per la fabbricazione della carta si attribuisce al ministro cinese Ts'ai Lun intorno al 105 a.C. La leggenda racconta che egli si recava ogni giorno presso uno stagno, dove le donne erano solite lavare i panni. Un giorno si accorse che le fibrille staccatesi dai panni logori per lo strofinio esercitato dalle lavandaie, si accumulavano e si riunivano in un'ansa dello stagno. Ts'ai Lun raccolse con delicatezza il sottile velo di fibrille feltratesi, lo stese e lo pose ad essiccare. Nacque così un foglio di una certa consistenza, di colore biancastro ed idoneo per sopportare la scrittura.

In Cina la carta veniva realizzata a partire dalla corteccia del gelso da carta, la quale veniva dapprima messa a macerare in acqua e successivamente battuta in mortai di pietra per rompere e separare le fibre cellulosiche. Questa massa di fibre veniva versata sopra la "forma", ottenuta accostando sottilissimi bastoncini di bambù; in modo che l'acqua passasse attraverso le fenditure del graticcio e le fibre, feltratesi tra loro, restavano in superficie formando un foglio di opportuna spessore che, staccato e levato a mano dalla forma, veniva messo ad essiccare all'aria.



Fig. 17 Fabbricazione manuale della carta in Cina (immagini prese dal sito www.museodellacarta.it)

L'arte cartaria si diffuse all'inizio solo in quei paesi con cui la Cina aveva rapporti commerciali quali Giappone e Corea, mentre la sua diffusione in Europa iniziò ad opera degli Arabi.

La produzione cartaria da parte degli arabi poté avere un forte sviluppo grazie alla ampia disponibilità di quella che si dimostrò essere una materia prima di buona qualità e basso costo, vale a dire la canapa ed il lino. Ma fu con i cartai italiani che vengono introdotte alcune importanti modifiche al procedimento arabo, come la battitura dello straccio con mezzi azionati dalla ruota idraulica e la collatura con gelatina animale, che conferì alla carta ottime doti di conservabilità. Il primo tentativo di produzione industriale della carta fu intorno al 1800, quando da un lato venne introdotta una nuova macchina detta "Olandese", costituita da grosse vasche con lame che riducono la lunghezza delle fibre e dall'altro venne creata dal francese Nicolas Louis Robert una macchina, "prima macchina continua", capace di produrre un foglio continuo di carta della lunghezza di 60 cm. La continua fu poi perfezionata da Fourdrinier e Donkin.

Inizialmente, la materia prima era costituita da stracci usati, ma quando questi si dimostrarono insufficienti a causa della richiesta mondiale a cui era giunta la produzione della carta, si iniziarono gli studi per trovare materiali che potessero sostituire la pasta da straccio. Il primo

materiale che sostituì in parte la pasta di straccio fu la pasta meccanica di legno la quale viene ottenuta introducendo il legno bagnato in uno sfibratore meccanico, in cui la temperatura aumenta per attrito e la resa finale è del 90 – 95%.



Fig. 18 Fabbricazione manuale della carta nel [XVI secolo](http://www.museodellacarta.it) (www.museodellacarta.it)

I fattori di degrado della carta possono essere raggruppati in fattori esterni ed interni. Tra quelli esterni i più importanti sono:

1) I fattori climatici:

La temperatura levata che può accelerare tutte le reazioni di degrado, provocando ingiallimento e perdita delle proprietà meccaniche,

L'umidità, che è strettamente collegata alla temperatura e può causare rigonfiamenti, deformazioni, idrolisi della cellulosa, macchie e solubilizzazione di inchiostri, nonché favorisce la crescita di microrganismi.

La luce che può causare ossidazione dei componenti delle carte.

2) Gli inquinanti, quali ossidi di azoto, anidride solforosa, acido solfidrico, ozono, che causano fenomeni di ossidazione, di idrolisi acida e depolimerizzazione.

3) Uso irresponsabile dei materiali o restauri sbagliati possono comunque rappresentare dei fattori di degrado per le carte.

Tra i fattori interni invece ci sono:

1) Instabilità intrinseca dei materiali: è dovuta alle materie prime che compongono il materiale finale. Le prime carte, costituite interamente da cellulosa, presentano un'ottima stabilità; ma la richiesta sempre maggiore di carta verso la fine del XVIII sec. portò alla ricerca di materie prime alternative, quali dapprima la paglia e poi le paste meccaniche e infine le paste chimiche e semi-chimiche, in cui all'impasto legnoso originario venivano aggiunte sostanze chimiche quali la soda, il cloro, il solfito. Tutti questi composti inevitabilmente

degradano la fibra già nel processo di lavorazione. Anche il perfezionamento dei sistemi di raffinazione, operazione volta ad aumentare la flessibilità tra le fibre, realizzata dapprima con verghe a mano, poi con i mortai fino a giungere alla macchina olandese, causa un'azione meccanica drastica, con un'eccessiva rottura delle fibre, che porta all'ottenimento di un foglio di carta già parzialmente degradato.

- 2) Acidità degli inchiostri: i primi inchiostri, preparati con nero fumo disperso in gomma arabica non presentavano acidità e quindi non davano problemi di conservazione. Gli inchiostri più moderni, come i tannini, dal momento che contengono acido solforico, nascono già acidi e presentano inoltre l'aspetto negativo dovuto all'effetto catalizzatore del ferro, contenuto nell'inchiostro, nelle reazioni di idrolisi e ossidazione.

2.8 Inglobamento in resina delle carte.

Per quanto riguarda l'inglobamento di materiali cellulosici, come le carte, il legno e i tessuti, sono state rinvenute scarse informazioni bibliografiche. Infatti tali materiali vengono generalmente sottoposti ad analisi non distruttive mediante l'uso di strumenti quali micro-Raman, XRF portatili oppure mediante analisi Ir o Pixe- a; ne vengono realizzate, soprattutto per il legno, sezioni sottili, che vengono osservate allo stereomicroscopio senza necessità di inglobamento oppure si prelevano minuscoli frammenti di fibra, i quali vengono dapprima frantumati e poi osservati su vetrini al microscopio ottico.

Tuttavia alcuni studi sulle tecniche di sezionamento delle carte (Hamada T e al.; 2002) pur non facendo riferimento ad un tipo specifico di resina, ne consigliano l'inglobamento in resina metacrilica, epossidica o di altro tipo, prima del sezionamento.

Le resine utilizzate per l'inglobamento delle carte o di materiali cellulosici sono comunque resine utilizzate per l'inglobamento e lo studio di tessuti umani o vegetali. Tra tali resine, la LR White è stata utilizzata per inglobare campioni prelevati da carta e effettuare analisi quantitative sulle successive cross-section.

La resina LR White è una resina acrilica ad un solo componente e presenta notevoli vantaggi: ha una bassissima viscosità, quasi come quella dell'acqua ed è in grado di inglobare qualunque tipo di campione. Anche campioni molto grandi vengono impregnati molto velocemente. La polimerizzazione può essere realizzata sia per mezzo del calore che tramite un trattamento UV a bassa temperatura. Può essere usato sia l'indurimento a caldo che a freddo. L'indurimento a freddo permette di ottenere sezioni più facilmente sezionabili ed eventualmente colorabili con opportuni reagenti. Nell'indurimento a freddo è importante raffreddare i pozzetti in un bagno di acqua fredda, per disperdere il calore prodotto dalla reazione esotermica, ma non è necessario escludere l'ossigeno dalla superficie del blocchetto. Nell'indurimento termico, è importante limitare il

contatto dell'ossigeno con la resina in via di polimerizzazione. Il metodo più conveniente per evitare tale contatto è utilizzare delle capsule di gelatina per piccoli campioni. Per grandi campioni la superficie della resina deve essere coperta. Il tempo e la temperatura di polimerizzazione sono fondamentali per le caratteristiche fisiche del blocchetto finale: generalmente si raccomanda una temperatura di 60°C per circa 20 – 24 ore.

Sebbene sia possibile tagliare le sezioni ottenute con tale resina mediante l'uso di una troncatrice con lame di acciaio, è preferibile per una sezione ottimale utilizzare un microtomo elettrico con lame di vetro. Le sezioni possono essere tagliate fino a 0,25 micron di spessore con alcuni microtomi, ma anche spessori di 15 o 20 micron, se richiesti, sono possibili.

I blocchetti solidificati tendono ad essere abbastanza idrofili.

Un'altra resina che viene normalmente impiegata per l'inglobamento di campioni biologici, in particolare per la loro osservazione al microscopio elettronico è l'araldite 502.

Questa resina epossidica presenta delle proprietà meccaniche ideali per il taglio di sezioni molto sottili di elevata qualità e le sezioni sono molto stabili durante l'irradiazione nel microscopio elettronico più di qualunque altro medium per l'inglobamento.

L'araldite è una resina molto semplice costituita solo da tre componenti: una resina epossidica aromatica che contiene dibutil ftalato (BDP), un indurente, l'anidride dodecenilsuccinica (DDSA) e un acceleratore amminico, benzil – dimetilammina (BDMA). Solo la quantità dell'acceleratore deve essere accuratamente misurata.

L'araldite viene preparata dosando in un beker pulito ed asciutto da 50cc i componenti indicati di seguito:

- 20 ml di araldite
- 22 ml di indurente DDSA
- Mescolare lentamente per circa 5 minuti con una bacchetta di vetro ben pulita
- Aggiungere 1,1 ml di acceleratore chimico, BDMA.

La resina può essere conservata, coperta con del parafilm, a + 4°C per un mese. L'indurimento avviene in stufa a 60°C per 48 ore (www.poliscienses.com).

2.9 Conclusioni

Lo scopo di tale lavoro è stato quello di fornire delle indicazioni sulla possibilità di utilizzare resine specifiche per l'inglobamento di campioni di diversa natura, al fine di migliorare il metodo di preparazione di una sezione stratigrafica e evitare tutti quei problemi quali infiltrazione, solubilizzazione e quindi perdita di alcuni elementi del campione, indispensabili per una sua esatta caratterizzazione e studio.

Le difficoltà notevoli riscontrate nella stesura di tale tesina sono dovute in parte alla mancanza di una bibliografia dettagliata, in cui vengano descritte le resine usate dagli autori nei loro studi, il procedimento e i tempi utilizzati.

Dallo studio emerge che le resine epossidiche risultano essere in assoluto le più utilizzate perché risultano il miglior medium per i materiali inorganici, quali lapidei, ceramici, metallici e anche vetri (sebbene non trattati in questo lavoro). In tale trattazione abbiamo evidenziato per i materiali lapidei le resine Specifix 40, Specifix 20 e l'Araldite BY 158; mentre la Epofix e la Tra – Bond 2113 per i materiali ceramici e metallici, anche se le case costruttrici le raccomandano anche per l'inglobamento di materiali lapidei. Caso particolare è quello della resina Tra – Bond 2113, utilizzata e citata anche per l'inglobamento di leganti e vernici, nella preparazione di cross-sections di dipinti (Wachowiack M.J.;2004).

Per quanto riguarda i dipinti su vari supporti, le resine più utilizzate risultano essere le poliestere, probabilmente per i tempi rapidi di solidificazione, il basso ritiro, la scarsa penetrazione e il colore trasparente, caratteristica quest'ultima indispensabile per studiare e osservare al microscopio ottico ed elettronico campioni composti di strati caratterizzati da elementi diversi e spesso colorati.

Infine per quanto riguarda i materiali cellulosici, pochissime informazioni sono state trovate a riguardo. Tale mancanza potrebbe essere dovuta al fatto che materiali di questo tipo vengono generalmente studiati tramite l'uso di strumenti diagnostici non distruttivi, che non richiedono alcun tipo di prelievo del campione, alcuni dei quali sono portatili e permettono di analizzare anche lo strato di colore e le vernici presenti su alcuni campioni, come carte, legno o tessuti, qualora decorati.

Nel caso di studi microdistruttivi, l'analisi della struttura morfologia delle fibre viene in genere realizzata prelevandone minuscoli frammenti, che vengono poi spappolati, riversati su un vetrino portaoggetti e osservati così senza alcuna necessità di inglobamento, eventualmente trattati o colorati con opportuni reagenti.

Nonostante l'uso apparentemente limitato, alcuni autori, nei loro studi sulle carte, utilizzano per l'inglobamento resine comunemente utilizzate per inglobare tessuti vegetali o umani, anche duri come ossa e denti. In genere i campioni di natura cellulosica, essendo altamente porosi, vengono inglobati facilmente con qualunque tipo di resina, ma nel nostro caso, si è scelto di riportare:

- la resina LR White, citata da Dickson A. nei suoi "Studi quantitativi su cross-sections di carte",
- la resina Araldite 502.

Nella tabella sottostante vengono riportate in forma riassuntiva tutte le informazioni descritte fino ora:

- il tipo di materiale da inglobare,
- il tipo di resina da utilizzare per l'inglobamento di uno specifico materiale,
- le resine citate nel lavoro.

Tipo di materiale da inglobare	Tipo di resine per l'inglobamento	Resine citate nel lavoro
Materiali lapidei	Resine epossidiche	Specifix 20 – Specifix 40 – Araldite BY 158
Materiali ceramici e metallici	Resine epossidiche	Epofix – Tra Bond 2113
Dipinti su vari supporti	Resine poliesteri	Nessuna resina in particolare citata in letteratura
Dipinti su vari supporti	Resine epossidiche	Tra Bond 2113
Materiali cellulosici	Resine acriliche	L.R. White
Materiali cellulosici	Resine epossidiche	Araldite 502

Bibliografia

Binkowski R., Woydt M.; Comparing preparation techniques using microstructural images of ceramic materials, Struers.

Collepari M., La produzione del calcestruzzo antico e moderno; Scienza e Beni Culturali; 1993.

Derrick M., Souza L., Kielslich T., Floreisheim, Stulik D., Emebedding paint cross – section samples in polyester resin: problems and solutions; Jaic 1994; Vol 33, No 3; Art. 1

Dickson A.R., Quantitative analysis of paper cross – sections; Appita Journal, vol 53, 2002

Dimos, parte prima modulo 4, 1978; Tecnica delle sezioni stratigrafiche, Istituto Centrale del Restauro.

Duarte T.D., Jorge F, Lino B., Neto C., ceramic materials for casting metallic moulds, Struers

Katsibiri O., Boon Jaap J., Investigation of the gilding technique in two post – Byzantine wall paintings using micro – analytical techniques; Spectrochimica Acta Part B, 59, 2004

Keogh C., Thin section preparation: histological investigation of bone ingrowth into porous coated orthopaedic implants; Structure 34; Struers

N. Barbabietola, *Quale resina per quale campione*, Lab. Chim. del Restauro, S.M.F. Nat. Univ. La Sapienza 2006

Kuckova S., Nemeč I., Hynek R., Hradilova J., Grygar T., Analysis of organic colouring and binding components in layer of art works; Anal Bioanal Chem, 382: 275 – 282; 2005

Hamada T., Sectioning techniques of papers for observation and analysis by using Om, SEM and EPMA; Japa Tappi Journal, vol 56; 2002

Hunt Alton H. e Chinn R. E.; A ceramographic evaluation of cromia refractories corroded slag; Struers

Maltese C.; Le tecniche artistiche ; Mursia Editore, Milano, 1990

Matteini M., Moles A., Scienza e restauro: metodi di indagine; Nardini Ed.- Firenze; 1993

Matteini M., Moles A., La chimica del restauro. I materiali dell'arte pittorica, Nardini editore – Firenze, 1993; III edizione

Marabelli M., Conservazione e restauro dei metalli d'arte; Roma, Accademia dei Lincei, anno CCCXCII, 1995

Plossi Zappalà M., Inquinamento e materiali librari: aspetti chimici del problema; 1985

Plossi Zappalà M., La degradazione del materiale librario dovuta a fattori ambientali, Istituto poligrafico e zecca dello stato; 1987

Quaglieri C, Amorosi L., Chimica e tecnologia dei materiali per l'arte; Zanichelli; 1999

Reedy C.H.; thin section petrography in studies of cultural materials; jaic vol33, n.2; art. 4, 1994

Townsend J.H., Keune K., Microscopical techniques applied to traditional paintings; issue 1 March; 2006

Usthoal V., Ptackova M., Metallographic analysis of medieval swords

Wachowiak M.J.; Efficient new methods for embedding paint and varnish samples for microscopy; Jaic, vol 43, 2004

Siti internet consigliati:

www.geodeonline.it

www.huntsman.it

www.petrolab.it

www.phaseitalia.it

www.polysciences.com

www.proscitech.com

www.struers.com