

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. 2004-2005

Esame di laboratorio di chimica del restauro

Dr.sa M.P. Sammartino

Dr. G. Favero

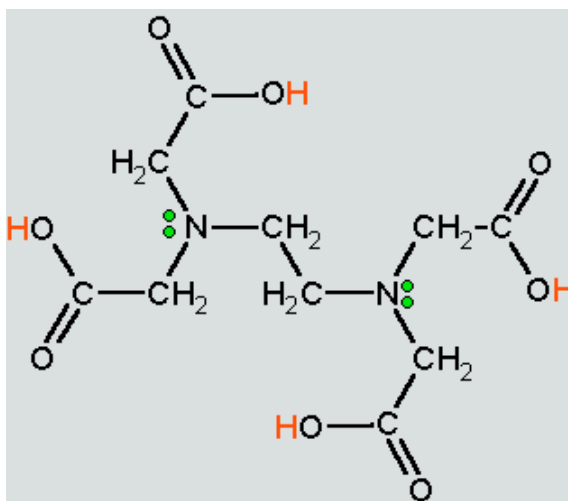
Dr. G. Visco

La pulitura delle opere policrome: metodi a confronto

"solventi contro tensioattivi-chelanti"

Considerazioni sui metodi, materiali, tecniche e problematiche della pulitura nel restauro pittorico

Studente: Mara Meloni



Indice

Introduzione	pag. 3
Premessa:	
<i>Cos'è il restauro</i>	pag. 4
..... <i>e la conservazione</i>	pag. 5
Il bene culturale: il dipinto	pag. 6
L'azione più importante nel restauro di un dipinto: la pulitura	pag. 8
La pulitura con metodi tradizionali: l'uso di solventi	pag. 10
La pulitura con metodi più recenti: i tensioattivi	pag. 18
..... <i>un moderno utilizzo dei tensioattivi: i Resin Soaps</i>	pag. 23
La pulitura con metodi più recenti: i chelanti	pag. 24
L'azione di pulitura combinata in un dipinto	pag. 27
Glossario	pag. 29
Riferimenti d'autore	pag. 33
Bibliografia	pag. 33
Ringraziamenti	pag. 34

Introduzione

Il restauro e la successiva conservazione dei beni culturali sono processi complessi costituiti da una molteplicità di azioni soggettive ma anche oggettive. Il susseguirsi delle scelte d'intervento nascono dall'azione di pulitura che deve essere eseguita con accuratezza scientifica e metodologica. I materiali, i metodi d'intervento, la manualità dell'operatore e la combinazione dei prodotti usati sono alla base di tutto il discorso restaurativo in quanto faranno scaturire risposte positive per l'opera ma talvolta anche interazioni negative. Ciò porta ad affermare che i materiali usati devono essere il più affini possibili con il bene.

In questa relazione si è cercato di fare un excursus su che cosa è il bene culturale e la tipologia di pulitura che bisogna affrontare; inoltre si citano la maggior parte dei materiali usati per la pulitura confrontando i vecchi metodi adoperati dai restauratori, quali i solventi, con i metodi più recenti come i tensioattivi, resin soaps e chelanti. Ogni materiale, infine, è stato sottolineato sia dal punto di vista applicativo ma anche chimico delineando in un glossario finale i suoi dati chimici come la composizione e il Cas Number, al fine di un più facile riconoscimento.

Premessa

Cos'è il Restauro

Nel suo significato più autentico, il restauro non è solo un'arte, ma un atteggiamento, un modo di avvicinarsi al bene culturale, danneggiato, che differisce completamente da una riparazione qualsiasi. È un tentativo di conservare e restituire ai pezzi il loro stato originario, senza però cancellare del tutto gli effetti del tempo. Il restauro non deve rinnovare l'oggetto, né operare inopportune integrazioni che rischiano di snaturare l'originale funzione, bensì deve limitarsi, quando è possibile, a recuperare la funzione originaria. Assai frequentemente il restauratore applica un metodo che, se da un lato appaga le esigenze della clientela, dall'altro non tiene conto, nella dovuta considerazione, del valore artistico e culturale dell'oggetto. Questo è uno dei punti più controversi e delicati di questa attività; lo sforzo che il restauratore deve fare è uscire da una mentalità ormai superata di "aggiustatore" o "lustrone", per compiere un salto qualitativo che tenga in considerazione la salvaguardia di un patrimonio che rischia di perdersi o rovinarsi. Restaurare significa dunque risalire attraverso l'oggetto fino all'origine del pensiero di chi l'ha concepito ed è questa la strada che occorre percorrere per studiare i materiali, la loro produzione nel contesto storico e diagnosticarne il loro degrado.

Si possono suddividere le tipologie di restauro in:

- Restauro Scientifico: detto anche museale. Qua il restauro è rivolto alle opere d'arte da porre poi in un museo o mostra. Mira a conservare il pezzo, ne evidenzia gli interventi allo scopo di assicurare all'osservatore l'autenticità di ogni sua parte. Esclude ogni manomissione a livello formale. Ad esempio il pezzo riparato riacquista il suo aspetto tecnico-formale, ma le reintegrazioni non sono mascherate, quindi gli interventi risultano evidenti.
- Restauro Estetico-Funzionale: Questo tipo di restauro è quello che viene praticato dal buon restauratore rivolto ad ogni tipo di oggetto in uso. Il restauratore opera nel pieno rispetto delle caratteristiche composito-strutturali del pezzo prefiggendosi di dare all'oggetto, anche nei minimi particolari, l'aspetto originario facendo ricorso il più possibile a tecniche di lavorazione e materiali utilizzati al tempo della costruzione del pezzo stesso.
- Restauro commerciale: utilizzato allo scopo di raggiungere il "fine ultimo" nel più breve tempo possibile. Lo si attua tramite:
 - sostituzione di parte degradate che diversamente potrebbero essere recuperate con una paziente riparazione
 - trasformazioni strutturali dettate dalle esigenze funzionali
 - operazioni di pulitura e consolidamento eseguite in modo drastico
 - alterazioni stilistiche per adattare il pezzo al proprio o altrui gusto estetico.

Per cui si può definire il restauro come quell'inevitabile intervento diretto sui manufatti che ha come finalità il recupero del significato storico-artistico dell'opera (cioè la sua leggibilità), garantendo allo stesso tempo il recupero o il mantenimento della sua integrità fisica. Ossia ciò che Brandi ha definito come il "ristabilimento dell'unità potenziale dell'opera d'arte" Questa operazione, che ha carattere meno urgente rispetto all'atto conservativo, si dà ogni qual volta l'opera perde la sua espressività, quando cioè l'istanza storica e quella artistica si vedono compromesse, e pertanto si rende necessaria la "restituzione" della sua realtà di mera d'arte. Il restauro implica un certo cambiamento nella fisionomia dell'opera in relazione alla sua immagine precedente, immagine che non è quella originale, ma il risultato del passare del tempo su di essa. Questo però non significa, o non dovrebbe mai significare, che il valore espressivo originale del manufatto debba essere modificato. È evidente che l'opera viene alterata all'aggiunta di elementi o di sostanze nuove, in

forma di reintegrazioni o ricostruzioni. Però tali aggiunte (sempre che siano concepite nel più stretto rigore teorico scientifico e pratico) rendono possibile l'avvicinamento della nuova immagine a quella originaria, permettendo una lettura più esatta dell'opera, ossia aumentandone la leggibilità.

Anche se il restauro trova fondamento nelle esigenze estetiche e storiche dell'opera, questo non significa che debba "rinnovare" l'oggetto, né mettere in atto operazioni che presuppongano una sorta di "maquillage, di ringiovanimento o invecchiamento dei manufatti, e neanche che si debba tentare di restituirli ad un "ipotetico e indimostrabile stato primitivo", poiché determinate alterazioni della materia sono irreversibili.

Tutte queste operazioni si identificano o per lo meno si avvicinano pericolosamente alla falsificazione (quello che Umberto Baldini [1] definisce come "atto imitativo"). Sia il restauro sia la conservazione vengono concepiti come momento finale, conseguenza pratica di un processo di studio preliminare, in cui convergono le distinte discipline coinvolte nella scienza della conservazione. Momento che solo può e deve avere come protagonista il restauratore, che è l'unico, per la sua specifica formazione, in grado di intervenire materialmente sulle opere. Il restauro e la conservazione sono, quindi, due operazioni di tipo teorico pratico.

.....e la conservazione

La conservazione è un momento fondamentale assieme al restauro che non può essere dimenticato ma soprattutto sottovalutato. Per esplicarne il significato bisogna capirne i suoi duplici aspetti. Si può affermare che la conservazione può essere analizzata come duplice aspetto integrante ossia come un atto diretto o come un atto indiretto.

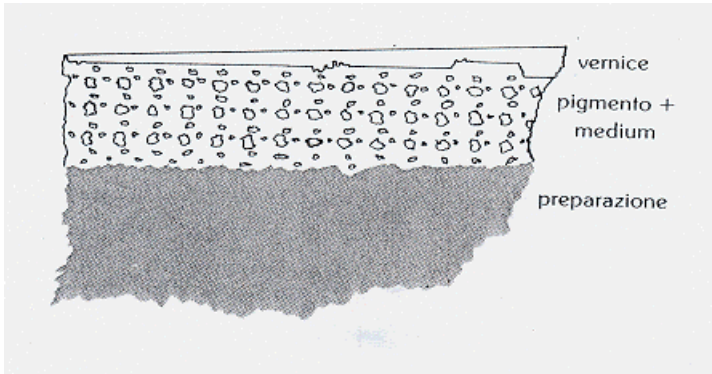
- Atto indiretto: Questo termine si riferisce a qualsiasi atto di conservazione che non implichi un intervento diretto sull'opera, come ad esempio il controllo o la sistemazione del luogo in cui essa è collocata (habitat, microclima), fatto che include tutte le misure volte a prevenire il deterioramento: una pulizia regolare, sia dei locali sia dei pezzi in essi custoditi; la revisione periodica di questi, al fine di scoprire per tempo un'infestazione biologica o qualsiasi altra forma di degrado; il controllo dei livelli di umidità, temperatura e luce necessari alla conservazione ottimale delle opere, tanto nei locali di esposizione pubblici e privati come nei depositi o all'interno degli imballaggi. La conservazione indiretta come pratica fondamentale di manutenzione è sempre necessaria, sia per le opere che non presentano un effettivo stato di degrado, sia per quelle che sono già state soggette a un intervento diretto. In quest'ultimo caso, l'assenza di tale pratica potrebbe annullare i risultati del restauro stesso, per quanto soddisfacenti essi siano stati. Prendiamo ad esempio il caso di un dipinto il cui restauro sia stato orientato a porre rimedio alla crepatura della sua superficie, provocata dai cambiamenti bruschi di temperatura. Se dopo il restauro si tornasse a sottoporre il dipinto alle stesse condizioni ambientali, il risultato più probabile sarebbe il riprodursi della stessa forma di deterioramento. Pertanto, come possiamo vedere, tutte le opere necessitano di un'azione continua di conservazione indiretta, che permetta di assicurare integrità ai materiali di cui sono composte.
- Atto diretto: Implica un trattamento effettivo dell'opera con la finalità di frenare e/o attenuare il suo degrado, eliminando le cause che lo hanno motivato. Quest'azione è necessaria tanto nel caso in cui la conservazione indiretta non sia risultata sufficiente a prevenire il deterioramento, quanto in assenza di questa.

Il bene culturale: il dipinto

I dipinti possono essere di varia tipologia e struttura. Si possono differenziare principalmente in base al supporto su cui è stesa la superficie pittorica. Il corpo di un dipinto è costituito da vari elementi:

Supporto

Per dipinto su tavola s'intende un particolare tipo di esecuzione pittorica che impiega come supporto o base della pittura una o più assi di legno. Il legno, tralasciando i dipinti murali, è uno dei più antichi supporti utilizzati per l'esecuzione dei dipinti per la sua facilità di recupero e per la sua economicità.



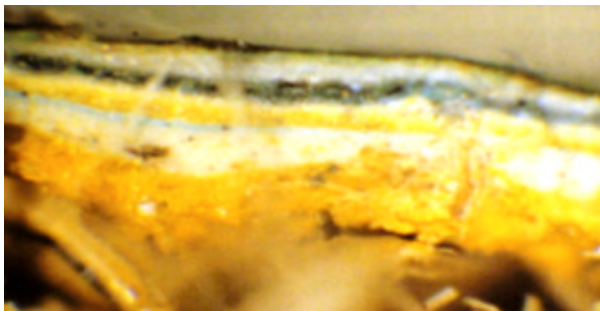
Per dipinto su tela s'intende l'utilizzo dei filati lavorati come base per la pittura. La fibra viene tessuta con dei filati che possono provenire o dal mondo vegetale o dal mondo animale.

Fig. 1: struttura di un dipinto

Strato di Preparazione

E' una stesura di composizione, colore e spessore uniforme destinata a predisporre il supporto per ricevere la pittura. E' come una base stesa per regolarizzare le piccole asperità del supporto rendendolo però assorbente e piano.

Gli antichi dipinti su tavola mediterranei avevano la preparazione formata da diversi strati di gesso e colla proteica ottenuta annegando delle garze o telette di lino. Queste appunto prendevano il nome di tavole incammottate. Altre scuole come quelle toscane del XIV-XV sec. preparavano le tavole anche senza cammotta sovrapponendo ad uno strato di colla e gesso grasso, uno o più strati di colla e gesso sottile. Si sceglievano legni senza nodi e irregolarità e dopo essere stato ben spianato, si univano le assi con colla di formaggio e calce. Altre volte si passava sulla tavola un'incollatura leggera ossia l'appretto e si coprivano le sconnessure con strisce di tela fine. Dopo si stendeva uno



strato di gesso grasso e colla, se ne raschiavano le asperità e si metteva un altro strato di gesso sottile con un pennello di setola spianandolo poi col palmo della mano. Si lasciava uscire l'umidità fino a che poi si ristendevano sette strati di gesso sottile e colla molto diluiti. Queste preparazioni si lasciavano asciugare all'ombra e una volta seccata e ripassata al raschiatoio, si bruniva con un osso per fare il tutto lucido e levigato.

Fig. 2: stratigrafia di un frammento di un dipinto

Per i dipinti su tela le preparazioni erano fatte con colla di farina rendendole elastiche ma purtroppo fragili nel tempo. La combinazione vincente era l'unione di:

- legante: colle d'animali, emulsioni d'uovo con olio e acqua oppure olio e resine in acqua, ma anche solo olii
- carica inerte: poteva essere un pigmento o del gesso
- pigmenti colorati o chiari

Strato Pittorico

Lo strato pittorico è costituito da polveri colorate, macinate finemente definiti appunto pigmenti. Questi possono essere di varia origine e si mischiano con il legante. In antichità erano minerali o terre raccolte decantate o depurate con una serie di lavaggi o bagni in acqua. Vi erano anche i coloranti di origine vegetale o d'origine animale. Le sostanze artificiali nacquerò con la necessità di sviluppare effetti cromatici particolari che si potevano ottenere con reazioni chimiche. Ci sono dei pigmenti che indipendentemente dall'origine rimanevano stabili cioè non mutavano in base alla luce o agli sbalzi di umidità e temperatura. Altri come quelli naturali vegetali o animali sono sensibili ai raggi UV e tendono a scolorirsi e sparire in ambienti luminosi. Alcuni ancora mutano a contatto di sostanze basiche o acide. E' importante identificare la composizione di alcuni pigmenti per capire l'uso pittorico in senso storico-artistico, la sua commercializzazione e la sua originalità rispetto al contesto culturale.

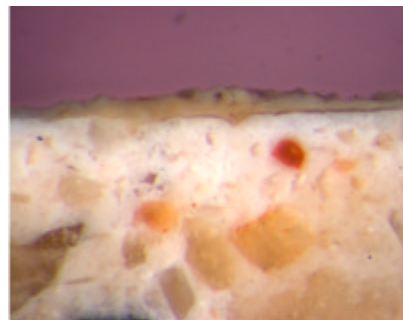


Fig. 3: strato pittorico al microscopio

Strato Protettivo

E' uno strato formato da vernici dove l'artista in fase finale riveste il colore con sostanze che danno lucentezza, brillantezza, colore e protezione. Sono vernici di prodotto di vario genere e composizione. Oggi è un sistema che ha più come protagonista l'olio di lino cotto al sole. Le resine ed olii siccativi mescolati insieme si usavano come vernice che spesso assumeva un'altra veste ossia si potevano formare con resine sciolte in solventi analoghi.

L'azione più importante nel restauro di un dipinto: la pulitura

L'intervento della pulitura è uno dei più "pericolosi" nel lavoro di restauro, in quanto si va a mettere qualcosa sulla superficie del dipinto per togliere materiale estremamente vicino al film pittorico, ma è comunque quasi sempre un'operazione indispensabile, infatti, oltre a favorire una migliore leggibilità, serve anche a rimuovere sostanze che col tempo possono rivelarsi dannose per il colore e per la struttura stessa del dipinto nel suo insieme; si possono, infatti, avere reazioni chimiche e/o viraggi di colore o addirittura, se per esempio abbiamo un quadro con una forte craquellette, lo sporco si può infiltrare nelle fessure e, quindi, dar luogo a nuovi sollevamenti e cadute di colore talvolta causati anche dagli stessi solventi utilizzati.

La pulitura indica quindi un intervento che mira ad eliminare da un manufatto le sostanze estranee, presenti sulla superficie o comunque tutti quegli elementi frutto di alterazione che mettono in pericolo l'integrità e la conservazione del manufatto stesso (colle, vernici, ecc.) compromettendone la leggibilità visiva.



Fig. 4: esempio di craquellette

Le alterazioni sono in genere provocate da cause naturali (intrinseche ai materiali stessi) o dalla loro interazione con l'ambiente, o ancora sono determinate da antichi interventi di restauro. Ciò che nel linguaggio comune viene definito sporco, materiale estraneo o soprammesso, è semplicemente materiale che si trova in un luogo ove non dovrebbe essere.

Il maggiore problema per il restauratore dunque non è tanto rimuovere le sostanze, ma affrontare l'operazione di pulitura senza intaccare i materiali originali e lo strato protettivo che costituiscono il manufatto stesso. Qualsiasi materiale si voglia utilizzare è sempre bene ed utile effettuare dopo le applicazioni dei lavaggi acquosi con tamponi o batuffoli di cotone.

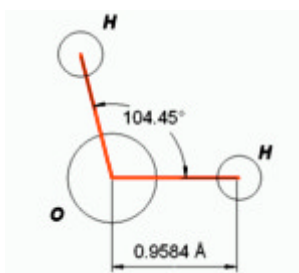


Fig. 5: acqua

Nel complesso di un intervento di restauro la pulitura si configura come una delle azioni che contribuiscono a ridonare la stabilità chimico fisica all'opera.

Nel limite del possibile, è preferibile effettuarla prima di qualsiasi altra operazione. In seguito si potrà procedere con il restauro senza più temere gli esiti negativi dati dalla presenza dello sporco (ad es. in un'operazione di consolidamento il prodotto usato potrebbe fissare anche lo sporco), impedendo anche la penetrazione corretta di alcuni prodotti (in questo caso lo sporco fa da barriera isolante). Le sostanze da rimuovere provengono dall'esterno (e dunque non fanno parte dell'oggetto originale), oppure possono essere prodotti di alterazione, ovvero l'esito di fenomeni di degrado del materiale originale (legno fortemente tarlato, bruciato, materiali pittorici alterati, ecc.). Le sostanze provenienti dall'esterno devono essere sempre rimosse in quanto tutt'altro che innocue; anzi, se dovessero entrare in contatto con i materiali originali e con essi reagire, potrebbero addirittura portare alla formazione di prodotti di alterazione. Per quanto riguarda la rimozione dei prodotti di

alterazione il discorso è più complesso perché implica l'asportazione di una parte del materiale originale. In questo caso si procede in base alla pericolosità e al danno che potrebbe derivare al manufatto, sicuri di non poter intervenire se non con la sua rimozione. Ogni manufatto richiede che il trattamento di pulitura venga diagnosticato in modo adeguato per l'opera stessa: ciò è possibile solo grazie ad un attento esame visivo e preventivo, ricorrendo poi alle indagini diagnostico-



scientifiche, nonché alle ricerche storico artistiche. Per affrontare una corretta pulitura infatti è necessario avere in mente cosa si deve rimuovere e per quale motivo si ricorre a tale operazione. La messa a punto della tecnica e delle sostanze da utilizzare avviene solitamente in una fase successiva, mediante l'esecuzione dei cosiddetti tasselli di pulitura e l'utilizzo di test di solubilità che permettono di capire la risposta del dipinto a determinati prodotti solventi.

Fig. 6: esempio di tassello di pulitura

L'operazione consente anche di valutare in modo empirico e definitivo la consistenza dello strato da rimuovere e il sistema più idoneo da impiegare, fermo restando che si dovrebbero possedere sufficienti conoscenze di chimica e fisica. Contrariamente a quanto si possa pensare, una buona pulitura non sempre e non necessariamente rimuove in modo completo il materiale estraneo al manufatto; la difficoltà maggiore infatti deriva dal fatto che la sua superficie, dal punto di vista microscopico, non è perfettamente liscia, ma dotata di una porosità naturale, microcrettature e dislivelli, ove lo sporco va ad insediarsi. Se lo sporco non si deposita nel corso degli anni, potrà farlo nel momento in cui, sciolto con un solvente, diverrà mobile e parzialmente o interamente liquido. Si comprende dunque come la rimozione totale dello sporco non possa avvenire senza intaccare anche parte del materiale originale.



Fig. 7: esempio di pulitura parziale del dipinto

Effettuare l'operazione di pulitura porta delle conseguenze appresso talvolta negative. I casi in cui la pulitura si attua, quindi, sono vari; possiamo avere:

- sporco depositato naturalmente nel corso del tempo
- residui di restauri precedenti che ad ora non hanno creato effetti positivi, lasciando effetti di degrado. I restauri dei dipinti comportano varie operazioni; dal ripulire gli strati pittorici degradati o scoloriti al rimuovere uno strato protettivo oramai danneggiato. In genere quando siamo di fronte a situazioni del genere è segno che precedentemente il restauro non è stato compiuto in maniera adeguata per l'opera. In questi casi si dovrebbe intervenire in modo differenziale cercando di operare strato per strato fino a tornare ad avere il livello originale. Quando invece ciò non è possibile si prova a far rivivere lo strato più possibile vicino all'originale creando una situazione cromatica e strutturale costante.

I metodi per eseguire una pulitura sono molti, ma è necessario che essi siano selettivi per agire solo ed esclusivamente sulle sostanze indesiderate. Inoltre devono essere facilmente controllabili (fermando la pulitura quando necessario) per evitare che intacchino i materiali originali: l'operazione non deve procedere oltre il livello desiderato e considerato ottimale. Vi sono metodi sia chimici che meccanici; quest'ultimi si basano sulla rimozione diretta del materiale da asportare senza che questi vengano sciolti o ammorbiditi da sostanze solventi. E' difficile poter controllare tale operazione e il buon esito dipende dall'abilità manuale dell'operatore. I mezzi impiegati per effettuare questo tipo di puliture sono bisturi (metallici e d'avorio), spazzole, abrasivi, microsabbatrice, laser, ultrasuoni, ecc... Questo metodo ha il vantaggio di permettere all'operatore

di non entrare in contatto con materiali chimici nocivi, anche se in molti casi si rendono necessarie protezioni per gli occhi, la pelle e le vie respiratorie.

I metodi di tipo chimico-fisico sono capaci di sfruttare solventi più o meno reattivi che sciolgono le sostanze da rimuovere agendo sui legami chimici che le compongono.

La pulitura con metodi tradizionali: l'uso dei solventi

Il solvente è una sostanza che è in grado di scioglierne un'altra, sia essa solida o liquida. Nella



comune pratica fai-da-te si viene a contatto con un gran numero di solventi, alcuni dei quali molto usuali, altri più specifici. I solventi hanno la proprietà di riportare certe sostanze solide allo stato di soluzione completa o allo stato di rigonfiamento. Tra i numerosi solventi possibili, la scelta dovrà condurre a quelli che presentano le proprietà richieste; debole tossicità, debole infiammabilità, velocità d'evaporazione adeguata, purezza di composizione.

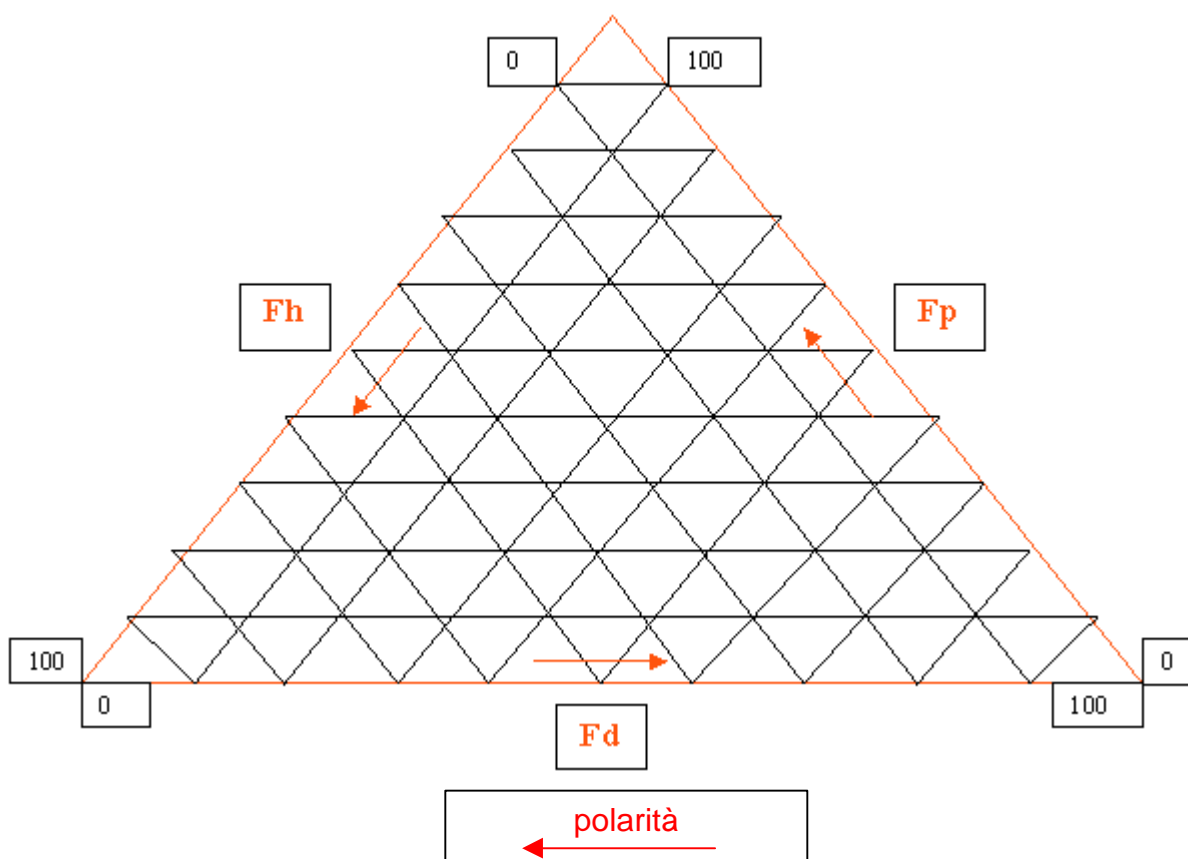
Fig. 8: alcuni solventi utilizzati nelle puliture

L'uso dei solventi nel campo del restauro è pratica comune nonostante ci siano due aspetti discordanti a loro sfavore; ossia la loro potenziale tossicità per l'operatore e la pericolosità per l'opera stessa. Quasi tutti i solventi sono purtroppo tossici e talvolta cancerogeni per questo oggi sono diffuse le norme di sicurezza che permettano la salvaguardia dell'operatore e del suo ambiente di lavoro. L'azione di un solvente è tanto più breve quanto più questo è volatile, ed è tanto più volatile quanto meno elevato è il suo punto di ebollizione, questa caratteristica è essenziale e determinante nella scelta del materiale da utilizzare poiché se troppo volatile la sua funzione a seconda del supporto è nulla al contrario se poco volatile la sua attività penetrante può creare dei danni permanenti al supporto riscontrabili anche a distanza di tempo. La distinzione, un tempo corrente nei laboratori, tra solventi forti e solventi deboli, non ha alcun senso dal punto di vista scientifico. Infatti, i solventi in quanto tali non si distinguono per la loro forza ma per la natura delle sostanze che possono sciogliere e il legame che formano con essi. Infatti l'utilizzo dei solventi sta proprio nella loro possibilità di creare legami intermolecolari con la materia da sciogliere, poiché solo dopo che sarà riuscita a formarli lo "sporco" potrà essere eliminato dall'opera. Per cui il concetto di fondo nell'uso dei solventi per la pulitura è la solubilizzazione tra il solvente stesso e il materiale da sciogliere; questo è legato al tipo di interazione intermolecolare che possiede il materiale da sciogliere, poiché sia esso polare o apolare, il solvente si dovrà avvicinare il più possibile a ciò. Ad esempio un solido si scioglie quando le molecole di un liquido s'inseriscono tra le molecole dello stesso rompendone i legami intermolecolari, cosa che avviene quando il solido e il liquido presenti sono costituiti dagli stessi tipi di legami intermolecolari. Tuttavia, le grandi molecole si dissolvono più difficilmente e restano allo stato di rigonfiamento (es: olii).

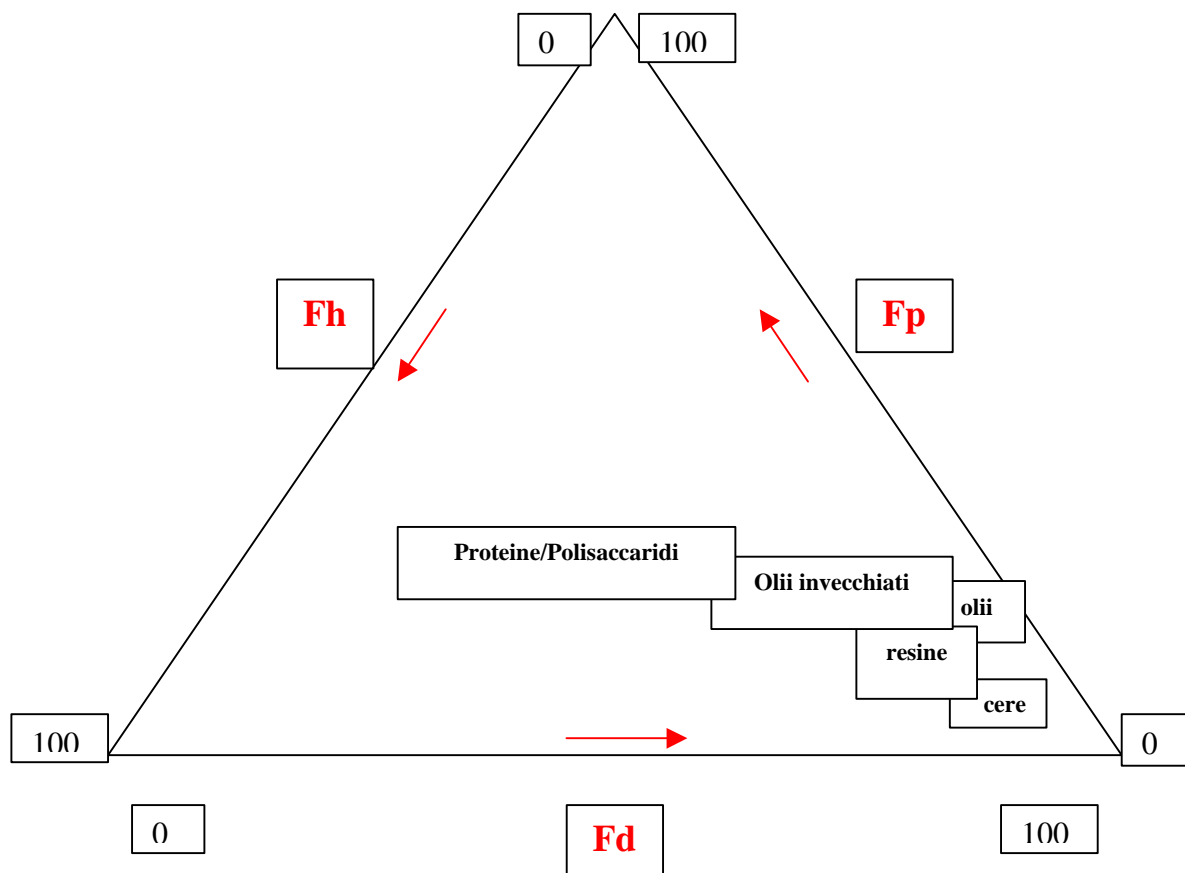
Per trovare facilmente i solventi adeguati per ogni tipo di solido, bisogna classificare tutti i solventi e tutti i solidi a seconda delle forze d'attrazione che li caratterizzano per poi aiutarci nella loro scelta mediante l'utilizzo di test di solubilità. Per capire la solubilità possiamo analizzare una serie di parametri che riescano a rifletterci l'influenza di queste forze nel processo di pulitura. I parametri percentuali sono Fd (Forze di dispersione, ci specifica quanto un solvente sia polare; valori alti indicano bassa polarità e viceversa. L'acqua ad esempio è il solvente più apolare mentre l'esano quello più polare.), Fh (Forze del legame idrogeno), Fp (Forze polari). Questi tre parametri sono stati calcolati per molti solventi utilizzati nella pulitura e non sono altro che valori numerici

che riflettono il comportamento dei solventi nell'azione pulente. Questi valori vennero tabellati già nel 1968 dal chimico Teas [2] ma successivamente vennero aggiornati da diversi studiosi, come Barton [3], Wolbers [4]; in quanto risultato di calcoli fisici per cui soggetti ad errore; l'unica certezza è che la loro somma deve essere sempre uguale a 100. L'unico modo per rappresentare questi valori contemporaneamente è l'utilizzo di un grafico a tre assi per cui un triangolo equilatero. L'utilizzo è semplice poiché si prende il solvente che ci interessa per la pulitura troviamo all'interno del triangolo i punti corrispondenti ai tre parametri F e si cerca la loro intersezione; se abbiamo più di un solvente uniremo i punti ottenuti dalle intersezioni per avere in un ultimo passaggio il valore più opportuno come media delle intersezioni. Per cui in base ai tre parametri ci si aspetterà di trovare nella zona in basso a destra i solventi più apolari come gli idrocarburi; in alto a sinistra troveremo molecole polari aprotiche come gli esteri; ancora più in alto a sinistra troveremo solventi dove c'è maggior contributo di legami idrogeno come gli alcoli.

I test di solubilità aiutano il lavoro di pulitura in quanto consentono una migliore scelta del solvente da utilizzare seguendo non solo l'esperienza lavorativa ma le più probabili affinità chimico-fisiche tra il materiale scelto e il materiale da pulire, con cui entrerà a contatto.



Non si può comunque non sottolineare il triangolo creato da Masschelein-Kleiner [5] dove come protagonisti non troviamo i solventi ma la solubilità delle sostanze filmogene.



Molti studiosi hanno provato varie volte a ridefinire il test di solubilità; uno di questi fu Feller [6]. Secondo Feller [6] bisogna preparare 11 miscele di solventi con diverse presenze in percentuale di cicloesano, cicloesano-toluene, toluene, toluene-acetone, acetone.

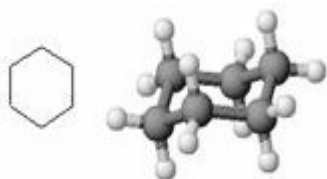


Fig. 9: toluene

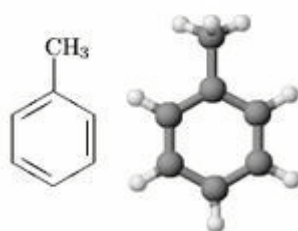


Fig. 10: cicloesano

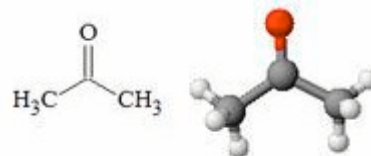


Fig. 11: acetone

Per vedere la loro azione si effettueranno diverse prove di pulitura partendo da quella con la minore polarità per vedere l'affinità alla miscela. Utilizzando questi metodi per la pulitura si è in grado di preparare una miscela di solventi che abbia la polarità giusta per sciogliere il tipo di materiale di un caso specifico.

In alternativa al metodo grafico, qualora siano presenti miscele a più componenti, si possono utilizzare dei calcoli; questi prevedono la moltiplicazione dei tre parametri di F del solvente con la percentuale che partecipa alla miscela finale diviso poi per 100. Si sommeranno alla fine i risultati ottenuti per avere così in maniera approssimativa i tre parametri. La maggioranza dei solidi che ci interessano sono costituiti da molecole le une vicine alle altre (solidi molecolari) che, seguendo i

loro legami primari o chimici, formano legami secondari o intermolecolari la cui comprensione ci aiuta a spiegare il meccanismo di dissoluzione delle sostanze organiche sulle quali si deve operare.

Così come per gli altri anche qua si può utilizzare il test di solubilità e qualunque solvente che cada nella zona delimitata sarà in grado di scioglierlo. Bisogna comunque sottolineare che i test di solubilità non tengono conto del pH.

I vantaggi di operare con il test di solubilità sono molteplici, ma forse quello più importante è la riproducibilità sistematica da diversi operatori, per cui si crea uno dei principi più importanti in campo scientifico, la riproducibilità e il confronto.

Un altro punto a suo favore è il fatto di lavorare in prima istanza con solventi con la minima polarità poiché maggiore è la polarità maggiore sarà il potenziale di interazione con i vari materiali e strati dell'opera. Infine bisogna sottolineare l'esistenza di altre prove che permettono di conoscere già valori pericolosi per alcuni supporti per cui intuitivamente non riutilizzabili.

Per quanto riguarda i materiali veri e propri da usare per tale lavoro, è necessario usare grande cautela, infatti, dopo l'azione dei solventi, il film pittorico diventa più fragile perché vengono eliminate piccole molecole costituenti lo stesso, inoltre i solventi che "funzionano meglio", che "funzionano per ogni cosa", sono molto pericolosi per l'opera (ad esempio: Cellosolve, Acido Acetico, Butilamina, Dimetilformamide, detto anche solvente organico universale") poiché hanno quasi sempre un potere penetrante piuttosto alto, unito ad una volatilità di solito alquanto bassa (il potere penetrante dipende dalla viscosità e dalla tensione superficiale dell'elemento preso in esame).

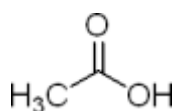


Fig. 12 acido acetico

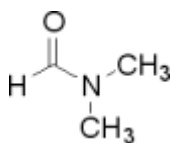


Fig. 13: dimetilformamide



Fig. 14: butilamina

Ciò indica che essi restano sul dipinto per un periodo molto lungo, molto più a lungo del tempo che noi dedichiamo all'azione di pulizia: è questo il fenomeno della ritenzione, cioè la resistenza da parte degli strati interni del film a liberare il solvente, il che può provocare il rammollimento dei leganti, coloranti, vernici, resine naturali e oli (Acido Acetico, Butilamina, Piridina, Cellosolve).

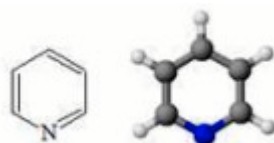


Fig. 15: piridina

Per questo, quindi, spesso tali solventi saranno mescolati con solventi più volatili e con minor potere penetrante (usati quindi come diluenti). Bisogna fare attenzione, tuttavia, anche all'uso di sostanze molto volatili, le quali provocano imbiancamenti che di per sé non sono dannosi ma provocano una cattiva leggibilità immediata. Questo può dipendere dal fatto che si va a disgregare del materiale in superficie senza rimuoverlo completamente; le piccole particelle che restano diffonderanno la luce in molte direzioni provocando così queste opacità. Se per esempio siamo in presenza di film pittorico ad olio non dobbiamo utilizzare solventi organici poiché il nostro film alla fine del trattamento sarà rigido, fragile e distorto; inoltre avremo un eccessivo irrigidimento del film ed un irreversibile alterazione dello strato di colore.

Posso dare una prova della diversa azione e pericolosità nell'utilizzo dei solventi facendo un esperimento: se pongo su una superficie verniciata, da una parte una goccia di Acetone e dall'altra una goccia di Toluolo, vedrò che si avranno due reazioni diverse:

- la goccia di Acetone darà luogo ad un tondino biancastro che, visto ad occhio nudo, ma meglio ancora al microscopio, risulterà essere composto da microparticelle di vernice
- la goccia di Toluolo, invece, mi porterà a nudo lo strato sottostante di vernice provocando degli innalzamenti dei bordi del tondino.

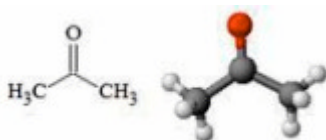
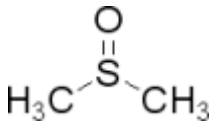
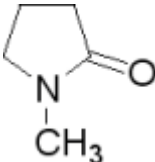


Fig. 16: acetone

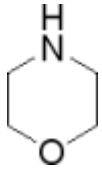
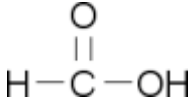
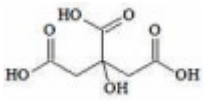
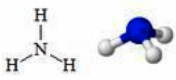
Sono ottimi solventi nelle puliture di superfici pittoriche: l'alcol denaturato, la benzina, l'ammoniaca, l'acqua regia, la trementina, ecc; ma possiamo classificarli in:

○ SOLVENTI DIPOLARI APROTICI

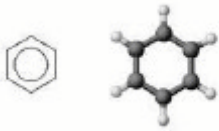
<p>Dimetilsolfossido</p> 	<p>È pericoloso ma usato per il suo ottimo potere solvente e la sua volatilità per vernici, resine e materiali difficili come quelle proteiche.</p>
<p>N-Metil-2-pirrolidone</p> 	<p>È tossico ma poco volatile con un buon poter solvente ed è facilmente miscibile.</p>
<p>N,N-dimetilformammide</p>	<p>E' miscibile con molti solventi lo si usa come solvente universale per svariati materiali come oli invecchiati o resine naturali. È un alterale tossico e mutagena.</p>
<p>Acqua</p>	<p>È il solvente polare per eccellenza; nonostante cioè non può essere usato per tutti i supporti.</p>

○ SOLVENTI ACIDI o ALCALINI

basi organiche		
	n-butilmmina	È molto tossica ma usata frequentemente per la pulitura nel restauro
	Piridina	È mutagena e cancerogena non più utilizzata frequentemente.

	Morfolina 	È caustica non molto tossica ed è usata ancora oggi per molti supporti artistici.
acidi organici		
	Acido formico 	È caustico e tossico ma lo si usa spesso in soluzioni acquose.
	Acido citrico 	Lo si usa come sale o come solvente a pH controllato poiché ha un ottimo potere detergente in lapidei o affreschi.
	Acido carbossilico come l'acido acetico	È un solvente aggressivo ma talvolta utilizzato per le tempere all'uovo, lo si preferisce in tampone.
basi inorganiche		
	Idrossido d'ammonio	Viene utilizzato molto raramente a causa della sua tossicità e della sua capacità di formare i complessi cupro-ammoniacali con alcuni pigmenti creando alterazione.
	Ammoniaca 	Si usa spesso per salificare acidi nonostante la sua tossicità e la sua tendenza a formare complessi di coordinazione con alcuni pigmenti metallici.
	Trietanolammina	È molto polare e poco volatile per questo non si usa in tutti i supporti.

○ IDROCARBURI

aromatici	benzene 	Fortemente tossico e poco utilizzabile.
	toluene	Si usa solo se necessario per eliminare resine acriliche ma utilizzabile solo in piccole percentuali.

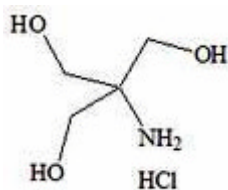
	xilene (anello aromatico+CH ₃ -CH ₃ nelle tre posizioni)	Si può utilizzare solo in miscela nei suoi tre isomeri, para-meta-orto.
alifatici	essenza di petrolio	È usata indiscriminatamente ma per la pulitura può essere utile in funzione di diluente o per sciogliere materie organiche come cere, oli, grassi e paraffine.
	cicloesano	È usata come diluente per sciogliere materie organiche come cere ed oli.
Terpenici	Essenza di trementina	È un solvente apolare e poco volatile ma è ottimo per le resine naturali.

○ ALOGENO DERIVATI

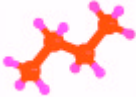
Diclorometano	È cancerogeno ma lo si utilizza spessissimo come sverniciatore.
Cloroformio	È tossico, cancerogeno degrada la superficie pittorica senza aiutare la pulitura ed oggi poco utilizzato.
Tetracloruro di carbonio	È tossico e cancerogeno ed oggi poco utilizzabile.
Clorotene	Utilizzato molto per solubilizzare resine sintetiche (come Paraloid B72).

○ COMPOSTI

Diluente nitro (miscela di esteri, chetoni, alcoli, idrocarburi aromatici)	È la fusione di prodotti di scarto, è molto pericolosa ma trova molte applicazioni nella pulitura poiché molto efficace.
Tris (idrossimetil- ammino- metano)	Si usa come agente catalizzante di soluzioni acquose ed ha un ottimo potere conservante ma si usa anche per le puliture grazie alla sua volatilità.



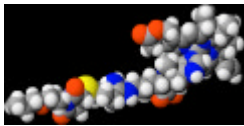
- ALCOLI

Alcool benzilico	Ha ottimo potere solvente ed è poco tossico, si usa per le resine naturali o sintetiche o come sverniciatore a livello industriale.
Alcool etilico	È più o meno prenotante non molto volatile, ottimo se utilizzato per le resine naturali.
Normal butanolo 	È un buon solvente per le resine naturali, non ha elevata tossicità ma lo si preferisce in miscela.
Cellosolve (etossietanolo, derivati del glicole etilenico)	È mediamente polarizzabile con ottimi poteri coordinanti. Lo si usa per materiali policromi.

- ESTERI

Metilacetato	È polare, aprotico ed è ottimo per le resine nitrocellulosiche, per resine naturali non invecchiate o sintetiche.
--------------	---

- GLICOLI

PEG (polietilenglicole) 	È penetrante, polare ha un forte effetto solvente su colori, leganti, vernici ma si sta cercando di utilizzarlo sempre meno.
---	--

- CHETONI

Acetone	Liquido volatile ed è ampiamente utilizzato soprattutto come solvente intermedio.
---------	---

- ALDEIDI

Formalina (aldeide formica)	È molto reattiva ed è utilizzata per la sua azione antisettica nei confronti delle proteine.
-----------------------------	--

La pulitura con metodi più recenti: i tensioattivi

I tensioattivi sono dei composti aventi due parti con caratteristiche antitetiche, in quanto una è idrofila (=affine con l'acqua ed è idrosolubile) mentre l'altra è idrofoba o liofila (=affine con i grassi ma idrorepellente). Questi possono trovare utilizzo nel restauro per diverse ragioni: ad esempio per il fatto che impartiscono particolari proprietà, le cosiddette proprietà superficiali, alle soluzioni acquose o ai solventi organici a cui sono aggiunti, oppure per il loro potere detergente ed emulsionante.

A bassa concentrazione i Tensioattivi in soluzione abbassano la Tensione Superficiale del liquido, e mostrano solo le proprietà superficiali: maggior potere bagnante, minore diffusione verticale sotto la superficie, o minore risalita capillare.

A concentrazione maggiore in soluzione si formano aggregati di molecole di Tensioattivo, detti Micelle, che impartiscono alla soluzione proprietà emulsionanti, detergenti e solubilizzanti. La quantità di Tensioattivo necessaria perché si verifichi questa situazione viene detta appunto Concentrazione Micellare Critica, o CMC, ed è caratteristica per ogni Tensioattivo. Potremmo definire l'uso dei Tensioattivi come agenti bagnanti. Come abbiamo descritto, un Tensioattivo è una sostanza capace di abbassare la Tensione Superficiale del liquido (Acqua o altro) a cui viene aggiunto. L'acqua è il liquido a più alta tensione superficiale, seguita dai Solventi Dipolari Aprotici e dall'Alcool Benzilico.

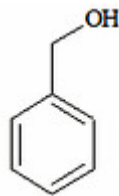


Figura 17: alcool benzilico

In pratica, solo nel caso di acqua e soluzioni acquose ci si preoccuperà di usare un Tensioattivo per abbassare la Tensione Superficiale. Come sopra, la conseguenza di questo abbassamento è l'insorgere delle proprietà superficiali che influiscono sul modo in cui un liquido "bagna" una superficie. Se si vogliono solo queste proprietà superficiali il Tensioattivo deve essere usato in piccola quantità, al di sotto della sua CMC; perciò non è dunque consigliabile utilizzare Tensioattivi Non Ionici; infatti in questo caso i Tensioattivi Anionici come i Saponi o la Bile sono meglio indicati. Si deve solo tener presente che i Tensioattivi Anionici non sono compatibili con soluzioni a pH acido. Anche gli Eteri di Cellulosa sono dei Tensioattivi: in soluzioni acquose

addensate (con Klucel o Metilcellulosa) hanno dunque azione superficiale. Ad esempio, una concentrazione di 0.01% (cioè, ad esempio, 10 mg in 100 ml di acqua) di Klucel abbassa la tensione superficiale dell'acqua quasi della metà e siccome una concentrazione così bassa non è sicuramente sufficiente ad addensare quella quantità d'acqua, si vede che è effettivamente possibile con questi Eteri di Cellulosa migliorare il potere bagnante di soluzioni acquose pur mantenendole fluide.

Un'altra attività del tensioattivo è quella detergente che è subordinata al raggiungimento della CMC. In altre parole, occorre sapere quanto Tensioattivo si deve aggiungere ad una certa quantità di acqua. Per risolvere questo problema, è necessario conoscere due parametri del Tensioattivo: la sua Concentrazione Micellare Critica (CMC) e il suo Peso Molecolare (PM). Il primo valore può essere ricavato, dalla letteratura tecnica o dai cataloghi; il secondo è comunemente riportato sui cataloghi, come per tutti i prodotti chimici.

Il terzo modo di utilizzo dei Tensioattivi é quello di considerarne le sue proprietà emulsionanti; miscelare tra loro liquidi altrimenti immiscibili, come acqua e solventi apolari. Anche in questo caso l'azione é una conseguenza della formazione di Micelle: si deve dunque essere sicuri di usarne una quantità almeno uguale alla CMC. Per questo é conveniente utilizzare Tensioattivi Non Ionici, perché se ne può usare in quantità minore.

Abbiamo visto che con opportuni Tensioattivi si possono preparare emulsioni magre (o olio in acqua) o grasse (o acqua in olio). Per entrambe poi si può variare il volume di fase interna (quella dispersa) a seconda delle proprietà che si vogliono dall'emulsione: a "bassa fase interna", cioè a bassa concentrazione di fase dispersa, l'emulsione sarà fluida, sostanzialmente con le caratteristiche della fase disperdente (un'emulsione di poco "Olio" in acqua avrà sostanzialmente le caratteristiche di una fase acquosa), mentre a maggiore concentrazione si potranno ottenere emulsioni sempre più viscosi, fino ad arrivare a paste dense, che non scorrono più. Se nella preparazione si utilizza forte agitazione meccanica é più semplice ottenere particelle di piccole dimensioni, che contribuiscono alla viscosità e alla maggiore stabilità dell'emulsione.

I tensioattivi utilizzati sono diversi e si possono classificare in:

- SOLUZIONI

Saliva	La Saliva artificiale é un Tensioattivo di grande importanza nelle puliture: replica l'azione della Saliva naturale, senza però dividerne i difetti (quale la possibilità di contaminazione batterica del manufatto). È una soluzione a bassissima
--------	--

	<p>concentrazione, quindi praticamente immune dal rischio di lasciare residuo. E' facilmente preparabile sciogliendo 0.1/0.2 g di Mucina e 0.1/0.2 g di Ammonio Citrato Tribasico in 100 ml di Acqua deionizzata. La soluzione é più attiva ad una temperatura "fisiologica", intorno ai 37 °C, ma é labile ossia perde via via la sua attività fino ad essere praticamente inservibile nel giro di 10-15 giorni. Anche la Mucina in forma solida é termolabile, in quanto materiale proteico. Deve essere conservata in contenitore ben chiuso refrigerata a temperatura di 2-6 °C.</p>
<p>Soluzioni di Cocco Collagene</p>	<p>Il prodotto disponibile nel mercato statunitense sotto il nome Maypon 4C (sostitutivo del precedente Lexein 5620 descritto da Wolbers come Tensioattivo molto efficace per puliture con soluzioni acquose gelificate) é un derivato di Cocco Collagene. In quanto composto di proteine animali, mostra forte affinità per materiali proteici. Una preparazione descritta a questo scopo ha la seguente composizione. Si prepara una soluzione di 3 ml Trietanolamina in 100 ml acqua deionizzata, e la si porta a pH 7.5/8.5 per aggiunta di piccole quantità di Acido Acetico diluito (controllando il pH con una cartina indicatrice); si aggiungono 4 ml di Cocco Collagene e poi si gelifica con Metilcellulosa (2/3 g). Quando il gel é omogeneo si aggiungono 2 /4 ml di Alcool Benzilico, mescolando vigorosamente. Questa miscela si dimostra straordinariamente efficace nella rimozione di materiale proteico come una Colla animale.</p>
<p>Tensioattivi non ionici</p>	<p>Sono anch'essi utilizzabili per operazioni di pulitura, con il grande vantaggio che, essendo a bassa CMC, ne basta poco sciolto in acqua per avere già una soluzione detergente. Particolarmente indicate sono ad esempio soluzioni di Tween 20 (2% volume/volume) o Brij 35 (2% peso/volume). Assicurano ottimo potere detergente/emulsionante e buona idrosolubilità. Per un'azione ancora più efficace e localizzata, le soluzioni, una volta preparate, possono essere addensate con Metilcellulosa o Klucel, producendo dei gel. Quest'ultimi possono essere utilizzati per puliture superficiali (il generico "sporco" a carattere grasso), ma non é esclusa l'azione su materie grasse più tenaci. Questo consiglia prudenza nell'uso su pittura ad Olio recente (dove, peraltro, i Tensioattivi rappresentano comunque un'alternativa più sicura all'uso dei solventi organici, in quanto sono in ambiente acquoso).</p>

○ EMULSIONI

<p>Emulsioni magre</p>	<p>Quelle a "bassa fase interna" possono essere usate nella pulitura. Poco solvente organico (immiscibile con acqua, come ad esempio Esteri o Idrocarburi) emulsionato in acqua fornisce un'emulsione che ha sostanzialmente le proprietà applicative dell'acqua pura (viscosità, ecc.) ma ha potere solvente modificato. In altre parole, aggiungiamo alla soluzione acquosa un po' di potere solvente di tipo lipofilo, che può aiutare nella solubilizzazione di un certo tipo di materiale lipofilo. Quindi senza cambiare sostanzialmente il mezzo, che resta un mezzo acquoso e si comporta a tutti gli effetti principalmente come un mezzo acquoso (e, non trascurabile, con la atossicità di un mezzo acquoso!), lo modifichiamo leggermente dandogli la capacità di agire su materiali altrimenti insolubili in mezzo acquoso. La consistenza cremosa, in particolare, determina caratteristiche applicative completamente diverse da quelle del solo mezzo acquoso. L'omogeneità della emulsione influenza i risultati.</p>
<p>Emulsione cerosa stearica</p>	<p>Un'emulsione con importanti scopi applicativi, composta di Cera emulsionata in acqua con un Tensioattivo anionico, lo Stearato d'Ammonio (preparato a partire da Acido Stearico e Ammoniaca), è la nota Emulsione Cerosa o Stearica (la "Pappina Fiorentina"). A rigore si tratta di una "Dispersione", in quanto la fase interna, la Cera d'api, non è liquida ma solida. Non è utilizzata come agente di pulitura essa stessa, ma quale supportante di soluzioni acquose e/o solventi organici per localizzare e circoscrivere l'azione, e per limitare la diffusione sotto superficiale. Se preparata correttamente ha pH neutro. Può essere resa basica per aggiunta di ulteriore Ammonio Idrossido o di altre sostanze alcaline, ma non può essere resa acida (in quanto il Tensioattivo che agisce da emulsionante, lo Ammonio Stearato, è Anionico).</p>
<p>Emulsioni grasse</p>	<p>Sono emulsioni particolarmente importanti per il fatto che contengono solo una piccola quantità di acqua dispersa in un solvente lipofilo. Applicativamente, risultano molto efficaci per un certo tipo di trattamento: tutte le volte che occorre solubilizzare un materiale idrosolubile depositato su una superficie che però è sensibile all'acqua (come esempio tipico una doratura a foglia). Questa operazione "teoricamente impossibile" può spesso essere risolta con alcuni "stratagemmi" ossia</p>

	<p>il ricorso a soluzioni ad altissima viscosità, che controllino la diffusione del mezzo acquoso sotto la superficie, oppure a emulsioni grasse. In questo secondo modo, infatti, la piccola quantità di acqua presente nell'emulsione è sufficiente a solubilizzare il materiale idrofilo, ma il supporto sensibile all'acqua "vede" principalmente la fase disperdente, cioè un liquido apolare che non lo disturba. Anche in questo caso possiamo realizzare emulsioni a "bassa fase interna", fluide, oppure ad "alta fase interna", cremose e dense. Nel primo caso, piccole quantità di acqua o di soluzioni acquose (ad es. Ammonio Idrossido diluito, Acido Acetico diluito, ecc.) possono essere solubilizzate in solventi organici in cui sarebbero altrimenti immiscibili (ad es. n Butilacetato, Etilacetato, Idrocarburi) per agire con ambiente acido o alcalino e limitare l'apporto di acqua. Questo modo può essere utilizzato anche per preparare miscele di Alcool Etilico con solventi idrocarburici (quali Essenza di Trementina, White Spirits, e simili) che possono non essere stabili perché l'eventuale acqua presente nell'Alcool (soprattutto quello con titolo basso, intono al 90%) fa separare i due liquidi. Nel secondo caso, invece, un'emulsione particolarmente utile a scopo di pulitura è quella nota semplicemente come "Emulsione Grassa" , che è stata adattata da una ricetta originariamente pubblicata da Wolbers [4].</p>
<p>"Emulsione Grassa"</p>	<p>E' un'emulsione di poca acqua in Essenza di Petrolio, preparata con Tensioattivi Non Ionici. Se non si aggiungono altri componenti risulta neutra, ma il suo pH può anche essere modificato verso l'ambiente acido, con aggiunta di piccole quantità di Acido Acetico, o verso quello alcalino, con piccole aggiunte della base Trietanolamina. L'emulsione, si applica a tampone di cotone o a pennello morbido su una piccola zona della superficie da trattare, lavorandola fino al livello desiderato. La rimozione viene poi effettuata con dei semplici lavaggi di Essenza di Petrolio. In pratica, si possono preparare cinque emulsioni: una senza Trietanolamina, tre con Trietanolamina in quantità, rispettivamente di 0.5, 1, e 1.5, e una con Acido Acetico. Avere a disposizione queste emulsioni a diverso pH può rendere più selettivo l'intervento: quelle basiche sono più efficaci su materiali oleosi, grassi, mentre quella acida su materiale proteico (la Colla animale che frequentemente ritroviamo come patinatura sopra una foglia metallica). Un altro esempio di migliore efficacia dell'emulsione acida é nel caso della rimozione di Gesso. In particolare si sono ottenuti buoni risultati lavorando su dorature a foglia</p>

	che erano state "ri-ammannite": effettuando in questo modo la rimozione dello strato di Gesso sovrapposto non si sono provocate alterazioni alla foglia originaria sottostante. La possibilità di lavare via queste miscele solo con Essenza di Petrolio é importante ai fini applicativi: non c'è infatti altro apporto di acqua che potrebbe interagire sfavorevolmente col supporto.
--	---

-un moderno utilizzo dei tensioattivi: i Resin Soaps

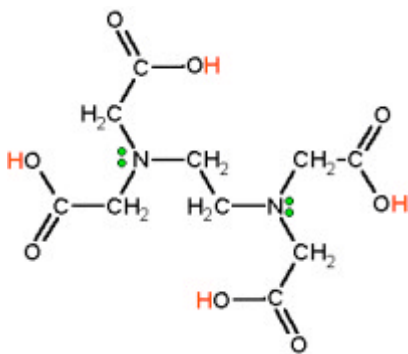
Quando l'applicazione col solo tensioattivo non basta è auspicabile l'utilizzo dei Resin Soaps (= tensioattivi anionici) ossia saponi a bassa alcalinità in forma gelificata derivati dalla salificazione dell'acido abietico o dell'acido deossicolico con la Trietanolamina. Sono attivi su materiali resinosi ma richiedono ambiente alcalino e non possono quindi essere utilizzati in combinazione con sostanze acide. Si utilizzano sulla superficie da trattare con un tampone di cotone o con un pennello per poi essere lasciati agire indisturbati o lavorandoli delicatamente con un pennellino morbido. Si levano dopo un tempo sufficiente con un tamponino asciutto per poi essere lavati più volte con una soluzione acquosa di un tensioattivo come Bile bovina. È un'operazione che si effettuerà fino a quando il materiale da asportare non verrà completamente eliminato. Sono materiali consigliati per vernici resinose in quanto rispetto ai solventi rallentano la diffusione all'interno e riescono produrre un'azione superficiale.

La pulitura con metodi più recenti: i chelanti

I Chelanti sono sostanze utilizzabili per la rimozione di ioni metallici. Dal punto di vista applicativo, questo si può tradurre in operazioni diverse, a seconda del tipo di opera su cui si lavora. A livello di ipotesi ragionate possiamo suggerire due meccanismi, che probabilmente contribuiscono al modo d'azione:

- il fatto che i Chelanti, in quanto poli elettroliti, possono avere efficace interazione con le proteine, anch'esse poli elettroliti, influenzando la solubilità;

- il fatto che le proteine sono spesso associate a ioni metallici (a maggior ragione nel caso di applicazione a beni artistici), suscettibili all'azione complessante di un Chelante. Per i manufatti metallici, i Chelanti rappresentano la possibilità di eliminare patine di corrosione (cioè sali del metallo). Il pH del mezzo di lavoro deve essere aggiustato a seconda del tipo di



metallico su cui si opera. Per i supporti murali e lapidei, l'uso di Chelanti (principalmente l'EDTA) in ambiente alcalino è utilizzato per la rimozione di patine contenenti lo ione Calcio: in forma di Solfatazione (Gesso o Calcio Solfato bivalente), di Ossalati (in quanto principalmente costituite da Calcio Ossalato), o scialbature risultanti dalla carbonatazione superficiale della Calce (patine di Calcio Carbonato).

Figura 18: EDTA

Particolare attenzione deve però essere posta ad evitare l'alterazione sul materiale costituente (Calcio Carbonato nel caso di intonaci a malta di calce, Calcite nel caso di materiale lapideo) e sui pigmenti costituenti la policromia (in quanto la maggior parte dei metalli costituenti i pigmenti sono Cobalto, Ferro, Mercurio, Rame, Piombo, Cadmio e Alluminio) complessando e quindi solubilizzando col Chelante nelle giuste condizioni di pH. La capacità complessante nei confronti di uno ione specifico dipende comunque dal valore di pH. È difficile prevedere a priori il rischio di un'applicazione su superficie policroma. Per manufatti quali dipinti policromi, l'azione chelante può essere sfruttata per l'assottigliamento di strati pigmentati, in particolare quando il legante sia costituito da Caseina (precisamente Caseina e Calce, cioè Calcio Caseato) o Uovo (perché anche qui si può avere presenza di Calcio Ossalato e altri sali di Calcio); non solo anche l'Acido Citrico e i suoi sali, mostrano efficace azione di pulitura.

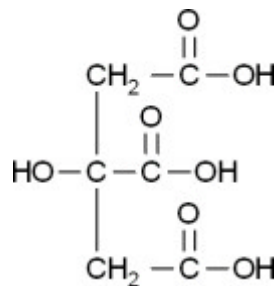


Figura 19: acido citrico

Quest'azione é però difficile da razionalizzare solo in base al modo d'azione che abbiamo descritto, cioè la capacità di "sequestrare" ioni metallici. É vero che, il generico "sporco" di deposito é in parte costituito da elementi inorganici: particelle di Ossidi metallici disgregati e particelle di Carbonio, in generale, tenute coese dall'altra componente dello sporco, quella lipofila, costituita da idrocarburi, grassi, ecc. Sulla parte inorganica il chelante può agire complessandone gli ioni metallici, tuttavia questo non é sufficiente a spiegare l'azione di pulitura. Due ricercatori Inglesi hanno fornito un'ottima interpretazione al meccanismo d'azione, che prende in considerazione la natura di poli elettroliti di queste sostanze: cioè il fatto che siano ioni con numerose cariche negative. In generale si può affermare che i Chelanti sono utilizzati in concentrazione al 1-5%, in soluzione acquosa. Per localizzare meglio l'azione si può ricorrere a soluzioni gelificate con aggiunta di Eteri di Cellulosa (Metilcellulosa o Klucel G).

Per la pulitura superficiale, generalizzata, di una vernice si può utilizzare una soluzione libera (cioè non addensata) preparata sciogliendo 15 g di Ammonio Citrato Tribasico in 100 ml di acqua deionizzata. La soluzione ha praticamente pH neutro, e può essere applicata con un tamponcino di cotone. Dopo il trattamento si effettua un leggero risciacquo con tamponcini inumiditi d'acqua. Se invece occorre un'azione più prolungata o soltanto localizzata conviene preparare una soluzione addensata. È sempre raccomandabile controllare il pH con una cartina indicatrice, e fermare l'aggiunta quando si é arrivati al pH desiderato. In generale i Chelanti sono più efficaci a pH alcalino, e lo stesso pH aiuta nell'azione di pulitura: un valore compreso tra 8 e 9 sarà efficace nella maggior parte dei casi. Ecco alcuni chelanti che hanno avuto un ottimo successo nelle puliture di dipinti:

- COMPOSTI

EDTA	La stessa modalità si seguirebbe nel caso dell'EDTA, con la differenza che questo non é solubile in acqua come tale e lo diventa quando salificato. EDTA solido viene dunque disperso in acqua deionizzata, e passa in soluzione durante l'aggiunta di
------	--

	<p>Trietanolamina (in questo caso 1.8 ml sono necessari per ogni grammo di EDTA). Una piccola aggiunta di Tensioattivo (non ionico, come il Tween 20 o il Brij 35, così da non modificare il pH della soluzione), ad esempio 0.5/1%, può essere utile al fine di migliorare il potere bagnante nei confronti della superficie e la capacità emulsionante della soluzione (capacità di mantenere disciolto il materiale disgregato dalla superficie). Si possono usare altre basi in sostituzione della Trietanolamina, come l'Ammonio Idrossido o la base organica solida Tris Base. In questo caso le quantità di base sono diverse, e conviene seguire il cambiamento del pH dopo ogni piccola aggiunta di base.</p>
Gel di carbopol	<p>Un gel che si è dimostrato particolarmente efficace nel trattamento di pulitura è preparato utilizzando come addensante il Carbopol al posto di Eteri di Cellulosa. In questo caso bisogna aumentare la dose di base, perché ne serve una certa quantità anche per salificare il Carbopol (Acido Poliacrilico, e quindi acido esso stesso). Questa preparazione si è dimostrata particolarmente efficace nel caso della rimozione di materiale proteico (Colla animale). Questo gel si dimostra sempre decisamente più attivo di uno simile, ma addensato con Eteri di Cellulosa, e questa differenza non è spiegabile solo in termini di maggiore viscosità (e quindi migliore ritenzione del mezzo acquoso). Come sempre nel caso del Carbopol, si ipotizza un ruolo attivo dell'addensante stesso, verosimilmente causato dalle sue proprietà acide. In alcuni casi si è verificata l'abilità di gel Chelanti a produrre ammorbidimento di ridipinture al Caseinato su pittura murale a buon fresco. Pur senza arrivare a completa dissoluzione, l'applicazione consentiva di ottenere notevole ammorbidimento dello strato, che poteva così essere asportato meccanicamente in modo molto più agevole.</p>

L'azione di pulitura combinata in un dipinto

È molto frequente, nel nostro Paese, ad esempio riscontrare che la vernice di un dipinto è contaminata da Colla animale; poiché il quadro è stato foderato a Colla di pasta (e, in fase di stiratura, la Colla fluidificata è penetrata attraverso i vari strati), o perché è stato consolidato con "Colletta", o, infine, perché sono rimasti residui di una velinatura a Colla.



Figura 20: esempio di dipinto su tela: Il martirio dei dodici apostoli con San Paolo (autore: Manias P.) (Busachi -Oristano)

La presenza di questo materiale proteico complica la solubilizzazione della vernice che invece, se non contaminata, sarebbe magari ancora solubile in semplici Solventi Organici Neutri. La Colla infatti non è solubile in questi solventi. Per poter pulire il dipinto si può partire eseguendo il Test di Feller [6] che su questa vernice si potrebbe trovare un risultato variabile dal discontinuo o disomogeneo al non efficace. Spesso purtroppo, in simili circostanze, ci si ostina a pensare che la pulitura debba avvenire in un unico passaggio: per agire sulla vernice e sulla Colla si fa dunque ricorso a solventi resi basici con alcali (molto frequentemente Alcool e Ammonio Idrossido), oppure a solventi molto più aggressivi e tossici come i Dipolari Aprotici (tipicamente la Dimetilformammide), che possono solubilizzare solo il materiale proteico. Un approccio più soft a questo problema è invece quello di differenziare l'intervento: eliminare in primo luogo il materiale proteico dov'è presente (non è detto, infatti, che sia distribuito uniformemente su tutta la vernice), e poi affrontare la solubilizzazione della vernice. Per eliminare il materiale proteico si possono utilizzare Enzimi, in particolare delle Proteasi, oppure, più semplicemente, la miscela di Cocco

Collagene sopra descritta. Fatto questo passaggio ci si preoccupa di solubilizzare la vernice vera e propria. E non é infrequente riscontrare questo: riprovando il Test di Feller [6] ora si troverà una risposta positiva, e si potranno utilizzare semplicemente miscele di Solventi Neutri di appropriata polarità (lo stesso valore fd determinato con il Test). Anche nel caso della pulitura di una vernice é fondamentale valutare la possibile interazione con strati pigmentati originari. Vista la minore attività chelante, l'Acido Citrico é più raccomandabile dell'EDTA. Diciamo che la semplice azione chelante può non essere sufficiente ad ottenere il livello di pulitura desiderato, ma diventa senz'altro una componente fondamentale: l'ambiente alcalino (che tra l'altro serve ad ottenere l'anione del Chelante), l'attività detergente svolta da un Tensioattivo, e l'attività chelante possono spesso portare, in ambiente acquoso, ad un risultato paragonabile a quello che si otterrebbe solo con solventi organici.

Glossario delle terminologie chimiche utilizzate

A

Acetone: Dimethyl-ketone - Linear Formula: CH_3COCH_3 , Formula Weight: 58.08, CAS Number: 67-64-1

Acido Abietico: Abietic acid - Empirical Formula: $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$, Formula Weight: 302.45, CAS Number: 514-10-3

Acido Acetico: Ethanoic Acid - Linear Formula: CH_3COOH , Formula Weight: 60.05, CAS Number: 64-19-7

Acido Citrico: Citric Acid - Linear Formula: $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, Formula Weight: 192.12, CAS Number: 77-92-9

Acido cloridrico: Hydrochloric acid - Empirical Formula: HCl , Formula Weight: 36.46, CAS Number: 7647-01-0

Acido deossicolico: Deoxycholic acid - Empirical Formula: $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4$, Formula Weight: 392.57, CAS Number: 83-44-3

Acido Formico: Methanoic Acid - Linear Formula: HCOOH , Formula Weight: 46.03, CAS Number: 64-18-6

Acido Nitrico: Nitric acid - Empirical Formula: HNO_3 , Formula Weight: 63.01, CAS Number: 7697-37-2

Acido Ossalico: Oxalic acid - Linear Formula: HOCCOOH , Formula Weight: 90.03, CAS Number: 144-62-7

Acido Solforico: Sulphuric acid - Linear Formula: H_2SO_4 , Formula Weight: 98.08, CAS Number: 7664-93-9

Acido Stearico: Stearic acid - Linear Formula: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, Formula Weight: 284.48, CAS Number: 57-11-4

Acqua ossigenata: Hydrogen Peroxyde - Empirical Formula: H_2O_2 , Formula Weight: 34.01, CAS Number: 7722-84-1

Alcool Benzilico: Benzyl alcohol - Linear Formula: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$, Formula Weight: 108.14, CAS Number: 100-51-6

Alcool Etilico: Ethyl Alcohol - Linear Formula: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Formula Weight: 46.07, CAS Number: 64-17-5

Ammoniaca: Ammonia - Linear Formula: NH_3 , Formula Weight: 17.03, CAS Number: 7664-41-7

Ammonio citrato tribasico: Ammonium citrate tribasic - Linear Formula: $\text{HOC}(\text{CO}_2\text{NH}_4)(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4)_2$, Formula Weight: 243.22, CAS Number: 3458-72-8

B

Benzene: Benzene - Empirical Formula: C_6H_6 , Formula Weight: 78.11, CAS Number: 71-43-2

Butilacetato: Butyl acetate - Linear Formula: $CH_3COO(CH_2)_3CH_3$, Formula Weight: 116.16, CAS Number: 123-86-4

Butilammina: Butylamine - Linear Formula: $CH_3(CH_2)_3NH_2$, Formula Weight: 73.14, CAS Number: 109-73-9

C

Cellosolve: 2-Ethoxyethanol - Linear Formula: $C_2H_5OCH_2CH_2OH$ - Formula Weight: 90.12, CAS Number: 110-80-5

Cicloesano: Cyclohexane - Empirical Formula: C_6H_{12} , Formula Weight: 84.16, CAS Number: 110-82-7

Cloroformio: Chloroform - Trichloromethane - Empirical Formula: $CHCl_3$, Formula Weight: 119.38, CAS Number: 67-66-3

Clorotene: 1,1,1-Trichloroethane - Linear Formula: Cl_3CCH_3 , Formula Weight: 133.40, CAS Number: 71-55-6

Cocco collagene: Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen - antistatico / tensioattivo

D

Diclorometano: Dichloromethane - Empirical Formula: CH_2Cl_2 , Formula Weight: 84.93, CAS Number: 75-09-2

Diluente nitro: miscela di esteri, chetoni, alcoli e idrocarburi aromatici.

Dimetilsolfossido: Dimethyl sulfoxide - Linear Formula: $(CH_3)_2SO$, Formula Weight: 78.13, CAS Number: 67-68-5

E

EDTA (etilendiamminotetracetico sale tetrasodico diidrato): EDTA Ethylenediaminetetraacetic acid tetrasodium salt dihydrate - Linear Formula: $(NaOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COONa)_2 \cdot 2H_2O$, Formula Weight: 416.20, CAS Number: 10378-23-1

Essenza di petrolio: Distillato di petrolio raffinato

Essenza di trementina: Olio essenziale estratto da gemme di conifere

Etilacetato: Ethyl acetate - Linear Formula: $CH_3COOC_2H_5$, Formula Weight: 88.11, CAS Number: 141-78-6

F

Formalina (aldeide formica): Formaldehyde - Linear Formula: HCHO, Formula Weight: 30.03, CAS Number: 50-00-0

I

Idrossido d'ammonio: Ammonium Hydroxide - Linear Formula: NH₄OH, Formula Weight: 35.05, CAS Number: 1336-21-6

M

Maypol 4C: Maypon 4C (manufactured by Inolex Chemical Co.) is a anionic detergent based on the triethanolamine salt of hydrolyzed animal protein (yuck).

Metilacetato: Methyl acetate - Linear Formula: CH₃COOCH₃, Formula Weight: 74.08, CAS Number: 79-20-9

Metilcellulosa (Klucel): Methyl cellulose - CAS Number: 9004-67-5

Morfolina: Morpholine - Empirical Formula: C₄H₉NO , Formula Weight: 87.12, CAS Number: 110-91-8

Mucina: La mucina, glicoproteina specializzata secreta dalle ghiandole sottolinguali, é una proteina O-glicosilata, contenuta nella saliva, con molti oligosaccaridi a catena corta uniti da legami covalenti a residui di serina o di treonina.

N

n-butanolo: 1-butanol - Linear Formula: CH₃(CH₂)₃OH, Formula Weight: 74.12, CAS Number: 71-36-3

N-Metil-2-pirrolidone: 1-Methyl-2-pyrrolidinone - Empirical Formula: C₅H₉NO , Formula Weight: 99.13, CAS Number: 872-50-4

N,N-Dimetilformammide: N,N-Dimethyl-formamide - Linear Formula: HCON(CH₃)₂, Formula Weight: 73.09, CAS Number: 68-12-2

P

Paraloid B72: resina sintetica della classe acrilica-Si usa come fissativo e consolidante

PEG (Polietilenglicole): Poli-(ethylene glycol) - Linear Formula: H(OCH₂CH₂)_nOH, CAS Number: 25322-68-3

Piridina: Pyridine - Empirical Formula: C₅H₅N , Formula Weight: 79.10, CAS Number: 110-86-1

p-Xilene: p-Xylene - Linear Formula: C₆H₄(CH₃)₂, Formula Weight: 106.17, CAS Number: 106-42-3

T

Tetracloruro di carbonio: Carbon tetrachloride - Linear Formula: CCl_4 , Formula Weight: 153.82, CAS Number: 56-23-5

Toluene: Toluene - Linear Formula: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, Formula Weight: 92.14, CAS Number: 108-88-3

Trietanolamina: Triethanolamine - Linear Formula: $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, Formula Weight: 149.19, CAS Number: 102-71-6

Tris-(idrossimetil)-ammio-metano: Tris-(Hydroxymethyl)-amino-methane - Linear Formula: $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$ - Formula Weight: 121.20

Riferimenti d'autore

- Baldini U.; “Teoria del restauro e unità d'intervento”, Firenze, 1979- 1981, Fabbri Editori, ISBN 8887243239
- Cremonesi P.; “ L'uso dei solventi organici nella pulitura d'opere policrome”, 2002, Il Prato, ISBN 8887243239
- Cremonesi P.; “ L'uso dei tensioattivi e dei chelanti nella pulitura d'opere policrome”, 2002, Il Prato, ISBN 888724314X
- Cremonesi P.; “ Materiali e metodi per la pulitura d'opere policrome”, 2002, Phase, ISBN

Bibliografia

- ? Baldini U.; “Teoria del restauro e unità d'intervento”, Firenze, 1979-1981, Fabbri Editori, ISBN 0810923149
- ? Baroni Sandro; “Restauro e conservazione dei dipinti”, 2003, Fabbri Editori, ISBN 8845182983
- ? C.T.S. Catalogo di qualità; “Catalogo generale”, 2003
- ? C.T.S.; “Prodotti, attrezzature ed impianti al servizio del restauro”, 2003
- ? Cremonesi P.; “ L'uso dei solventi organici nella pulitura d'opere policrome”, 2002, Il Prato, ISBN 8887243239
- ? Cremonesi P.; “ L'uso dei tensioattivi e dei chelanti nella pulitura d'opere policrome”, 2002, Il Prato, ISBN 888724314X
- ? Cremonesi P.; “Materiali e metodi per la pulitura d'opere policrome”, 2002, Phase, ISBN
- ? Mattini M., Moles A.; “La chimica nel restauro, i materiali dell'arte pittorica”, 1999, Nardini Editore, ISBN 8841044070
- ? Rosati Corrado; “Tecniche pittoriche e restauro dei dipinti”, 2001, Ed. Scientifiche, ISBN 8808111660
- ? Quaglierini C., Amoroso L.; “Chimica e tecnologia dei materiali per l'arte”, 2001, Zanichelli, ISBN 880807580X

Ringraziamenti

Con la presente intendo ringraziare
il laureando in Chimica, **Daniele Ruiu**,
per la ricerca dei
Cas Number e delle composizioni chimiche