



FSE FONDO SOCIALE EUROPEO
SICILIA 2020
PROGRAMMA OPERATIVO



fse
Fondo Sociale Europeo



BANDO IPCF-BDF-11-2017-ME-SPIN-OFF

PROGETTO: **“STBIC”** (SCIENZA E TECNOLOGIA PER IL RECUPERO E LA FRUIZIONE DI BENI DI INTERESSE CULTURALE)

Posizione 3 Codice CULT.3

**“Sistemi nano-strutturati
per la pulitura e la conservazione di manufatti
di interesse storico-artistico”**

Maria Teresa Caccamo

Istituto per i Processi Chimico-Fisici del CNR, Messina

Tutor: **Dr. Domenico Lombardo**

Responsabile scientifico: **Dr.ssa Rosina Celeste Ponterio**

Studio di Approcci Alternativi a base di Sistemi Anfifilici

per la Pulizia e rimozione di

- rivestimenti polimerici (dipinti murali e tele)
- contaminazione (polvere e componenti organici) in Opere d'Arte

i polimeri applicati su tele e pitture murali si degradano in pochi decenni e spesso diventano scoloriti, compromettendo la leggibilità e l'integrità delle opere d'arte.

- Oggigiorno i conservatori stanno cercando di rimediare ai procedimenti/trattamenti effettuati in passato rimuovendo i **polimeri (acrilici e vinilici)** applicati nei precedenti interventi di restauro.
- Una problematica importante è che alcuni polimeri, dopo invecchiamento, diventano insolubili o difficilmente solubili nei solventi (o miscele di solventi), mentre risultano spesso rimovibili mediante l'uso di microemulsioni.
- L'utilizzo di sistemi micellari e di microemulsioni rappresenta una alternativa valida all'uso di solventi organici puri.



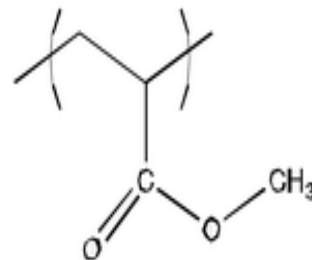
Paraloid B72

Uno dei più importanti copolimeri acrilici utilizzato nella conservazione dei beni culturali e come consolidante per legno.

Solubile negli **esteri** (acetato di etile e di amile), **chetoni**, **idrocarburi aromatici** (toluene), **idrocarburi clorurati** (tricloroetilene, ecc.). Insolubile negli idrocarburi alifatici (white spirit) e negli alcoli.

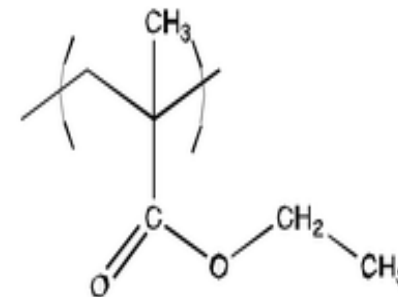
methyl acrylate

(30%)



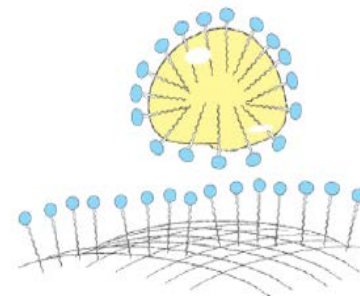
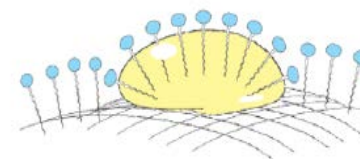
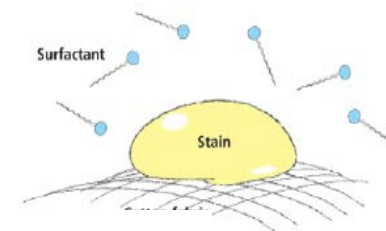
ethyl methacrylate

(70%)



Processi di Detergenza

- I **processi di detergenza** sono basati sulla *solubilizzazione* (incorporazione) in acqua di una sostanza lipofila (quindi insolubile, es. residuo inorganico, sporco a base di sostanze oleose, particelle liposolubili, etc) in **strutture micellari** formate in acqua dall'associazione di molecole anfifiliche.
- Pertanto, l'efficienza della detergenza (dei tensioattivi) è strettamente legata alla loro capacità di auto-assemblarsi in micelle di dimensioni nanometriche.
- Le code idrofobe (idrocarburi) dei tensioattivi formano il nucleo delle micelle mentre i gruppi di testa idrofilici formano il guscio esposto all'acqua o qualche altro solvente polare.
- L'incorporazione della sostanza da eliminare nella micella avviene in modo diverso a seconda delle proprietà chimico-fisiche dell'anfile.

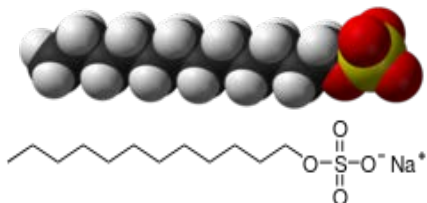


Composizione di alcune delle formulazioni (a base di anfifili) utilizzate per la pulizia di opere d'arte

Formulazione Classica		Formulazione Conegliano		Formulazione Mayapan	
componente	composizione	componente	composizione	componente	composizione
water	86.2 (wt%)	water	69	water	73.3
SDS	3.9	SDS	5.1	SDS	3.7
1-PeOH (1-pentanol)	6.5	1-PeOH (1-pentanol)	3.9	1-PeOH (1-pentanol)	7
p-xylene	1.8	Propylene Carbonate (PC)	22	Propylene Carbonate PC	8
nitro diluent	1.6			ethyl acetate	8

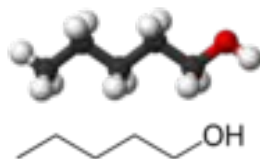
1

Sodium Dodecyl Sulfate
(SDS – surfattante anionico)



2

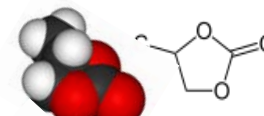
1-Pentanol



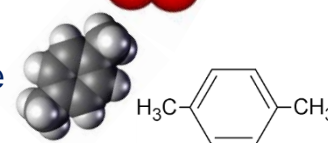
3

Composto organico

Propylene
Carbonate



P-Xylene

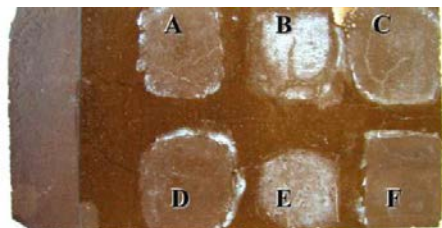


4

- Nitro Diluent (ND)
- Ethyl Acetate (EA)

Esempi di trattamenti effettuati con Metodo Classico, Conegliano e Mayapan

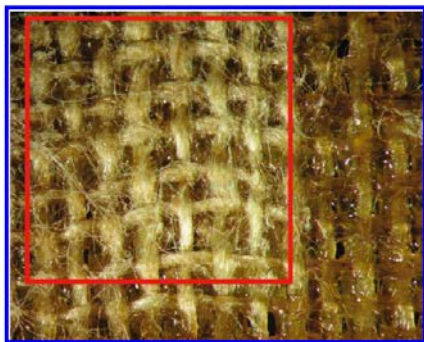
Test di pulizia su affreschi trattati con paraloid B72:



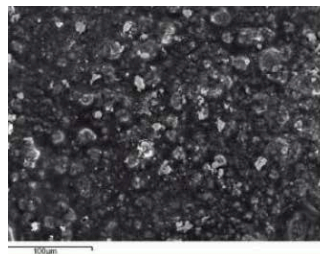
Formulazione Mayapan (F): recupero completo delle caratteristiche ottiche dell'area.

Formulazione Classica (C) e Conegliano (D): residui polimerici ancora presenti.

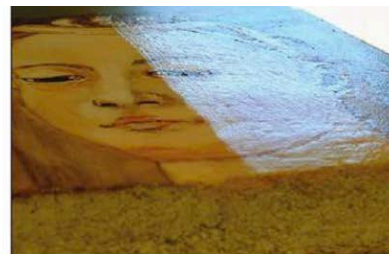
Tela di lino incollata con mowilith DMC2



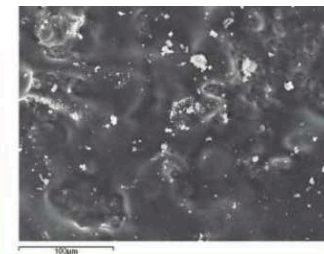
Campione di pittura murale



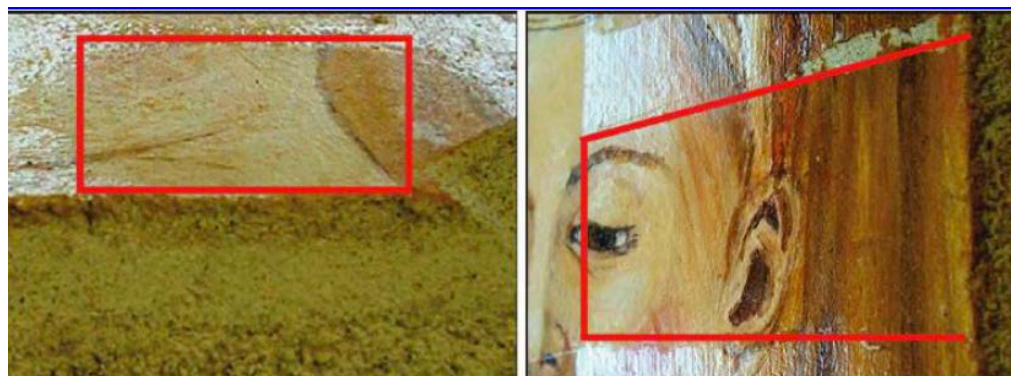
SEM della superficie non patinata



Trattato sul lato destro con DM5 mowilith



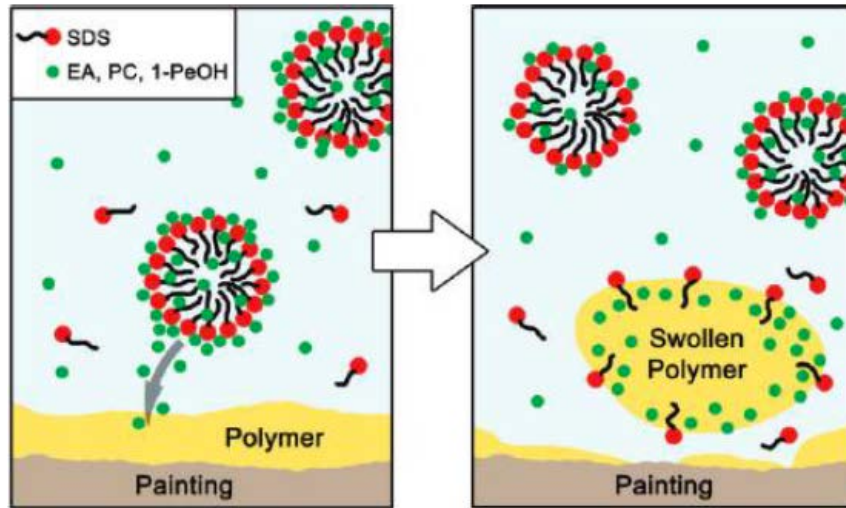
SEM della superficie patinata



Dettagli della superficie pittorica dopo la rimozione del rivestimento DM5 mowilith utilizzando il sistema Mayapan.

Nel riquadro rosso: aspetto dell'area trattata dopo applicazione della soluzione micellare mediante il metodo Mayapan.

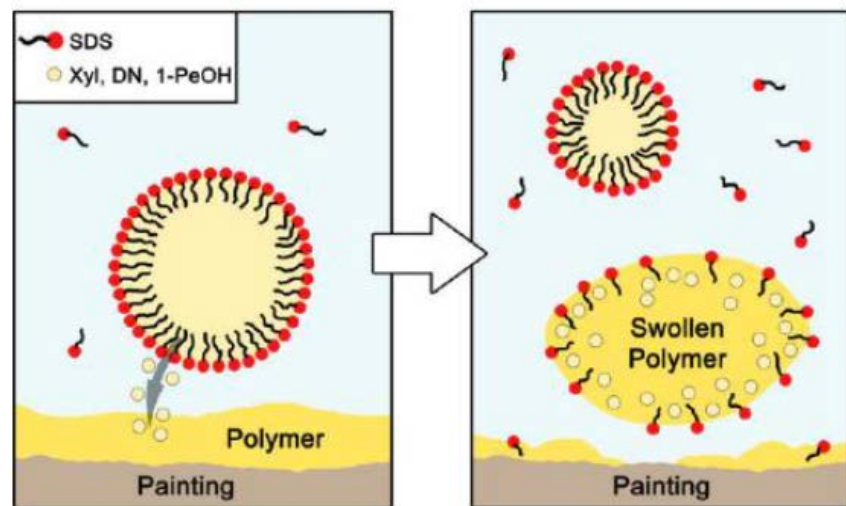
Detergenza del polimero Paraloid B72



Meccanismo di Detergenza Classico

i solventi (parzialmente solubili in acqua) ethyl acetate (EA) e Propylene Carbonate (PC) si ripartiscono tra la fase micellare e la fase acquosa.

Durante l'interazione con il substrato da pulire, le componenti anfifiliche (SDS) inglobano il Polimero (insolubile) staccandolo dal substrato e portandolo in soluzione.

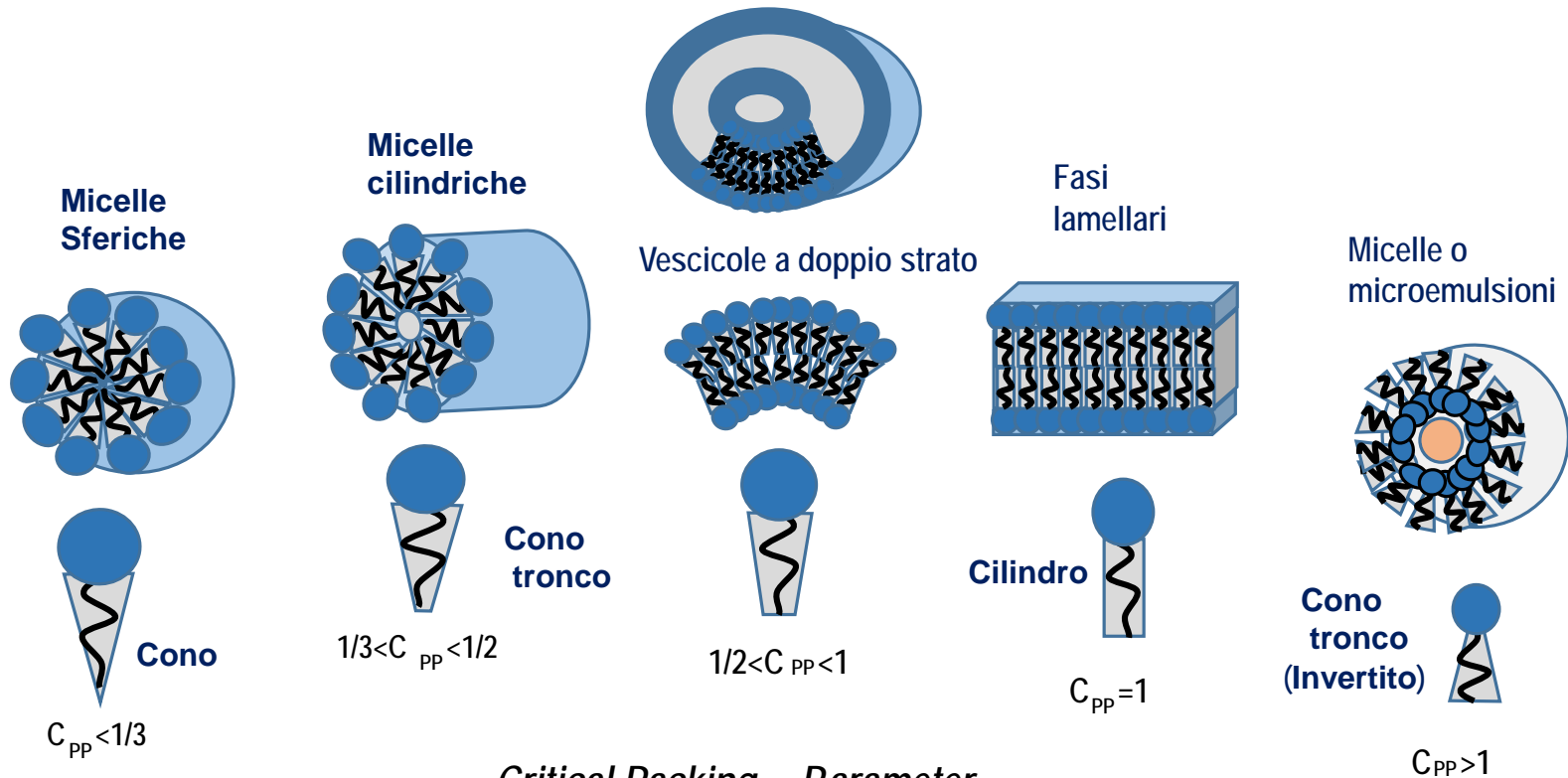


Meccanismo Detergenza Mayapan

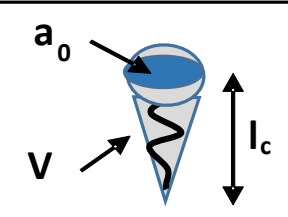
Formazione di una microemulsione in cui il nucleo di olio insolubile è disperso in acqua.

Le microemulsioni Mayapan fungono da portatori di solventi e stimolano l'interazione con il polimero, che attraverso un meccanismo di self-assembly «micellizza» porzioni del polimero da rimuovere mediante la creazione di nano-aggregati.

Morfologia degli aggregati



Critical Packing Parameter

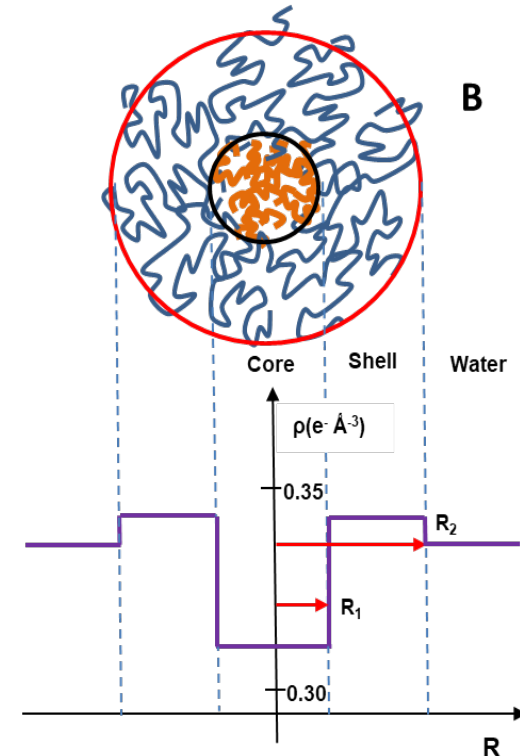
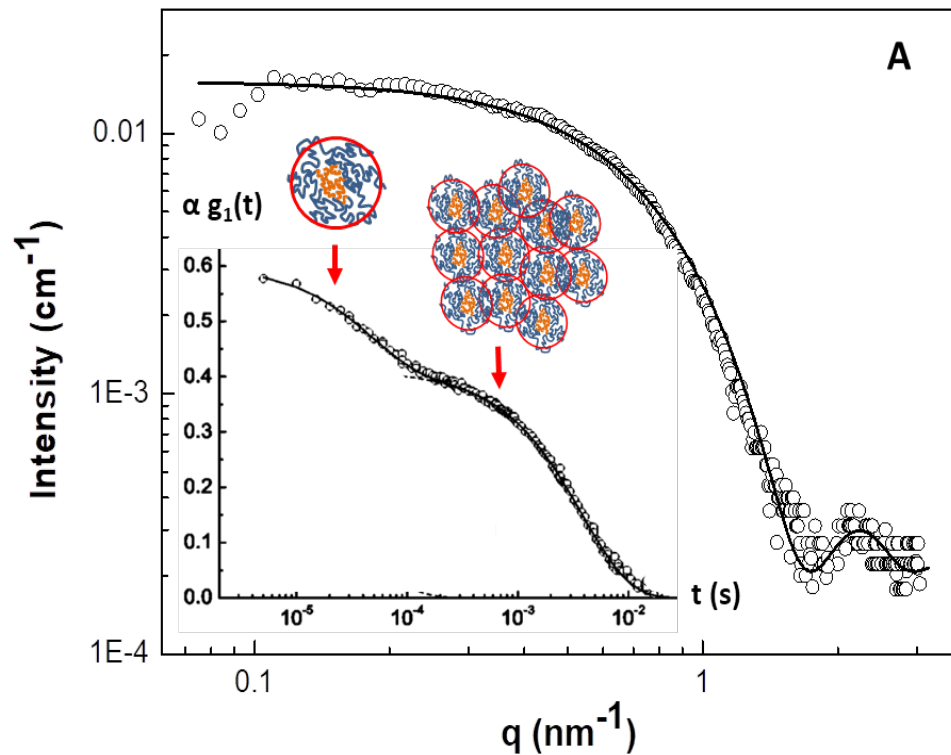
$C_{PP} = V / (a_0 \cdot l_c)$	
--------------------------------	--

Packing factors di anfili e morfologie di aggregati

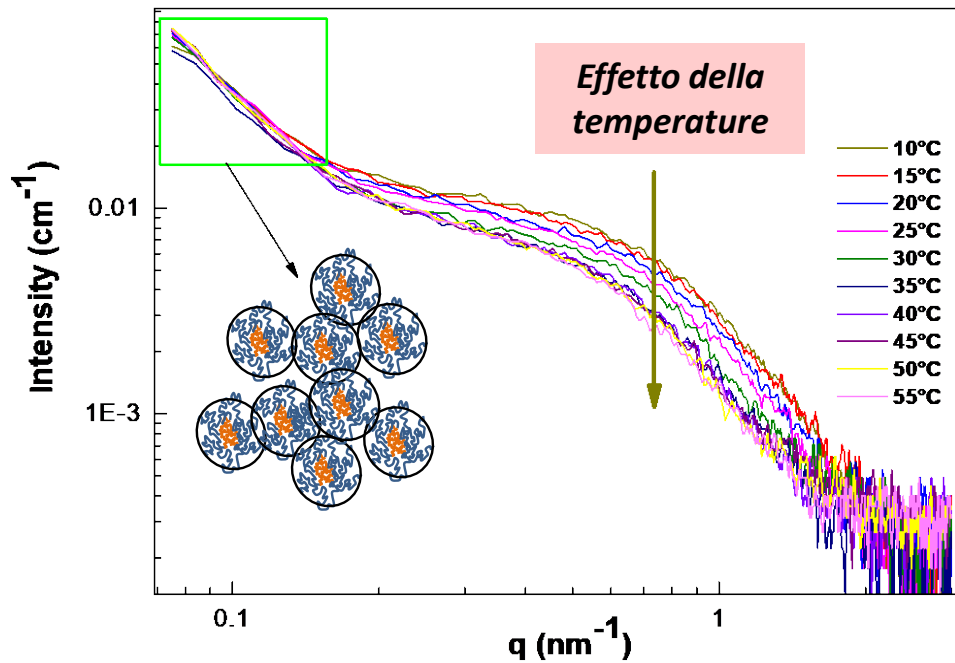
Fattore di forma del SAXS mediante il modello di fit Core-Shell

$$I(q)_{CS} = N_M V_S^2 \left\{ (\rho_C - \rho_S) \frac{V_C}{V_S} \frac{3[\sin(qR_1) - qR_1 \cos(qR_1)]}{(qR_1)^3} + (\rho_S - \rho_0) \frac{3[\sin(qR_2) - qR_2 \cos(qR_2)]}{(qR_2)^3} \right\}^2$$

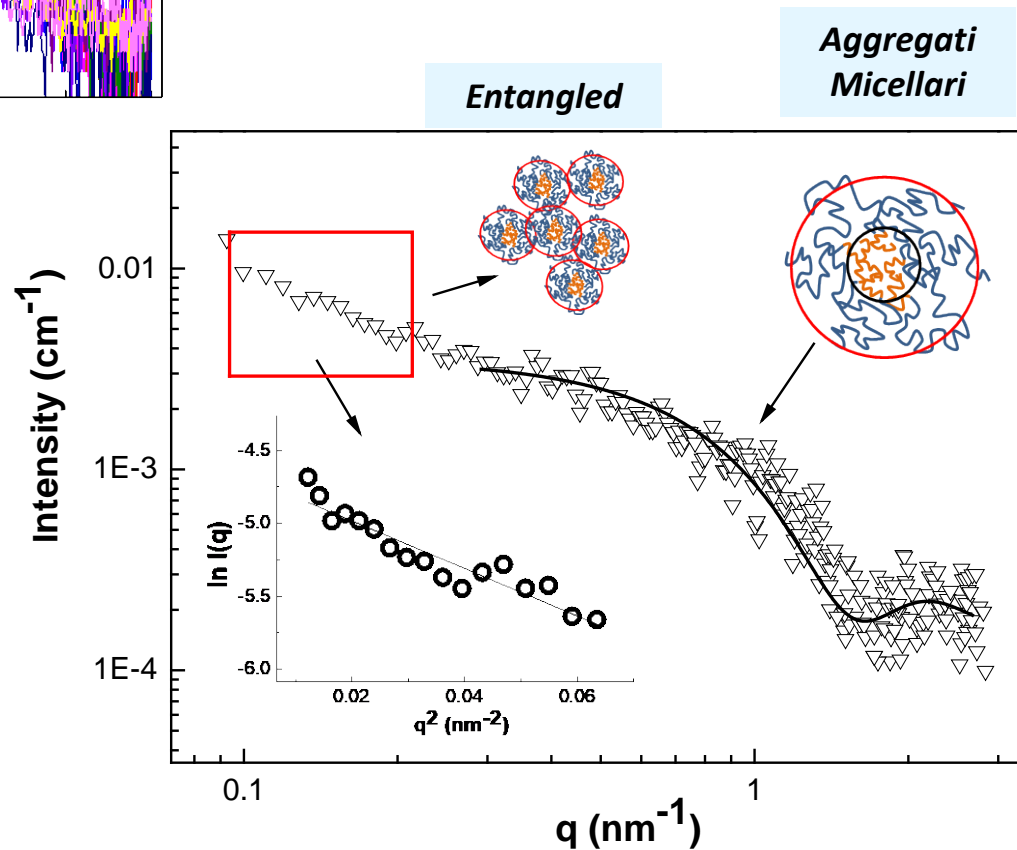
lunghezza di scattering



Fit del PDMS-PEO/water con concentrazione $C=0.01 \text{ g/cm}^3$ dello spettro SAXS

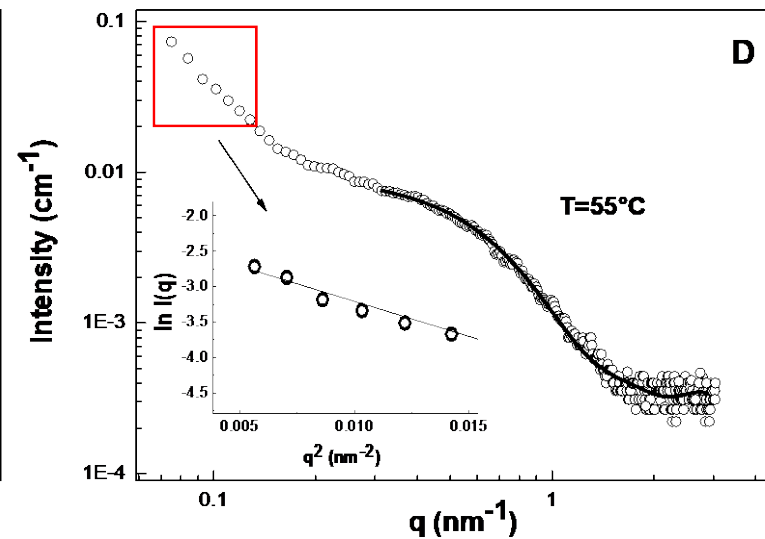
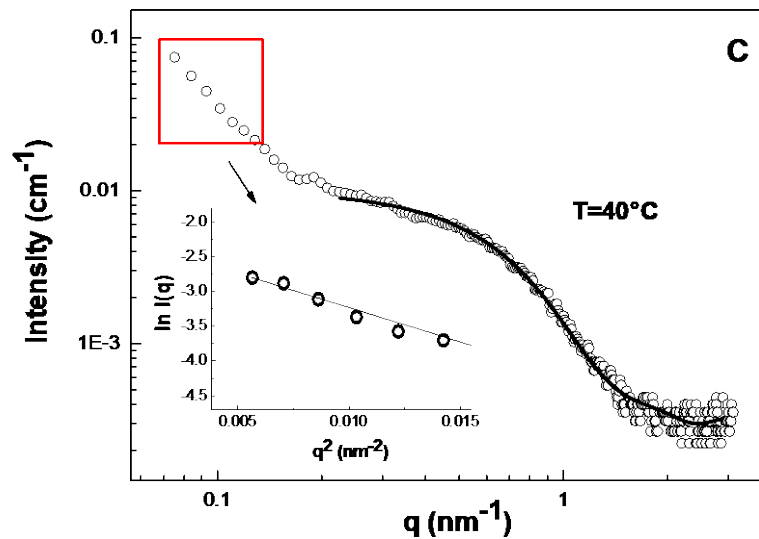
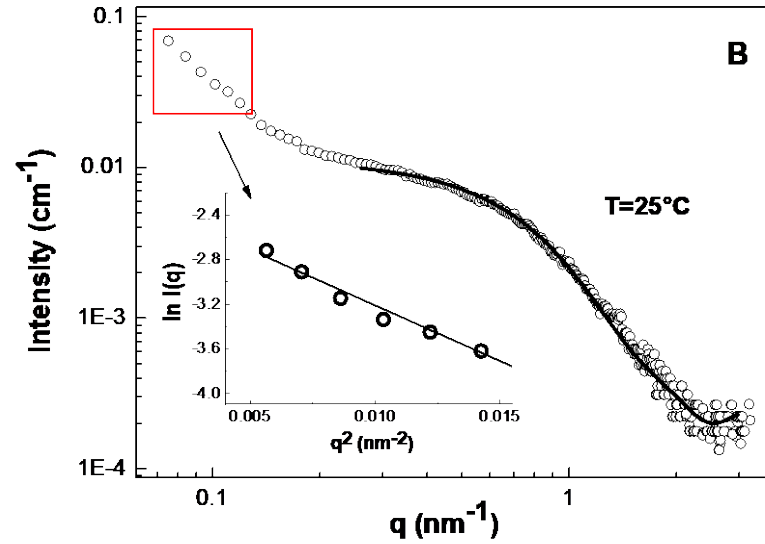
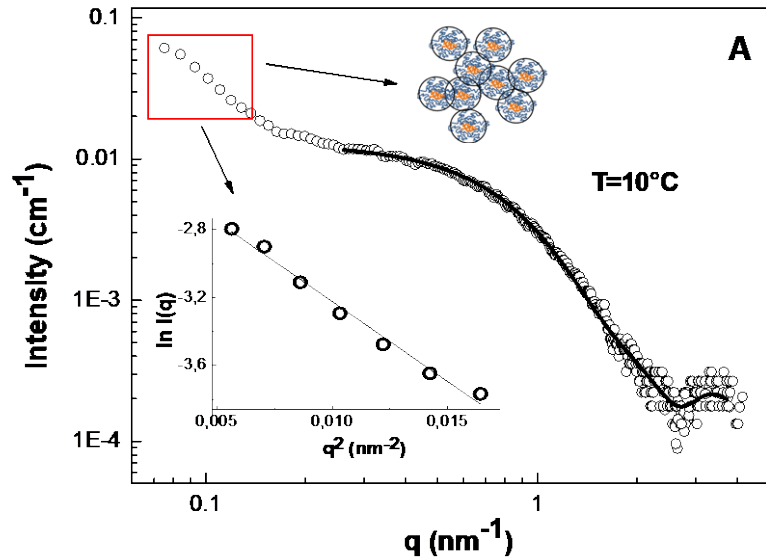


**Effetti della temperatura
($10 \leq T \leq 55$ °C)**



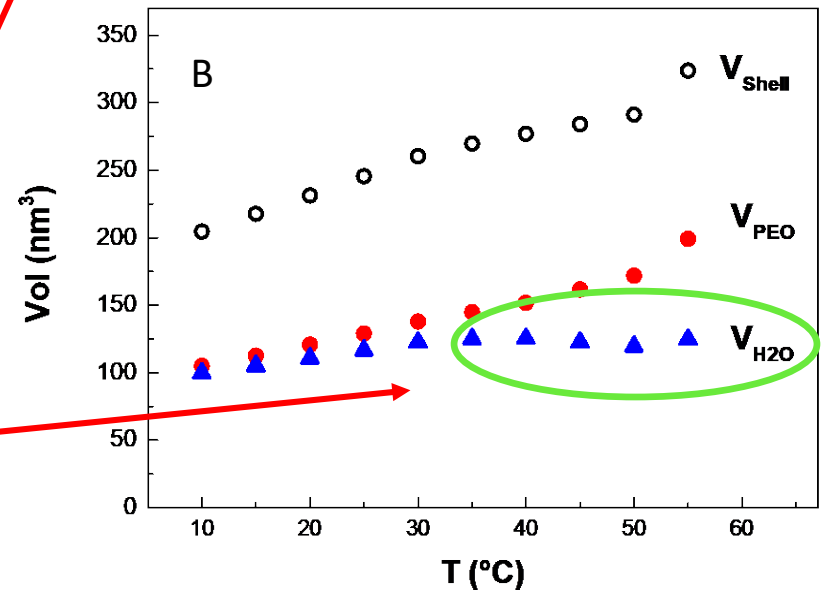
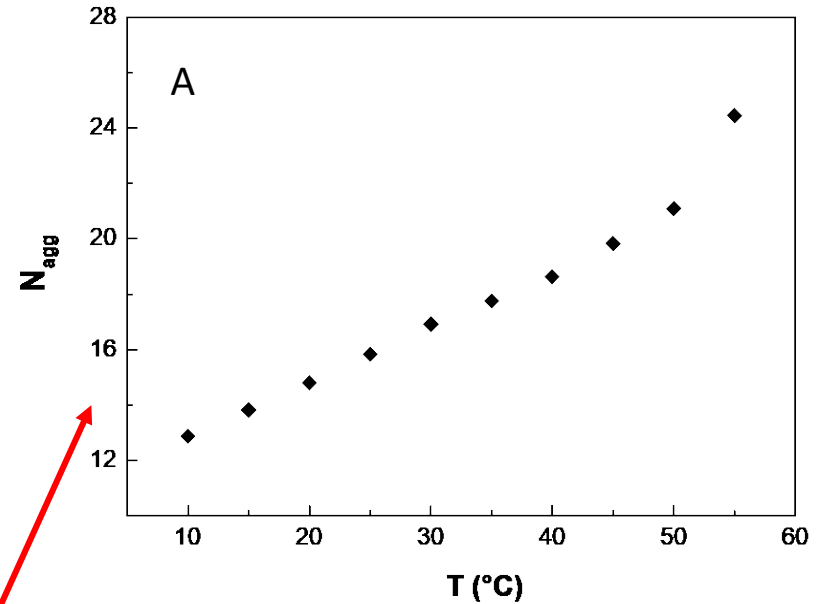
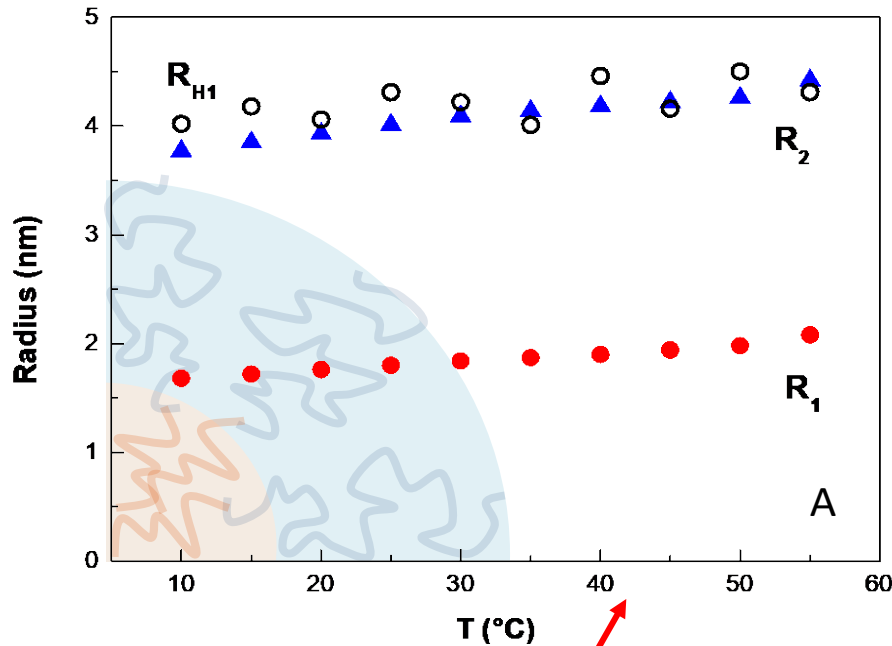
Effetti della Temperatura ($10 \leq T \leq 55$ °C)

Entanglement
di micelle



Fit del PDMS-PEO/water con concentrazione $C=0.005$ g/cm³ dello spettro SAXS (a differenti temperature $10 \leq T \leq 55$ °C)

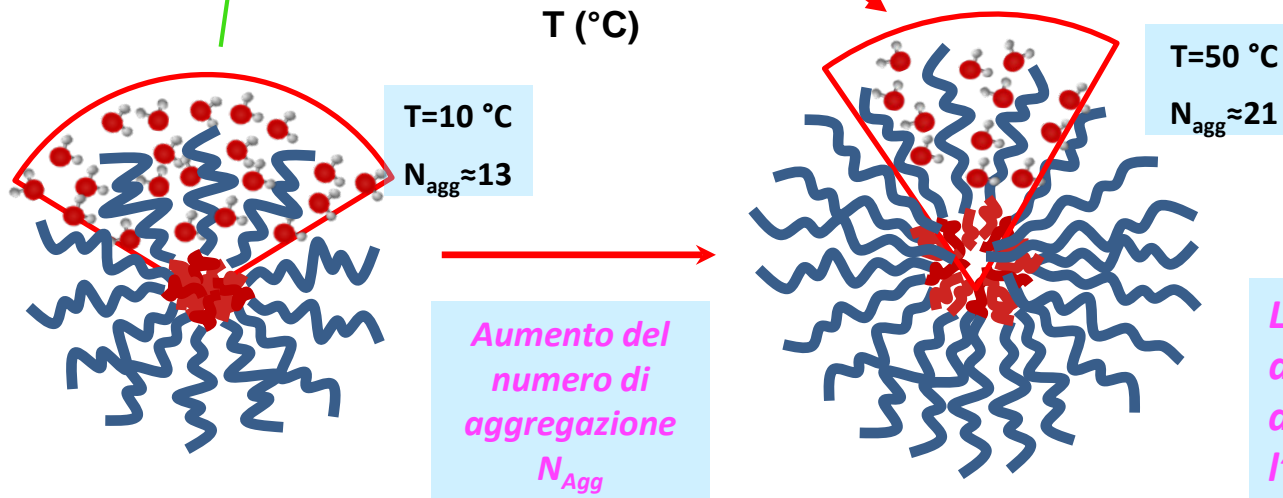
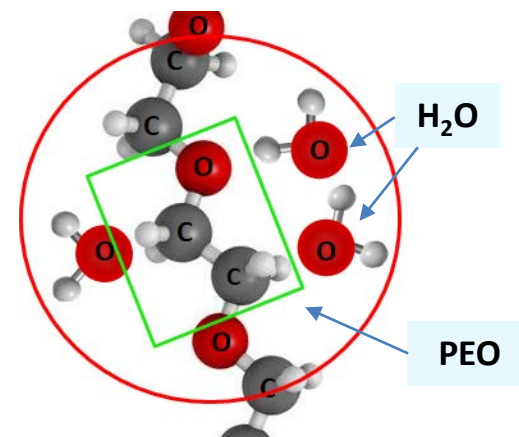
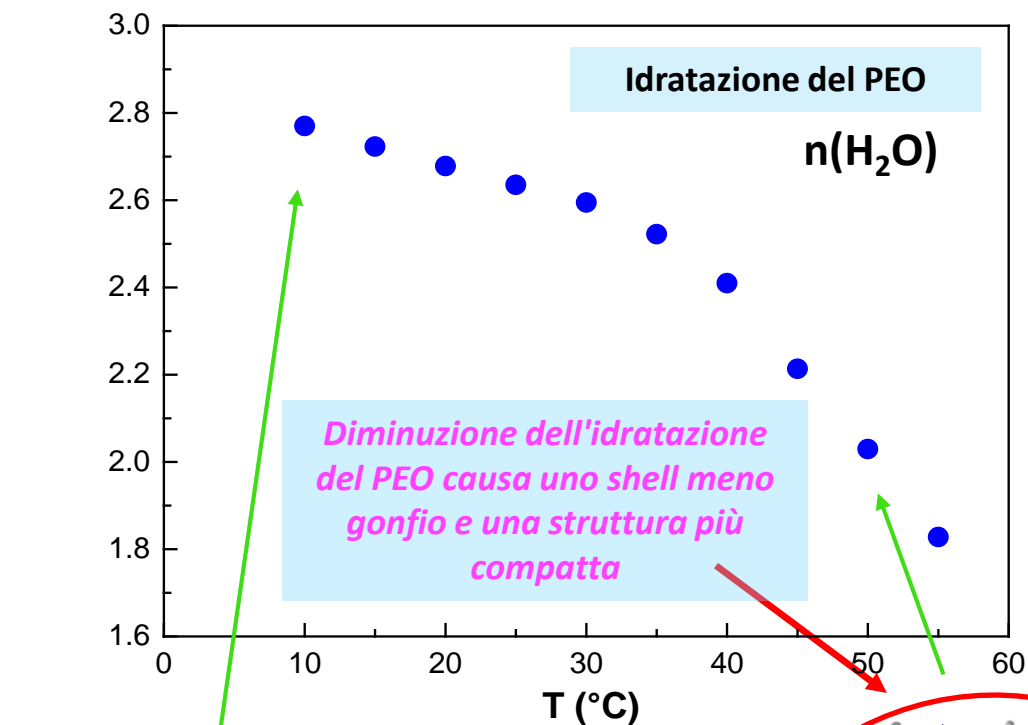
Effetti della Temperatura ($10 \leq T \leq 55$ °C)



PRINCIPALI RISULTATI

- Aumento della dimensione delle micelle con la temperatura
- Aumento del numero di aggregazione di micelle N_{Agg} con la temperatura
- Diminuzione dell'idratazione del peo (V_{H2O})

Effetto della temperatura ($10 \leq T \leq 55$ °C)

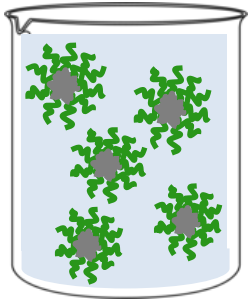


L' aumento del numero di aggregazione N_{agg} è collegato alla deidratazione PEO con l'aumento della temperatura

...nei prossimi mesi

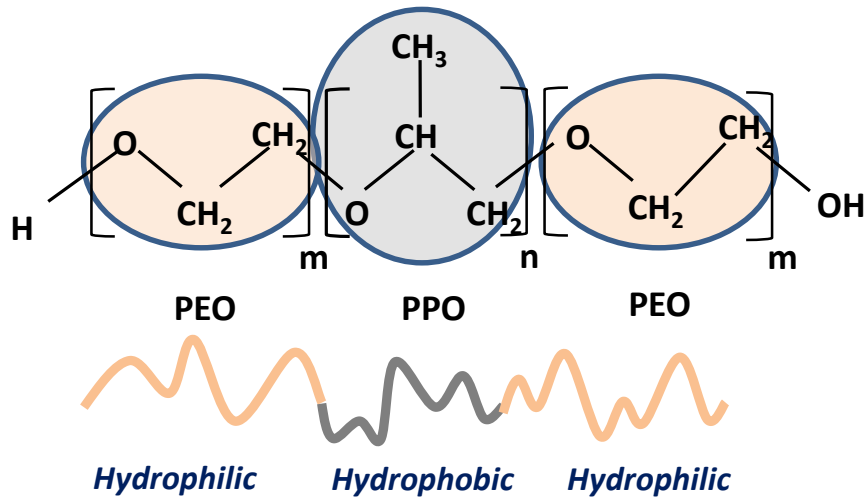
TEST da eseguire

PDMS-
PEO/water

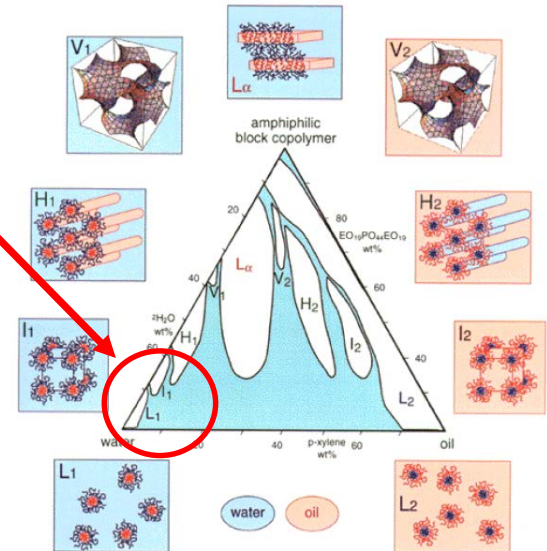


Ulteriore Sistema
oggetto di studio

Triblock copolymer
PEO-PPO-PEO (Pluronic)



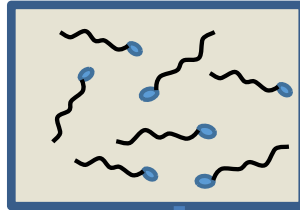
Regione di
Interesse
Diagramma
di Fase



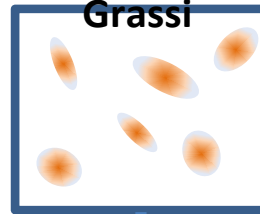
Approccio
sperimentale
previsto

Esperimenti Time Resolved SAXS + Stopped Flow (Set Up)

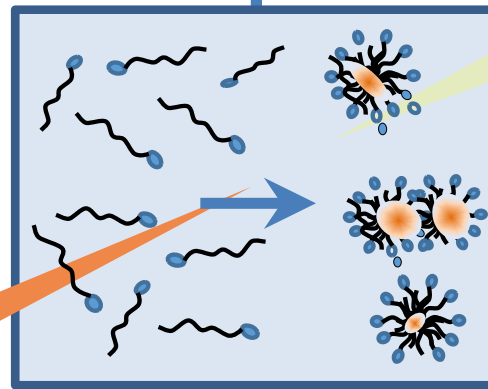
Tensioattivi
Detergenti



Nano-aggregati
da solubilizzare
Grassi



Stop-Flow



Synchrotron
Radiation

X-Rays,
Laser Light

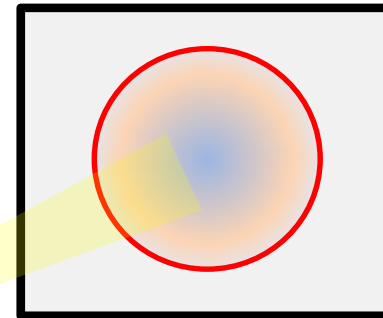
ESRF (Grenoble)



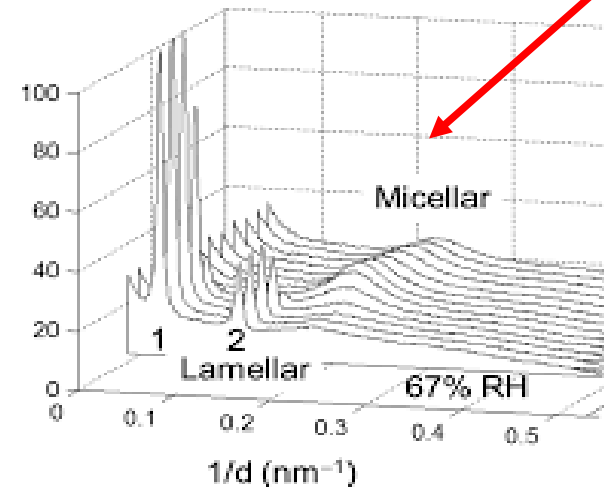
Elettra (Trieste)



Detector



*seguire l'evoluzione
strutturale dei
processi di
detergenza
(micro-secondi)*



Schema dell'utilizzo combinato di Tecniche di Scattering (di raggi X da Radiazione di Sincrotrone) e **Set Up Stopped-Flow**, per l'analisi dei processi strutturali di detergenza nei Tensioattivi.

Partecipazione a congressi



Partecipazione alla Conferenza di Dipartimento 2018 Assisi, Grand Hotel Assisi, 24-25-26 Settembre 2018



- Rassegna nazionale “Arte è Scienza” organizzata dall’Associazione Italiana di Archeometria (AIAr) in collaborazione col Museo Regionale di Messina il 2 Dicembre 2018.
- Rassegna nazionale “Arte è Scienza” organizzata dall’Associazione Italiana di Archeometria (AIAr) in collaborazione col Museo Regionale di Reggio Calabria il 7 Dicembre 2018.



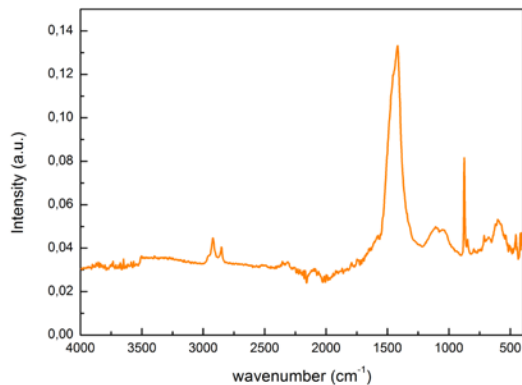
Giornata di studio organizzata dalla Società Astronomica Italiana, dalla Città Metropolitana di Reggio Calabria-Planetarium Pythagoras, dal CNR sede di Messina e dall’Arpacal-Dipartimento di Reggio Calabria, “Da Angelo Secchi alla spettroscopia moderna: un viaggio dalle stelle al nano-mondo”, 19 Dicembre 2018.



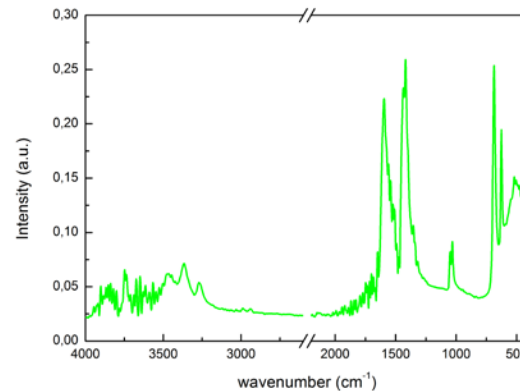
spettrometro portatile IR ALPHA (Bruker)



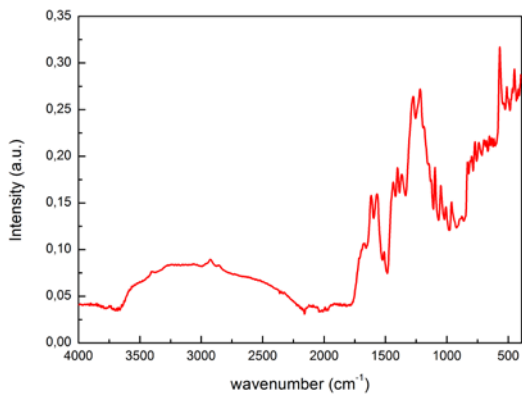
arancione



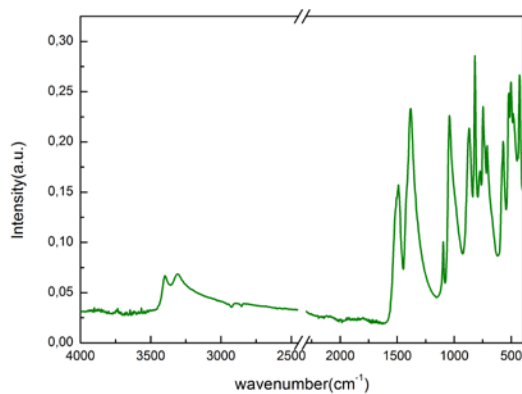
verderame



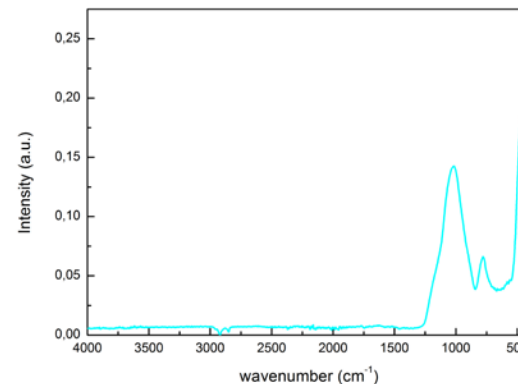
rosso



malachite

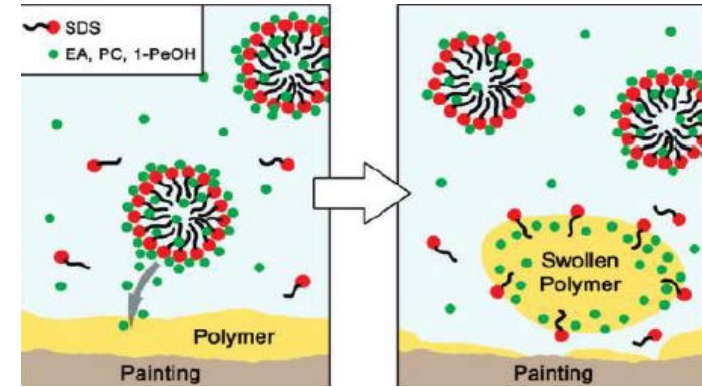


azzurrite

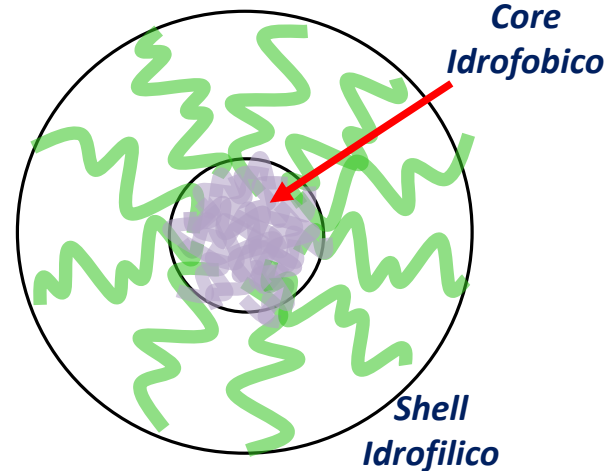
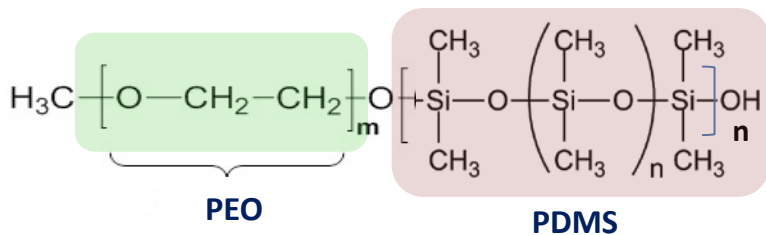
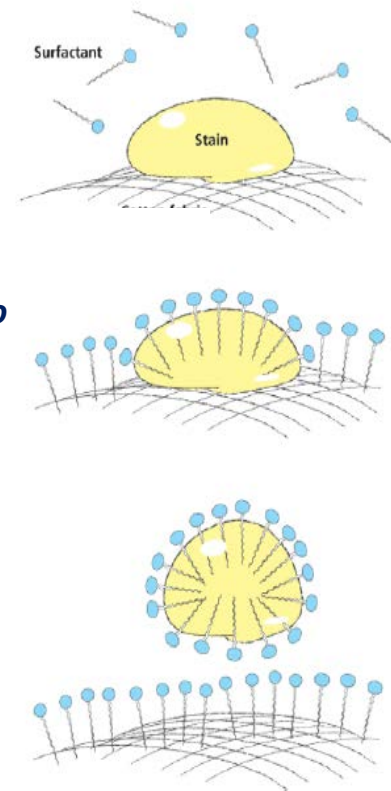


Conclusioni

E' stato effettuato uno studio per la caratterizzazione di formulazioni innovative finalizzate alla pulizia di opere d'arte, basate sull'utilizzo di fluidi nanostrutturati a base di sistemi anfifilici di block copolymers



...Tale approccio consente di raggiungere una migliore conoscenza dell'efficacia dei sistemi detergenti.





FSE FONDO SOCIALE EUROPEO
SICILIA 2020
PROGRAMMA OPERATIVO



REPUBBLICA ITALIANA



Unione Europea

fse
Fondo Sociale Europeo



BANDO IPCF-BDF-11-2017-ME-SPIN-OFF

PROGETTO: **"STBIC"** (SCIENZA E TECNOLOGIA PER IL RECUPERO E LA FRUIZIONE DI BENI DI INTERESSE CULTURALE)

**Thank you for
the attention**