



Esperienza dello scienziato al servizio della conservazione del patrimonio artistico: il contributo pioneristico di Enzo Ferroni al restauro

RODORICO GIORGI, LORENZA BERNINI, PIERO BAGLIONI

The experience of the scientist to the service of cultural heritage conservation: the pioneristic contribution of Enzo Ferroni.

Enzo Ferroni wrote that to preserve and to maintain also means: do not alter, or damage, or corrupt. [...] The mere storing of an object inside a case can not ensure its preservation to mean that it will not be altered. Recognizing the value of an artwork is sufficient to call for the need of storing it. In order to avoid its degradation, however, a deep knowledge of the materials that make up the object, and then of their stability or reactivity, is strictly required. Stability and reactivity of materials are concepts that inevitably imply a role of great responsibility for a scientist in the conservation of works of art.

The terrible disaster occurred in 1966 in Florence, following a devastating flood, gave a strong impetus to research in the field of conservation and restoration. In those years the Institute of Chemical Physics, mainly in the person of Enzo Ferroni, gave a decisive contribution to the recovery of the mural paintings by Taddeo Gaddi in the refectory of Santa Croce church. Detachment of the paintings, in fact, could not be carried out due to the huge amount of nitrate salts impregnating the walls. Ferroni accepted a public invitation addressed by Umberto Baldini to anyone who could make a contribution in order to solve the tragic problems of conservation, and proposed the use of tributyl phosphate (TBP) as a sequestering agent of nitrates. This solution allowed completing the detachment of paintings so to that today they still can be admired. This intervention was followed by restoration of paintings by Fra Angelico in San Marco, that gave birth to the deep partnership between Enzo Ferroni and Dino Dini, a conservator and acute experimenter who contributed to the full development of the barium method, that consists of a pre-treatment with ammonium carbonate solutions followed by consolidation with barium hydroxide, so to fight the dramatic effects of paintings sulphation.

Further interventions concerned restoration works on the fresco cycle of the Legend of the True Cross in the Basilica of San Francesco in Arezzo, and on the frescoes by Masaccio, Masolino and Lippi in the Brancacci Chapel, Florence.

Ferroni's scientific and cultural legacy is now fully expressed by the research activity of the CSGI consortium, that he has served as Honorary President until his death. The development of insights, often sparked by intense discussion with his students, led to the formulation of innovative methodologies based on modern nanoscience such as microemulsions and micellar systems for removal of polymer resins, and nanolime for the consolidation of wall paintings.

1. Introduzione

“Conservare — scriveva Enzo Ferroni — è un verbo ricorrente pressoché inalterato nel primitivo significato dell'identico verbo latino, cioè: mantenere, custodire, serbare. Sembrerebbe evidente che conservare cioè mantenere, voglia dire anche: non far alterare o guastare o corrompere. Però, assai diversi possono essere gli atteggiamenti di chi intenda conservare come custodire o invece come non far alterare. Il porre un oggetto in una custodia non può garantire la sua conservazione nel senso di non fare alterare. D'altra parte, per porre un oggetto in una custodia basta ritenere che l'oggetto sia prezioso; mentre il non fare alterare ammette la conoscenza approfondita della natura dei materiali che compongono l'oggetto e quindi della loro stabilità o della loro reattività” [11].

Enzo Ferroni fu un chimico fisico con una grande passione per l'arte, si potrebbe definire uno “scienziato umanista”, con una visione unitaria e conciliante della cultura, che lo ha portato ad essere uno dei più importanti maestri della scuola fiorentina di conservazione, tra i primi a saper coniugare il sapere scientifico all'arte del restauro. Ferroni intese superare la visione della chimica come “modesto servizio”, per arrivare alla *conoscenza* dell'opera da restaurare tramite uno scambio di esperienze tra scienziato e restauratore per quelli che definiva “scambi di saggezza che si conquista solo con l'esperienza”.

Ferroni fu un uomo attento e versatile e vide il suo lavoro, la Ricerca, come un vero e proprio dovere civico da mettere a disposizione per la difesa del Patrimonio artistico italiano.

È inopinabile il fatto che ogni intervento di restauro conservativo sia da considerare un'operazione intrinsecamente invasiva; questa constatazione impone particolare cura nello studio delle proprietà chimico-fisiche dei manufatti artistici e del loro eventuale degrado e nella selezione dei prodotti chimici da impiegare nel restauro.

L'esperienza accumulata nel corso degli ultimi decenni ha condotto alla formulazione di alcuni principi operativi generali, cui almeno formalmente tutti gli operatori del settore cercano di attenersi nella scelta delle opportune metodologie d'intervento: 1) i prodotti applicati devono garantire la massima durezza e stabilità chimica e termodinamica; 2) il trattamento deve essere reversibile così da poter rimuovere i prodotti applicati qualora si ritenga necessario.

Attorno agli anni '60-'70 si impose l'idea che si potevano ottenere prodotti autenticamente reversibili. Le sostanze applicate in soluzione (essenzialmente di natura polimerica e cioè estranea alla composizione della stragrande maggioranza dei manufatti artistici), sarebbero rimaste cioè solubili nel solvente anche dopo molto tempo dall'applicazione, quindi solubilizzabili e rimovibili se necessario per semplici applicazioni di impacchi con solventi. Questi elementi hanno favorito il massiccio impiego che ne è stato fatto. I fatti hanno dimostrato, anni dopo, l'impossibilità di formulare sistemi totalmente reversibili, e si è tornati a prestare attenzione a quelle metodologie potenzialmente in grado di non alterare la composizione chimica e le proprietà fisiche originali del manufatto artistico [18].

Occorre, infatti, ricordare che i materiali impiegati nel corso di un intervento di restauro sono inevitabilmente costretti ad interagire con l'ambiente in cui sono posti e quindi soggetti all'azione inesorabile di lenti processi di degrado. Ne consegue che un materiale, pur possedendo tutte le caratteristiche in teoria ottimali per un impiego nel restauro (compresa una supposta reversibilità del trattamento), possa essere non più adeguato allo scopo, in conseguenza delle trasformazioni molecolari cui è sottoposto per effetto dei naturali processi di alterazione.

2. Conoscere per non fare alterare

In linea di principio parrebbe corretto privilegiare quei trattamenti in grado di indurre sul manufatto modificazioni coerenti alle caratteristiche chimico-fisiche tipiche del materiale integro. L'impiego di materiali compatibili con la natura chimico-fisica dei manufatti da restaurare offre la strada più sicura per conseguire tale scopo. [12]

Senza compatibilità di trattamento si riduce la predicibilità degli effetti. Prodotti non compatibili applicati su superfici creano regioni di discontinuità a livello di interfase e conseguenti elevati gradienti che possono originare o catalizzare processi degradativi a priori non facilmente prevedibili. Impiegare prodotti compatibili riduce il rischio di indurre variazioni marcate nelle proprietà chimico-fisiche e strutturali dei materiali porosi. Inoltre una maggiore affinità chimico-fisica implica una maggiore durevolezza del trattamento.

In conclusione, se per anni è stata rimarcata l'importanza della reversibilità dei trattamenti, sempre più spesso oggi si parla di una necessaria compatibilità chimico-fisica tra i prodotti di restauro ed i materiali dell'opera. L'utilizzo di prodotti compatibili minimizza i rischi di vedere l'opera restaurata sottoposta a nuovi processi degradativi, spesso più gravi di quelli cui si è tentato di porre rimedio.

Tuttavia, questa tesi è stata calpestata in maniera più o meno consapevole per decenni, con effetti spesso disastrosi sulle opere d'arte [2].

I primi, importanti contributi di Enzo Ferroni nel mondo della conservazione e restauro coincidono con la nascita della moderna Scienza del Restauro, situabile nel contesto del post-alluvione vissuto a Firenze a partire dal funesto inverno del 1966. Lo straripamento dell'Arno ebbe effetti devastanti su tutta la città, colpendo un infinito numero di opere, che richiesero un immane sforzo nel tentativo di arrestare processi di degrado in atto. I metodi artigianali dei restauratori, spesso tramandati di padre in figlio, si rivelavano per lo più inefficaci e si impose la necessità della ricerca di nuove metodologie di intervento. Nei due anni successivi diversi scienziati fiorentini misero a servizio della collettività e della cultura il proprio sapere, per poter fronteggiare quei processi degradativi che affliggevano materiali assai diversi: intonaci, bronzi, tavole dipinte, libri, opere su tela, pergamene. Tra questi si distinse certamente Enzo Ferroni che fu particolarmente

toccato dal dramma che si stava vivendo nel refettorio di Santa Croce. Qui si trovavano, in situazione di grave emergenza, delle importantissime pitture del Gaddi. Per il loro recupero — come puntualmente documentato dalle cronache giornalistiche dell'epoca — pareva impossibile procedere con un tradizionale distacco dell'enorme affresco, data l'enorme quantità di sali che permeavano le murature. Fu in questa occasione Enzo Ferroni propose l'impiego di un reagente chimico come coadiuvante alle tradizionali tecniche di intervento. Propose di utilizzare tributilfosfato quale agente "sequestrante" dei sali nitrato presenti nel muro che interferivano nel processo di transizione sol-gel della colla impiegata per il distacco dell'opera. Fu in questa occasione che Ferroni trovò in Umberto Baldini e Dino Dini interlocutori capaci di cogliere il valore dei suggerimenti e questo consentì non solo di salvare il pregevole affresco trecentesco, ma di far nascere una collaborazione, una sorta di sodalizio, destinato a durare nel tempo e a produrre importanti e continui frutti.

Nel 1969 Ferroni propose, sulla base di numerosi risultati ottenuti dalle sue sperimentazioni in laboratorio, una nuova e rivoluzionaria metodologia per il consolidamento in situ dei dipinti murali. Il metodo, detto "del bario" o "metodo Ferroni", fu il primo esempio di tecnica di consolidamento chimico-strutturale capace di sfruttare le diverse solubilità dei sali, conseguendo un effetto "curativo". Infatti, invertendo l'ordine delle reazioni chimiche che danno origine al processo di degrado del manufatto artistico, ottenne un effetto stabilizzante sulla struttura dell'intonaco e la "rigenerazione" della fase legante dello strato pittorico, ovvero il carbonato di calcio. [10,12,13]

Il trattamento consiste nell'applicazione di impacchi di carbonato di ammonio e di idrossido di bario. Il primo prodotto garantisce, infatti, la conversione del solfato di calcio ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$, un agente di degrado molto frequente e dannoso per i dipinti murali) a solfato di ammonio, mentre il secondo converte il solfato di ammonio in solfato di bario (sale inerte, insolubile e non idratante, quindi non dannoso). Il consolidamento del substrato inorganico avviene tramite due distinti e concomitanti processi chimici: la graduale e lenta formazione di carbonato di bario, $BaCO_3$, e la formazione ex novo di portlandite o idrossido di calcio, $Ca(OH)_2$, per azione dell'idrossido di bario sul carbonato di calcio, che facendo "presa" funziona da nuovo legante.

Il metodo Ferroni è stato impiegato con successo principalmente

dall'Opificio delle Pietre Dure e viene oggi largamente utilizzato in ogni parte del mondo. Tra le applicazioni più note, in ambito toscano, si possono citare gli interventi di restauro sugli affreschi del Beato Angelico (Firenze, Convento di San Marco), del Ghirlandaio (Firenze, Santa Maria Novella) e di Piero della Francesca (Arezzo, Basilica di San Francesco).

La lezione di Ferroni, oltre ad offrire un esempio nitido della filosofia che sta alla base delle scienze del restauro e della conservazione, ha posto solide basi per lo sviluppo di alcuni metodi di intervento conservativo che oggi sono realtà e vengono considerati tra i più avanzati ed efficaci disponibili.

Le ricerche svolte presso il CSGI (Consorzio per lo Sviluppo dei sistemi a Grande Interfase) e dirette da Piero Baglioni, indirizzate allo sviluppo di nanotecnologie nel campo dei materiali per il restauro si sono sviluppate a partire da quel solco. [1,4,14].

Le nanotecnologie, in tutte le loro varie declinazioni in cui vengono applicate alla conservazione, consentono di impiegare materiali "classici" — per quanto concerne la loro composizione chimica — cui sono conferite proprietà chimico-fisiche e meccaniche nuove, capaci di fornire sempre nuove ed interessanti possibilità applicative.

Il restauro di affreschi — particolarmente caro a Ferroni — rappresenta un fulgido esempio dell'impatto che le nanotecnologie hanno nel restauro. Esso, infatti, richiede normalmente un intervento di rimozione di sostanze idrofobe e/o specie saline e un successivo intervento di consolidamento. Grazie alle nanoscienze è possibile oggi impiegare formulazioni nanostrutturate a base acquosa per la rimozione contestuale di materiale idrofobo (insolubile in acqua) e sali (solubili in acqua), nonché nanoparticelle di idrossido di calcio, il legante originale in pittura murale, per il consolidamento dello strato pittorico.

3. Sistemi nanostrutturati per il consolidamento delle pitture murali

Sebbene le pitture murali siano piuttosto stabili, vanno inesorabilmente incontro a vari processi di degrado legati, essenzialmente, all'azione dell'acqua e degli agenti di inquinamento atmosferico adsorbiti all'in-

terno della matrice porosa di un paramento murario, provocando il *sollevamento* dello strato pittorico o la *polverizzazione* del colore, dovuti alla distruzione della tessitura cristallina del carbonato di calcio, con perdita di coesione tra pigmenti e substrato.

Per ovviare a tale fenomeno, sono ancora largamente impiegati agenti consolidanti di natura organica e sintetica, sia in soluzione che in emulsione. È evidente che detti materiali organici non sono compatibili da un punto di vista chimico-fisico con la matrice inorganica dell'opera d'arte. Questo punto, critico per la sopravvivenza stessa dell'opera d'arte, potrebbe essere completamente superato solo usando preparazioni a base di idrossido di calcio.

L'evoluzione del metodo proposto da Ferroni, basato sull'impiego di idrossido di bario, è legata alla realizzazione di dispersioni stabili di idrossido di calcio in solvente non acquoso. Essa ha consentito la definizione di una nuova procedura per il consolidamento di pitture murali e, più in generale, di materiali a matrice carbonatica, siano essi lapidei che litoidi. Questa nuova metodologia sta divenendo uno standard mondiale per il consolidamento. [1,14]

L'idrossido di calcio è una sostanza consolidante ottimale per tutti i materiali litoidi a matrice carbonatica (in particolare gli intonaci), sia per quanto concerne le caratteristiche meccaniche, sia per ovvie ragioni di compatibilità (il carbonato di calcio è il principale costituente di questi materiali). In pratica la diretta applicazione di calce per il restauro di intonaci ha incontrato in passato grosse difficoltà, dovute sostanzialmente alla scarsa solubilità dell'idrossido di calcio in acqua (1.6 g/L a 20°C), che non ne consente l'uso in soluzione acquosa. Le sospensioni acquose dell'idrossido (latte di calce), d'altra parte, sono decisamente instabili, vanno incontro a flocculazione, causando 'velature' bianche sulla superficie che possono compromettere l'aspetto dell'opera. La ricerca è stata quindi incentrata, nel tempo, verso la realizzazione di sistemi in cui le particelle di idrossido di calcio presentano dimensioni nanometriche, comprese tra 50 e 200 nm. La diminuzione della granulometria comporta un grande cambiamento nelle proprietà sia chimiche che fisiche del materiale. Nella preparazione di tali sistemi è quindi di fondamentale importanza poter esercitare un controllo sulle dimensioni, sulla forma e sulla cristallinità delle particelle. I processi di sintesi di nanoparticelle hanno avuto un notevole sviluppo per il crescente interesse rivolto alle loro potenzialità

tecnologiche e applicative. [3] I numerosi processi di sintesi sviluppati per la produzione di nanoparticelle sono spesso abbastanza complicati, lunghi e costosi. Il procedimento sviluppato nell'ambito dell'attività di ricerca del CSGI è stato sviluppato un sistema che permette di ottenere buone rese effettuando semplici reazioni di doppio scambio in fase omogenea.

Le particelle disperse, una volta applicate, assicurano la non compromissione delle caratteristiche estetiche dell'opera, e la loro successiva carbonatazione, porta al ripristino del materiale originale dell'opera d'arte, degradatosi nel corso degli anni.

Le prime sperimentazioni delle dispersioni di nanoparticelle sono state effettuate su campioni di malte preparate in laboratorio, simulanti il degrado dell'intonaco. In seguito le dispersioni, applicabili anche a pennello o *spray*, sono state impiegate per la prima volta nel corso dell'intervento di restauro di una porzione delle pitture murali di Andrea da Firenze (XIV secolo), nel Cappellone degli Spagnoli, nel chiostro della basilica di Santa Maria Novella, a Firenze; successivamente le sperimentazioni sono state estese a numerosi altri cantieri di restauro in Italia ed all'estero (anche su pietre e stucchi).

La validità di questo metodo ha trovato ulteriore conferma negli interventi conservativi sul patrimonio artistico messicano, in particolare presso il sito archeologico di Calakmul (Stato di Campeche), uno dei più importanti centri della civiltà Maya nel periodo Classico che, a causa delle condizioni climatiche estreme, presenta particolari criticità per la conservazione "in situ" delle pitture murali. [15,17]. Le particolari problematiche di conservazione di simili siti, localizzati in aree sub-tropicali, così come l'originalità delle soluzioni tecniche utilizzate dagli antichi popoli mesoamericani per l'esecuzione delle pitture, hanno rappresentato una importante sfida sia a livello scientifico che culturale.

Occorre ribadire che in tali aree, nel corso degli anni settanta, furono compiute massicce operazioni di restauro conservativo sulle opere riemerse a seguito delle campagne di scavo archeologico. Furono utilizzati prodotti — all'epoca — di nuova generazione, basati essenzialmente sulla chimica di sintesi (tra i più usati il Paraloid B72, copolimero di acrilati e metacrilati) che si riteneva potessero per lungo tempo stabilizzare il progressivo degrado promosso dal tempo, proteggendo ad esempio le pitture, riportate alla luce, dagli agenti atmosferici

con cui tornavano ad interagire. Purtroppo la grande maggioranza delle opere così trattate palesa oggi gravi forme di degrado dovute al rapido deterioramento proprio di quei materiali che dovevano servire da protettivi o consolidanti. Si è posta pertanto la necessità di rimuovere simili prodotti e risolvere il problema del consolidamento dei materiali. In effetti, molti grandi interventi di restauro, eseguiti negli ultimi anni, hanno riguardato principalmente la rimozione di vecchi interventi eseguiti impiegando polimeri sintetici. [4,8,16,18].

4. Sistemi detergenti nanostrutturati per la pulitura delle opere d'arte

I materiali polimerici di sintesi sono stati ampiamente utilizzati come consolidanti, protettivi, fissativi e adesivi per i più diversi supporti porosi (legno, manufatti lapidei e pitture murali). Il problema fondamentale che si pone nell'uso di questi materiali è la scarsa compatibilità con i manufatti di interesse storico-artistico che ha come conseguenza la drastica alterazione delle proprietà chimico-fisiche dell'interfase tra i polimeri e l'ambiente esterno (in particolare la diminuzione di bagnabilità e della traspirazione del supporto). Oggi, a distanza di decenni, risultano evidenti anche gli effetti indesiderati dovuti all'invecchiamento di tali materiali. I processi di degrado fotochimico e/o termochimico cui vanno incontro inducono simultaneamente la formazione di nuovi legami intermolecolari (*cross linking*) e la frammentazione delle molecole originarie (depolimerizzazione). Detti processi sortiscono due effetti negativi concomitanti. Da una parte provocano l'ingiallimento del polimero, alterando la cromia del manufatto sottostante, dall'altra viene compromessa la reversibilità del trattamento. I prodotti chimici che si originano in seguito all'invecchiamento sono infatti meno solubili dei materiali originari nella maggior parte dei solventi. Per questo, la rimozione selettiva delle resine polimeriche artificiali dalle superfici, spesso indispensabile durante un intervento conservativo, ha rappresentato e ancora rappresenta un serio problema tecnologico. La sola metodologia in uso che fornisce risultati apprezzabili è il trattamento con miscele di solventi organici. Nel caso di supporti porosi come le pitture murali, che hanno visto un largo impiego di resine viniliche e acriliche, gli esiti sono però tutt'altro che

soddisfacenti. Infatti tali solventi, quando riescono a solubilizzare le resine, ne provocano il parziale spandimento all'interno delle matrici ospitanti. Inoltre, l'elevata volatilità e la tossicità di questi solventi rendono alto l'impatto ambientale delle operazioni di pulitura.

I recenti sviluppi di nanotecnologie, capaci oggi di risolvere questa grave problematica, vengono da lontano, ed ancora una volta portano un importante contributo di Ferroni. Nei primi anni novanta, nel corso degli interventi di restauro degli affreschi di Masaccio, Masolino e Filippino Lippi nella Cappella Brancacci (Chiesa del Carmine, Firenze), Ferroni e Baglioni (*et al.*) si trovarono per la prima volta ad affrontare i problemi relativi alla solubilizzazione di materiale idrofobico da supporti porosi [7]. La superficie di detti dipinti, infatti, prima dell'intervento di recupero, si presentava affetta da residui di schizzi di cera, chiaramente visibili con luce UV, accumulatisi negli anni e causati dallo spegnimento "a soffio" delle candele. Fu individuato un metodo efficace per rimuovere dette sostanze ed evitarne lo spandimento nel supporto. Fu formulato un sistema supramolecolare nanostrutturato e termodinamicamente stabile, più precisamente una microemulsione olio-in-acqua a base di idrocarburi alifatici. Nella fase dispersa era presente un solvente di per sé efficace nella solubilizzazione del materiale idrofobico, mentre la fase disperdente era costituita di sola acqua. La stessa filosofia di intervento sarà successivamente impiegata con successo anche per l'asportazione di polimeri di natura acrilica e vinilica da pitture murali.

L'impiego delle microemulsioni olio-in-acqua permette di sfruttare l'elevato potere solvente dei sistemi dispersi e un ampio spettro di componenti da poter impiegare per la loro preparazione [5,8,9,16,18]. Inoltre permette di conseguire contemporaneamente tre obiettivi fondamentali: (1) un'efficace asportazione delle resine polimeriche grazie all'elevatissima superficie di scambio; (2) la minimizzazione del rischio di spandimento nel supporto grazie alla presenza di un'ingente quantità di acqua (oltre l'80%) che crea una barriera idrofila allo spandimento di un materiale idrofobo all'interno del substrato; infine (3) la riduzione della quantità di solvente organico (fino al 90%) maneggiata dagli operatori con conseguente abbattimento dell'impatto ambientale e della tossicità.

Oltre che in pittura murale i solventi organici sono stati largamente utilizzati anche per la pulitura di pitture su tela o tavola e, anche in que-

sto caso, il loro impatto sull'opera d'arte è spesso elevato. Penetrando nello strato pittorico, infatti ne favorisce prima il rigonfiamento e la parziale solubilizzazione dei materiali polimerici (vernici superficiali e leganti) costituenti, e, poiché la rimozione del solvente è spesso eseguita mediante un tampone, insieme al materiale da asportare, si verifica l'inevitabile estrazione di una parte dei componenti dell'opera originaria e il conseguente indebolimento dello strato pittorico. Una soluzione a questo problema è stata individuata nell'uso dei gel, sistemi ad alta viscosità capaci di ritenere il solvente all'interno di un network tridimensionale di natura polimerica [6]. I vantaggi tecnologici che ne conseguono sono molteplici, infatti dato il loro elevato potere di ritenzione permettono di ridurre sia il livello di penetrazione del solvente (bloccato dal gelificante) all'interno della matrice del dipinto, sia di limitare drasticamente l'evaporazione del solvente stesso, permettendo un miglior controllo dell'operazione di pulitura.



Figura 1. Novembre 1966, Firenze. Enzo Ferroni impegnato nel recupero di materiali dai magazzini del dipartimento di Chimica, sito in via Gino Capponi 9.

5. Riferimenti bibliografici

- I. AMBROSI M., DEI L., GIORGI R., NETO C., BAGLIONI P., 2001, *Colloidal particles of Ca(OH)₂: properties and application to restoration of frescoes*, *Langmuir* 17, 4251–4255.
2. BAGLIONI P., CARRETTI E., DEI L., GIORGI R., 2003, *Nanotechnology in wall painting conservation* in: *Self-Assembly*, B.H. Robinson Ed., IOS press, 2003, 32–41.
3. BAGLIONI P., GIORGI R., 2006, *Soft and Hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage*, *Soft Matter*, 2, 293–303.
4. ———, 2010, *Inorganic nanoparticles for works of art conservation* in: *Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives*; Series: *Nanomaterials and their Applications* (C. Altavilla & E. Ciliberto ed.), CRC Press — Taylor & Francis Group, London, 2010.
5. BAGLIONI M., RENGSTL D., BERTI D., BONINI M., GIORGI R., BAGLIONI P., 2010a, *Removal of acrylic coatings from works of art by means of nanofluids: understanding the mechanism at the nanoscale*, *Nanoscale*, 2, 1723–1732.
6. BONINI M., LENZ S., GIORGI R., BAGLIONI P., 2007, *Nanomagnetic Sponges for the Cleaning of Works of Art*, *Langmuir* 23, 8681–8685.
7. BORGIOLI L., CAMINATI G., GABRIELLI G., FERRONI E., 1995 *Removal of Hydrophobic Impurities from Pictorial Surfaces by means of Heterogeneous Systems. Science and Technology for Cultural Heritage*, 4(2), p. 67.
8. CARRETTI E., DEI L., BAGLIONI P., 2003, *Solubilization of Acrylic and Vinyl Polymers in Nanocontainer Solutions. Application of Microemulsions and Micelles to Cultural Heritage*, *Langmuir* 19, 7867–7872.
9. CARRETTI E., GIORGI R., BERTI D., BAGLIONI P., 2007. *Oil-in-Water Nanocontainers as Low Environmental Impact Cleaning Tools for Works of Art: Two Case Studies*, *Langmuir*, 23, 6396–6403.
10. FERRONI E., MALAGUZZI-VALERJ V., ROVIDA G., 1969, *Experimental Study by Diffraction of Heterogeneous Systems as a Preliminary to the Proposal of a Technique for the Restoration of Gypsum Polluted Murals* in: *Proceedings of the ICOM Conference*, Amsterdam, September 1969.
11. FERRONI E., 1981, *Il contributo della scienza ai problemi della conservazione del restauro* in: *The contribution of science to the conservation and restoration problems; Proceedings of the Symposium on the Restoration of Works of Art*, Florence, 2–7 November 1976, Firenze, Edizioni polistampa, p. 169–178.
12. FERRONI E., DINI D., 1981a, *Chemical-structural conservation of sulphatized marbles* in: *The conservation of stone. II. Preprints of the contributions to the international symposium*, Bologna, 27–30 October 1981. Part A: deterioration. Part B: treatment, Bologna, Centro per la conservazione delle sculture all'aperto, p. 559–566.

13. FERRONI E., BAGLIONI P., 1986, *Experiments on a proposed method for restoration of sulphated frescos in: Scientific methodologies applied to works of art. Proceedings of the symposium*, Florence, Italy 2–5 May 1984 (P. Parrini Ed.), Milan, Montedison Progetto Cultura, p.108–109.
14. GIORGI R., DEI L., P. BAGLIONI, 2000, *A new method for consolidating wall painting based on dispersions of lime in alcohol. Studies in Conservation*, 45, 154–161.
15. GIORGI R., CHELAZZI D., CARRASCO R., COLON M., DESPRAT A., BAGLIONI P., 2006, *The Maya site of Calakmul: “in situ” preservation of wall paintings and limestone by using nanotechnologies in: Proceedings, The Object in Context: Crossing Conservation Boundaries*, Munich IIC Congress 2006, (D. Saunders, J.H. Townsend and S. Woodcock, ed.), 162–169.
16. GIORGI R., CHELAZZI D., CARRETTI E., FALLETTA E., BAGLIONI P., 2008, *Microemulsions for the cleaning of wall paintings in: Proceedings of the 15th Triennial Conference ICOM Committee for Conservation*, New Delhi, September 22–26, 2008, vol. I, p. 527–533.
17. GIORGI R., AMBROSI M., TOCCAFONDI N., BAGLIONI P., 2010, *Nanoparticles for Cultural Heritage Conservation: Calcium and Barium Hydroxide Nanoparticles for Wall Painting Consolidation Chemistry — A European Journal*, 16, 9374–9382.
18. GIORGI R., BAGLIONI M., BERTI D., BAGLIONI P., 2010a, *New methodologies for the conservation of cultural heritage: micellar solutions, microemulsions and hydroxide nanoparticles. Accounts of Chemical Research*, 43, 695–704.

Rodorico Giorgi, Lorenza Bernini, Piero Baglioni
CSGI – Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Firenze
via della Lastruccia 3, Sesto Fiorentino
giorgi@csgi.unifi.it



Figura 2. Convento di San Marco, Firenze. Interventi di desolfatazione e consolidamento delle pitture murali del Beato Angelico. Le immagini si riferiscono al pre (a) e post (b) intervento di restauro, eseguito con il metodo Ferroni (detto anche “del bario”).