



Degradazione di pigmenti e coloranti

Introduzione

Le opere d'arte sono soggette all'aggressione quotidiana degli agenti atmosferici che sono in grado, attraverso meccanismi diversi, di portare a degradazione più o meno avanzata i materiali che compongono le opere stesse. Nel caso delle opere di arte pittorica, questo significa generalmente un cambio di colore

Molti dipinti del passato, in particolare, presentano un aspetto che oggi è probabilmente differente da come lo intendevano gli autori. Spesso un grosso contributo a questi cambiamenti è stato dato da maldestri interventi di restauro, come pulizie con forti abrasivi o solventi; ma più spesso si tratta del risultato dell'invecchiamento dei materiali impiegati dai pittori, comprendendo in ciò sia pigmenti e coloranti, sia leganti e resine

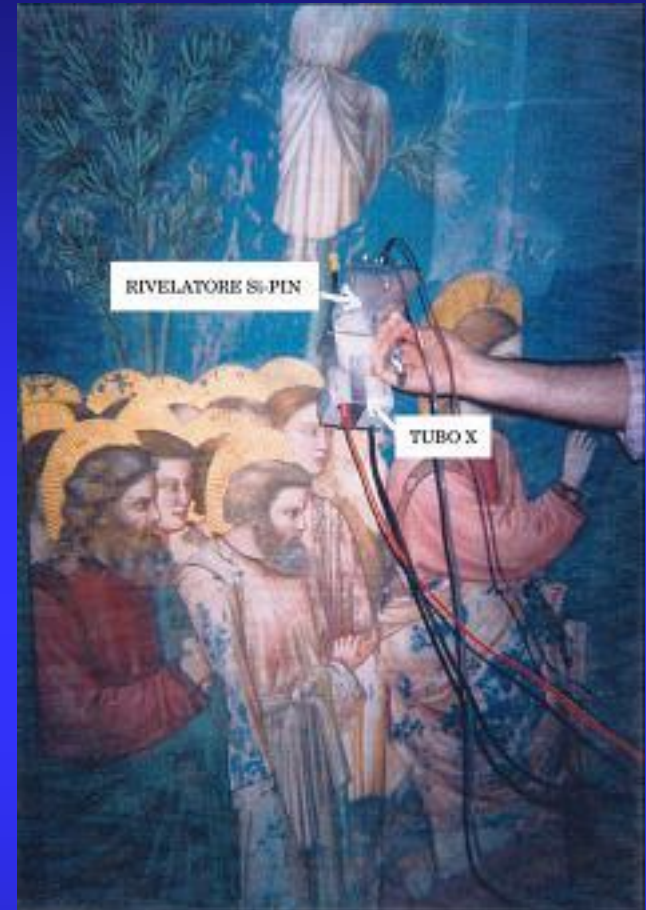
In conseguenza di questo, alcune aree di un dipinto possono essere diventate scure, altre possono essere sbiadite, altre ancora aver cambiato completamente colore, alterando così la nostra interpretazione delle intenzioni pittoriche, illusionistiche ed estetiche di un artista

A prima vista, i dipinti sembrerebbero ben protetti contro un attacco esterno. Trattandosi di una composizione complessa di fondo, pigmenti, leganti e vernici, idealmente ogni strato di pittura dovrebbe contenere particelle di pigmento praticamente *incapsulate*. Le particelle sono separate dalla base (tela, legno) per mezzo dell'imprimitura; dall'imprimitura e dalle altre particelle per mezzo del legante; e dall'aria per mezzo del legante e della vernice. Fintanto che imprimitura, leganti e vernici sono intatti, le alterazioni degli strati pittorici dovrebbero essere estremamente lente

Tuttavia, anche in condizioni molto favorevoli di conservazione, gli strati estremi invecchiano più velocemente di quelli interni, portando alla formazione di crepe che permettono agli inquinanti di insinuarsi tra le smagliature. La luce può alterare le proprietà ottiche della vernice, causandone l'imbrunimento; le sue componenti più energetiche (luce blu, luce UV) sono in grado di arrivare allo strato pittorico ed esercitare azione fotolitica

Fortunatamente la tecnologia moderna è in grado di individuare i meccanismi di degradazione e proporre interventi per fermare l'azione degradativa ed eventualmente ripristinare i colori originari. Ciò si realizza attraverso un'interazione profonda tra il chimico analitico, lo storico dell'arte, il restauratore e un chimico esperto in materiali protettivi

Per decidere il metodo di conservazione o l'intervento di restauro da utilizzare è necessario conoscere perfettamente la natura chimica dei materiali che compongono le opere d'arte e i loro eventuali prodotti di degradazione. Ogni intervento protettivo dovrebbe quindi essere preceduto da un'analisi chimica accurata dell'oggetto in studio



Argomento di questa lezione sarà la descrizione delle principali cause di degrado delle opere pittoriche. Non saranno invece trattati, se non marginalmente, i procedimenti di conservazione e restauro che sono di pertinenza di altri settori della chimica

L'identificazione di un viraggio cromatico in un'opera pittorica non è sempre facile, in quanto l'alterazione può essere talmente avanzata da rendere la superficie uniformemente modificata a livello macroscopico. Spesso è possibile riconoscere tracce del colore originale mediante tecniche microscopiche. Inoltre, è possibile che alcune parti rimangano protette dalle luce in quanto vicine alla cornice o sottostanti ad altri strati pittorici, come foglie d'oro o altri strati opachi o riflettenti. In questo modo si può ricavare informazioni preziose sui colori originali

Va sempre considerato che in molti casi non è possibile svolgere indagini diagnostiche approfondite, laddove il valore dell'opera in questione sia tale da privilegiare la sua integrità a scapito della possibilità di avere informazioni. Un tipico caso riguarda le miniature, per studiare le quali un campionamento è sempre negato

Che cosa sapevano gli artisti?

Il fatto che alcuni pigmenti o coloranti possano alterarsi per vari motivi e cambiare il loro colore era in qualche modo già noto agli artisti medievali. Cennino Cennini nel suo *Il libro dell'arte* descrive numerosi pigmenti, indicando le condizioni in cui non sono utilizzabili perchè hanno tendenza a degradarsi. Alcuni esempi sono il vermiglione (capitolo XL: "da non esporre all'aria perchè vira al nero"), il minio (capitolo XLI: come per il vermiglione), la lacca indiana (capitolo XLIII: "non dura a lungo e perde il suo colore"), l'orpimento (capitolo XLVII: come per il vermiglione), lo zafferano (capitolo XLVIII: "da non esporre all'aria perchè perde il suo colore"), l'arzica (capitolo L: "si scolorisce all'aria"). Inoltre Cennini menziona il fenomeno del cangiantismo relativamente all'azzurrite che vira a malachite, un degrado in questo caso sfruttato a vantaggio dell'artista

Più tardi, nel 1638 Peter Paul Rubens affermava: "...mi duole che i dipinti, conservati a lungo in un contenitore, possano soffrire un poco nei colori, specialmente nelle tonalità rosate, e i bianchi possano diventare in qualche modo giallastri"

Naturalmente nè Cennino Cennini, nè Rubens potevano avere conoscenze chimico-fisiche tali da poter comprendere le cause di questi processi di alterazione, alcuni dei quali sono peraltro stati chiariti soltanto da pochi anni o sono ancora ignoti. Erano però coscienti che le sostanze impiegate per la pittura sono soggette in qualche modo a degradazione, ed erano in grado di suggerire le migliori condizioni operative nelle quali impiegare i colori

Questo perchè le opere pittoriche sono, dal punto di vista chimico, matrici complesse la cui composizione muta nel corso del tempo in dipendenza di alcune cause. I fattori sono molteplici

Cause di degrado

Le principali cause di deperimento di un materiale pittorico sono dovute ai seguenti agenti

- agenti chimici:
 - pigmenti di composizione chimicamente incompatibile
 - interazioni specifiche tra pigmento (o colorante) e legante
 - sostanze inquinanti
 - reagenti per la pulizia
- agenti climatici e meteorologici:
 - acqua
 - umidità
 - temperatura
 - irraggiamento solare
 - irraggiamento artificiale
 - vento
- agenti biologici che svolgono attività fisiologica sui dipinti (licheni, funghi)

L'entità del degrado può essere tale da influenzare il nome con cui un'opera pittorica è conosciuta. Il quadro più famoso del pittore fiammingo Rembrandt van Rijn è indubbiamente *La compagnia d'armi di Frans Banning Cocq e Willem van Ruytenburch*, meglio noto come *La ronda di notte*, titolo utilizzato dal primo '800 che ben si accorda alla predilezione di Rembrandt per i toni scuri. C'è però qualcosa che non va: se si osservano alcuni particolari, es. l'ombra della mano nella figura sotto, si nota come la luce faccia capolino in una maniera che non può essere giustificata se non pensando ad un imbrunimento generale dei colori, intervenuto successivamente alla stesura originale. Si può allora pensare che il titolo vero fosse *La ronda*, divenuta *di notte* in seguito al viraggio dei colori allo scuro



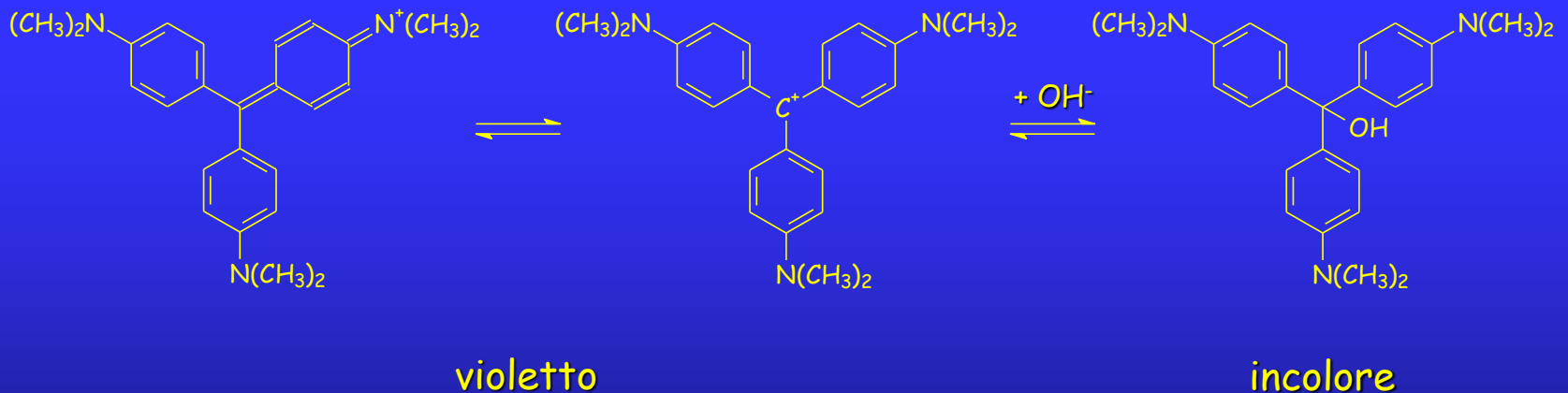
Bacco e Arianna di Tiziano, conservato presso la National Gallery di Londra, è una delle testimonianze più vivide dell'amore dei pittori Veneziani per i colori forti. Sicuramente, però, la nostra opinione su Tiziano sarebbe stata differente se avessimo dovuto giudicare il dipinto prima del restauro del 1967-68 (dx). L'attuale cielo blu luminoso appariva malva-marrone e l'intera scena era pervasa da un'oscurità tale da far sembrare radiose le scene color marrone funereo di John Constable



Degrado chimico

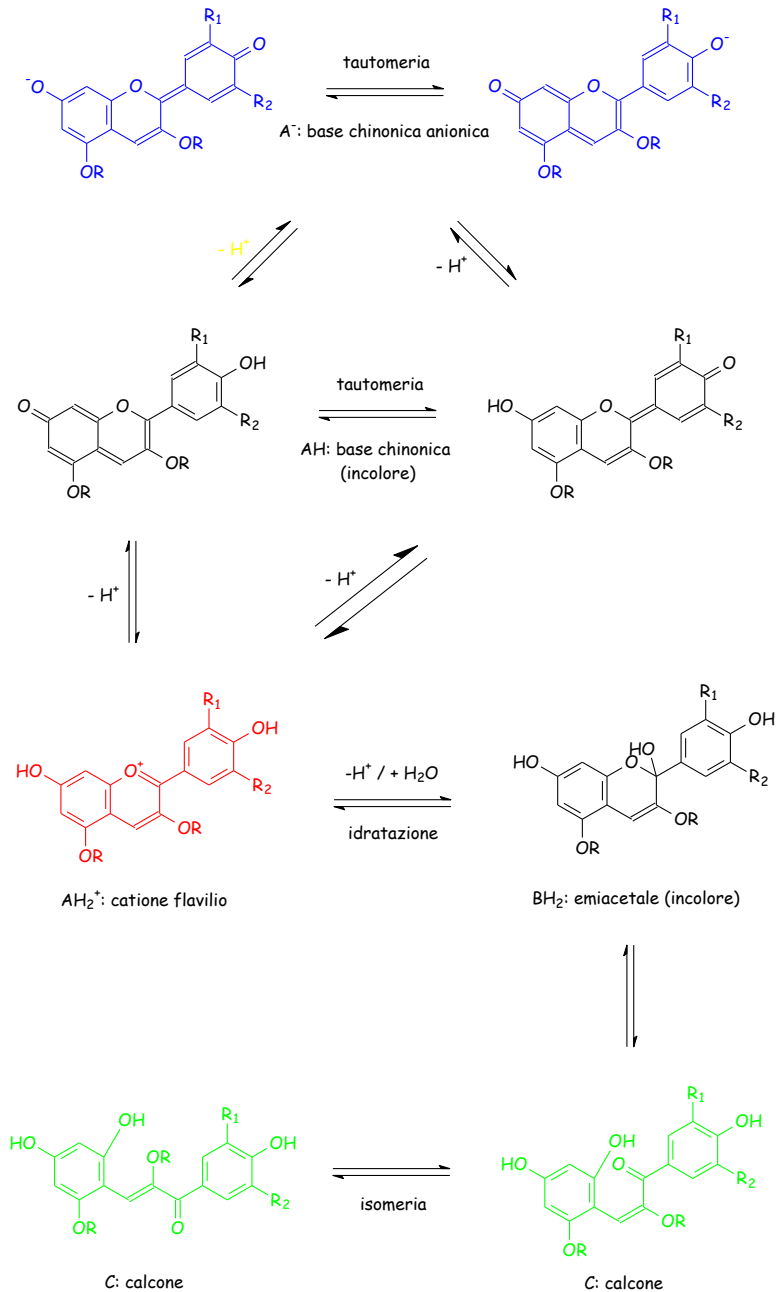
L'azione degradativa di reagenti chimici presenta aspetti diversi. Innanzitutto il degrado può essere causato dalla presenza, in aree limitrofe di un dipinto, di pigmenti chimicamente incompatibili. Poi c'è da considerare l'azione massiva degli inquinanti presenti in atmosfera. Infine va considerata la possibilità di interazione con reagenti impiegati per la pulizia delle opere

Il degrado chimico agisce in maniera indiscriminata su pigmenti, coloranti e lacche. Per considerare quanto sia facile l'insorgere di alterazioni chimiche, si pensi a come varia la tinta di un colorante al variare di un parametro semplice come il pH



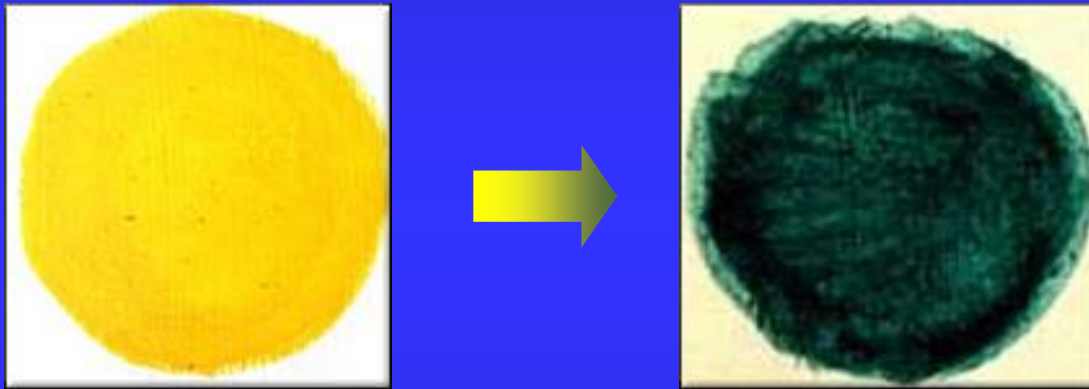
D'altra parte molti coloranti (es. azoici, antociani) sono impiegati come indicatori proprio per questa loro capacità di virare al variare del pH

In questo schema è mostrato come il colore di un composto, in questo caso un flavonoide, possa variare più volte in un intervallo ampio di pH



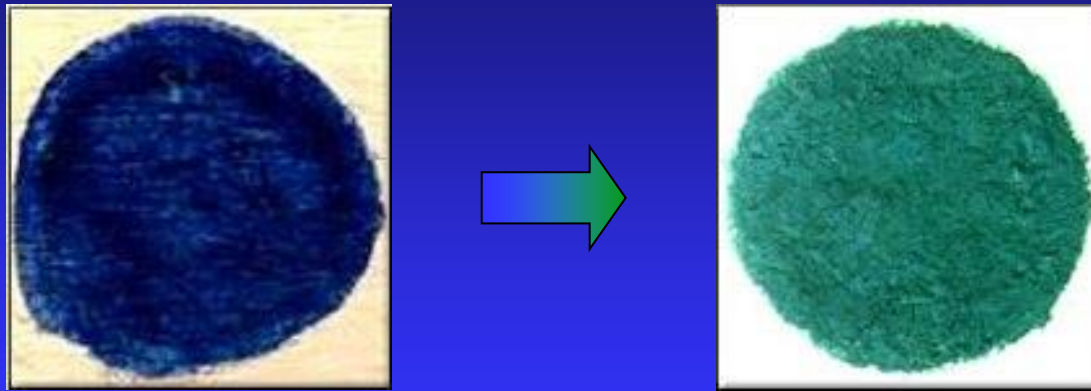
Alcuni elementi esistono in più stati di ossidazione, aventi magari colori differenti. In condizioni di potenziale redox o di pH particolari si può avere una reazione di ossidoriduzione che causa il viraggio

Un esempio può essere il viraggio al verde di pigmenti gialli costituiti da cromati: in presenza di sostanze riducenti si ha la riduzione di Cr(VI) a Cr(III)



Lo stessa specie Cr(VI) genera composti gialli in ambiente neutro, arancioni in ambiente acido

Un altro elemento critico è il piombo, che genera il rosso nel minio Pb_3O_4 , dove è presente come Pb(II) e Pb(IV), il nero nella plattnerite PbO_2 , dove è presente come Pb(IV), il giallo nel massicot PbO dove è presente come Pb(II)



Il viraggio da azzurrite, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ a malachite, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ è noto da molti secoli. I due minerali sono chimicamente molto affini, e il passaggio dal primo al secondo avviene spontaneamente

Dal punto di vista artistico questo viraggio, ben noto ai pittori, era il punto debole dell'azzurrite, che per questo era considerata meno pregiata di altri pigmenti blu. In alcuni casi, invece, il cangiamento dell'azzurrite era sfruttato per avere una tinta particolare blu-verdastra

Compatibilità tra pigmenti

Pigmento	Incompatibilità
a base di rame	
Verde smeraldo	Incompatibile con pigmenti contenenti zolfo
Verdigris	Incompatibile con pigmenti contenenti zolfo
a base di zolfo	
Giallo cadmio, Rosso cadmio	Incompatibile con pigmenti a base di piombo e di rame
Orpimento, Realgar	Incompatibile con pigmenti a base di piombo e di rame
Vermiglione	Incompatibile con pigmenti a base di rame
a base di piombo	
Bianco piombo	Incompatibile con pigmenti contenenti zolfo
Giallo di piombo-stagno	Incompatibile con pigmenti contenenti zolfo
Massicot	Incompatibile con pigmenti contenenti zolfo
Giallo di Napoli	Incompatibile con pigmenti contenenti zolfo

Va notato che il pigmento organico verde ftalocianina, contenente un atomo centrale di rame, non è incompatibile con pigmenti di zolfo in quanto il rame ha un comportamento chimico differente

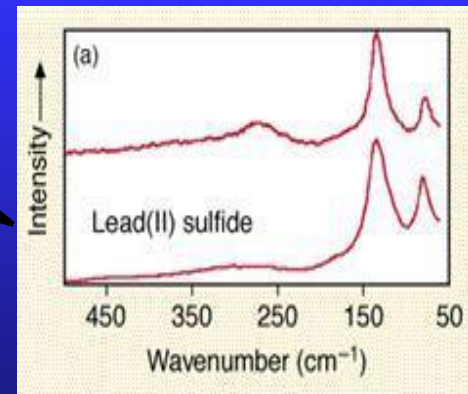
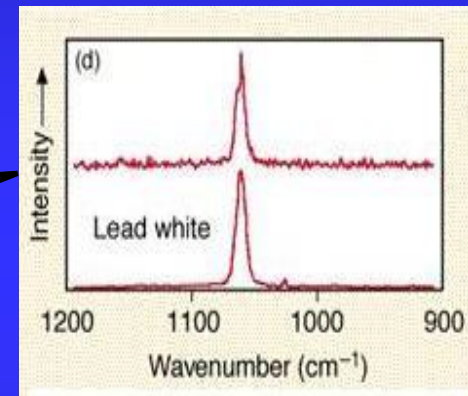
Effetto dell'acido solfidrico

Un grande nemico dei pigmenti è l'acido solfidrico (H_2S). Questa sostanza causa una delle più note trasformazioni sulle superfici pittoriche: l'annerimento dei pigmenti a base di piombo e, in misura minore, di rame. L'acido solfidrico si forma dagli scarichi industriali, dall'illuminazione a gas e dal decadimento anaerobico di materia organica. Essendo presente nell'aria, H_2S può reagire con lo ione Pb^{2+} dando composti estremamente insolubili di colore scuro. La reazione provoca la formazione di solfuro di piombo o galena, un minerale di colore nero:

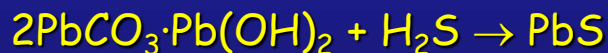


Essendo H_2S un acido, questa reazione avviene prevalentemente con pigmenti costituiti da sostanze basiche, come il bianco piombo, avente formula $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. L'annerimento si nota solo nelle opere pittoriche in cui il pigmento sia applicato ad acqua, senza vernici protettive o oli siccativi, ed è quindi particolarmente frequente nei manoscritti illuminati

Nella figura è riportata un'immagine tratta da un evangelario bizantino-siriaco del XIII secolo: in alcuni volti dei personaggi dipinti compare la tinta rosa, ottenuta miscelando cinabro e bianco piombo; in altri invece, il colore rosa è stato sostituito da un colore scuro, dovuto al solfuro di piombo nero che si forma per conversione del bianco piombo, come è evidenziato dagli spettri Raman ottenuti analizzando il manoscritto. Alcuni periodici, commentando lo studio effettuato da R.J. Clark sul manoscritto, hanno parlato di *Angeli dalla faccia sporca*



Bianco piombo \Rightarrow Galena



Un altro esempio è dato dalla figura sottostante che illustra un dettaglio da un manoscritto thailandese del XIX secolo. Gran parte della pelle del monaco sulla destra mostra un marcato annerimento

In questo caso l'alterazione potrebbe derivare dalla degradazione del pigmento rosso piombo (Pb_3O_4) oltre che del bianco piombo



L'annerimento causato dall'acido solfidrico potrebbe essere reversibile. Un trattamento con acqua ossigenata può convertire il solfuro di piombo a solfato:



Essendo il solfato di piombo di colore bianco, l'applicazione dell'acqua ossigenata sulla galena sarebbe in grado di ristabilire il colore originale (bianco + rosso \Rightarrow rosa), anche se non si tratta del pigmento originario. Per effettuare questo recupero è necessario però valutare gli effetti del reagente chimico sulla pergamena o sulla carta e sui leganti impiegati per fissare l'inchiostro originario

Bisogna tenere conto del fatto che l'ingombro sterico dei due sali, il solfato di piombo e il carbonato basico di piombo, è differente e quindi lo stress meccanico gravante sul supporto potrebbe variare per espansione di volume o contrazione, influenzando il legame tra il pigmento e le fibre del supporto. Ciò potrebbe causare una certa friabilità nello strato pittorico, con possibilità di distacco

Il problema di annerimento dovuto allo ione solfuro si può avere anche quando siano presenti pigmenti a base di solfuro (es. orpimento) nelle zone adiacenti a quelle contenenti il pigmento di piombo, oppure sulla pagina di fronte nel caso di un manoscritto: in questi casi è possibile l'interazione chimica che genera la reazione sopra descritta, cioè la produzione di solfuro di piombo nero

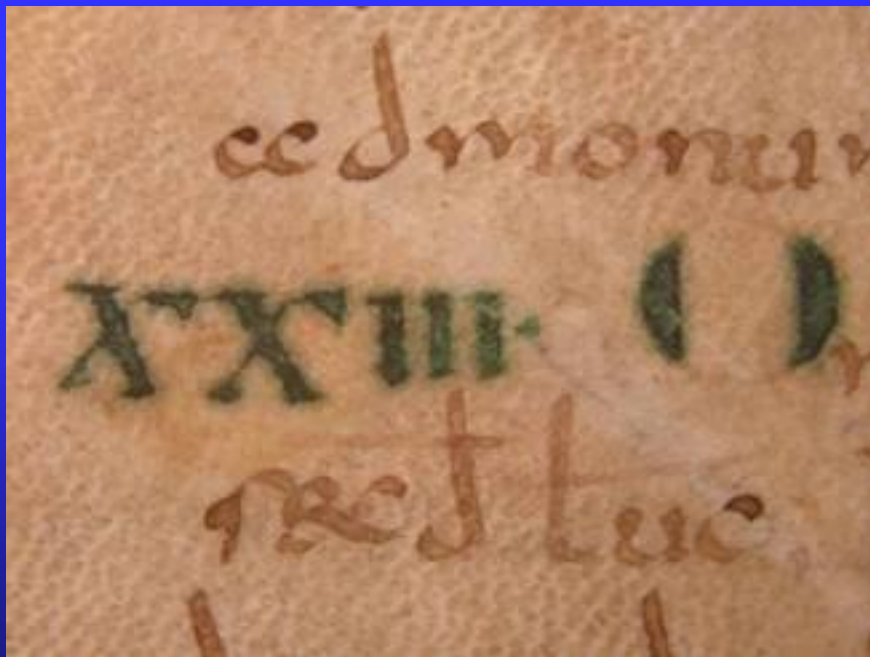
Nella figura a dx è mostrato un esempio di tale fenomeno. Si tratta di un acquerello su carta del XVI secolo, proveniente dall'Iran. La campitura bianca del volto, ottenuta con biacca, è parzialmente annerita a causa dell'interazione del pigmento piombifero con l'orpimento presente nelle limitrofe campiture gialle e verdi, quest'ultima ricavata miscelando orpimento e indaco

L'effetto di annerimento causato dallo ione solfuro non si nota nelle tempere ad olio: in questo caso, probabilmente, il mezzo disperdente funge da protettivo



Effetto degli acidi carbossilici

Nel manoscritto *Omellie di San Gregorio* o Codice 148, conservato presso l'Archivio Capitolare di Vercelli, ci sono numerose righe di testo che appaiono scritte con un inchiostro verdastro. Lo stesso colore compare nella tavolozza di alcune iniziali decorate. Queste lettere sono descritte in un testo di R. Pastè degli anni '20 come "prime lettere delle omelie miniate ad oro con figure di animali, fiori e fregi svariatiissimi [...]".

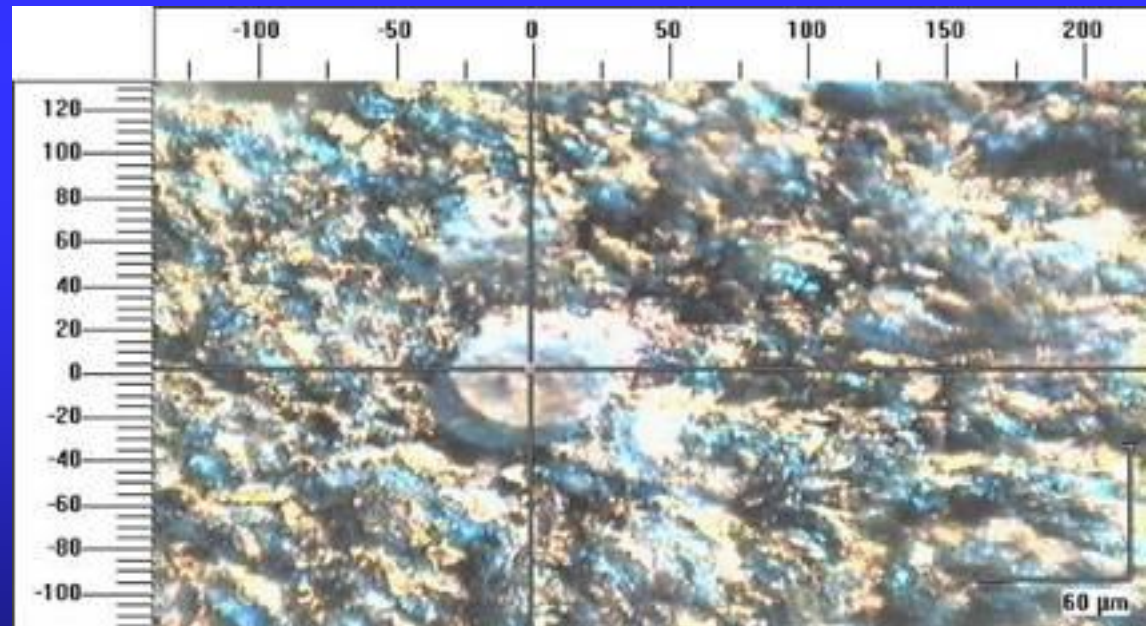


Ancora nel 1953 la storica dell'arte N. Gabrielli, citando la decorazione delle iniziali, sottolinea "l'eccezionale ricchezza e la bellezza dei colori degli ori e degli argenti stesi a corpo". Queste indicazioni fanno supporre che sia subentrata un'alterazione cromatica che ha fatto virare l'originale colore dorato all'attuale colore verde

L'analisi chimica dell'inchiostro verde e delle iniziali è quindi importantissima per stabilire qual è la natura dell'inchiostro, quali sono state le cause dell'alterazione e se e in che modo è possibile ripristinare il colore originale

Prima di eseguire l'analisi chimica, è opportuno osservare al microscopio le particelle. Infatti, ciò che si vede a livello macroscopico può essere molto differente a livello cromatico

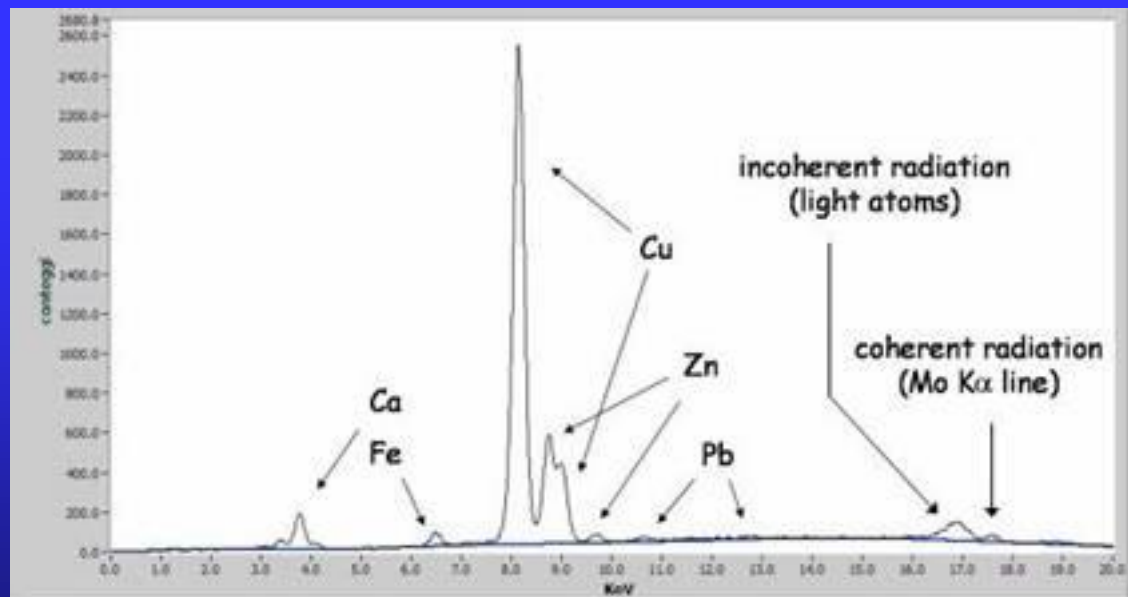
Effettivamente è possibile notare la presenza di particelle blu che si sovrappongono al fondo costituito da materiale dorato. Sono inoltre presenti particelle di colore bianco



L'analisi del manoscritto è stata effettuata con tecniche Raman e XRF. Entrambe le tecniche sono state applicate *in situ*, utilizzando strumenti portatili



Il risultato dell'analisi XRF dell'inchiostro verde e delle aree verdi nelle iniziali del manoscritto (sotto, spettro XRF) mostra una composizione elementare inattesa: le lettere non sono in oro, metallo peraltro difficilmente soggetto ad alterazione, ma in lega Cu/Zn/Pb. Si tratterebbe quindi di un inchiostro a base di ottone. Il colore dell'ottone tende effettivamente al dorato se il rapporto Cu/Zn è scelto opportunamente: la composizione della lega ternaria è 82% rame, 14% zinco e 3.2% piombo



L'inchiostro in ottone, per quanto inusuale in epoca medievale, potrebbe essere stato impiegato nel Codice 148 come alternativa meno costosa all'inchiostro d'oro, in uso nel Medioevo per la *crisografia* o scrittura con oro



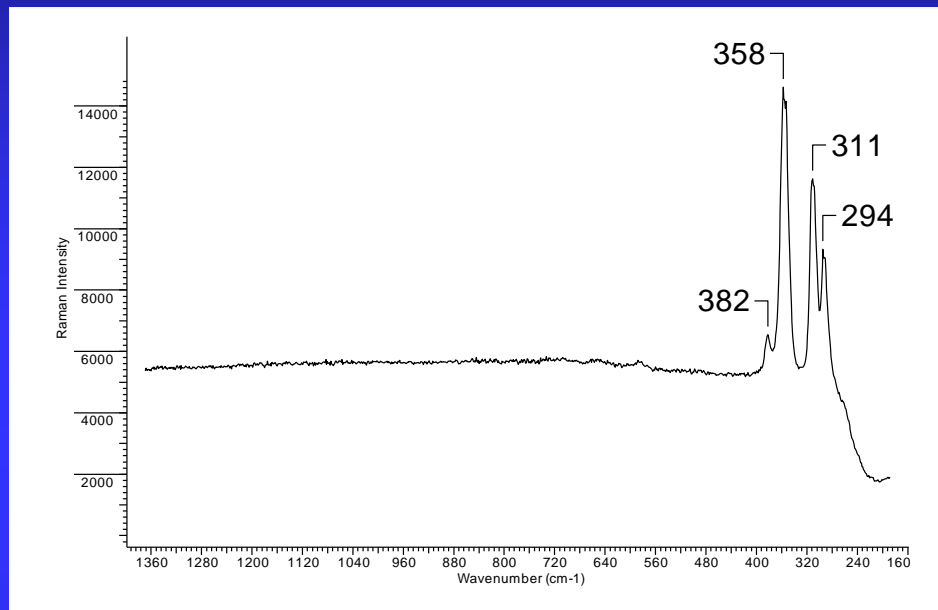
Uno dei componenti della lega ha poi subito un'alterazione, virando al verde. Si tratta con ogni probabilità del rame, molti composti del quale sono colorati in verde

Resta da capire quale meccanismo ha causato l'alterazione

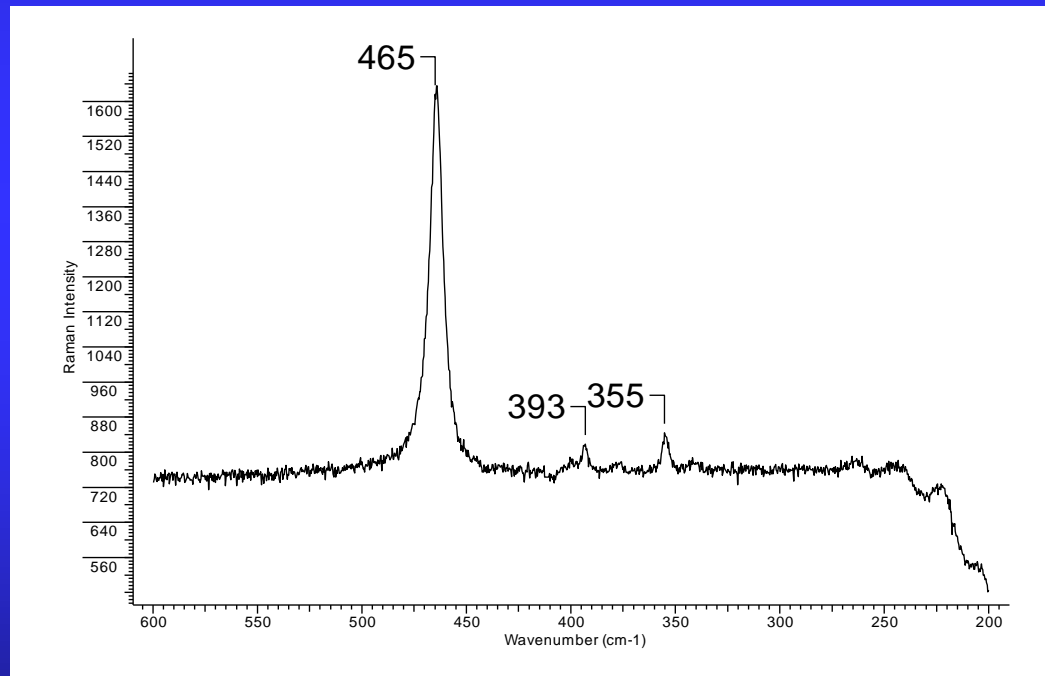


Per capire quale processo ha portato il viraggio del colore è necessario analizzare le singole particelle mediante la spettrometria Raman

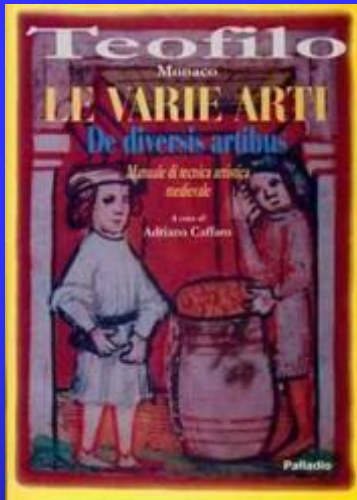
Un primo componente dell'inchiostro che si nota mediante l'immagine al microscopio è un composto giallo, la cui identificazione all'analisi Raman è agevole (dx): si tratta dell'orpimento (As_2O_3), pigmento giallo noto già agli Egizi e chiamato in antichità *aurum pigmentum* perché impiegato dagli scribi nella preparazione di inchiostri di colore simile all'oro. Alcuni testi, come il *Papiro X di Leida* (III-IV secolo d.C.) e il *Compositiones ad tingenda musiva* (VIII-IX secolo d.C.) citano espressamente il suo utilizzo come sostituto dell'oro, per esempio mescolato a celidonia, resina pura, gomma arabica, bile di tartaruga fluviale, albume e zafferano di Cilicia, come descritto nella ricetta n. 72 del Papiro X di Leida, non a caso intitolata *Scrittura in oro, senza oro*. Probabilmente lo scriba del Codice 148 si ispirò a queste ricette introducendo una personale modifica con l'impiego dell'ottone



L'immagine al microscopio evidenzia la presenza di numerose particelle grigiastre, che mostrano all'analisi Raman la presenza di silice, come si nota dal caratteristico spettro

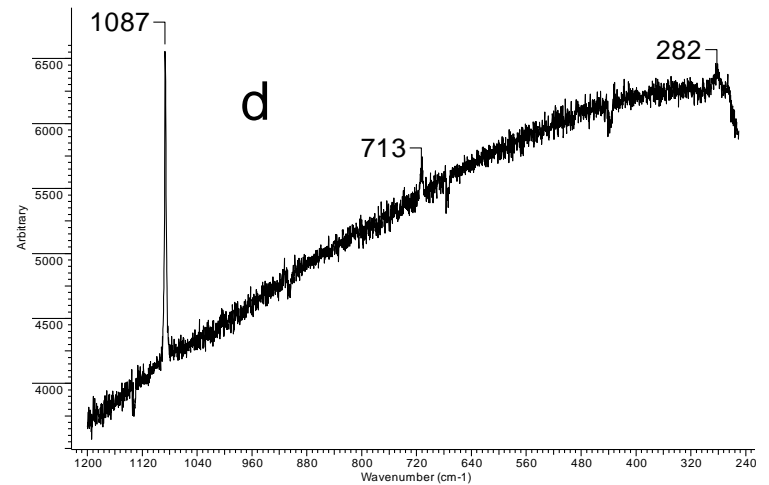
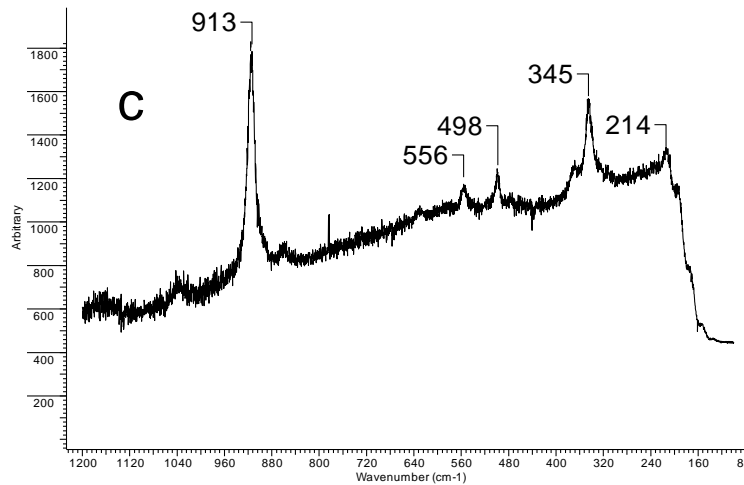
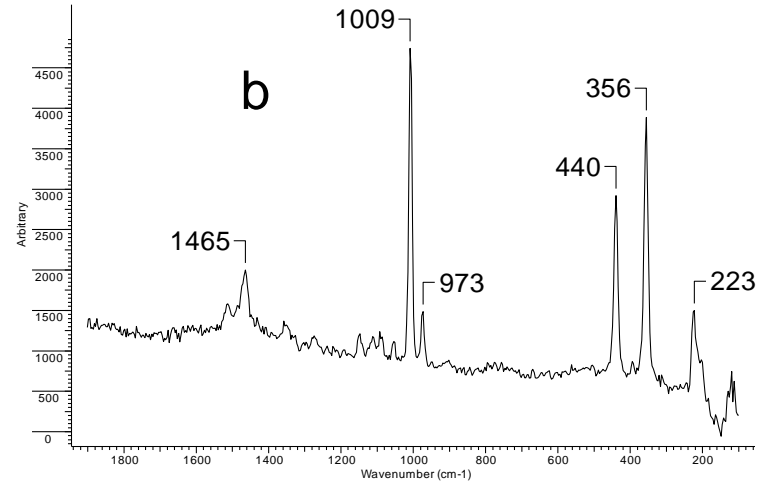
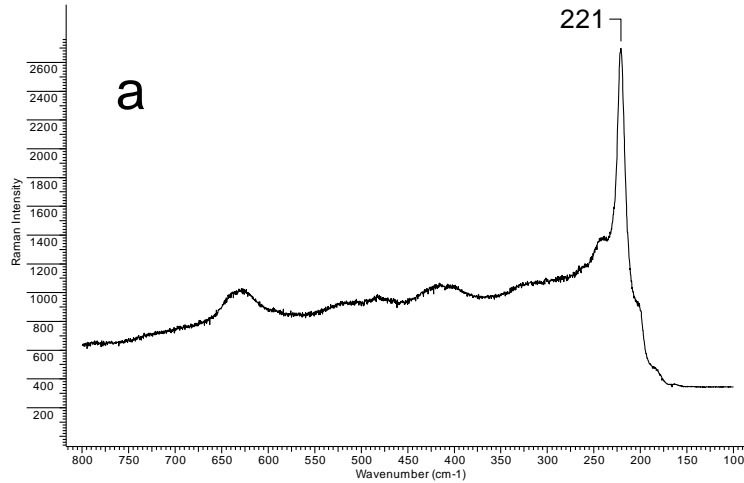


Per giustificare la presenza di silice in una lega metallica ci viene in soccorso Teofilo e la sua descrizione della produzione di ottone nel libro III, capitolo LXVI del *De diversis artibus*. Egli dice che per preparare l'ottone è necessario mescolare il rame con carbone e calamina, un termine che nel Medioevo indicava sia il carbonato di zinco che il silicato di zinco o emimorfite, $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$. Il riscaldamento della miscela produce zinco metallico per riduzione. La silice potrebbe essere presente come impurezza della emimorfite o come residuo della reazione

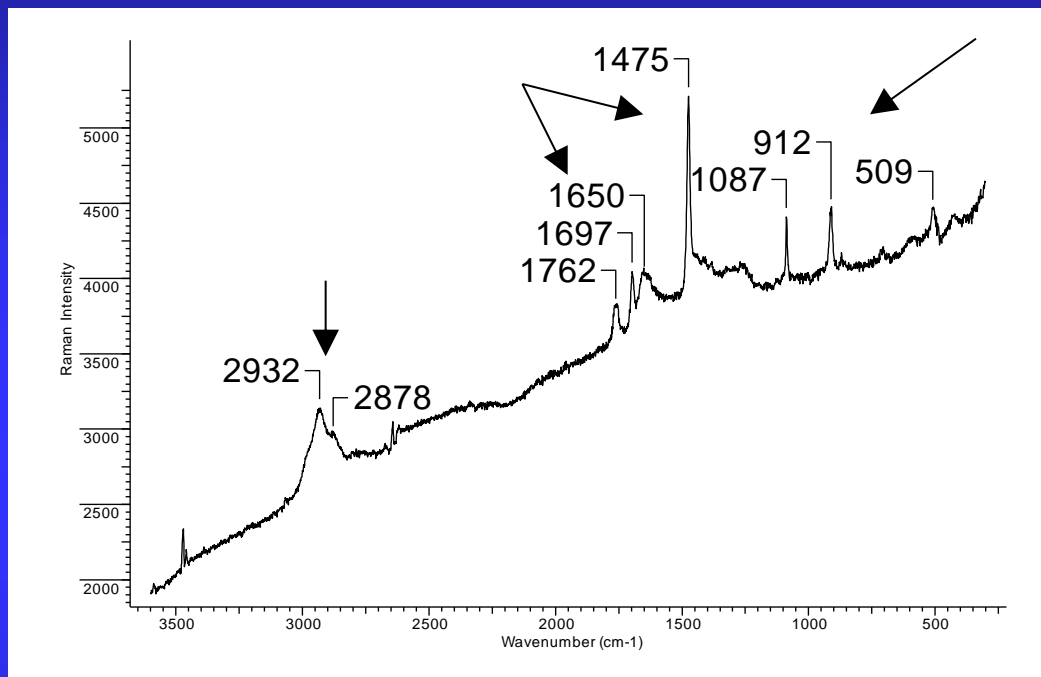


Un'altra ipotesi, sempre formulata sulla base delle descrizioni di Teofilo, vedrebbe la silice come residuo della macinazione dell'ottone. Benchè Teofilo non parli esplicitamente dell'impiego dell'ottone per farne inchiostro, è probabile che le tecniche di preparazione del materiale fossero le stesse descritte nella preparazione dell'oro per la crisografia: nel libro I, capitolo XXVIII egli descrive un mulino usato per macinare l'oro, dicendo che "tali modo molendum est argentum, auricalcum et cuprum [...]". È ragionevole pensare che il mulino potesse essere in pietra silicea. Inoltre è anche ipotizzabile l'aggiunta di sabbia all'ottone per renderlo più macinabile

Altre fasi minerali minoritarie, identificate nelle particelle di inchiostro, sono le seguenti: a) cuprite; b) zirconio; c) almandino; d) calcite

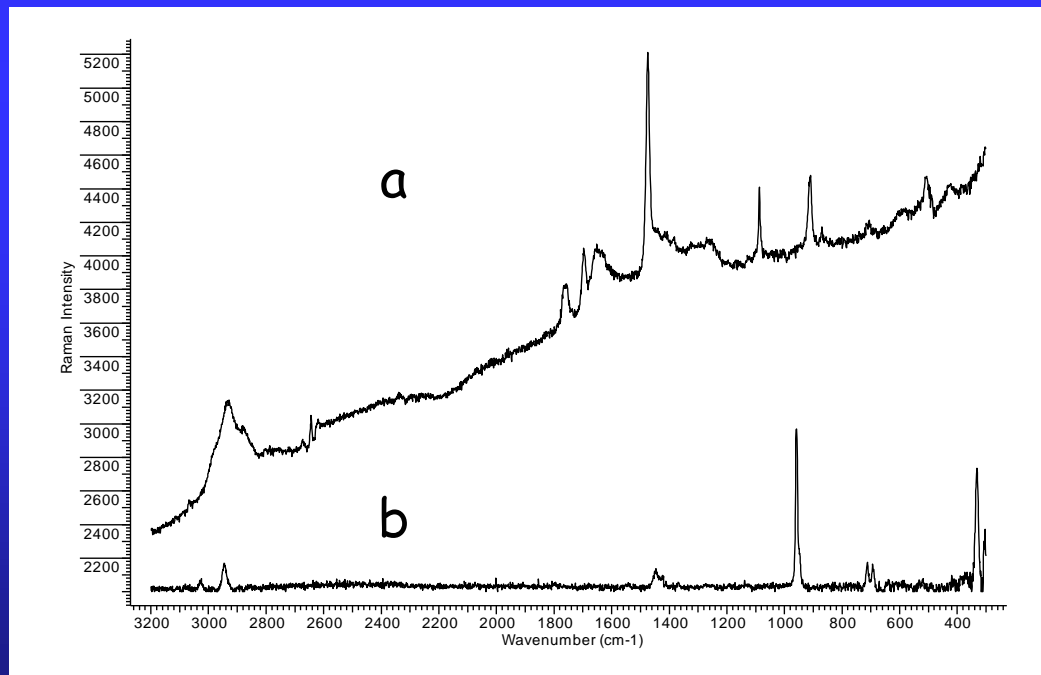


I composti finora identificati danno informazioni sulla preparazione dell'inchiostro ma nessuna di esse può essere responsabile del colore verde. Per quanto il colore e la composizione del materiale richiamino fenomeni di degradazione noti (es. malattia del bronzo), l'analisi Raman non evidenzia la presenza di sali inorganici come solfati o cloruri a vario grado di idratazione

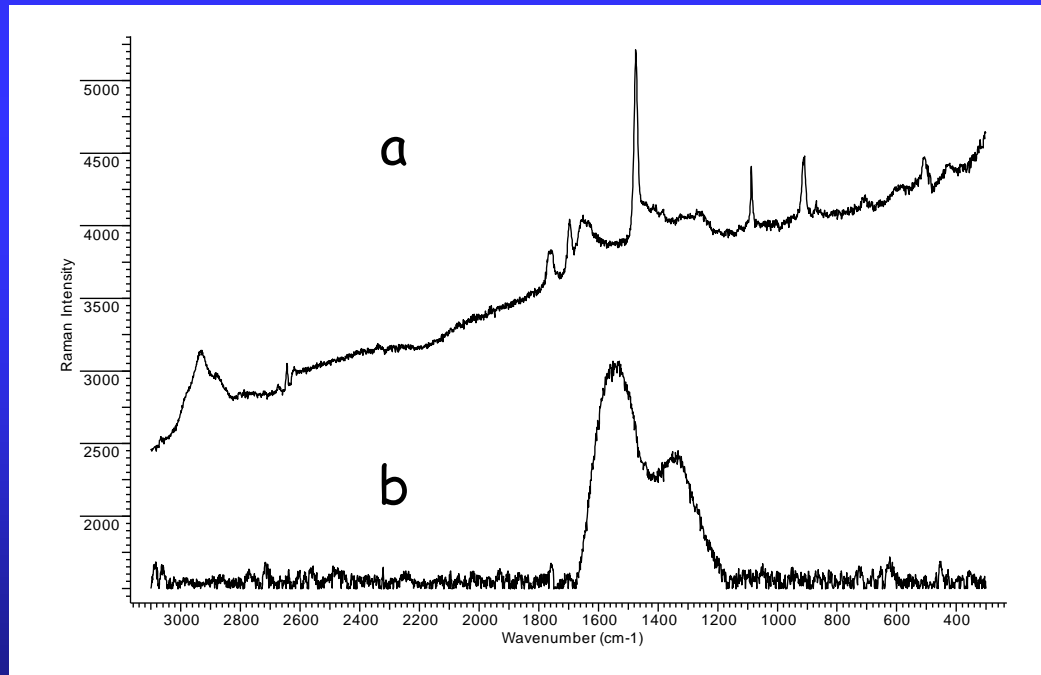


Sorprendentemente, il colore verde è da ascrivere ad un sale di un acido organico. Nello spettro Raman ottenuto dalle particelle verdi, le bande a 2878 e 2932 cm^{-1} sono infatti assegnabili a stretching di gruppi metilici; i picchi a 1475 e 1650-1770 cm^{-1} dovrebbero essere indicativi di gruppi COO^- ; il picco a 1087 cm^{-1} è assegnabile al gruppo $-\text{CO}_3^{2-}$; infine, i picchi a 912 e 509 cm^{-1} potrebbero essere associati a legami C-C e Cu-O

Sulla base dell'assegnazione delle bande, il composto incognito potrebbe essere analogo al *verdigris*, nome con cui si riassumono varie forme di acetato di rame; tuttavia nessun tipo di *verdigris* fornisce uno spettro Raman identico a quello della patina verde dell'inchostro. Esperimenti di esposizione di rame a fumi di acido acetico hanno provocato la formazione di una patina verde di acetato di rame diidrato, il cui spettro Raman (b) è simile ma non uguale allo spettro incognito (a)



È da notare il fatto che lo spettro incognito è stato ottenuto erogando il laser a bassa potenza (0.6 mW, spettro a): il composto in questione è infatti fotodegradabile e in condizioni di irraggiamento con laser a piena potenza (b) si degrada rapidamente a carbone. Ciò conferma la sua natura parzialmente organica



Alcuni ricercatori hanno riportato la formazione di carbossilati di rame in alcuni manufatti metallici, tra cui medaglioni con smalti vetrosi (Eggert *et al.*, ISA 2006) e oggetti in bronzo e ottone (Trentelman *et al.*, *Studies in Conservation* 2002; Thickett e Odlyha, *Studies in Conservation* 2000). La loro origine sarebbe da ascrivere all'azione combinata di temperatura, umidità e vapori di acido acetico o acido formico emessi da legno o da prodotti impiegati per la conservazione, condizioni che si può stimare fossero soddisfatte nel caso del Codice 148. Due composti ipotizzati negli studi citati sono un acetato-formiato di sodio e rame (un composto chiamato *socoformacite*) e un acetato-carbonato di rame, che sembra essere più verosimile al caso in questione basandosi sullo spettro Raman

La questione è ancora parzialmente irrisolta ma di grande interesse per gli aspetti conservativi coinvolti. Per chiarire pienamente la natura del composto verde sarebbe necessaria un'analisi XRD, attualmente resa difficoltosa (o impossibile) dall'esiguità del campione. Un'alternativa potrebbe consistere nel cercare di replicare artificialmente le condizioni di degradazione sottoponendo rame all'azione combinata di vapori di acido acetico, acido formico e anidride carbonica, sia singolarmente che in combinazione

Un fenomeno analogo è stato ipotizzato in alcuni manoscritti del X-XI secolo provenienti dall'abbazia di Bobbio (Piacenza) e conservati presso la Biblioteca Nazionale di Torino. Anche qui alcune campiture originariamente in colori oro o similoro, ma in realtà costituite da lega rame/zinco, sono virate al verde per la possibile formazione di sali organici di rame



Interazione con i leganti

Un tipo piuttosto diffuso di alterazione chimica nei dipinti a olio si ha quando una non completa polimerizzazione delle molecole di olio siccativo causa interazioni con i pigmenti

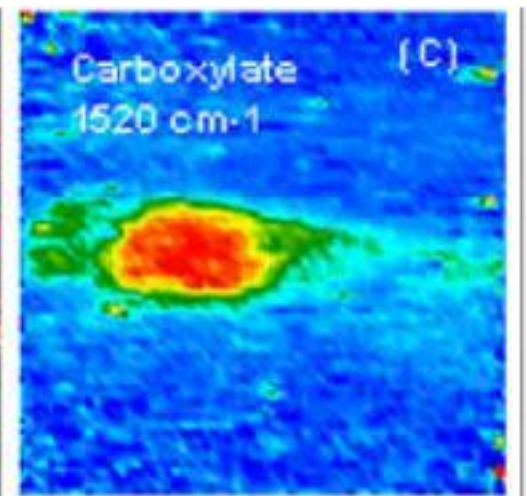
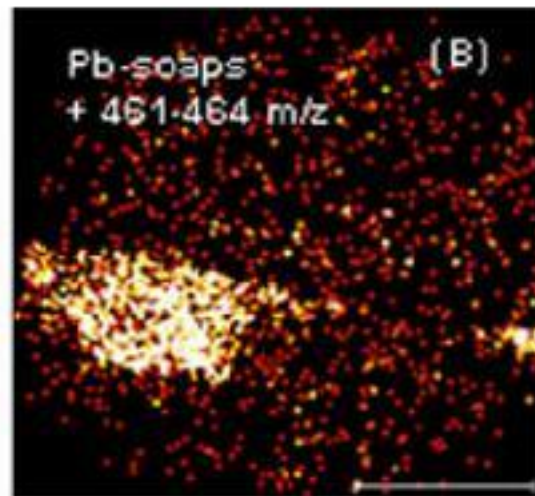
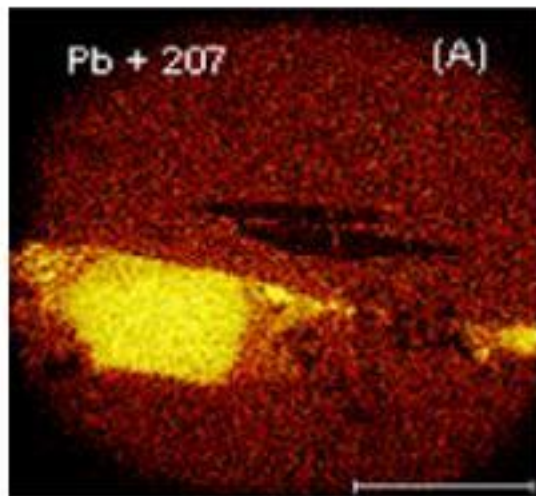
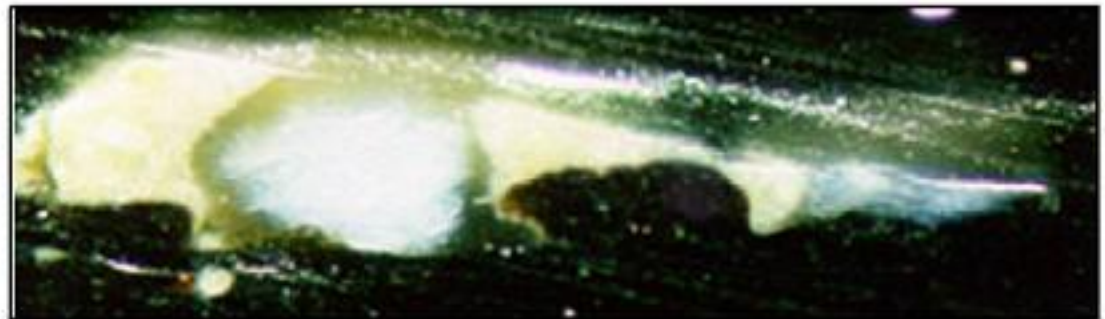
Ne *La lezione di anatomia del Dottor Nicolas Tulp* di Rembrandt (1632), dipinto recentemente restaurato, fu notata la presenza sulla superficie di numerosi crateri biancastri delle dimensioni di 100-200 μm di diametro. Le analisi effettuate con le tecniche XRF, XRD ed IR stabilirono che i crateri contenevano composti organici a base di piombo e acidi grassi. I composti si erano formati per reazione tra il bianco piombo, che costituisce uno



strato sottostante uniforme, e acidi grassi, principalmente palmitico e stearico, derivanti dall'incompleta polimerizzazione dell'olio di lino utilizzato come legante

Nell'immagine sottostante sono mostrati la sezione di un cratere o protrusione (alto), gli spettri SIMS delle specie chimiche $^{207}\text{Pb}^+$ (basso sx), Pb con acidi carbossilici (basso centro) e acidi carbossilici semplici (basso dx). La sovrapposizione della specie Pb e della Pb-acidi carbossilici evidenzia la presenza di saponi di piombo

Cross-section of a protrusion



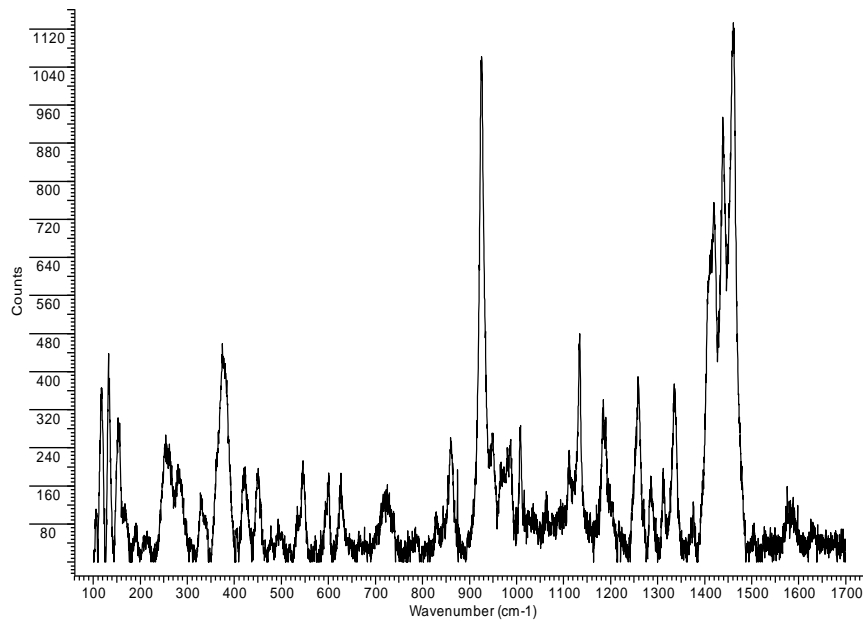
La formazione di saponi è stata notata in moltissimi casi, non solo a partire da pigmenti di piombo. Un caso di saponi di zinco è stato individuato nel dipinto *Les Alyscamps* di Vincent Van Gogh (1888). Anche in questo caso si tratta di un composto generato dall'interazione di un composto salino, in questo caso ossido di zinco, e acidi carbossilici provenienti da un'incompleta polimerizzazione del legante



Anche nelle pitture murali è stato notato un fenomeno analogo. Sugli affreschi della cappella di San Eldrado a Novalesa si è formata, in più punti, una patina biancastra piuttosto estesa



L'analisi Raman fornisce l'indicazione che la patina è costituita da un sapone, probabilmente di ferro vista la disponibilità di questo ione (i pigmenti usati nell'affresco sono in prevalenza a base di ferro)



L'azione degradativa della luce

È ormai accertato che l'esposizione dei dipinti alla luce costituisce un fattore-chiave nello sbiadimento di pigmenti e coloranti. Risultano maggiormente sensibili coloranti e lacche, essendo chimicamente di natura organica, ma in alcuni casi anche i pigmenti inorganici subiscono l'azione degradativa della luce. Le specie chimiche che risultano dall'azione della luce possono avere ancora proprietà cromatiche, ma generalmente non del colore intenzionale. In molti casi il degrado può condurre alla perdita totale di colore

Le radiazioni nella regione del blu-violetto sono quelle più dannose per i dipinti. Esse corrispondono alle lunghezze d'onda sotto i 480 nm, cioè la parte più energetica dell'intervallo spettrale visibile. L'impiego di filtri UVA riduce ma non elimina completamente lo sbiadimento, indicando che altre parti dello spettro visibile sono attive, pur in misura minore

Lo sbiadimento di un materiale colorante per interazione con la luce coinvolge generalmente la rottura di uno o più legami, in modo che i gruppi cromofori presenti sulla molecola, responsabili dell'assorbimento selettivo di luce che genera il colore, si modifichino. Per avere un viraggio di colore non è necessaria la frammentazione delle molecole del colorante; può essere sufficiente il passaggio da un doppio legame a legame singolo, oppure lo slittamento di un doppio legame in una posizione lontana da quella originaria. A seguito di ciò, i gruppi cromofori assorbono altre lunghezze d'onda e causano l'emissione di un altro colore da parte della molecola

Ciò rende difficile o impossibile il restauro del colore con mezzi chimici tentando di ripristinare la struttura originaria

Degradazione delle lacche

Particolarmente esposte all'azione degradativa della luce sui dipinti sono le *lacche*. Le lacche furono impiegate con frequenza nei dipinti tra il XIV e il XIX secolo, soprattutto di colore giallo e rosso; erano stese come vetrinature al di sopra di pigmenti di vari colori, oppure in miscela, per creare effetti di profondità e trasparenza. Le lacche gialle si combinano con pigmenti gialli, marroni o blu per ottenere tinte gialle e verdi, mentre le lacche rosse sono impiegabili con pigmenti bianchi e blu per dare delicate tinte rosa o malva

Sfortunatamente i casi di degradazione delle lacche gialle e rosse sono più comuni di quanto si creda, soprattutto dopo che analisi sistematiche su dipinti del XIV e XV secolo hanno verificato numerosi fenomeni di sbiadimento

Qualunque visitatore della National Gallery di Londra non può fare a meno di notare il ritratto *Anna, Contessa di Albemarle* del pittore inglese del '700 Sir



Joshua Reynolds, soprattutto per il pallore del volto il cui contrasto con la vicina tenda rosso-porpora è più che evidente. Peraltro il pallore risulta anomalo se si conosce la storia della Contessa, persona di robusta costituzione che fu in grado di riprendersi da un infarto all'età di 77 anni

La spiegazione del pallore è allora di natura chimico-fisica: il colore della pelle, ottenuto con biacca mescolata ad una lacca rossa, è virato al biancastro per lo sbiadimento della componente rossa

Anche il porpora della tenda è leggermente sbiadito, ma in questo caso l'alterazione è stata limitata dall'azione protettiva della cornice

Il manto sbiadito

Quando Lorenzo Monaco, frate camaldolese attivo a Firenze tra il 1391 e il 1442, dipinse l'*Incoronazione della Vergine* (National Gallery, sotto), egli colorò il manto della Vergine con una tinta malva. Attualmente il manto appare bianco, ma le analisi chimiche

hanno evidenziato la presenza di tracce di una lacca rossa fugace, che nel tempo è sbiadita



Questo è un esempio notevole di come il cambiamento di un singolo pigmento possa alterare in maniera significativa l'aspetto di un dipinto

In alcune aree del dipinto Lorenzo Monaco applica un mordente contenente biacca, su cui è stesa la foglia d'oro, secondo una tecnica descritta da Cennino Cennini, contemporaneo dell'autore. Questa superficie opaca ha proprietà riflettenti e protegge gli strati sottostanti. Infatti, dove la foglia d'oro copre la veste, la lacca rossa sottostante, mescolata con biacca e blu oltremare, è perfettamente conservata. Dove non c'è foglia d'oro o mordente, invece, la lacca è sbiadita



L'analisi dei frammenti prelevati dalla veste della Vergine ha mostrato la presenza di *lacca indiana*, colorante estratto dalla gommalacca, una secrezione di insetti di varie specie dei Coccidi. Il colorante, basato su una miscela di acidi laccaici (sotto la forma A), fu introdotto in Europa nell'VIII secolo d.C. e ampiamente usato all'epoca di Lorenzo Monaco

La lacca indiana era normalmente precipitata su allumina idrata. La presenza di alluminio è infatti confermata dall'analisi SEM-EDX

Nell'opera si individuano anche interventi di restauro, in particolare nelle crepe sulla veste della Vergine, nelle quali è stata evidenziata la presenza di *lacca di cocciniglia*, che non ha subito scolorimento. Ciò è dovuto probabilmente ad un diverso mezzo legante: la lacca originale è tempera ad uovo, mentre la lacca di cocciniglia risulta una tempera differente, probabilmente a olio



Fenomeni del tutto analoghi sono evidenti su altre opere di Lorenzo Monaco, come *l'Incoronazione della Vergine* conservata presso gli Uffizi (sotto) e *l'Incoronazione* conservata presso le Courtauld Institute Galleries di Londra (dx)



Un altro esempio di viraggio del colore dovuto al degrado della *Lacca di robbia* si ha nel quadro di Van Gogh attualmente noto come *Rose (sx)*, conservato presso la National Gallery of Art di Washington. Questo quadro era chiamato *Rose bianche* fino ad alcuni anni fa, ma recenti analisi sul dipinto hanno rivelato la presenza di tracce di una lacca rossa: l'aspetto originale del quadro, di cui esiste testimonianza fotografica (dx), era quindi talmente diverso da determinare la modifica del nome dell'opera. Questo degrado è comune a molte opere floreali di Van Gogh: a causa del suo utilizzo di coloranti e pigmenti non stabili alla luce, si rileva frequentemente il viraggio di tonalità rosse e blu a tonalità bianche e verdi



Oltre a *Rose*, altri dipinti di Van Gogh non corrispondono alle loro descrizioni nelle lettere, facendo pensare che il fenomeno di fading sia avvenuto spesso. In realtà è probabile che Van Gogh fosse conscio che alcuni tra i nuovi colori da lui impiegati fossero fugaci o instabili; non si spiegherebbero altrimenti i numerosi ordini di "laque de géranium" effettuati con il fratello Theo nel periodo 1888-90. Egli sosteneva che tali pigmenti potevano essere applicati grossolanamente per compensare l'effetto del loro invecchiamento



È curioso notare che anche Gauguin usò la lacca di geranio per il suo dipinto *Entre les lys* (sopra, 1889) dopo un soggiorno ad Arles con Van Gogh

Nel dipinto il viraggio del terreno dal rosso al blu, dovuto all'uso di lacca di geranio, si nota confrontando l'opera originale (1) con la copia di un suo allievo (2), che impiegò lacca di robbia, meno fugace



1



2

Le lacche gialle, come le rosse, furono di grande utilizzo e quindi un loro eventuale sbiadimento non passa facilmente inosservato. Generalmente, ciò si manifesta nello svanire della componente gialla in miscela con un blu per rendere il colore verde

Un esempio di questo effetto si nota nel dipinto *Giunone che scopre Giove con Io*, del pittore fiammingo Pieter Lastman, attivo nel XVII secolo. In questa opera il fogliame ha un tetro colore blu-verdastro, decisamente innaturale.

In effetti l'analisi delle particelle di pittura del fogliame mostrano la presenza di azzurrite e di tre diversi pigmenti gialli: ocre gialla, giallo di piombo e stagno e una lacca gialla non identificata, che risulta sbiadita e causa quindi l'insorgere di una tinta bluastra



Un altro esempio, ancora più clamoroso, dello sbiadimento di lacche gialle, si ha nel dipinto *Bambino con mela* del pittore settecentesco Jean-Baptiste Greuze. Come si nota dalla figura, la mela presenta attualmente un colore bluastro per nulla appetitoso.

L'analisi rivela la presenza di blu di Prussia in miscela con biacca, mentre non sono evidenziabili resti di lacche gialle, di cui è ipotizzabile la presenza in funzione di una colorazione naturale verde della mela



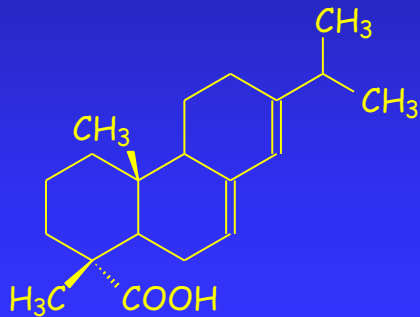
L'indaco è un colorante stabile in applicazione su fibre tessili. Usato come lacca su dipinti, invece, spesso subisce sbiadimento, più o meno spinto a seconda delle condizioni



I dipinti del pittore fiammingo Frans Hals che ritraggono i membri della Guardia della corporazione di S. Andrea (sx) e S. Giorgio (sopra) sono entrambi del 1627. Nel primo caso l'indaco usato nelle fasce si è ben conservato, nel secondo è sbiadito



Il resinato di rame



Il termine *resinato di rame* è riferito ad un pigmento verde simile ad uno smalto, ottenuto miscelando verdigris o un altro sale di rame in solventi resinosi come la *rosina* o altre vernici. La parte resinosa è composta da acidi abietici (sx), sostanze fortemente aromatiche

In alcuni dipinti di scuola italiana e olandese del XV-XVI secolo l'impiego di resinato di rame ha causato problemi di conservazione a causa della sua fugacità, che macroscopicamente si manifesta con un viraggio dal verde al marrone. Per questo motivo i pittori lo abbandonarono già dal XVI secolo. Il meccanismo di degradazione è da ritenersi legato alla fotodegradazione degli acidi resinosi coordinati allo ione rame

L'uso più caratteristico del resinato di rame era nella decorazione di fogliame. Il viraggio al marrone porta perciò ad assumere una colorazione decisamente sgradevole, come negli alberi in *Apollo e Dafne* di Antonio del Pollaiuolo (sx, 1470-1480)

Nella foto a dx è riportato un particolare del dipinto *Cristo e l'adultera* di Marco Marziale (1502). I disegni del copricapo dell'adultera sono virati al marrone



Degradazione di pigmenti inorganici

L'alterazione cromatica indotta dalla luce non è attiva soltanto sulle lacche. Esistono alcuni pigmenti che, per motivi ancora non del tutto chiari, sono soggetti a degrado fotolitico, con conseguente viraggio ad altri colori

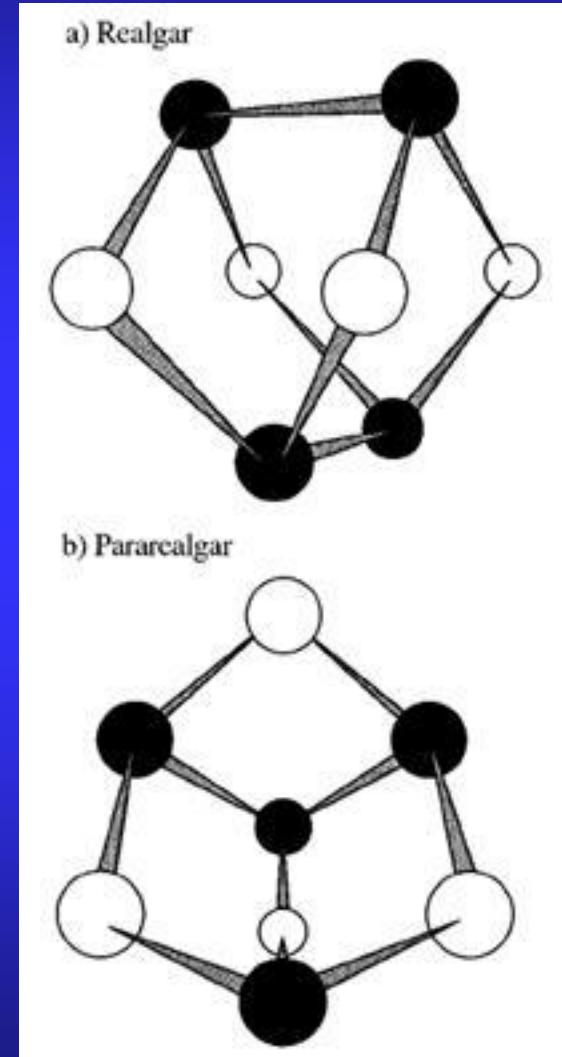
Gli esempi più eclatanti di tale viraggio si hanno per il pigmento arancione realgar, che tende a virare al giallo pararealgar, e per il cinabro o vermiglione, che da rosso vira al nero

Realgar e pararealgar

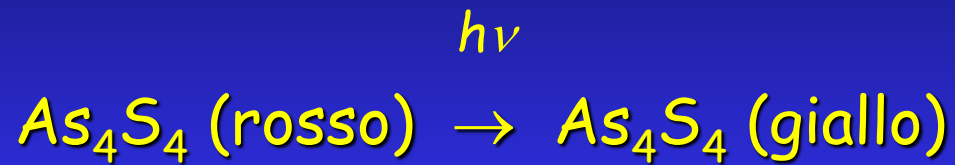
I pigmenti naturali composti da solfuri di arsenico sono in uso fin da tempi antichissimi, per merito dei loro colori brillanti. Il pigmento giallo orpimento, As_2S_3 , è il più noto ed è spesso trovato in associazione con il realgar, As_4S_4 , di colore rosso-arancione. Quest'ultimo, se esposto alla luce solare in condizioni non protette tende a formare uno strato di materiale friabile di colore giallo, la cui natura era solitamente associata allo stesso orpimento. Soltanto negli anni '80 si è accertato che si tratta in realtà di una forma polimorfa di realgar nota come pararealgar, avente quindi la stessa formula chimica, la stessa struttura cristallina (monoclina in entrambi i casi) ma differente struttura molecolare

Nella figura i pallini neri sono gli atomi di arsenico, quelli bianchi gli atomi di zolfo

La conversione di realgar a pararealgar coinvolge la rottura di legami As-As e As-S e il conseguente riassetto della struttura



La trasformazione è indotta dalla luce:



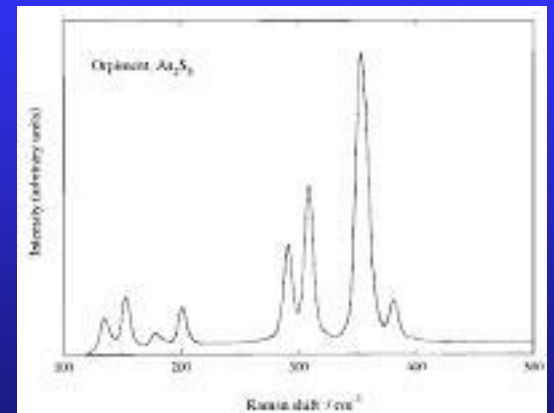
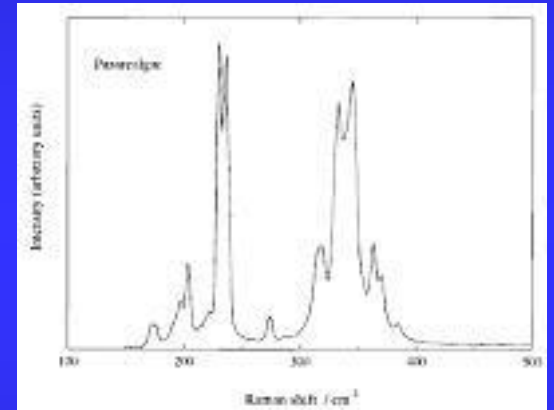
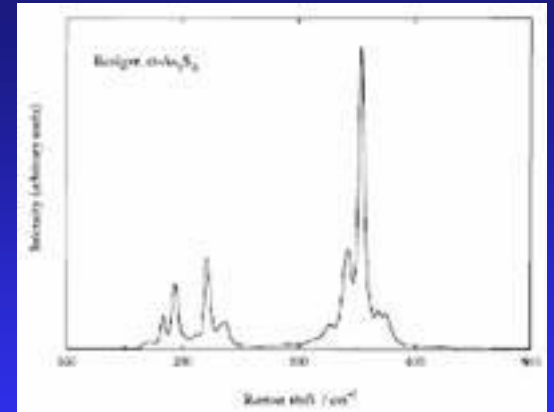
In questa immagine è mostrata la presenza del minerale rosso realgar e della fase polimorfa gialla pararealgar

Il pararealgar è stato recentemente identificato nel dipinto *The dreams of men* (sotto, ca. 1547) di Jacopo Robusti detto il Tintoretto, opera conservata presso il Detroit Institute of Arts. La differenza tra



il realgar, il pararealgar e l'orpimento è stata evidenziata con tecniche analitiche tra cui il Raman (spettri a dx) e la diffrazione a raggi X o XRD

Resta da capire se il pararealgar sia presente per alterazione o per uso intenzionale dell'artista

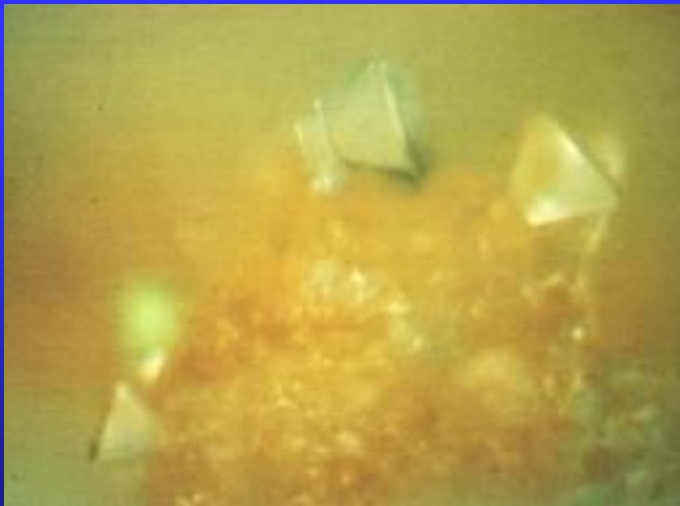


Uno studio recente del Prof. R.J. Clark sul già citato manoscritto bizantino-siriaco del XIII secolo chiamato *Angeli con la faccia sporca*, ha permesso di identificare il pararealgar in alcune miniature. Anche in questo caso l'interrogativo che ci si pone è se il pararealgar sia stato applicato intenzionalmente dal miniatore o se si tratti di un prodotto di degradazione fotolitica

In questo caso alcuni indizi fanno pensare ad un uso intenzionale del composto, cosa che presuppone la conoscenza almeno empirica del processo di alterazione cromatica. Innanzitutto il colore giallo appare sempre in un contesto cromaticamente corretto; quando il miniatore necessitava di un colore rosso-arancione, egli ha impiegato il vermiglione anzichè realgar. Inoltre il pararealgar è identificato in tutto il manoscritto in 32 delle 60 miniature: è piuttosto difficile che tutte le pagine siano state esposte a identiche condizioni di illuminazione, tali da causare un'uniforme viraggio dall'arancione del realgar al giallo del pararealgar



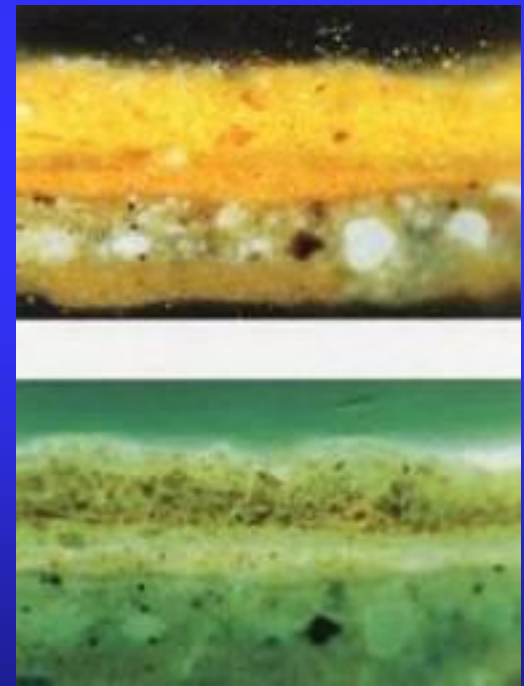
Un altro prodotto della degradazione fotolitica del realgar è l'arsenolite, As_2O_3 , di colore bianco. Questo esempio è relativo al *Libro dei Morti* di Any, documento su papiro risalente alla XIX Dinastia (1320 - 1200 a.C.), uno dei più importanti esistenti. Nella figura a dx si nota un ingrandimento del foglio 9 in cui la banda superiore appare per metà di colore rosso ruggine e per metà di colore bianco latte



In altre pagine del documento motivi analoghi hanno un aspetto che varia dall'arancione al giallo

Analizzando alcune particelle tratte dalla campitura bianco-latte con il microscopio PLM (sx), si notano cristalli bianchi ottaedrici identificabili come arsenolite, un composto difficile da identificare con il Raman. Si può ipotizzare che la campitura bianca, per analogia con le altre pagine, fosse in realtà costituita da realgar completamente virato ad arsenolite

Anche l'orpimento, As_2S_3 , può essere soggetto a degradazione fotolitica. Nel dipinto di Jan Davidsz de Heem, *Festone di frutti e fiori*, il limone in basso mostra un evidente sbiadimento, dovuto al probabile passaggio del solfuro di arsenico ad altri composti tra cui, per ossidazione, ad arsenolite o claudelite (formula As_2O_3 per entrambi). La presenza di arsenolite è evidenziabile dalle macchie bianche nella sezione sottile (dx)



Imbrunimento del vermiglione

L'imbrunimento del vermiglione è un fenomeno molto noto ma non del tutto chiarito. Su alcuni dipinti il vermiglione si è mantenuto per centinaia di anni, mentre in altri casi si verifica lo sviluppo di una crosta nera o grigia. Il fenomeno di alterazione si nota sia su vermiglione, sia sull'equivalente naturale, cioè il cinabro

Nel processo di alterazione fotochimica un ruolo chiave è probabilmente svolto dal cloro, elemento presente come impurezza nel cinabro o derivante dall'atmosfera. Sotto l'azione della luce il solfuro di mercurio può in parte dissociarsi a mercurio e zolfo elementari



Le nanoparticelle di mercurio metallico, depositate sulla superficie, fanno virare il colore dal rosso al nero

In questo processo lo ione Cl^- agisce da *catalizzatore*, aumenta cioè la velocità di reazione. Inoltre esso provoca la probabile formazione di corderoite ($\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$) da cui, per effetto della luce, si generano calomelano (Hg_2Cl_2 , bianco), zolfo e metacinabro (HgS a struttura cristallina cubica, nero) o solfuro di mercurio amorfo, nero



Due esempi in cui l'imbrunimento del vermiglione è evidente sono visibili nel dipinto *La battaglia di San Romano* di Paolo Uccello (sotto, es. nei finimenti del cavallo bianco, nei fusti delle lance spezzate) e nel *Ritratto di giovane donna* di Pieter Paul Rubens (dx)



Effetto dell'irraggiamento con un laser

Una fonte di energia luminosa che può causare notevoli danni ai pigmenti è il *laser*. L'irraggiamento di opere d'arte con una sorgente laser è una pratica consolidata nel campo della conservazione; l'impiego principale consiste nella rimozione controllata di incrostazioni di origine ambientale. Se le opere sottoposte a pulizia presentano policromia, è possibile che alcuni tra i pigmenti subiscano un'alterazione in conseguenza della grande potenza irraggiata localmente

Le procedure di pulizia con laser sono eseguite con energie al di sopra del limite di ablazione per lo strato superficiale di sporco, mentre per il sottostante strato pittorico l'energia dovrebbe essere al di sotto di tale limite. Si è però verificato sperimentalmente che i fenomeni di sbiadimento si verificano anche per energie inferiori a quelle di ablazione

Studi sperimentali hanno dimostrato l'effetto del laser sui pigmenti. Nel caso del cinabro (α -HgS), di struttura trigonale, il laser genera la transizione a metacinabro (α' -HgS), composto nero a struttura cubica o amorfa

Nel caso del bianco piombo si ha il passaggio a *massicot*, pigmento giallo di formula PbO, secondo la reazione reversibile



Degrado biologico

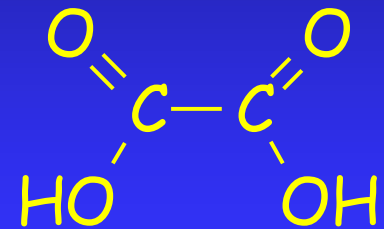
Gli organismi viventi possono contribuire al decadimento di pigmenti e coloranti, esercitando un attacco dovuto alla loro attività fisiologica ed un danneggiamento meccanico in seguito alla penetrazione di colonie al di sotto delle superfici pittoriche

Spesso la presenza di composti salini di degradazione, come nitrati o solfati, è dovuta all'azione di batteri che si nutrono delle sostanze presenti, quali leganti o coloranti o altri composti presenti nel supporto, come sostanze consolidanti usate dai conservatori. La formazione di patine saline causa in molti casi una forte alterazione cromatica per l'insorgere di vaste aree biancastre

Un esempio noto è la crescita di organismi come licheni o funghi, che traggono alimento dalle sostanze presenti nel supporto, in particolare sugli affreschi murali

Naturalmente i dipinti esposti all'aria sono quelli maggiormente soggetti alla colonizzazione da parti di microorganismi

L'attività chimica di alcuni organismi proliferanti sugli affreschi genera numerosi composti diversi, di cui il principale è l'acido ossalico ($C_2O_4H_2$). Esso, interagendo con la matrice calcarea dell'affresco, può formare composti cristallini come la whewellite (ossalato di calcio monoidrato, $C_2O_4H_2 \cdot H_2O$) e la weddelite (ossalato di calcio diidrato, $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$)

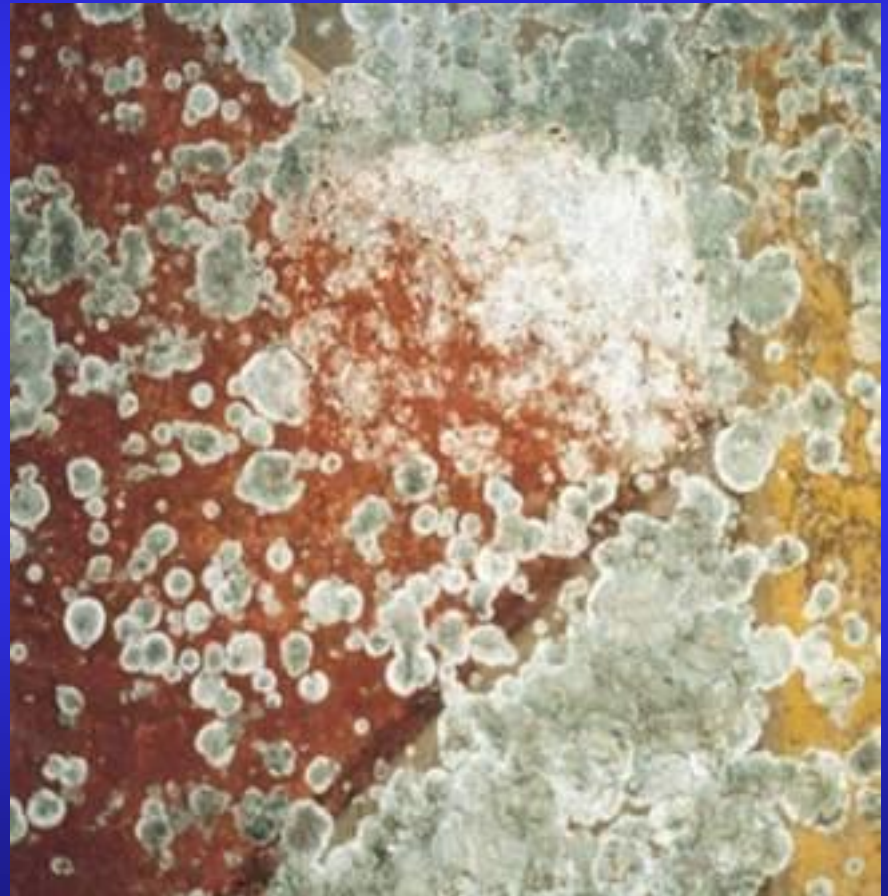


Altri prodotti del metabolismo dei licheni sono acido carbonico, acidi polifenolici e sostanze colorate. L'identificazione accurata dei prodotti di degradazione è necessaria affinché il restauratore possa stabilire il trattamento più opportuno da applicare per arrestare il processo

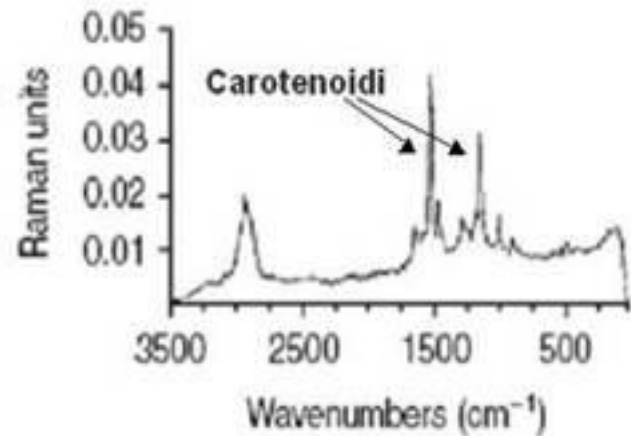
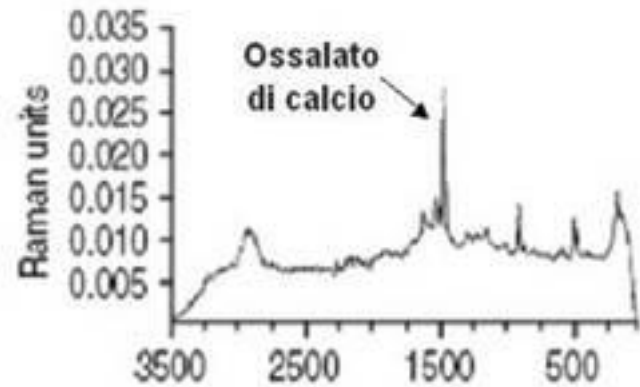
Attualmente sembra accertato che l'aumento dell'inquinamento atmosferico sia un fattore di sviluppo per le colonie di licheni che infestano le opere pittoriche esposte all'aria. Sostanze inquinanti fungono da alimento per alghe, funghi, licheni e batteri

Un aspetto sorprendente della fisiologia dei licheni è essi sono in grado di svilupparsi in condizioni ambientali solitamente sfavorevoli per organismi viventi, per esempio in presenza di metalli pesanti. Perciò l'azione degradativa dei licheni risulta del tutto imprevedibile e difficile da prevenire

La specie *Dirina massiliensis* forma *sorediata* è la responsabile del biodegrado degli affreschi rinascimentali di Palazzo Farnese a Caprarola. Fino al 1986 il 70% delle aree affrescate risultava infestata; su di esse il lichene si è sviluppato anche in presenza di cinabro, pigmento contenente mercurio che è un elemento altamente tossico per la maggioranza delle altre specie viventi

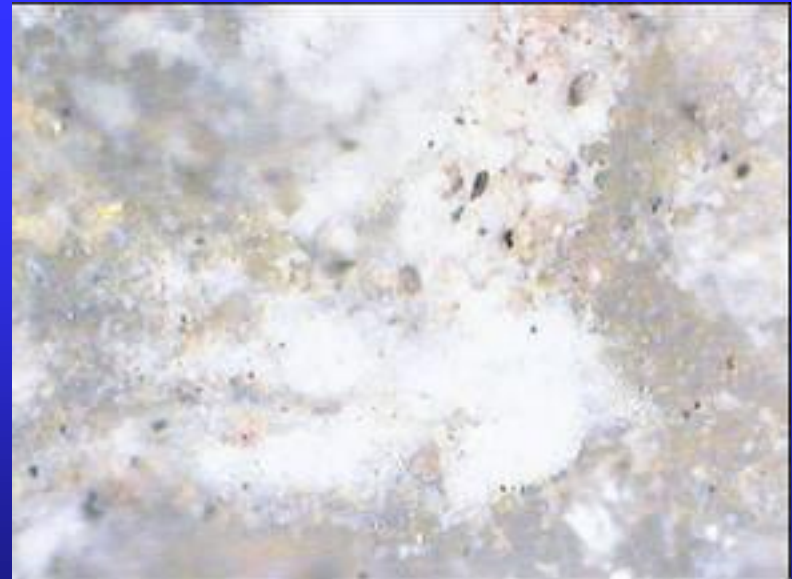
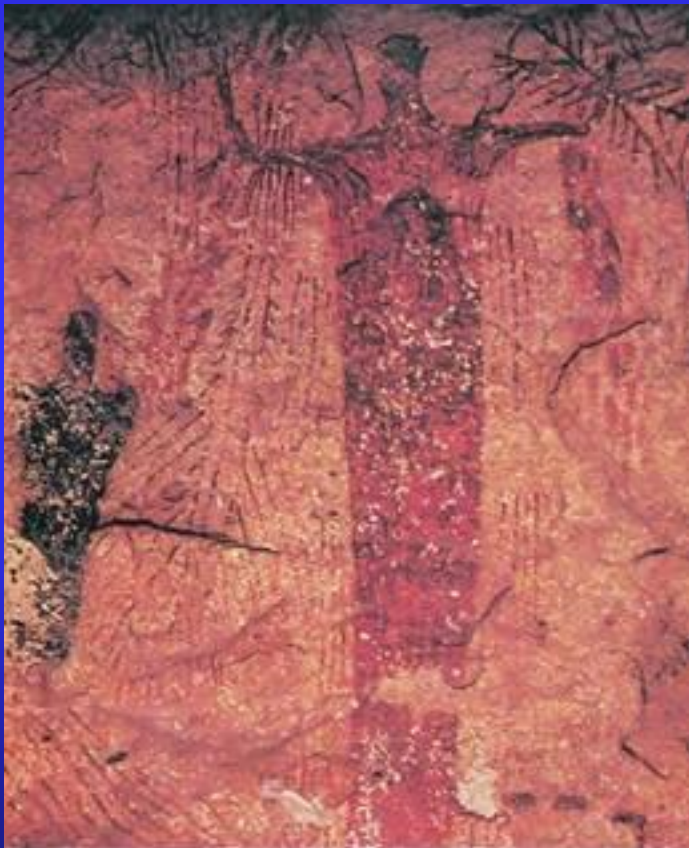


Gli spettri Raman di due punti all'interfaccia lichene-affresco mostrano la presenza di ossalato di calcio monoidrato e di carotenoidi, sintomo di attività biologica da parte dei licheni



Nella figura a sx è mostrata una scena da pitture rupestri della Seminole Valley, tra Texas e New Mexico, risalenti al periodo 4500-6000 anni BP. Si tratta di un esempio tra i migliori dell'arte rupestre in Nordamerica. Come si nota, queste pitture soffrono di colonizzazione da parte di microorganismi

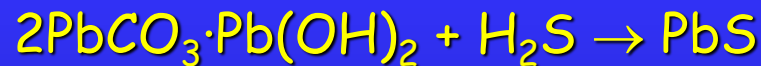
La stratigrafia tratta da un campione di pittura nera mostra che lo strato superiore e quello sottostante la pittura nera (costituito da particelle di MnO_2) contengono incrostazioni biancastre che, all'analisi Raman, risultano composte da ossalato di calcio monoidrato



In alcuni casi è stata notata la conversione di bianco piombo a galena dall'azione metabolica di microorganismi che si alimentano con aminoacidi solforati (cistina, cisteina, metionina) e generano H_2S



In questo caso il meccanismo è simile a quello descritto in precedenza



Il substrato per questo tipo di alterazione è costituito soprattutto da leganti proteici