



Università  
Ca' Foscari  
Venezia

Corso di Laurea Magistrale in  
Scienze Chimiche per la Conservazione  
e il Restauro

*Tesi di Laurea*

Indagine sul comportamento  
ossidativo di film pittorici ad olio  
di produzione industriale mediante  
ozonizzazione e caratterizzazione  
*GC/MS*

***Relatori***

Prof. Rossano Piazza  
Dott.ssa Francesca Caterina Izzo

***Correlatore***

Dott. Stefano Zambon

***Laureanda***

Sarah Pizzini  
Matricola 825287

***Anno Accademico***

**2011 / 2012**

*Alla mattina di Settembre  
che si è portata via la parte peggiore di me...*

*Alla mattina di Maggio  
che si è portata via la parte migliore di me...*

*Ed ora io non sono più nulla.*

*I was once like you are now, and I know that it's not easy,  
to be calm when you've found something going on.  
But take your time, think a lot, why, think of everything you've got.  
For you will still be here tomorrow, but your dreams may not.*

*How can I try to explain? When I do he turns away again.  
It's always been the same, same old story.  
From the moment I could talk, I was ordered to listen,  
now there's a way and I know that I have to go away.  
I know I have to go.*

*(Cat Stevens, Father and Son, 1970)*

*“Ma il vecchio dolore non si nasconde  
dietro quello nuovo. Quello nuovo  
sale sulle spalle del vecchio e da lì  
guarda più lontano.”*

*Torino, 1982*

*“Da laureati l'ansia esplicita viene  
sostituita da una forma di inquietudine latente...”*

*Venezia, 1986*

## INDICE

<b>PREMESSA E OBIETTIVI DELLA TESI</b> .....	10
<b>INTRODUZIONE</b> .....	13
<b>1. <u>ATMOSFERA E DEGRADO OSSIDATIVO</u></b> .....	13
1.1. <i>Air quality in ambiente museale</i> .....	13
1.2. <i>L'ozono come agente ossidante</i> .....	16
<b>2. <u>SVILUPPO STORICO DEI LEGANTI LIPIDICI E LORO CONSERVAZIONE</u></b> .....	24
2.1. <i>I nuovi materiali per l'arte:         la rivoluzione del contemporaneo</i> .....	24
2.2. <i>Leganti lipidici tradizionali: gli oli siccativi</i> .....	26
2.2.1. <i>Oli e grassi: struttura e proprietà                 chimico-fisiche</i> .....	26
2.2.2. <i>Gli oli siccativi</i> .....	29
2.2.3. <i>Additivi nelle formulazioni di bottega                 e altri componenti</i> .....	31
2.2.4. <i>Il processo di essiccamento degli oli</i> .....	32
2.2.5. <i>Ingiallimento e qualità del film pittorico</i> .....	35

2.2.6. <i>Il degrado per invecchiamento degli oli siccativi</i> .....	36
2.3. <i>Nuove formulazioni pittoriche: i colori ad olio in tubetto</i> .....	39
3. <u>INTERAZIONE OSSIDATIVA TRA L'OZONO E LE PITTURE AD OLIO INDUSTRIALI</u> .....	45
<b>PARTE SPERIMENTALE</b> .....	49
1. <u>REAGENTI, STANDARD E MATERIALI</u> .....	49
1.1. <i>Controllo delle contaminazioni organiche</i> .....	50
2. <u>STRUMENTAZIONE</u> .....	51
3. <u>TECNICHE IMPIEGATE</u> .....	52
3.1. <i>Colorimetria</i> .....	52
3.1.1. <i>Spazio colore CIEL*a*b*</i> .....	54
3.1.2. <i>Condizioni di misura</i> .....	56
3.2. <i>Spettrofotometria FT-IR-ATR</i> .....	58
3.2.1. <i>Spettrofotometria infrarossa</i> .....	58
3.2.2. <i>Spettrofotometria IR in riflessione totale attenuata</i> .....	60

3.2.3. Condizioni di misura .....	61
3.3. Gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa (HRGC/LRMS) .....	63
3.3.1. Condizioni di misura .....	64
3.3.2. Derivatizzazione del campione .....	66
3.3.3. Quantificazione .....	68
3.4. Metodi di Pattern Recognition .....	70
3.4.1. Cluster Analysis .....	71
3.4.2. Analisi delle Componenti Principali .....	71
4. <u>INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE</u> .....	72
4.1. Condizioni sperimentali .....	73
5. <u>PROTOCOLLO ANALITICO</u> .....	76
5.1. Stesure dei film pittorici .....	76
5.2. Analisi colorimetriche .....	79
5.3. Analisi spettrofotometriche .....	80
5.4. Analisi HRGC/LRMS .....	80
5.4.1. Campionamento .....	80
5.4.2. Preparazione delle soluzioni standard .....	80

5.4.3. Preparativa e analisi .....	81
5.5. Processo di ozonizzazione .....	82
<b>RISULTATI E DISCUSSIONE .....</b>	<b>84</b>
1. <u>COLORIMETRIA</u> .....	84
2. <u>SPETTROFOTOMETRIA FT-IR-ATR</u> .....	91
3. <u>GASCROMATOLOGRAFIA ACCOPPIATA A SPETTROMETRIA DI MASSA (HRGC/LRGC)</u> .....	97
3.1. Messa a punto del metodo .....	97
3.2. Qualità del dato analitico .....	101
3.3. Risultati ottenuti .....	103
4. <u>ANALISI STATISTICA MULTIVARIATA</u> .....	116
4.1. Cluster Analysis .....	116
4.2. Analisi delle Componenti Principali .....	119
5. <u>RISULTATI A CONFRONTO</u> .....	119
<b>CONCLUSIONI .....</b>	<b>121</b>



<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	123
<b>APPENDICE A</b> .....	134
<u>ABBREVIAZIONI UTILIZZATE NEL TESTO</u> .....	0
<b>APPENDICE B</b> .....	138
<u>CONDIZIONI STRUMENTALI HRGC/LRMS</u> .....	138
<i>Analisi Full Scan</i> .....	138
<i>Analisi SIM</i> .....	139

## PREMESSA E OBIETTIVI DELLA TESI

Questo lavoro di tesi s'inquadra nell'ambito dello studio e della caratterizzazione dei materiali pittorici di produzione industriale, impiegati nell'arte contemporanea. Tali indagini sono state condotte grazie alla collaborazione del gruppo di Chimica del Restauro e di Chimica Analitica, Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatiche e Statistiche, dell'Università Ca'Foscari di Venezia.

Le indagini di caratterizzazione riportate in questo lavoro, in particolare, si basano su un progetto di dottorato, condotto dalla Dott.ssa Francesca Caterina Izzo, *20<sup>th</sup> century artists' oil paints: a chemical-physical survey*, che ha permesso una migliore comprensione della composizione chimica di tali formulazioni pittoriche e una conoscenza più approfondita del loro comportamento chimico-fisico.

Sulla base di tale progetto si è deciso di operare in un'ottica che permettesse, in seguito ad una preliminare analisi di caratterizzazione, di condurre un'indagine sull'interazione tra ozono e *media* pittorici moderni di natura lipidica.

Nell'ambito d'indagine sull'invecchiamento di film pittorici esposti in ambiente museale, risulta di estremo interesse l'esame delle interazioni tra inquinanti e opera d'arte, in particolar modo allo scopo di comprendere il comportamento chimico-fisico delle formulazioni pittoriche industriali sottoposte a stress ossidativo. Per questo motivo tale lavoro ha avuto un duplice obiettivo:

- 1) aumentare la conoscenza e le informazioni di tipo qualitativo di questi nuovi materiali, sempre più di attualità nell'ambito della conservazione e del restauro dei beni culturali, e caratterizzarne le componenti

organiche ed inorganiche disperse, così come la loro interazione con il legante lipidico in fase d'invecchiamento simulato;

- 2) condurre uno studio di tipo quantitativo sulla composizione organica di tali leganti, individuando i singoli acidi grassi che li compongono e valutandone il comportamento.

Sperimentalmente questo lavoro di tesi propone lo sviluppo di un sistema di simulazione di degrado ossidativo, causato da un flusso controllato di una miscela  $O_2/O_3$ , su stesure di film pittorici eseguite con colori ad olio di produzione industriale. L'efficacia del sistema d'invecchiamento è stata valutata mediante un confronto tra campioni prelevati da film invecchiati naturalmente e nuove stesure realizzate con l'impiego degli stessi materiali, prima e dopo il trattamento d'invecchiamento artificiale in atmosfera ricca di ozono. È stata dunque messa a punto una metodica analitica per la preparazione dei campioni e per la successiva indagine strumentale (*GC/MS*) dei prodotti di degrado e dei rapporti tra i diversi acidi grassi che compongono il *medium* pittorico.

Nella prima parte del lavoro verrà sottolineata la necessità di un monitoraggio della qualità dell'aria in ambiente museale e la possibile fonte di degrado rappresentata dalla molecola di ozono in virtù della sua reattività chimica.

Nella seconda parte saranno approfonditi gli aspetti legati alla fase di campionamento, caratterizzazione qualitativa e quantitativa delle pitture oggetto d'indagine, ottenuta attraverso colorimetria, spettrofotometria *FT-IR-ATR* e gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa. Viene esposta in dettaglio la messa a punto del metodo e sono motivate le scelte che hanno determinato la forma finale della procedura. La fase di determinazione analitica ha richiesto, infatti, la messa a punto di un metodo di esposizione dei campioni in atmosfera ossidativa, controllato e riproducibile. Nasce quindi l'esigenza, in tale contesto, di ottimizzare la metodica analitica per lo studio

delle interazioni dei campioni con l'ozono e permettere di valutare l'impatto che questo fattore ossidativo può avere nell'accelerazione del degrado.

Nella terza parte, infine, verranno presentati i risultati strumentali ottenuti e messi in luce gli aspetti di maggior interesse per valutare l'effetto di un'atmosfera ricca di ozono sul naturale invecchiamento degli oli pittorici.

Tale indagine s'inquadra anche in un'ottica di miglior gestione del patrimonio culturale, di prevenzione e conservazione dei Beni Culturali esposti in ambiente museale.

## INTRODUZIONE

A partire dagli Anni '80 del secolo scorso, diversi studi hanno messo in luce la necessità di una conoscenza maggiormente approfondita delle condizioni espositive cui erano soggette le opere d'arte [1-3]. Particolare enfasi è stata data all'indagine degli inquinanti aerei come fonte di possibile degrado dei beni culturali esposti in gallerie, musei, biblioteche ed archivi [4-6]. L'attenzione alla composizione dell'atmosfera museale e alla presenza di inquinanti aerei *indoor* ha evidenziato la mancanza d'informazioni sui fattori chiave che controllano la composizione chimica dell'ambiente museale [7-8] e la conseguente necessità di uno studio più approfondito della problematica.

### 1. *ATMOSFERA E DEGRADO OSSIDATIVO*

#### 1.1. *Air quality in ambiente museale*

Storicamente, lo sviluppo di una consapevolezza riguardo i possibili danni causati alle opere d'arte dall'inquinamento aereo, tende ad essere associato alle osservazioni svolte negli Anni '50 dell'Ottocento da Michael Faraday [1]. Egli, in particolare, imputò la formazione di una patina di sporcizia e la presenza di chiazze su alcuni dipinti della *National Gallery* di Londra, al particolato atmosferico ricco di fumi cui erano esposti [9-11].

Malgrado ciò, un effettivo controllo della qualità dell'ambiente museale nasce solo negli Anni '30 del Novecento contestualmente all'introduzione, nelle gallerie d'arte, di sistemi di condizionamento e climatizzazione [12], controllo tuttavia finalizzato esclusivamente alla possibile rimozione di  $SO_2$  mediante purificazione dell'aria [1].

Risale invece al 1973 lo studio dell'*International Institute for Conservation* su 429 musei e gallerie d'arte del Regno Unito, che evidenziò come solo il 10% delle istituzioni indagate fosse dotato di un sistema di monitoraggio degli inquinanti atmosferici in grado di causare degrado chimico-fisico delle opere d'arte [13].

Più recentemente, grazie soprattutto alle pubblicazioni di Peter Brimblecombe e dei suoi collaboratori [7, 14-15], è stato posto l'accento sul numero relativamente limitato di dati disponibili riguardanti l'ambiente museale e su come questi fossero limitati all'analisi di anidridi quali  $SO_x$  e  $NO_x$ .

Studi più approfonditi sono stati condotti sulla trasformazione chimica degli inquinanti aerei presenti all'interno di musei [16-17] e sulla natura delle emissioni causate dai materiali edili di allestimento e mobilio [18]. Le teche impiegate per la conservazione e l'esposizione dei manufatti artistici, ad esempio, sono possibili fonti di emissione di acido acetico, acido formico e formaldeide [19]. Approfondimenti sono stati condotti anche sulla velocità di deposizione sulle superfici di tali composti organici secondari [20-22].

Negli anni precedenti a tali studi, infatti, raramente l'indagine degli inquinanti *indoor* è stata associata ai potenziali danni causati a manufatti ed oggetti, ed i saggi legati al possibile degrado causato ad opere d'arte si limitavano a sculture e monumenti collocati in ambiente *outdoor* [23-25].

All'analisi e quantificazione di  $NO_x$  e  $SO_x$ , dunque, sono andati ad aggiungersi ulteriori composti d'interesse: inquinanti ossidanti [26], composti organici volatili (i cosiddetti *VOCs - Volatile Organic Compounds*), prodotti chimici anticorrosione impiegati nei sistemi di umidificazione, ma anche lo stesso ricircolo di vapori di prodotti chimici utilizzati nell'ambito dell'intervento di restauro e di conservazione [1].

Al giorno d'oggi, dunque, è diventata prassi non solo il monitoraggio dei fattori fisico-antropici che possono influenzare le condizioni conservative dei beni culturali esposti in ambiente museale (temperatura, umidità relativa, flusso di visitatori all'interno della struttura, ecc.) ma anche di fattori chimici

quali gli inquinanti aerei provenienti da sorgenti sia interne, sia esterne [19]:  $NO_x$ ,  $SO_x$ ,  $H_2S$ ,  $COS$ ,  $CO_2$  e  $O_3$ .

L'attuazione di un attento monitoraggio degli inquinanti aerei, mediante appositi sistemi di rilevazione, trova riscontro non solo nel crescente numero di pubblicazioni [27-28], convegni, associazioni e riviste dedicate a questa tematica (*IAQ in museum and archives*, *ENVI<sub>ART</sub>*, *MEMORI*, ecc.) [29] ma anche nell'atto d'indirizzo sui criteri tecnico-scientifici e sugli standard di funzionamento e sviluppo dei musei, emanato dal Ministero per i Beni e le Attività Culturali (*MiBAC*). Tale intervento propone dei valori limite di concentrazione raccomandati per gli inquinanti aerodispersi maggiormente diffusi e potenzialmente pericolosi per i manufatti artistici, seppure “*La complessità e la varietà degli oggetti che costituiscono i beni culturali rendono particolarmente difficile l'individuazione e la definizione assoluta degli intervalli e dei limiti dei parametri ambientali, intesi come valori critici e ottimali, per la buona conservazione delle opere.*” [30].

Rispetto alle ricerche condotte su anidridi ed altri inquinanti aerei, le indagini relative alle interazioni che la molecola di ozono instaura con diversi supporti si dimostrano spesso lacunose. Infatti, data la complessità della natura chimica dell'ozono, la sua alta reattività, e la conseguente difficoltà di monitoraggio della sua concentrazione ambientale, la letteratura specifica è carente e limitata.

Per questo motivo il presente studio vuole focalizzare l'attenzione sull'interazione ossidativa dell'ozono con matrici lipidiche d'interesse artistico.

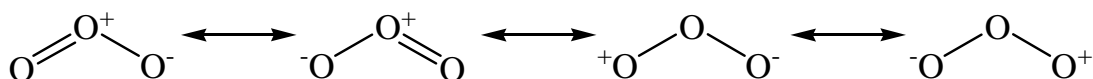
Nella tabella seguente vengono riportati i tipici fenomeni di degrado che coinvolgono diversi materiali artistici, in funzione dei principali inquinanti aerei rilevati in ambiente *indoor* [31].

Tabella 1: Degradamento di materiali artistici causato da inquinanti aerei [31].

Materiale	Tipologia di degrado	Inquinanti aerei coinvolti	Fattori ambientali coinvolti	Effetti del degrado
Metalli	Corrosione, ossidazione.	$SO_x$ , $H_2S$ , altre anidridi acide	Umidità, aria, sali, particolato atmosferico, ozono.	Perdita di peso, cambiamento caratteristiche superficiali.
Film pittorici e rivestimenti organici	Viraggio e decolorazione, depositi superficiali, patine, macchie.	$SO_x$ , $H_2S$ , aerosol alcalino	Umidità, luce, ozono, particolato atmosferico, micro-organismi.	Perdita di brillantezza della superficie, cambiamenti chimici.
Carta	Infragilimento, decolorazione.	$SO_x$	Umidità, stress fisico-meccanico, prodotti acidi di lavorazione.	Diminuzione resistenza meccanica, cambiamento del pH, perdita di peso.
Materiali fotografici	Depositi superficiali, patine, macchie, solforazione.	$SO_x$ , $H_2S$	Particolato atmosferico, umidità.	Cambiamenti ottici.
Materiali tessili	Infragilimento del tessuto, depositi superficiali, patine, macchie.	$SO_x$ , $NO_x$	Particolato atmosferico, umidità, luce, stress fisico-meccanico.	Cambiamenti chimici, perdita di brillantezza della superficie.
Coloranti tessili	Sbiadimento, cambiamento di colore.	$O_3$ , $NO_x$	Luce, alte temperature.	Perdita di brillantezza della superficie.
Pelli	Indebolimento, polverizzazione della superficie.	$SO_x$	Stress fisico-meccanico, residui acidi di lavorazione.	Diminuzione resistenza meccanica, cambiamenti chimici, ritiro.
Gomme	Esfoliazione, scagliatura, <i>cracking</i> .	$O_3$	Luce, stress fisico-meccanico.	Perdita di elasticità e forza, diminuzione resistenza meccanica.

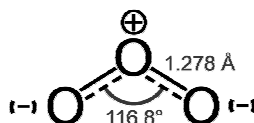
### 1.2. L'ozono come agente ossidante

L'ozono  $O_3$  è un gas la cui molecola è formata da tre atomi di ossigeno. Si tratta di una forma allotropa dell'ossigeno, altamente reattiva, scoperta nel 1839 da Christian Friedrich Schönbein durante esperimenti di ossidazione lenta del fosforo bianco e di elettrolisi dell'acqua [32]. La sua struttura chimica può essere rappresentata da un ibrido di risonanza tra quattro formule limite possibili:



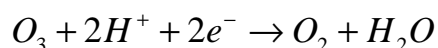


che presentano il seguente angolo di legame:



L'elevata reattività dell'ozono è dovuta all'energia potenziale di legame della molecola e alla presenza di un'alta carica elettrica dipolare che ne comporta forte instabilità. A pressione atmosferica l'ozono può dissolversi parzialmente in acqua, inoltre a pressione e temperatura standard, la solubilità dell'ozono è tredici volte quella dell'ossigeno.

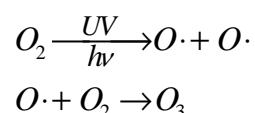
Il potenziale standard di riduzione della semi-reazione:



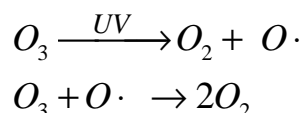
è +2,076V. Ciò indica che l'ozono è un forte agente ossidante, uno degli ossidanti più forti disponibili, e per motivo questo largamente impiegato con questo scopo, per la disinfezione e il trattamento dell'acqua potabile e per una vasta gamma di processi di purificazione tramite ossidazione di soluti [33]. La molecola ha tempo di dimezzamento breve (tre giorni a 20°C; soli 20 minuti se in soluzione acquosa, mentre allo stato liquido l'ozono è addirittura esplosivo) [32]. Dopo un certo tempo, dunque, la molecola decade nella sua forma originaria  $O_2$ :  $2O_3 \rightleftharpoons 3O_2$ .

In natura l'ozono è presente a causa di reazioni chimiche che avvengono in atmosfera. Lo strato di ozono stratosferico, ad esempio, è prodotto dalla reazione generata dai raggi ultravioletti (UV) del Sole. La molecola di  $O_3$ , inoltre, è un inquinante secondario e, al contrario di quanto avviene in stratosfera, si forma in troposfera a seguito di reazioni con precursori:  $NO_x$  e  $VOCs$  [34]. L'ozono troposferico può formarsi anche per intrusione di  $O_3$  stratosferico in troposfera [35], oppure a seguito di fenomeni elettrici atmosferici quali i temporali. L'ozono troposferico, dunque, viene prodotto soltanto in circostanze estreme, mentre può essere prodotto artificialmente

grazie a generatori di ozono. Questi dispositivi, detti ozonizzatori, sfruttano tensioni estremamente alte o luce *UV*, riproducono cioè gli stessi fenomeni che avvengono in natura [36]. I metodi impiegati prevedono dunque l'utilizzo di luce ultravioletta o lo sfruttamento dell'effetto-corona che si ha in presenza di alte tensioni, come nel caso dei fulmini. In entrambi i casi, il passaggio chiave è la rottura del legame fra le molecole di ossigeno. Vengono conseguentemente prodotti radicali che, a contatto con un'altra molecola di ossigeno, formano  $O_3$ . La reazione di formazione dell'ozono è endotermica e necessita dell'assorbimento di un calore di reazione pari a 69'000 calorie [34]:



Oltre ad essere un energico ossidante, per gli esseri viventi l'ozono è un gas altamente velenoso. Si tratta tuttavia di un gas essenziale alla vita sulla Terra a causa della sua capacità di assorbire la luce ultravioletta e, in particolare, i raggi *UV-C* provenienti dal Sole. Per questo motivo viene considerato un "gas serra", poiché trattiene e assorbe parte dell'energia proveniente direttamente dal Sole. A differenza degli altri gas serra, l'energia trattenuta proviene dalla stratosfera e non dalla superficie terrestre [34]. Lo strato di atmosfera dove è presente l'ozono viene detto ozonosfera. Situata al di sopra della troposfera, tra i 15 e i 35 km di altitudine, corrisponde alla fascia inferiore della stratosfera. In questa zona, dunque, parte delle radiazioni *UV* solari viene filtrata dalle molecole di ozono, causando un equilibrio dinamico ed un successivo innalzamento della temperatura. Ciò è dovuto al processo di interconversione tra ossigeno ed ozono che trasforma l'energia della radiazione ultravioletta in calore che, conseguentemente, riscalda la stratosfera. A causa di questo aumento di temperatura viene evitato il mescolamento verticale con la troposfera che risulta, quindi, stabilizzata [36]. Questa zona dell'atmosfera, dunque, protegge gli organismi viventi dall'effetto nocivo che avrebbero alcune radiazioni *UV*.



Il radicale rilasciato dalla molecola dell'ozono durante la fotolisi, oltre a ricombinarsi con un'altra molecola di ozono, può legarsi ad un altro composto, ossidandolo. Il prodotto finale della fotolisi è la molecola biatomica pura e stabile di ossigeno.

In stratosfera le specie  $O_3$ ,  $O_2$  e  $O \cdot$  sono in equilibrio di stato stazionario [37]. Si tratta però di un equilibrio fotochimico facilmente perturbabile da molecole che possono fungere da interferenti: composti clorurati, ad esempio i *CFC* - Clorofluorocarburi, bromurati e gli ossidi di azoto  $NO_x$  [38]. Una volta immessi in atmosfera, questi composti salgono inalterati fino alla stratosfera, dove vengono scissi per fotolisi dalle radiazioni solari ad alta energia ( $\lambda \leq 250$  nm). Il rilascio di alogeni atomici attiva reazioni a catena grazie alla formazione di specie  $XO \cdot$  ( $ClO \cdot$  nel caso dei *CFC*), che spostano l'equilibrio con conseguente consumo di ozono e diminuzione della fascia di  $O_3$  stratosferico [35].

Essendo, dunque, l'ozono uno dei più potenti ossidanti in natura, diventa di estremo interesse monitorare la sua concentrazione e le interazioni che la sua molecola può stabilire con diversi materiali.

È noto come le alte concentrazioni di ozono troposferico, riscontrate già a partire dall'inizio degli Anni '80 in ambienti urbani, siano dovute a interazioni combinate e reazioni con la radiazione solare ultravioletta, l'ossigeno, ossidi di azoto e idrocarburi [39]. L'ozono troposferico riscontrato fino ai 10-12 km è, infatti, il principale, e più facilmente misurabile, tracciante dell'inquinamento fotochimico [35].

I principali effetti dell'ozono su differenti materiali sono stati studiati [40] e confermati dal *National Research Council* di *Washington* [41] in conformità a quanto pubblicato negli anni precedenti. Oltre alla sua tossicità e al ruolo di forte irritante delle vie respiratorie [42] diversi studi si sono concentrati sulla

capacità ossidativa della molecola dell'ozono. La sua elevata elettrofilicità lo porta ad attaccare i materiali organici, in particolare le molecole che presentano insaturazioni. Gli effetti riconosciuti all'ozono in qualità di inquinante aereo spaziano dal *cracking* accelerato delle gomme [43], allo sbiadimento di coloranti a causa della rottura delle strutture ad anello proprie di questo tipo di composti che, una volta ossidati, possono cambiare o perdere la loro colorazione [44-46]. Particolare attenzione è stata posta nel settore tessile alle interazioni con coloranti antrachinonici su nylon e acetato di cellulosa [47-48]. Ulteriori indagini sono state svolte riguardo possibili reazioni tra ozono e cellulosa [49], fibre tessili (con conseguente perdita di resistenza meccanica dei tessuti) [50] ed erosione delle superfici dipinte, a causa dell'attacco al legante organico della pittura [51].

Già nel 1980 l'effetto dell'ozono sull'incremento del tenore d'invecchiamento e della velocità di degrado delle opere d'arte era una questione aperta. Gli studi condotti sulla resistenza delle caratteristiche proprie di pigmenti e coloranti in atmosfere ricche di ozono fioriscono e in letteratura compaiono anche le prime simulazioni di invecchiamento artificiale tramite ozonizzazione [52]. I materiali su cui si è focalizzata l'attenzione degli studiosi sono i più esposti al rischio di ossidazione, ampia è quindi la letteratura dedicata ai composti organici impiegati in pittura: coloranti, lacche, vernici e leganti. I prodotti che si sono dimostrati essere più sensibili all'esposizione all'ozono includono i coloranti antrachinonici, come la lacca di Robbia, l'alizarina [53] e l'indaco [54], le resine, quali il sangue di drago, ma anche coloranti meno utilizzati come zafferano e curcuma [55] e, tra i pigmenti, orpimento e realgar [52].

Le indagini mirate ad una messa a punto di sistemi d'invecchiamento artificiale di campioni, esposti ad atmosfere ricche di ozono, hanno evidenziato la grande confusione presente in letteratura riguardo i valori di concentrazione media di  $O_3$  *outdoor* ed *indoor* e il loro rapporto. Uno studio

condotto nel 1990 dal *Getty Conservation Institute* da parte di James R. Druzik e dei suoi collaboratori ha sottolineato come prima degli Anni '70 fossero rare e molto frammentarie le conoscenze riguardo la concentrazione media di ozono presente all'interno di edifici, e come, all'inizio degli Anni '90 lo stato dell'arte fosse ancora lacunoso [56]. L'aspetto maggiormente preoccupante, però, di discreta attualità anche al momento di impostare e redigere questo lavoro di tesi, è l'ampio *range* di concentrazioni medie, ritrovate e riportate in letteratura, di ozono *outdoor*, *indoor* e di concentrazioni impiegate per la simulazione ossidativa spinta, causata dalla molecola di ozono. Questa problematica ha destato qualche perplessità al momento di sviluppare il sistema d'invecchiamento artificiale qui presentato che, poiché arbitrario, è intrinsecamente limitato e privato di alcuni fattori di variabilità. Tuttavia, come verrà esplicitato nella *Parte sperimentale*, questo sistema si prefigge lo scopo di simulare un'ossidazione controllata, purché spinta ad elevate concentrazioni, partendo da valori di concentrazione di  $O_3$  *indoor* che si avvicinino il più possibile alle condizioni effettive di esposizione riscontrate nella realtà.

Scopo dello studio di J.R. Druzik era caratterizzare la relazione ozono *outdoor/indoor* in ambiente museale e fare luce sulle cause delle differenze di concentrazione riscontrate tra diverse tipologie di edifici. A tal proposito è stato proposto un modello previsionale matematico, valutato con un ragionevole grado di accuratezza, utilizzando i modelli già esistenti di *indoor air quality* disponibili [57-58]. Questo modello di predizione mira a stimare i livelli di ozono *indoor* sulla base della natura strutturale dei sistemi di ventilazione presenti in un edificio, in relazione con i valori di concentrazione di  $O_3$  *outdoor* riportati dalle diverse agenzie governative incaricate di monitorare la qualità e il tipo di inquinanti aerei. Nello specifico sono stati monitorati 11 musei, gallerie d'arte, palazzi storici e biblioteche durante le estati del 1984 e del 1985, con lo scopo di comprendere il meccanismo di scambio e trasferimento di ozono dalle alte concentrazioni rilevate *outdoor*

all'ambiente interno. In linea con quanto già presentato da Garry Thomson [26], è stato riscontrato come il livello di  $O_3$  *indoor* fosse ragionevolmente inferiore a quello rilevato in ambiente *outdoor*, mentre gli studi di John E. Yocom [59] sono stati confermati da un tasso di decadimento della molecola di  $O_3$  particolarmente elevato (profilo di concentrazione in funzione del tempo), a causa dell'alta reattività dell'ozono con le superfici interne [60]. I dati riportati hanno messo in luce due andamenti ben distinti: gli ambienti espositivi che presentavano sistemi di condizionamento dell'aria, mostravano concentrazioni *indoor* attestate attorno al 30-40% di quelle *outdoor* (circa 0,01 ppm, ma frequentemente sono stati monitorati valori tra 0,003-0,004 ppm). In mancanza di tali sistemi di condizionamento il tasso di scambio dell'aria tra esterno ed interno aumenta sostanzialmente e l'intervallo percentuale registrato raggiunge il 69-84%. Nel caso di ambienti con un tasso di scambio minimo e modeste infiltrazioni di aria dall'ambiente esterno si può raggiungere invece il 10-20%. Nonostante i valori raccomandati per edifici in cui siano esposte opere d'arte vari in letteratura dalle 0,013 ppm alle 0,001 ppm a seconda delle fonti [1, 41], durante lo studio sono stati riscontrati valori anche di 0,143 ppm.

L'incognita cui ci si pone di fronte nello studio dell'ozono come agente ossidante e probabile fonte d'invecchiamento accelerato di opere d'arte è rimasta, negli ultimi decenni, sempre la stessa dunque: le concentrazioni di ozono rilevate in ambiente museale sono abbastanza elevate da arrecare danno alle collezioni esposte? D'altro canto le risposte a questa domanda presuppongono una conoscenza approfondita non solo del possibile effetto che l'ozono può avere come catalizzatore di reazioni radicaliche di degrado ossidativo [61], dei meccanismi di reazione con i composti presenti all'interno della struttura ospitante le collezioni [62], ecc., ma anche un'idea ragionevolmente valida sulle concentrazioni medie di ozono presenti in troposfera e in ambiente *indoor*. Solo in questo modo è possibile, infatti, sviluppare un sistema d'invecchiamento simulato in cui le condizioni di

esposizione dei campioni al flusso di ozono possano produrre dati estrapolabili dal contesto artificiale e comparabili con la realtà espositiva. Ciò che emerge in letteratura, come già accennato, è invece un grande *range* di variabilità, influenzato dall'ubicazione della struttura museale (località con problemi di smog fotochimico), dal tipo di edificio, dalla presenza o meno di sistemi di purificazione dell'aria (in particolare di sistemi di filtraggio a carboni attivi) [52], ecc. A tal proposito in Tabella 2 vengono riportati i dati più significativi presentati in letteratura.

Tabella 2: Concentrazioni di  $O_3$  *outdoor* ed *indoor* e relativi riferimenti bibliografici; condizioni operative e materiali per test di invecchiamento accelerato.

$O_3$ <i>outdoor</i>	$O_3$ <i>indoor</i>	Periodo e/o zona	Concentrazione media $O_3$ per simulazione	Tempo di esposizione	Materiale	Rif. bibl.
20 ppb		Estate				[6]
	2 - 68 ppb					[7]
120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (0,057 ppm)*		Estate	110 - 140 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (0,052 - 0,066 ppm)*	8 ore al giorno; 48 ore	Carta da parati, intonaco, compensato, idropittura	[16]
			Rampe da 5 a 110 ppb		Pannelli lignei edili, pitture edili	[17]
0,20 ppm	0,12 ppm		0,40 $\pm$ 0,08 ppm	95 giorni	Acquerelli	[52]
			0,40 ppm; 10 ppm	95 giorni; 18 - 80 ore	Alizarina	[53]
			10 ppm	4 giorni	Indaco	[54]
			0,40 ppm; 10 ppm	95 giorni; 4 giorni	Curcuma	[55]
	0,01 ppm	Estate				[56]
	50 ppb		11,3 $\pm$ 0,8 ppm		Riproduzioni di pitture con pigmenti e Pb secondo ricette storiche	[63]
			50 ppm; 200 ppm	1 mese	Gomme	[64]
0,020 - 0,054 ppm; 0,017 - 0,035 ppm		Los Angeles; Media mondiale	0,300 - 0,400 ppm	3 mesi	Pigmenti	[65]

\* indica la conversione di unità di misura effettuata, rispetto a quanto riportato in letteratura

Anche la bibliografia specifica presenta riferimenti vaghi perché condizionati da molti fattori di variabilità. Ne è d'esempio una pubblicazione di Charles J. Weschler sulla rivista *Indoor Air* [66] in cui viene riportato come l'aria che respiriamo contenga circa il 20% di ossigeno e tracce di ozono quantificabili tra 10 e 100 ppb. I livelli di ozono in ambiente *indoor* si attesterebbero in un ampio intervallo corrispondente al 30-70% della rispettiva concentrazione *outdoor*. Date queste premesse risulta assai difficile poter proporre dei valori limite o delle soglie di rischio da monitorare all'interno delle strutture museali che si discostino "dalla quantità minima possibile" [56]. L'atto d'indirizzo emanato dal MiBAC [30], principale riferimento per la realtà museale italiana, pone come valore limite raccomandato per l'ozono la soglia proposta dagli studi di Peter Brimblecombe: 1 ppb [7].

## 2. SVILUPPO STORICO DEI LEGANTI LIPIDICI E LORO CONSERVAZIONE

### 2.1. I nuovi materiali per l'arte: la rivoluzione del contemporaneo

Nell'ambito degli studi sulla conservazione e il restauro dei beni culturali è di grande attualità la problematica dell'intervento sull'arte contemporanea. La disciplina del restauro, infatti, storicamente impostata per quanto riguarda gli studi, i prodotti indagati ed impiegati, e per quanto concerne le metodiche d'intervento, è solita porsi di fronte a problematiche conosciute e strutturate, che nel corso degli ultimi decenni gli addetti ai lavori hanno finito per padroneggiare [67-68]. I materiali con cui ci si confronta in un intervento conservativo, infatti, sono rimasti invariati per lungo tempo, legati alla pratica manuale del lavoro di bottega dell'artista e agli antichi ricettari [69]. Escludendo casi di sperimentazioni estreme, dunque, i materiali storici ed i



loro relativi metodi d'impiego nel mondo dell'arte, possono essere considerati con un sufficiente grado di sicurezza, noti.

Le innovazioni chimiche e tecnologiche apportate dalla Rivoluzione Industriale durante l'Ottocento, però, hanno lasciato il loro segno anche nel mondo dell'arte, aprendo, di fatto, una nuova era. Durante il XIX e il XX secolo si assiste, infatti, alla sempre maggior diffusione in ambito artistico di prodotti di derivazione industriale. La realizzazione e l'adozione di pitture e materiali di tipo sintetico ha sostanzialmente risposto alla domanda concreta, da parte degli artisti, e guidata dallo spirito culturale del tempo, di esprimere le proprie idee secondo forme meno convenzionali, auto-affermando la singola creatività individuale [70]. Rispetto ai canoni estetici omologati, ciò ha apportato un fondamentale cambiamento di logica che ha come conseguenza l'enfatizzarsi dell'importanza, ai fini espressivi artistici, della fisicità concreta del manufatto [71].

Se tale approccio ha permesso un enorme sviluppo delle potenzialità espressive dell'artista, non più vincolato dalla materia, dalle convenzioni e dalle metodiche tecniche storiche per veicolare la sua idea, dall'altro lato, osservando il fenomeno in un contesto di conservazione e prevenzione del degrado, ha sollevato istantaneamente dubbi e problematiche circa l'atteggiamento da mantenere di fronte a tali opere e l'eventuale metodica d'intervento da proporre. Il mondo del restauro, infatti, fonda *“l'operatività sulle conoscenze dei meccanismi dell'alterazione dei materiali e del funzionamento dei metodi prescelti [...]”* [71].

*“L'enorme varietà di forme artistiche contemporanee spazia in ogni area. Il fatto che ogni concetto e oggetto possa essere tramutato in materiale artistico e opera d'arte ha prevalso nella produzione artistica attuale, benché ancora sussistano i media tradizionali. [...] Ogni medium, materiale e tecnica può essere utilizzato con diverse interpretazioni in diversi contesti.”* [71].

Il restauro del contemporaneo, dunque, ha incontrato fin da subito la difficoltà di intervenire su formulazioni industriali per artisti, la cui composizione non

sempre è nota e certificata e, in molti casi, anche su prodotti creati con finalità non artistiche. Parlare di *restauro dell'arte contemporanea* sembra, in prima analisi, antitetico e contraddittorio, ma bisogna ricordare che, perlomeno nel contesto europeo, con *arte contemporanea* si intende la produzione artistica di un intervallo di tempo ormai secolare: dalle prime avanguardie storiche, al giorno d'oggi. Oltre alla storicizzazione, quantomeno dal punto di vista temporale, di questa tipologia artistica, inoltre, bisogna tener presente che “*le teorie e le pratiche creative nell'ambito delle arti visive sono radicalmente cambiate rispetto ai secoli passati, determinando per molti versi anche una vera rottura epistemologica.*” [72]. Quanto detto si riscontra, in ambito pittorico, in due diversi fronti: l'uso innovativo di materiali pittorici tradizionali, attraverso nuove e rivoluzionarie modalità di stesura e lavorazione della pittura ancora fresca, e l'ancor più evidente introduzione di nuovi materiali privi di una connotazione artistica intrinseca, avviata già nel 1912-1913 dai pittori cubisti [71].

Infine, anche nel caso di formulazioni industriali pittoriche, l'esigenza di proporre un prodotto economico e alla portata di tutti, è andata a scapito della qualità di tali prodotti, inferiore rispetto alle formulazioni artistiche storicamente utilizzate nel mondo dell'arte.

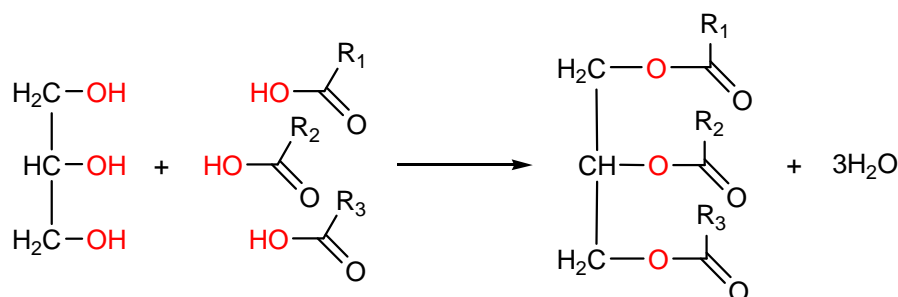
Date queste premesse e concentrandoci solo sull'istanza materiale e non sulla problematicità di preservare il concetto espresso dall'artista contemporaneo, risultano evidenti le particolari esigenze poste dalla conservazione di queste opere e l'importanza di indagare il comportamento di tali materiali.

## 2.2. Leganti lipidici tradizionali: gli oli siccativi

### 2.2.1. *Oli e grassi: struttura e proprietà chimico-fisiche*

Oli e grassi sono una vasta serie di composti naturali di origine vegetale e animale costituiti da miscele solide o liquide dei diversi grassi ed oli presenti

nei tessuti. In particolare, vengono definite oli le sostanze liquide a temperatura ambiente, grassi le sostanze solide o semi-solide. Nel 1815 Michel Chevreul ne individuò la struttura e li riconobbe come composti da glicerina e acidi grassi: si tratta di gliceridi degli acidi grassi, cioè esteri del glicerolo. Contengono, inoltre, piccole quantità di diversi componenti che ne influenzano considerevolmente le proprietà. Il 97% dei composti lipidici naturali è formato da trigliceridi.



Mono- e digliceridi si formano per degradazione dei trigliceridi [32].

Queste sostanze, solide o liquide a temperatura ambiente, presentano uno o più doppi legami nella catena del residuo acido. Sono incolori, insapori, inodori, altamente viscosi e formano emulsioni in acqua. La tipica colorazione gialla che assumono i prodotti di uso comune deriva da coloranti a base carotenica presenti nella miscela. Piccole quantità di chetoni, aldeidi, alcoli, ed altre sostanze ne producono gli odori e i sapori tipici. Possiedono una temperatura di ebollizione piuttosto elevata, che aumenta all'aumentare della lunghezza della catena idrocarburica, mentre la presenza d'insaturazioni ne abbassa il punto di fusione. Grassi e oli si sciolgono bene in solventi organici, ma hanno solubilità ridotta negli alcoli. La solubilità reciproca degli oli e dell'acqua è bassa, aumenta in funzione della temperatura e della pressione e si abbassa all'aumentare della massa molecolare.

Si usa contraddistinguere queste sostanze con indici caratteristici determinabili in modo relativamente semplice:

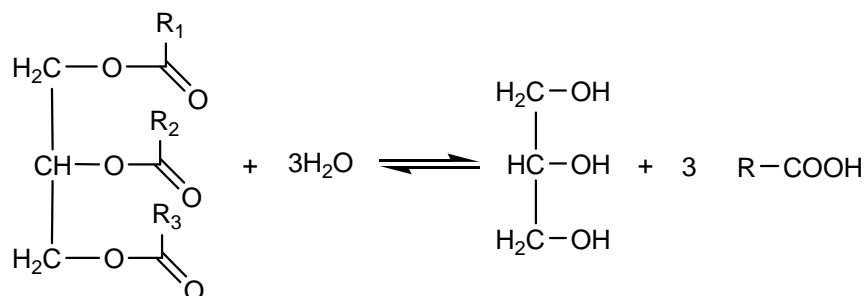
- Numero di Iodio, NI: indica quanti grammi di alogeni vengono assorbiti da 100 grammi di olio, grasso o acido grasso. È indice del grado di insaturazione della molecola;
- Numero di Saponificazione, NS: indica quanti milligrammi di KOH sono necessari per saponificare un grammo di grasso o olio.

Gli oli vegetali si ricavano soprattutto dai semi e dai frutti. Il tessuto di supporto stabile delle cellule vegetali viene distrutto meccanicamente nel frantoio tramite la macinazione e la spremitura. Da questi processi si ricava fino al 25% di olio. Segue infine il processo di estrazione tramite solvente, soprattutto *n*-esano, finché la percentuale di grasso restante è di circa l'1% [73]. Una volta estratti, gli oli possono essere sottoposti ad un successivo trattamento termico di raffinazione per migliorarne le qualità chimico-fisiche.

L'analisi di oli naturali è piuttosto complessa in quanto molte proprietà vanno determinate in piccole quantità di miscela di composizione sempre diversa.

La composizione degli acidi grassi presenti nell'olio viene solitamente determinata tramite analisi gascromatografica [74].

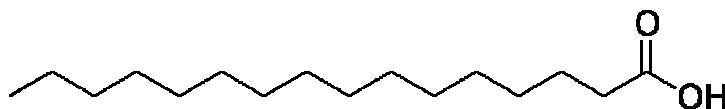
Le reazioni tipiche dei gliceridi sono le caratteristiche reazioni di esteri e acidi grassi, tra cui l'idrolisi o *saponificazione*, che prevede la scissione degli esteri in acidi e alcoli. Per idrolisi di un trigliceride si ottiene nuovamente, quindi, glicerina e i tre acidi grassi da cui si è formato.



Per questo tipo di reazione di idrolisi acida, l'eccesso di acqua, la temperatura ed elevate pressioni spostano l'equilibrio verso la formazione dei prodotti.

2.2.2. *Gli oli siccativi*

Gli oli siccativi utilizzati in pittura sono miscele vegetali di trigliceridi insaturi, con quantità minori di trigliceridi di acidi saturi, tra i più frequenti: ritroviamo l'acido palmitico  $C_{16}H_{32}O_2$ :

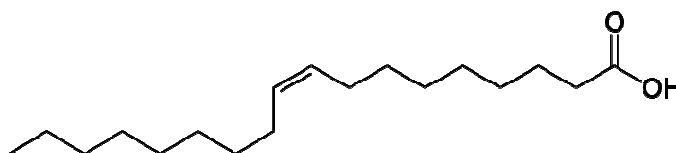


e l'acido stearico  $C_{18}H_{36}O_2$ :

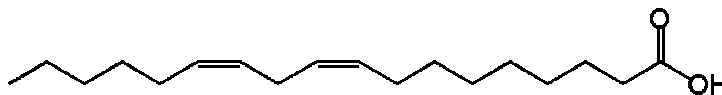


Gli acidi grassi insaturi più comunemente utilizzati per formare i trigliceridi degli oli siccativi sono:

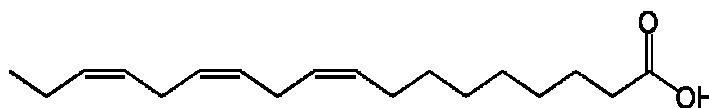
- Acido oleico  $C_{18}H_{34}O_2$  - con un doppio legame tra i carboni in posizione 9-10:



- Acido linoleico  $C_{18}H_{32}O_2$  - con due doppi legami tra i carboni in posizione 9-10 e 12-13:



- Acido linolenico  $C_{18}H_{30}O_2$  - con tre doppi legami tra i carboni in posizione 9-10, 12-13 e 15-16:



Le proporzioni e la tipologia di acidi grassi condensati nella molecola di trigliceride sono direttamente responsabili delle proprietà chimico-fisiche di un olio. Gli acidi grassi rilevati più comunemente all'interno di oli siccativi sono mostrati in Tabella 3 con il relativo grado di insaturazione [75].

Tabella 3: acidi grassi più abbondanti negli oli siccativi [75].

Nome sistematico acido	Nome comune acido	Formula bruta	Abbreviazione
Nonanoico	Nonanoico	$C_9H_{18}O_2$	C9
Dodecanoico	Laurico	$C_{12}H_{24}O_2$	C12
Tetradecanoico	Miristico	$C_{14}H_{28}O_2$	C14
Esadecanoico	Palmitico	$C_{16}H_{32}O_2$	C16
<i>cis</i> -9-esadecenoico	Palmitoleico	$C_{16}H_{30}O_2$	C16:1*
Ottadecanoico	Stearico	$C_{18}H_{36}O_2$	C18
<i>cis</i> -9-ottadecenoico	Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	C18:1*
<i>cis,cis</i> -9,12-ottadecadienoico	Linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	C18:2*
<i>cis,cis,cis</i> -9,12,15-ottadecatrienoico	Linolenico	$C_{18}H_{30}O_2$	C18:3*
<i>cis,trans,trans</i> -9,11,13-ottadecatrienoico	$\alpha$ -eleostearico	$C_{18}H_{30}O_2$	$\alpha$ -C18:3*
12-idrossi-9-ottadecenoico	Ricinoleico	$C_{18}H_{34}O_3$	-

\* indica il grado di insaturazione

Tra gli oli siccativi di impiego artistico più frequente vi sono l'olio di lino, l'olio di noce e quello di semi di papavero. Stesi in strato sottile, essi si trasformano per ossidazione all'aria, e successiva polimerizzazione radicalica, in una pellicola elastica e trasparente. La Tabella 4 riporta le percentuali dei cinque acidi grassi maggiormente presenti tra queste tipologie di olio. Bisogna tenere in considerazione, però, come queste percentuali dipendano dalla provenienza della materia prima di tipo vegetale da cui sono ricavati, e possano variare sensibilmente anche per uno stesso tipo di olio [75-76].

Tabella 4: Percentuali degli acidi grassi più abbondanti rispetto alla loro quantità totale per olio di lino, papavero e noce [75-76].

Oli siccativi	Acido grasso (% rispetto alla quantità totale di acidi grassi)				
	<i>Palmitico</i>	<i>Stearico</i>	<i>Oleico</i>	<i>Linoleico</i>	<i>Linolenico</i>
<i>Semi di lino</i>	4-10	2-8	10-24	12-19	48-60
<i>Semi di papavero</i>	9-11	1-2	11-18	69-77	3-5
<i>Noce</i>	3-8	0,5-3	9-30	57-76	2-16

Gli oli impiegati come *medium* pittorici hanno da sempre incontrato il favore degli artisti grazie alle loro diverse qualità. L'uso sistematico di oli siccativi come leganti ha inizio nella pittura italiana tra Quattrocento e Cinquecento, in seguito all'affermarsi dell'esperienza fiamminga. Nel Nord Europa, infatti, erano già noti ed impiegati fin dal *XIII* secolo [77]. Tra le caratteristiche di maggior pregio ritroviamo la facilità di stesura del colore e la possibilità di dipingere con grossi spessori pittorici, oppure mediante stesure di strati sottili o velature. Il loro lento essiccamento permette, inoltre, all'artista un eventuale ritocco successivo delle zone già dipinte, consentendogli una migliore accuratezza esecutiva. Infine, lo strato pittorico è dotato di grande elasticità, tenacia e resistenza ad umidità e muffe.

Il metodo di produzione degli oli siccativi a scopo artistico è rimasto immutato per secoli [73].

### 2.2.3. Additivi nelle formulazioni di bottega e altri componenti

Fin dall'antichità, nel processo produttivo degli oli siccativi erano compresi una precottura, che veniva eseguita a temperatura variabile, sopra i 100°C, per accelerare il processo di polimerizzazione, e l'utilizzo di diverse sostanze al fine di rendere più veloce e uniforme l'essiccamento. Si tratta principalmente di composti contenenti ioni  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  che influenzano lo stadio

ossidativo dell'olio e vengono pertanto detti *siccativi*. Anticamente, a titolo di esempio, era prassi aggiungere all'olio di lino dell'ossido di piombo o *litargirio*:  $PbO$ , oppure compierne la cottura in recipienti di piombo, allo scopo di aumentarne le proprietà siccative [77]. Anche rame e ferro vengono considerati buoni catalizzatori e, come gli elementi citati in precedenza, possono essere presenti in natura in diversi stati ossidativi [75].

Rispetto a quanto già citato, all'interno di un olio siccativo sono presenti, in piccola percentuale, altri acidi grassi saturi ed insaturi: acido arachico  $C_{20} - C_{20}H_{40}O_2$ , acido beenico  $C_{22} - C_{22}H_{44}O_2$  e acido lignocericico  $C_{24} - C_{24}H_{48}O_2$ . Diverse tipologie di fenoli sono inoltre presenti in percentuali minime negli oli vegetali. Trattandosi di antiossidanti naturali vengono considerati responsabili dell'effetto ritardante del processo iniziale di essiccamento dell'olio [70].

#### 2.2.4. Il processo di essiccamento degli oli

La reattività del doppio legame  $C=C$  è alla base delle trasformazioni che avvengono in un olio siccativo. Ad esempio, in una reazione di idrogenazione, gli acidi grassi dei trigliceridi coinvolti diventano saturi, stabili e solidi a temperatura ambiente, passano cioè dallo stato di olio a quello di grasso.

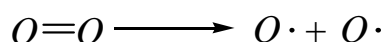
In una reazione di ossidazione invece, ha luogo il degrado della struttura e si ottengono composti ossigenati a più basso peso molecolare. Si verifica perciò un disfacimento della struttura del trigliceride, detto irrancidimento [77].

La reazione di ossidazione, con conseguente polimerizzazione dell'olio, è stata sfruttata storicamente nelle tecniche artistiche poiché permetteva il passaggio dallo stato di olio vero e proprio, ad un film polimerico di consistenza semi-solida. Per essiccamento, infatti, questo tipo di oli diventano film con ottime proprietà meccaniche e ottiche. Formano all'aria una pellicola polimerizzando grazie alla creazione di ponti intermolecolari, mentre gli oli non-siccativi rimangono fluidi all'aria a causa dell'alta percentuale di acidi grassi saturi che contengono. Si tratta, però, di un processo articolato e complesso.

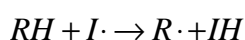


L'ossigeno in atmosfera può esistere in differenti stati: l'ossigeno tripletto  $^3O_2$  è lo stato fondamentale della molecola di ossigeno  $O_2$ , mentre l'ossigeno singoletto  $^1O_2$  è il suo stato eccitato [78-79]. In questa trattazione ci occuperemo della sola forma fondamentale:  $^3O_2$ .

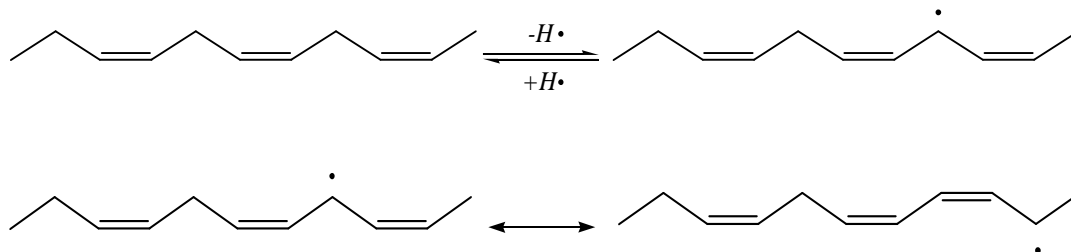
L'olio di lino steso all'aria in film sottili assorbe inizialmente in modo lento, poi più rapidamente, notevoli quantità di ossigeno, circa il 20-30% del suo peso [77]. Questo assorbimento da parte dell'olio, dà il via ad una reazione spontanea ed auto-catalitica di tipo ossidativo, detta auto-ossidazione iniziale, in cui l'ossigeno funge da iniziatore radicalico.



In questo genere di reazioni, infatti, è necessario un radicale libero sufficientemente reattivo, che ricopra il ruolo d'iniziatore e in grado, nel caso in esame, di generare facilmente radicali da acidi grassi insaturi o polinsaturi.



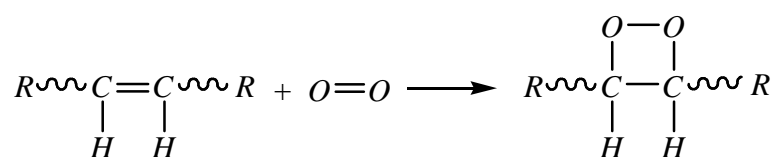
La fase iniziale di questo processo, consiste nella sottrazione di un idrogeno da un gruppo metilenico  $-CH_2$  ed avviene in modo preferenziale sul  $CH_2$  alilico compreso tra due doppi legami. Il carbonio radicale formatosi in seguito all'eliminazione dell'atomo di idrogeno, tende ad essere stabilizzato attraverso diverse strutture di risonanza e da un riarrangiamento molecolare che porta alla formazione di dieni coniugati.



Successivamente, i dieni ottenuti sono in grado di combinarsi con l'ossigeno atmosferico per generare radicali perossidici. Questi ultimi possono anche

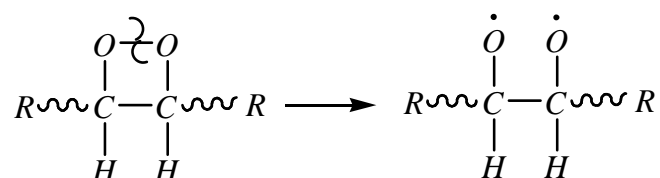
estrarre un idrogeno da un'altra molecola lipidica adiacente per dare un idroperossido. I composti così originati innescano una reazione a catena che consiste nel successivo stadio di propagazione della reazione di essiccamento dell'olio, la polimerizzazione ossidativa [77].

Scendendo più nel dettaglio, in condizioni normali e in assenza di catalizzatori, in 2-3 giorni si può osservare la formazione di perossidi generati dall'addizione di una molecola di  $O_2$  al doppio legame  $C=C$  dell'acido grasso:



In particolare, in questo stadio della reazione si osserva un notevole aumento della viscosità, un cambiamento dell'indice di rifrazione e di altre proprietà chimico-fisiche dell'olio.

I gruppi perossidici in condizioni normali sono, però, instabili e tendono a rompersi per scissione omolitica del legame formando radicali e costituendo, così, una sorta di iniziatore per la successiva reazione di polimerizzazione:



I perossidi ottenuti come prodotti di reazione ossidativa, dunque, determinano la propagazione della reazione di polimerizzazione radicalica della catena.

A seguito del processo auto-ossidativo iniziale s'innescano, così, il secondo *step* dell'essiccamento, la reazione di polimerizzazione vera e propria. Il prodotto dell'ossidazione e polimerizzazione dell'olio di lino è detto linossina [75].

La formazione di radicali porta all'instaurarsi di legami tra differenti molecole di gliceridi fino a costruire, gradualmente, una struttura molecolare reticolata nelle cui maglie restano incluse frazioni di trigliceridi non ossidati che rimangono allo stato liquido.

La formazione di macromolecole e l'essiccamento degli oli avviene in pochi mesi sulla superficie pittorica e si completa nel resto della stesura in un periodo più lungo, non ben definito, che dipende da vari fattori e può essere regolato da catalisi di diverso tipo. I fattori di maggior influenza sono: la disponibilità di ossigeno, eventuali trattamenti termici subiti dall'olio siccativo, l'influenza della luce, lo spessore del film pittorico, la presenza di ioni metallici nel pigmento disperso nel *medium*, che possono svolgere azione catalitica o ritardante, la presenza di siccativi o di antiossidanti, ecc. [75]. Il meccanismo di essiccamento in realtà è molto più complesso, dunque, di quanto presentato, proprio a causa dell'ampia variabilità dei fattori in gioco. La siccatività di un olio può essere espressa attraverso l'indice di siccatività o *Drying Index - D.I.*, indicatore del grado di insaturazione della molecola. Esso, infatti, viene calcolato sulla base delle percentuali di acidi grassi insaturi presenti nella molecola:

$$D.I. = \% \text{ acido linoleico} + 2 (\% \text{ acido linolenico})$$

Negli oli siccativi questo parametro si attesta, solitamente, su valori superiori a 70 [76]. Oli semi-siccativi formano film appiccicosi, mentre gli oli non-siccativi non sono in grado di formare film viscosi.

Nel film di olio di lino secco con struttura reticolata, i residui liquidi di gliceridi nei vuoti strutturali flessibilizzano il film e gli conferiscono resistenza, coesione, elasticità. Proprio per queste preziose caratteristiche gli oli siccativi sono stati impiegati diffusamente nelle tecniche pittoriche nel corso della storia dell'arte.

#### 2.2.5. *Ingiallimento e qualità del film pittorico*

Gli oli siccativi sono miscele di composti diversi in cui reazioni concorrenti possono avvenire simultaneamente, ad esempio la reazione di polimerizzazione e il contemporaneo degrado del film in corso di formazione. Tutti gli oli siccativi, inoltre, hanno la tendenza ad ingiallire con

l'invecchiamento. Si tratta di un processo che dipende da vari fattori, come il grado di purezza della sostanza, i trattamenti subiti, la presenza di particolari pigmenti, siccativi, di umidità, luce e dal tipo di olio in questione. L'assenza di luce, per esempio, favorisce l'ingiallimento, così come la presenza di gruppi cromofori, naturalmente contenuti nei semi di origine vegetale.

A parità di parametri, l'olio di lino ingiallisce più facilmente degli altri oli siccativi di uso comune in campo artistico. Dal punto di vista delle sue qualità ottiche, perciò, non può essere considerato pienamente soddisfacente [77].

Lo *stand oil* è un olio di lino prodotto per riscaldamento a temperature superiori ai 260°C, in assenza di ossigeno, a differenza dei normali processi di essiccamento che avvengono in condizioni aerobiche. Ha le caratteristiche di un materiale pre-polimerizzato formatosi con un meccanismo di poliaddizione. Secca più lentamente degli altri oli, ma dà film più duraturi, resistenti e meno soggetti ad ingiallimento.

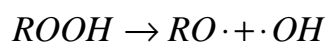
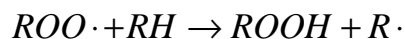
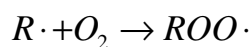
Anche olio di noce e di papavero ingialliscono meno dell'olio di lino, formano però film di qualità più scadente. In ambito pittorico vengono usati in unione a pigmenti chiari per sfruttarne il minor ingiallimento e in miscela con olio di lino. In particolare, l'olio di papavero forma un film che secca meno, più morbido, meno resistente ai solventi, che tende perciò a screpolarsi. L'olio di noce è migliore di quello di papavero, ma presenta anch'esso dei difetti: irrancidisce più facilmente e perciò si degrada in minor tempo.

Nonostante le problematiche riportate, l'utilizzo di olio di lino presenta il miglior rapporto costi/benefici. Per questo motivo è rimasto, nel corso della storia dell'arte, l'olio maggiormente impiegato in ambito artistico.

#### 2.2.6. *Il degrado per invecchiamento degli oli siccativi*

In quanto composti organici, anche gli oli siccativi subiscono un degrado che ne modifica le qualità nel corso del loro invecchiamento. Reazioni diverse possono avvenire all'interno della struttura reticolata del polimero causando

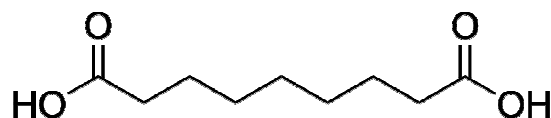
frammentazioni che, come diretta conseguenza, hanno la formazione di residui organici a catena corta:



Durante l'essiccamento del film, infatti, i perossidi e gli idroperossidi formati durante il processo auto-ossidativo iniziale, possono facilmente dare origine, per scissione omolitica del legame perossidico, ad ulteriori radicali, instabili ed altamente reattivi, come a prodotti secondari di reazione: alcoli, aldeidi e chetoni, che evaporano insieme all'acqua presente nella matrice lipidica della pittura. Questi VOCs, inoltre, possono dare origine a prodotti di ossidazione radicalica terziaria [17, 60, 76].

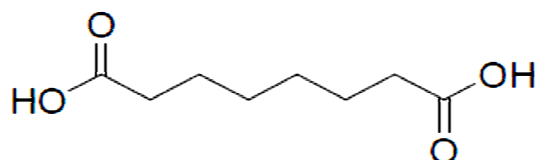
Inizialmente il film pittorico è apolare e idrorepellente, ma nel tempo si modifica a contatto con l'atmosfera e con i pigmenti dispersi nel *medium*. I processi ossidativi e idrolitici che possono instaurarsi nel tempo, infatti, portano alla rottura parziale delle maglie reticolari del polimero. Si formano così terminali idrofili più piccoli: ossidrilati e carbossilati. Accanto ad acidi monocarbossilici idrossilati, in un film pittorico invecchiato vengono comunemente rinvenuti anche altri composti a minor peso molecolare: diidrossiacidi ed acidi dicarbossilici [76]. Alcuni di questi prodotti di reazione si legano direttamente alla molecola di gliceride ma non partecipano alla formazione di legami reticolati. Il tipo e la quantità di composti formati durante l'invecchiamento dipende dalla posizione del carbonio al quale avviene la scissione ossidativa.

Il prodotto di degrado riscontrato con maggior frequenza in film pittorici invecchiati è l'acido azelaico  $2C9 - C_9H_{16}O_4$ :

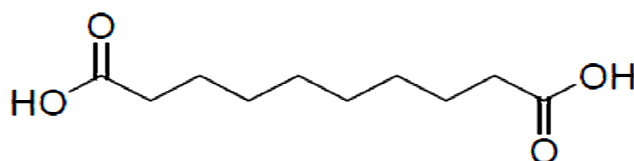


Si tratta di un acido dicarbossilico risultante dalla scissione ossidativa del doppio legame sul carbonio in posizione 9 degli acidi grassi insaturi presenti nel trigliceride (acidi oleico, linoleico, linolenico). Si tratta, in tutti e tre i casi, dell'insaturazione più vicina al gruppo funzionale carbossilico. La maggior parte di acido azelaico che si forma durante il processo d'invecchiamento si lega al gliceride tramite il legame etereo che univa il glicerolo all'acido grasso originale.

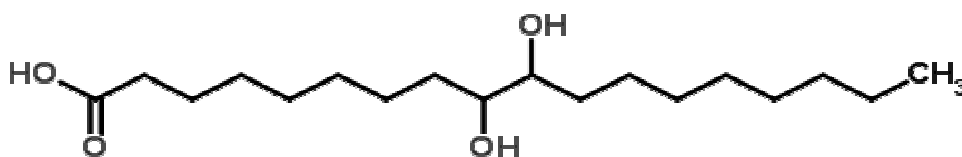
Altri prodotti di degrado includono gli acidi dicarbossilici a otto e dieci atomi di carbonio, rispettivamente: acido suberico  $2C8 - C_8H_{14}O_4$



e acido sebacico  $2C10 - C_{10}H_{18}O_4$



Questi acidi dicarbossilici sono prodotti terminali del processo auto-ossidativo, normalmente presenti in stesure essiccate. Sono composti relativamente stabili, tanto da essere indicatori dell'abbondanza originale di acidi grassi insaturi nel film pittorico [76]. Tra gli acidi diidrossilici formati per invecchiamento, invece, il più abbondante è l'acido 9,10-diidrossiottadecanoico, prodotto dall'idratazione del doppio legame tra i carboni in posizione 9-10 dell'acido grasso presente nel trigliceride. La sua formazione, infatti, è in competizione con la reazione di formazione dell'acido azelaico.



Alcuni altri componenti si formano, infine, per ossidazione e foto-ossidazione ed includono prodotti con gruppi funzionali epossidici, ossidici ed idrossilici [76].

Il film pittorico subisce, inoltre, degrado a contatto con pigmenti basici o dissociabili che, salificando, danno composti organometallici. Si tratta di gruppi con proprietà idrofile che sensibilizzano il film all'azione dell'acqua che, penetrando tra le maglie del polimero, ne velocizza i processi ossidativi e idrolitici. Anche processi fisici di tipo reologico influiscono sulla qualità e sul degrado della pellicola. L'essiccazione, infatti, avviene sotto tensione in un film non omogeneo, ma con tanti microscopici nuclei a forma di cella, dentro i quali sono presenti tensioni che si amplificano, fino a dare un evidente effetto di *craquelure*. Il fenomeno, comune a tutti i film pittorici, non solo a quelli formati da leganti oleosi, può essere determinato anche da altri fattori estranei al legante. Si tratta, in ogni caso, di un avvenimento che produce un aumento della superficie specifica e che, quindi, apre nuovi accessi al degrado di tipo chimico del materiale [77].

Anche questo tipo di processi di degrado ha una lenta origine già durante la fase di essiccamento, come accennato, in qualità di reazioni concomitanti e concorrenti.

Infine, si può avere degrado delle qualità ottiche e meccaniche del film anche con l'utilizzo poco cauto di solventi impiegati durante l'intervento di restauro, poiché questi ultimi tendono a dare lisciviazione dei gliceridi liquidi, diminuendo la flessibilità del film, oppure creando saponificazione, o iniziando altre reazioni parassite [80].

### 2.3. Nuove formulazioni pittoriche: i colori ad olio in tubetto

Nei primi decenni del Novecento vennero introdotti in campo artistico leganti innovativi che riscossero un immediato successo [81]. Già al termine degli Anni '40 le resine acriliche divennero molto popolari tra i prodotti artistici per pittori. I cosiddetti colori polimerici, infatti, creati dalla dispersione di

pigmento in un'emulsione acrilica, presentavano nuove, indubbie proprietà. Si trattava di colori che asciugavano rapidamente, formando un film impermeabile, di brillantezza e lucentezza diverse dai materiali storicamente impiegati in pittura, e che presentavano grande versatilità e flessibilità [82].

Data al 1841 l'invenzione dei tubetti metallici in stagno, ad opera dell'artista americano John Goffe Rand, nei quali conservare le nuove formulazioni pittoriche ad olio [83]. Nonostante i vantaggi presentati dai nuovi materiali immessi sul mercato, infatti, l'olio ha continuato a mantenere la sua popolarità come *medium* pittorico nel corso del XX secolo. Grazie alla sua grande flessibilità e versatilità di caratteristiche, dunque, l'olio non è mai stato completamente rimpiazzato [70], ma si è evoluto subendo un processo d'industrializzazione che, come per altri prodotti, ne ha in alcuni casi alterato la composizione. L'invenzione di J.G. Rand venne presto commercializzata nelle industrie britanniche ed esportata negli Stati Uniti d'America. La ditta inglese *Winsor & Newton* fu la prima a realizzare i nuovi tubetti di colore secondo il progetto di Rand. Si deve al produttore francese Alexandre Lefranc, invece, l'invenzione, nel 1859, dei tappi a vite per garantire la chiusura ermetica del contenitore metallico e prolungare, così, la durata della formulazione pittorica. Queste innovazioni tecniche, hanno apportato la grande novità e permesso il consistente vantaggio di avere sempre a disposizione colori ad olio freschi, pronti per essere stesi [70].

Lo sviluppo nella produzione dei colori ad olio e il progresso delle nuove tecnologie di produzione industriale perdureranno per tutto il XIX e XX secolo. A causa delle esigenze conservative e di mantenimento del nuovo *colore in tubetto* gli additivi presenti nella formulazione pittorica industriale sono diversi e molteplici rispetto a quanto riportato per le ricette tradizionali. Nella maggior parte dei casi, tutti i prodotti addizionati al pigmento disperso nel *medium* oleoso non vengono riportati nell'etichetta del colore [70]. Anche gli stessi oli impiegati come leganti non si limitano a quelli storicamente di



comune utilizzo, ma vengono affiancati da una grande varietà di oli siccativi, semi-siccativi e non-siccativi.

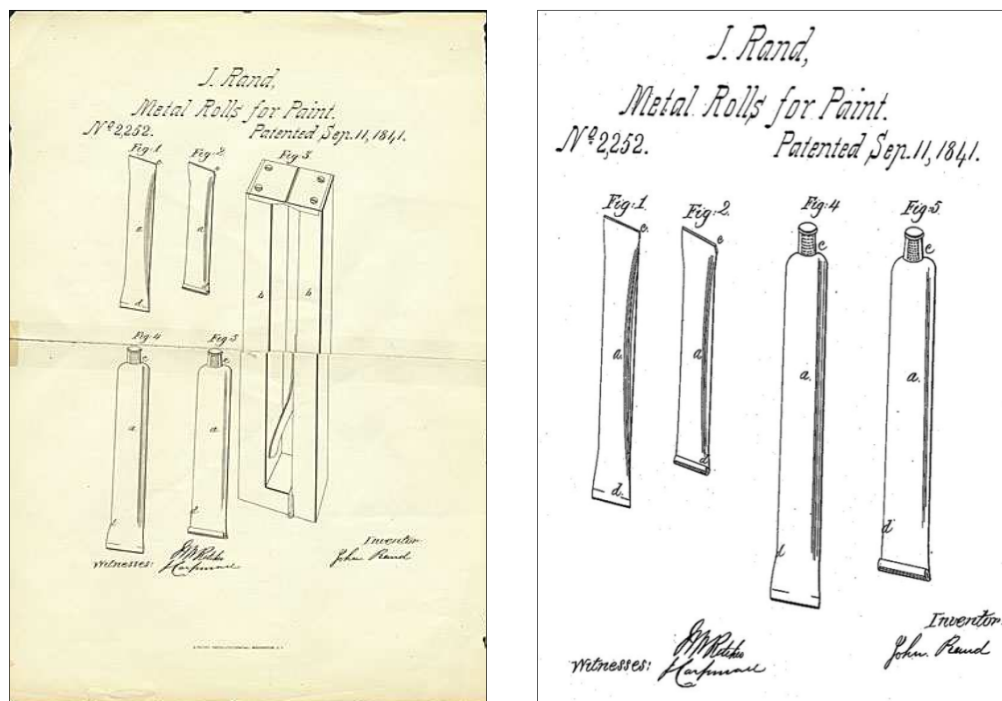


Figure 1 e 2: Disegni di J.G. Rand per il brevetto di tubi metallici per pitture artistiche, depositati presso lo *United States Patent Office* [87].

Nel realizzare le nuove pitture industriali, infatti, sono state impiegate diverse tipologie di oli vegetali, spesso più economiche del tradizionale olio di lino [82]. L'olio di noce, la cui raffinazione in ambiente basico sembrava averne risolto i problemi d'irrancidimento, ad esempio, venne presto sostituito dall'olio di cartamo per i vantaggi economici ottenuti grazie al suo avvicendamento con prodotti di qualità simile, ma che non presentavano lo stesso problema, in un contesto in cui i nuovi colori dovevano essere stoccati per esigenze commerciali.

Tra gli oli siccativi di nuovo impiego si annoverano: olio di cartamo o zafferanone, olio di semi di soia e il cosiddetto olio di legno. Olio di semi di girasole ed olio di cotone vengono impiegati per le loro qualità semi-siccate,

mentre tra gli oli non-siccativi si ritrovano spesso, nelle formulazioni industriali, olio di colza ed olio di ricino [84]. Questi composti lipidici potevano essere impiegati accanto all'olio di lino, riducendone le quantità impiegate, o sostituirlo in miscele di diversa composizione [76].

L'estrema lentezza nell'essicare dei nuovi prodotti industriali, molti dei quali, come indicato, contengono composti semi- o non-siccativi, ha reso necessari diversi trattamenti di raffinazione. L'aggiunta di prodotti siccativi, i trattamenti termici e l'utilizzo in miscele con una frazione percentuale maggiore di leganti con proprietà siccative sono tra i processi riscontrati più frequentemente. Queste procedure di raffinazione hanno, però, reso la produzione dei colori ad olio piuttosto complessa, proprio a causa della grande varietà e variabilità di fattori in gioco [76]. Di seguito vengono indicati i trattamenti di raffinazione più diffusi a livello industriale [85]:

- *Spremitura dell'olio a freddo*: permette l'estrazione di grandi quantità d'olio e di piccole percentuali di altri prodotti. L'olio così ottenuto è di elevata qualità.
- *Riscaldamento precedente o contestuale all'estrazione*: oltre all'olio in questo processo vengono estratte mucillagini, composti proteici, ecc., che rendono necessario un successivo *step* di raffinazione.
- *Aggiunta di siccativi chimici*: aumenta la velocità di essiccamento del film, ma ne diminuisce anche la durata, catalizzandone i processi di degrado.
- *Raffinazione in ambiente acido*: aumenta il numero di acidi grassi liberi e la bagnabilità dei pigmenti.
- *Raffinazione in ambiente basico*: introdotta nel 1923 [82], riduce il numero di acidi grassi liberi e produce un olio molto pulito. È necessaria l'aggiunta di un surfattante per aumentare la bagnabilità dei pigmenti nel *medium* oleoso. Tra i più impiegati vi è l'alluminio stearato [86].

Diverse sono le tipologie di additivi impiegati nella produzione industriale di colori ad olio per artisti.

Agenti disperdenti vengono aggiunti al fine di influenzare le proprietà di maneggevolezza e di durata nel tempo dell'olio. Comunemente vengono impiegate sostanze che permettono al pigmento solido, una volta macinato, di venire disperso nel legante oleoso, ottenendo colori fluidi ma che devono comunque mantenere corpo. Per raggiungere buone qualità di stesura ed adesione al supporto, dunque, è comunque necessario un certo grado di flocculazione del pigmento solido disperso [70]. La quantità di olio necessaria per fissare il pigmento cambia al variare delle sostanze solide che lo formano. Normalmente, per raggiungere un buon grado di plasticità del film, che funga anche da pellicola protettiva per le particelle di pigmento, viene aggiunta una piccola eccedenza di olio nella miscela [82]. Non bisogna dimenticare, però, come l'olio in eccesso aumenti il rischio di ingiallimento del film e ne renda difficile l'essiccamento. Come agenti disperdenti vengono comunemente impiegate soluzioni liquide o gel di saponi metallici, al fine di ottenere dispersioni colloidali con proprietà micellari. I più importanti a livello commerciale sono i sali di alluminio, magnesio, zinco, calcio, piombo e manganese. Si tratta di composti molto solubili in solventi organici e ricoprono diversi ruoli nelle formulazioni pittoriche: siccativi, additivi lubrificanti, catalizzatori, addensanti ed emulsionanti. L'aggiunta di agenti disperdenti alla miscela oleosa comporta, naturalmente, anche dei vantaggi economici derivanti dalla minor quantità di pigmento necessario nella formulazione.

L'aggiunta di agenti stabilizzanti facilita la permanenza del pigmento in sospensione, uniforma la qualità del colore nel tubetto e ne prolunga la scadenza. Queste sostanze tixotropiche vengono comunemente divise in tre diverse classi [82]:

- Cere o materiali cerosi che formano una sospensione colloidale olio-pigmento;
- Acqua o soluzioni acquose che permettono la formazione di un'emulsione gelatinosa acqua-olio;
- Pigmenti inerti, come l'allumina  $Al(OH)_3$ , che permettono la formazione di impasti.

Al giorno d'oggi come *siccativi* vengono largamente impiegati linoleati di metalli di transizione o altri catalizzatori di sintesi [77]. Sono sostanze che devono permettere un veloce, ma controllabile, essiccamento del film. Si attestano in quantità minori dello 0,1% in formulazioni pittoriche di buona qualità, mentre possono essere rinvenuti con maggior abbondanza nelle pitture economiche e di minor qualità. Tra i prodotti di comune utilizzo si riconoscono i sali di cobalto, vanadio e manganese, piombo, zirconio, zirconio-calcio e calcio-stronzio [70].

Il bianco di zinco viene spesso aggiunto per migliorare la scorrevolezza dell'impasto e la sua pennellabilità. Lo stesso dicasi per il carbonato di calcio e il silicato di alluminio che svolgono, inoltre, la funzione di carica e riempitivo, andando a migliorare anche il potere coprente del colore. Per donare maggior brillantezza al dipinto i colori possono essere diluiti con vernice, mastice o *dammar*, cera d'api o trementina veneta, diluizione che, permettendo l'impiego di minori quantità di materia prima, rende questa tipologia di colori anche più economica.

Nei processi industriali moderni, dunque, sono molti gli additivi che vengono inclusi nelle formulazioni pittoriche. L'aggiunta di acqua, resine, cere, riempitivi ed alteranti, in misura variabile, è molto frequente, soprattutto nei prodotti più economici. La conoscenza della quantità e della tipologia di questi additivi, però, rimane spesso ignota perché non certificata dal produttore [88].

### 3. INTERAZIONE OSSIDATIVA TRA L'OZONO E LE PITTURE AD OLIO INDUSTRIALI

Alla luce di quanto esposto in precedenza risulta di estremo interesse indagare il comportamento delle formulazioni oleose industriali in relazione alle interazioni ossidative che l'ozono può creare con questi materiali.

Le differenze nelle proprietà chimico-fisiche, meccaniche ed ottiche dei film pittorici ad olio, infatti, sono strettamente influenzate dalle metodologie di estrazione, dal processo produttivo e dagli eventuali trattamenti di raffinazione subiti dall'olio. Per quanto riguarda i colori ad olio di produzione industriale, queste differenze sono ancor più marcate e coinvolgono un numero maggiore di variabili, come accennato, correlate alla preparazione e al mantenimento nel tempo delle formulazioni pittoriche. Con il termine generico di *olio*, come mostrato, viene infatti indicata una grande varietà di *media* la cui composizione non sempre è nota e certificata.

Studi condotti su diversi set di dati, inoltre, hanno mostrato un aumento del livello di ozono troposferico, grazie ai monitoraggi condotti negli ultimi trent'anni, che si attesta in un intervallo dell'1-2% annuo. Le proiezioni stimate indicano che il trend intrapreso non cesserà nei prossimi decenni [66].

Per questi motivi si ritiene necessario un maggior approfondimento sull'influenza che gli additivi industriali, che caratterizzano le pitture impiegate nell'arte contemporanea, possono avere nel normale degrado ossidativo di un olio in presenza di ozono.

È noto, infatti, l'importante effetto che l'ozono ha nel degrado di una pittura. La molecola di ozono reagisce con le insaturazioni presenti nei trigliceridi che compongono gli oli siccativi, diventando sorgente significativa di radicali liberi, *VOCs* e composti stabili, semi-volatili e multifunzionali, in ambiente *indoor*: in particolare, composti carbonilici, carbossilici e idrossilici. Con il

tempo, la rottura dei legami del film pittorico indebolisce l'elasticità fisica del materiale e comporta la produzione di prodotti di decadimento con colorazione diversa. L'ozono, reagendo con il film pittorico, infatti, rimuove i leganti polimerici dalla superficie per formazione di ozonidi dalla reazione con i doppi legami degli acidi grassi. Visivamente il degrado appare sotto forma di *cracking*, esfoliazione e decolorazione.

La realizzazione di un sistema di invecchiamento artificiale causato da un flusso controllato di una miscela  $O_2/O_3$ , su stesure di film pittorici eseguite con colori ad olio di produzione industriale, si propone, dunque, di indagare l'entità del degrado ossidativo di tali pitture e l'eventuale effetto catalitico degli additivi presenti nelle formulazioni impiegate.

In passato la chimica dell'ozono *indoor* è stata spesso trascurata in letteratura poiché la maggior parte degli strumenti analitici applicati all'analisi della qualità dell'aria in ambienti chiusi, mal si adatta all'indagine di specie dalla vita breve, reattive o a composti molto polari, multi-funzionali ed ossigenati [66].

In termini analitico-strumentali, le tecniche impiegate in letteratura per l'analisi dell'invecchiamento di leganti oleosi hanno portato all'individuazione di alcuni *markers* di degrado, che possono essere utili per indagare l'effetto ossidativo dovuto all'invecchiamento artificiale con ozono.

Accanto alla Spettrofotometria infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR), che permette di valutare la presenza di determinati gruppi funzionali propri del composto in esame o dei suoi prodotti di degrado [89], la Gascromatografia accoppiata alla Spettrometria di massa (GC/MS) ha trovato largo impiego poiché permette un'analisi non solo qualitativa, ma anche quantitativa dei principali acidi grassi che compongono un olio siccativo (cfr. Tabella 3), dei suoi prodotti di degrado (cfr. paragrafo 2.2.6. *Il degrado per invecchiamento degli oli siccativi*) e dei loro rapporti reciproci [90-94].

Di seguito vengono riportati i principali rapporti molari tra acidi grassi proposti in letteratura per l'identificazione e la caratterizzazione di *media* lipidici [70, 95].

- *A/P - Acido Azelaico/Acido Palmitico*: il rapporto tra gli acidi azelaico e palmitico normalmente permette di caratterizzare i *media* impiegati in pittura e distinguere tra oli siccativi ( $A/P > 1$ ) e leganti a base d'uovo ( $A/P < 0,3$ ). Si tratta di un rapporto molare di grande utilità per l'identificazione della tempera grassa: un'emulsione di olio in uovo o, meno comunemente, olio in caseina.

Per quanto riguarda la caratterizzazione di leganti lipidici, come nel caso in esame, alte percentuali di acidi dicarbossilici, ed in particolare di acido azelaico, vengono riscontrate in oli siccativi invecchiati. Come presentato precedentemente, infatti, essi si formano durante l'auto-ossidazione degli acidi grassi insaturi presenti nell'olio siccativo. Il rapporto  $A/P$  è, dunque, un buon indicatore del grado d'insaturazione iniziale del legante e del suo stato di conservazione. Come facilmente comprensibile, si tratta di un rapporto molare fortemente influenzato da diversi fattori: il tasso di ossidazione, degrado e polimerizzazione del legante; l'età del film pittorico; gli eventuali trattamenti termici subiti durante la preparazione dell'olio; la presenza di pigmenti e siccativi.

- *D/P - Acidi Dicarbossilici/Acido Palmitico*: il rapporto tra la somma degli acidi dicarbossilici: suberico, azelaico e sebacico, e la concentrazione molare di acido palmitico (o stearico, rapporto  $D/S$ ) fornisce una valutazione del grado di avanzamento del processo di essiccamento dell'olio. Gli acidi grassi dicarbossilici, infatti, sono più abbondanti in film invecchiati, in quanto prodotti di degrado di molecole insature.
- *A/Sub - Acido Azelaico/Acido Suberico*: fornisce una valutazione dei processi di pre-riscaldamento eventualmente occorsi durante la fase di

preparazione dell'olio siccativo. Quando il rapporto è maggiore di 6 l'olio è considerato crudo, non pre-riscaldato. Se il valore si attesta nell'intervallo tra 2 e 3 ci si riferisce ad un olio cotto, per esempio per pre-polimerizzazione del *medium*.

- *O/S - Acido Oleico/Acido Stearico*: il rapporto tra acido oleico e stearico è d'aiuto per definire la maturità di un film pittorico ad olio. Questo valore è un indice del grado di ossidazione subito dal film, poiché l'acido insaturo è particolarmente reattivo con agenti ossidanti quando esposto all'aria. Normalmente il rapporto *O/S* per un film invecchiato è di circa 0,1-0,2 poiché il contenuto di acido oleico residuo è piuttosto basso.
- *P/G - Acido Palmitico/Glicerolo*: il rapporto tra acido palmitico e glicerolo è utile per comprendere le trasformazioni chimiche che avvengono durante l'essiccamento e invecchiamento di film pittorici. Può essere inoltre d'aiuto nell'identificare il tipo di olio siccativo impiegato [70].
- *P/S - Acido Palmitico/Acido Stearico*: questo rapporto viene usato convenzionalmente per identificare gli oli siccativi tradizionali impiegati in ambito artistico [75].
  - Olio di lino:  $P/S = 1,7$ ;
  - Olio di semi di papavero:  $P/S > 3$ ;
  - Olio di noce:  $P/S = 2,6$ .

Questa valutazione si basa sull'asserzione che gli acidi grassi saturi non subiscano modificazioni durante il processo di essiccamento di un olio [75]. Tuttavia, alcuni studi hanno evidenziato l'abbassamento del rapporto *P/S* durante l'invecchiamento di un film pittorico, dovuto preferenzialmente ad una perdita di acido palmitico rispetto all'acido stearico [95]. È stato inoltre sottolineato come la presenza di stearati, solitamente di zinco o alluminio, influenzi direttamente il rapporto *P/S*.



## PARTE SPERIMENTALE

### 1. REAGENTI, STANDARD E MATERIALI

I colori ad olio di produzione industriale, impiegati nella realizzazione delle stesure pittoriche (Figura 3), sono stati acquistati presso la ditta MAIMERI e si dividono nella gamma *Artisti* (colori ad olio extra-fini): Bianco di Titanio 018, Ocra rossa 191, Rosso di Cadmio medio 228, Terra di Siena bruciata 278, Verde smeraldo 348, Blu ceruleo 368, Nero avorio 535; e *Classici* (colori ad olio fini): Giallo di Cadmio scuro 084, Verde ossido di Cromo 336, Blu di Prussia 402. Per il provino realizzato con solo legante lipidico, privo di pigmenti, è stato impiegato dell'olio di lino pressato a freddo e filtrato, della ditta KREMER.



Figura 3: Colori ad olio impiegati per la realizzazione delle stesure pittoriche.

Le soluzioni standard di acidi grassi, identificati e quantificati grazie all'analisi *GC/MS*, provengono da diverse aziende e vengono di seguito indicate ciascuna con il proprio grado di purezza.

L'acido Laurico (grado FCC,  $\geq 98\%$ ) è stato acquistato dalla SAFC. Gli acidi Miristico (grado GC,  $\geq 99,5\%$ ), Suberico ( $\geq 98,0\%$ ) e Azelaico (grado GC,  $99,0\%$ ) sono stati acquistati dalla FLUKA ANALYTICAL, così come gli acidi grassi insaturi, tutti di grado GC, Palmitoleico ( $\geq 98,5\%$ ), Linoleico ( $\geq 99,0\%$ ) e Linolenico ( $\approx 70\%$ ). L'acido Stearico di grado GC ( $\approx 99\%$ ) è stato acquistato dalla ditta SIGMA-ALDRICH, l'acido Palmitico (99% minimo) dalla SIGMA, l'acido Oleico (90%) dalla ALDRICH CHEMISTRY, mentre l'acido Sebacico (99%) dalla ALDRICH.

Come standard interno è stato impiegato l'acido Nonadecanoico  $C_{19}H_{38}O_2$ , anch'esso acquistato dalla FLUKA ANALYTICAL (grado GC,  $\geq 99,5\%$ ).

Il glicerolo è della ACROS ORGANICS REGENT ed è di grado ACS (99,6%).

Come solvente è stato utilizzato metanolo di grado ACS ( $\geq 99,8\%$ ) della SIGMA, mentre come agente derivatizzante è stato impiegato Meth-Prep II™: una soluzione al 5% in metanolo di 3-(Trifluorometil)feniltrimetilammonio-idrossido, prodotto dalla ditta ALLTECH.

Prima di ogni analisi GC/MS, le soluzioni dei diversi campioni e le soluzioni per la determinazione dei fattori di risposta sono state trattate con azoto 5.0 (purezza 99,999%), prodotto dalla ditta SIAD. Per quanto riguarda l'invecchiamento artificiale, l'ozonizzatore impiegato è stato alimentato da un flusso di ossigeno 5.0 (purezza 99,999%), anch'esso acquistato dalla ditta SIAD.

### 1.1. Controllo delle contaminazioni organiche

Per minimizzare e controllare le interferenze è stata posta grande attenzione nell'evitare contaminazioni organiche della vetreria impiegata e dei campioni analizzati. La scelta dei materiali utilizzati, infatti, ha previsto l'esclusione di materie plastiche in grado di adsorbire o rilasciare sostanze organiche. Tra gli strumenti impiegati vi sono, dunque, spatole e pinze in metallo, bisturi a lama mobile in acciaio per il campionamento, supporti in vetro e Teflon.

Per evitare le contaminazioni dovute a residui organici in tracce, tutta la vetreria impiegata è stata sottoposta a lavaggi con una soluzione di Contrad<sup>®</sup>2000 della ditta VWR INTERNATIONAL e successivi risciacqui con acqua di rete, acqua Milli-Q e acetone di grado pesticidi della ditta ROMIL. Infine, la vetreria di laboratorio, in particolare micro-*vials* e micro-siringhe per l'iniezione gascromatografica, è sempre stata avvinata con metanolo.

## 2. STRUMENTAZIONE

Tutte le pesate sono state eseguite su bilancia analitica METTLER TOLEDO TG50 MT5, con una precisione di 0,01 mg.

Le soluzioni per la determinazione dei fattori di risposta (*RF*) e dei campioni da analizzare in *GC/MS*, sono state concentrate a secco utilizzando una piastra riscaldante AccuBlock<sup>™</sup> *Digital Dry Bath* della LABNET INTERNATIONAL.



Figure 4 e 5: Bilancia analitica (immagine a sinistra) e *Digital Dry Bath* (immagine a destra).



Figura 6: Misuratore di ozono AEROQUAL.

Le misurazioni dei valori di concentrazione di ozono sono state eseguite con un sistema portatile di misurazione AEROQUAL *Series 500* con testine di rilevamento intercambiabili: (0-0,15 ppm) e (0-10 ppm). Lo spessore delle stesure pittoriche e dei supporti in vetro è stato misurato con un calibro con precisione al centesimo di millimetro.

### 3. TECNICHE IMPIEGATE

#### 3.1. Colorimetria

La difficoltà nella comunicazione precisa del colore e della definizione stessa del concetto di *colore*, risiede nella natura esclusivamente percettiva dello stesso. Il colore, infatti, è un fenomeno del tutto soggettivo, che esiste solo negli occhi e nella mente dell'osservatore.

La *colorimetria* è una disciplina che si occupa della standardizzazione e della misurazione del colore attraverso lo studio di *modelli di colore*. Questa tecnica permette, dunque, di esprimere un colore in modo preciso, secondo standard comuni ed uniformi. Il controllo visivo, invece, è inevitabilmente legato alle caratteristiche della percezione e dell'esperienza personale di ognuno di noi, così com'è influenzato da diversi fattori (la sorgente luminosa impiegata per illuminare un oggetto, le differenze di sfondo, che fanno apparire un colore più o meno opaco per contrasto con lo sfondo stesso, ecc.). Diventa dunque di estrema importanza, nella definizione precisa del colore, mantenere costanti le condizioni di osservazione, in particolare l'angolo di osservazione e l'angolo d'illuminazione dell'oggetto in esame [96].

Già all'inizio del XIX secolo diversi studi, tra i quali si annoverano quelli di Johann W. Goethe [97] e del pittore romantico Philipp O. Runge [98], tentarono di individuare dei criteri per definire il colore in modo oggettivo, ideando diversi metodi colorimetrici empirici, basati sul confronto diretto con campioni colorati, ordinati secondo *tinta* (colore), *saturazione* (brillantezza) e *luminosità* (chiarezza). Nel 1853 Hermann G. Grassmann pubblicò la prima sistematica teoria dei colori nell'opera *Sulla teoria della mescolanza dei colori* [99]. A lui si deve l'introduzione dello *spazio colorimetrico tridimensionale*, del tutto analogo allo spazio dei vettori, dove ogni colore è individuato da un vettore, vale a dire da tre coordinate indipendenti, che potevano essere terne di qualsiasi tipo. Un metodo di classificazione molto noto, il primo vero tentativo di accurata classificazione numerica dei colori, si deve all'artista americano Albert H. Munsell, che nel 1905 introdusse un sistema di descrizione basato sul confronto visivo con una lunga serie di campioni di cartoncino colorato ordinati in base a tinta, saturazione (croma) e luminosità (valore) [96].

- La *tinta* è l'attributo della percezione del colore mediante il quale un oggetto è giudicato essere rosso, verde, blu, giallo, ecc.
- La *saturazione* è l'attributo che esprime il grado di maggior purezza che un colore possiede rispetto ad un grigio di pari luminosità. Tutti i grigi hanno saturazione nulla.
- La *luminosità* è l'attributo per mezzo del quale un oggetto viene giudicato riflettere più o meno la luce, nei confronti di un secondo oggetto.

Questi tre elementi possono essere uniti per formare il cosiddetto solido del colore (Figura 7): le tinte formano il cerchio esterno del solido, mentre la luminosità costituisce l'asse centrale e la saturazione il raggio orizzontale. Ad ogni colore, pertanto, viene associata una terna numerica in grado di descriverlo univocamente.

Successivamente, nel corso degli anni, sono stati sviluppati sistemi alternativi

per esprimere numericamente il colore. Una menzione particolare merita la *Commission Internationale de l'Eclairage*, un'organizzazione internazionale denominata comunemente *CIE*, a cui, al giorno d'oggi, si fa ordinariamente riferimento per gli studi in ambito colorimetrico. I due modelli più conosciuti sviluppati dalla *CIE* sono lo spazio di colore  $xyY$  ( $CIE_{xyY}$ ), ideato nel 1931 in base ai valori tristimolo  $XYZ$ , e lo spazio di colore  $L^*a^*b^*$  ( $CIE_{L^*a^*b^*}$ ), ideato nel 1976 per uniformare maggiormente le differenze di colore in relazione alla percezione visiva.

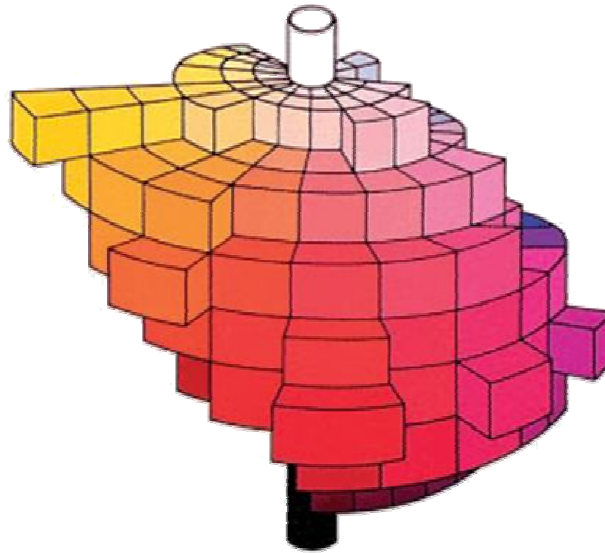


Figura 7: Il solido del colore [96].

### 3.1.1. Spazio colore $CIE_{L^*a^*b^*}$

Lo spazio colore  $CIE_{L^*a^*b^*}$  si basa su un set di coordinate,  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , completamente nuove rispetto ai modelli precedenti. I tre parametri, correlati alla terna tristimolo  $XYZ$  tramite formule di trasformazione [99], associano un colore ad un punto all'interno della sfera colorimetrica sulla quale è centrato il sistema di assi cartesiani ortogonali  $L^*a^*b^*$ .

- $L^*$  rappresenta la luminosità, cioè la posizione sull'asse dal nero al bianco.

È sempre positiva e può assumere valori da 0, corrispondente al nero, a 100, equivalente al bianco.

- $a^*$  e  $b^*$  rappresentano le coordinate di cromaticità. I loro valori possono essere positivi o negativi.
  - $a^* > 0$  rappresenta la componente rossa;
  - $a^* < 0$  rappresenta la componente verde;
  - $b^* > 0$  rappresenta la componente gialla;
  - $b^* < 0$  rappresenta la componente blu.

Un colore, infatti, non può essere contemporaneamente rosso e verde, ovvero giallo e blu, in quanto tali colori sono reciprocamente complementari rispetto al bianco nella sintesi additiva [99]. Il centro della sfera colorimetrica è acromatico. Quando i termini  $a^*$  e  $b^*$  aumentano in valore assoluto, ed un punto si sposta dal centro della sfera, la saturazione del colore aumenta.

La Figura 8 rappresenta il solido dei colori per lo spazio  $L^*a^*b^*$ , mentre la Figura 9 visualizza una sezione orizzontale dello stesso solido, ad un dato valore di  $L^*$ .

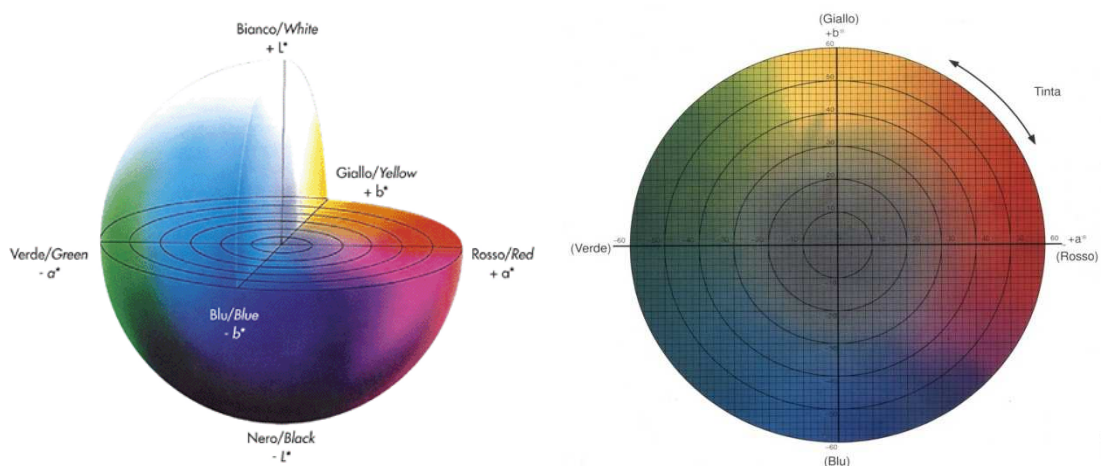


Figure 8 e 9: Il solido dei colori nel sistema  $CIE L^*a^*b^*$  (immagine a sinistra); diagramma di cromaticità  $a^*b^*$ , che rappresenta tutti i colori visibili ad una data luminosità attraverso la proiezione del modello  $L^*a^*b^*$  sul piano  $L^* = 50$  (immagine a destra) [99].

La distanza tra due punti nello spazio del sistema  $CIEL^*a^*b^*$  corrisponde, in prima approssimazione, alla differenza percepita dall'occhio. Si può quindi definire un parametro che rappresenti la differenza tra due colori, data dall'estensione allo spazio tridimensionale del teorema di Pitagora. Se si prendono due punti qualsiasi  $O$  e  $P$ , con le rispettive terne di valori  $L^*a^*b^*$ , definendo le differenze dei singoli parametri:

$$\delta L^* = L^*_P - L^*_O$$

$$\delta a^* = a^*_P - a^*_O$$

$$\delta b^* = b^*_P - b^*_O$$

la distanza fra i due punti è data da:

$$\Delta E = \sqrt{(\delta L^*)^2 + (\delta a^*)^2 + (\delta b^*)^2}.$$

Lo spazio colore  $CIEL^*a^*b^*$  è diventato negli ultimi decenni il sistema standard d'interscambio di dati colorimetrici.

### 3.1.2. Condizioni di misura

Un colorimetro consente di ottenere istantaneamente la terna di valori che definisce un colore in diversi spazi colore. I colorimetri che operano con metodo spettrofotometrico misurano le caratteristiche spettrali della luce fornendo informazioni più dettagliate sull'oggetto, grazie ad un sensore spettrale a sensori multipli, ognuno dei quali è sensibile ad una determinata lunghezza d'onda. Accanto ai valori numerici, quindi, è possibile ottenere il grafico di riflettanza spettrale dell'oggetto. Si possono perciò individuare le regioni in cui l'oggetto assorbe la radiazione elettromagnetica incidente e le lunghezze d'onda in cui la riflette, stimolando i recettori della retina e facendoci percepire il proprio colore.

Il colorimetro impiegato in questa indagine è uno spettrofotocolorimetro CM-2600d/2500d KONICA MINOLTA. La luce incorporata e il sistema di



retroazione a doppio raggio garantiscono l'illuminazione uniforme dell'oggetto per tutte le misurazioni. La geometria d'illuminazione/visualizzazione è fissa per garantire condizioni di misurazione indifferenziate. Lo strumento permette misurazioni contemporanee in modalità *SCE* (*Specular Component Excluded*) e *SCI* (*Specular Component Included*). In

modalità *SCE* la riflettanza speculare è esclusa dalla misurazione, mentre in modalità *SCI* la riflettanza speculare viene misurata insieme alla riflettanza diffusa. Quest'ultima valutazione tiene conto dell'aspetto totale del colore, dato anche dalle caratteristiche della superficie dell'oggetto (se lucida, ad esempio, avrà un'alta riflettanza speculare, se opaca un'alta riflettanza diffusa). I dati dello spettro *UV/VIS* in riflessione sono visualizzabili in un grafico di riflettanza percentuale contro lunghezza d'onda, espressa in nm, in modo da fornire informazioni più dettagliate sulla natura del colore. Per l'elaborazione dei dati ottenuti è stato utilizzato il *software* SpectraMagic NX.

Le misurazioni condotte in questo lavoro di tesi sono state eseguite contemporaneamente in modalità *SCI* e *SCE*, con osservatore standard a 10° (campo visivo superiore), illuminante primario D65 (*Daylight illuminants* - luce del giorno media, compresa la regione ultravioletta) e secondario C (luce del giorno media, esclusa la regione *UV*). L'area di misura ha un diametro medio di 3 mm. Le misurazioni effettuate derivano da tre acquisizioni eseguite in successione dallo strumento e mediate automaticamente.

Nel capitolo seguente, *Risultati e discussione*, verranno riportati i valori medi, dei parametri  $L^*a^*b^*$ , la loro variazione, integrata nel termine  $\Delta E$ , e il corrispondente diagramma colorimetrico. Verranno inoltre presentati gli



Figura 10: Spettrofotocolorimetro CM-2600d/2500d.

spettri *UV/VIS* in riflettanza ottenuti dai valori medi delle tre misurazioni.

Le indagini colorimetriche condotte permettono un confronto diretto e preciso dell'aspetto di maggior impatto di una stesura pittorica: il suo colore. Misurazioni condotte prima e dopo l'invecchiamento artificiale di un campione, quindi, permettono di stabilire le variazioni di colore, l'eventuale sbiadimento, viraggio, opacizzazione, ecc. che possono avvenire in seguito ad un processo ossidativo spinto quale quello presentato in questo lavoro di tesi.

Per il parametro  $\Delta E$ , infatti, sono stati individuati dei valori di soglia raffrontabili con quella che è la reale percezione visiva personale di ognuno di noi [100]. In genere, per valori di  $\Delta E > 3$  le differenze sono notevoli e dovrebbero essere distinte facilmente anche da un occhio non allenato. Per valori di  $\Delta E$  compresi tra 2 e 3, le differenze cromatiche non sono vistose, in quanto di minor entità. Possono essere percepite solo accostando due colori l'uno all'altro. Se, invece,  $\Delta E < 1$ , l'occhio umano non è in grado di effettuare una distinzione. Tanto più è basso il valore del parametro  $\Delta E$ , quindi, tanto meno potremo notare differenze tra due colori.

### 3.2. Spettrofotometria FT-IR-ATR

#### 3.2.1. *Spettrofotometria infrarossa*

I metodi di analisi spettroscopica si basano sull'assorbimento di energia da parte delle molecole, sotto forma di radiazione elettromagnetica, per raggiungere uno stato eccitato. L'eccitazione può essere di diverso tipo: di *spin*, elettronica, vibrazionale, rotazionale, e dipende dalla quantità di energia associata alla radiazione incidente utilizzata. La spettrofotometria *FT-IR* è una tecnica basata sulla capacità delle molecole presenti in una determinata sostanza, di convertire l'energia assorbita sotto forma di radiazione infrarossa, in energia vibrazionale di legame. La transizione quantizzata induce, quindi, transizioni negli stati vibrazionali e rotazionali dello stato elettronico

fondamentale delle molecole [101].

La spettrofotometria infrarossa utilizza la regione dello spettro elettromagnetico che si trova tra le regioni del visibile e delle microonde, di lunghezza d'onda compresa fra 780 nm e 1 mm.

In particolare, è possibile dividere questa zona in:

- Vicino *IR (NIR)*: 0,78-3  $\mu\text{m}$ ;
- Medio *IR (MIR)*: 3-50  $\mu\text{m}$ ;
- Lontano *IR (FIR)*: 50-1'000  $\mu\text{m}$ .

Le vibrazioni dei legami si possono classificare nel seguente modo:

- Vibrazione di stretching: variazione della lunghezza dei legami di una molecola o di un gruppo funzionale. Può essere simmetrico o asimmetrico e comporta il cambiamento della distanza interatomica lungo l'asse di legame.
- Vibrazione di bending: variazione dell'angolo compreso tra due legami di una molecola o di un gruppo funzionale. Può avvenire nel piano o fuori dal piano. Nel dettaglio, il *bending* nel piano può essere simmetrico (*rocking*) o asimmetrico (*scissoring*); quello fuori dal piano prende il nome di *wagging* quando è simmetrico, *twisting* in caso di asimmetria.

Lo spettro infrarosso si presenta come una sequenza di bande di assorbimento registrate in funzione della lunghezza d'onda  $\lambda$  (o del numero d'onda  $\bar{\nu}$ ) della radiazione elettromagnetica incidente. I parametri che caratterizzano una banda di assorbimento *IR* sono:

- Posizione: la posizione di una banda viene indicata con la sua  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\mu\text{m}$ ) o, più comunemente, con il numero d'onda  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). La frequenza massima e, quindi, la  $\lambda_{\text{max}}$  e  $\bar{\nu}$ , dipendono dalla costante di forza del legame interessato: più è rigido il legame, tanto maggiore sarà l'energia

necessaria per amplificare le vibrazioni.

- Intensità: l'intensità di una banda, cioè l'altezza del picco di assorbimento, esprime la probabilità che avvenga la transizione energetica dallo stato fondamentale a quello eccitato, da parte del gruppo funzionale coinvolto nell'assorbimento.
- Forma: la forma delle bande IR può essere di due tipi:
  - Stretta (*sharp*);
  - Larga (*broad*).

Il raffronto fra gli spettri ottenuti ed altri di riferimento consente di individuare ed identificare le specie che assorbono nello spettro di frequenza esplorato.

### 3.2.2. Spettrofotometria IR in riflessione totale attenuata

La spettrofotometria infrarossa in trasformata di Fourier a riflettanza totale attenuata (*ATR*) è una tecnica che permette di esaminare i campioni senza la necessità di uno stadio di preparazione preliminare, sfruttando la riflessione del raggio incidente che li attraversa. Oltre al considerevole vantaggio di non richiedere uno *step* preparativo, la tecnica *ATR* è di grande utilità, soprattutto in ambito artistico, poiché non distruttiva. Permette dunque analisi dirette su singoli strati sottili di film pittorici, richiedendo una quantità minima di campione, e mantenendolo integro e disponibile per successive analisi diagnostiche.

Un fascio di luce infrarossa passa, in uno spettrofotometro *ATR*, attraverso l'elemento di riflessione interna: il cristallo costituente la cella, posto a diretto contatto con il campione da indagare. Il fascio di radiazione, passando da un mezzo a densità maggiore ad uno a densità minore, viene in parte riflesso. Se la radiazione elettromagnetica infrarossa ha un angolo d'incidenza maggiore dell'angolo limite, si verifica il fenomeno della cosiddetta *riflessione interna totale*. Il raggio incidente penetra dunque nel campione (il materiale con indice di rifrazione minore) fino ad una profondità di 0,5-2  $\mu\text{m}$ , e la sua riflessione

genera un'onda evanescente o onda di superficie. In seguito all'assorbimento di una frazione della radiazione incidente da parte del campione, il raggio riflesso risulterà attenuato secondo un decadimento di tipo esponenziale [102]. La profondità di penetrazione del fascio incidente è influenzata da diversi fattori, tra i quali i più importanti sono: la lunghezza d'onda impiegata, il suo angolo d'incidenza e l'indice di rifrazione del cristallo *ATR*, oltre alla natura del campione analizzato. Il numero di riflessioni all'interno dell'elemento ottico può essere variato modificando l'angolo d'incidenza della radiazione.

### 3.2.3. Condizioni di misura

La scarsa profondità di penetrazione nel campione del raggio *IR* incidente permette indagini accurate di strati sottili e superficiali. Nel caso di un campione allo stato solido, questo viene posto a diretto contatto e pressato contro il cristallo *ATR*, migliorando la propagazione della radiazione attraverso un contatto che esclude, quindi, il contributo perturbativo dell'aria.

Per le indagini *IR* è stato impiegato uno strumento THERMO SCIENTIFIC Nicolet Nexus 670 dotato di cella per le indagini *ATR* Smart Orbit Nex Diamond Crystal W/Spa - 2 Tower. Per ogni campione sono state eseguite 32 scansioni, registrando lo spettro nella regione del medio infrarosso ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) con risoluzione di  $4\text{ cm}^{-1}$ . Per la visualizzazione e l'elaborazione dei dati ottenuti è stato utilizzato il *software* Omnic 6.0.



Figura 11: Spettrofotometro  
Thermo-Nicolet Nexus  
670 FT-IR.

Per l'analisi dei campioni in esame è stata utilizzata la strumentazione *FT-IR-ATR* con cella di diamante in compressione, costituita da due gusci di diamante naturale in contatto tra loro, contenenti due micro-finestre. Su una di queste viene posizionato il campione, compresso in uno strato sottile ed omogeneo fra i due diamanti.

In base al composto e al tipo di gruppi funzionali presenti in esso, i movimenti di legame possono variare, caratterizzando qualitativamente la sostanza. Grazie alla riproducibilità dei picchi spettrali e dei valori caratteristici di assorbimento, è possibile risalire alla struttura della molecola in esame. Nel capitolo seguente, *Risultati e discussione*, verranno riportati gli spettri *IR* in trasmittanza percentuale, con le relative bande di assorbimento, in funzione del loro numero d'onda  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

La spettrofotometria *FT-IR-ATR* è stata utilizzata, in questo studio, al fine di ottenere informazioni di tipo qualitativo sui gruppi funzionali presenti nelle molecole che formano il film pittorico delle stesure indagate. Misurazioni condotte prima e dopo l'invecchiamento artificiale di un campione, quindi, permettono di valutare il grado di ossidazione degli acidi grassi in analisi, in funzione dell'intensità delle bande legate all'assorbimento di radiazione infrarossa da parte di gruppi funzionali insaturi quali  $C=C$  e  $C=O$ .

Questo tipo di tecnica è largamente impiegata, nell'ambito dei beni culturali, poiché permette un'indagine di caratterizzazione preliminare dei diversi campioni in esame [101]. Le stesure ad olio analizzate in questa sede, come esposto nel paragrafo *Reagenti, standard e materiali*, comprendono due diverse tipologie industriali di pitture: le gamme *Artisti* e *Classici*. Diventa di estremo interesse, quindi, data la grande variabilità compositiva legata ai processi industriali, e la carenza d'informazioni riguardanti la reale composizione di tali formulazioni (che nella maggioranza dei casi non viene certificata dal produttore), impiegare la tecnica *IR* allo scopo di valutare la loro eventuale distinzione, in funzione della presenza di cariche e riempitivi,

solitamente addizionati alle preparazioni di minor qualità.

### 3.3. Gas Cromatografia accoppiata a spettrometria di massa (HRGC/LRMS)

In gascromatografia i componenti di un campione vaporizzato sono separati a seguito della ripartizione tra una fase gassosa mobile ed una fase stazionaria, solida o liquida, contenuta in una colonna capillare [103-104].

In una separazione gascromatografica il campione viene vaporizzato in un iniettore e, grazie ad un flusso di *carrier gas*, arriva in testa alla colonna cromatografica dove, essendo la temperatura sensibilmente minore di quella dell'iniettore, condensa assieme al solvente. La separazione dei diversi analiti avviene in base all'interazione che essi presentano con la fase stazionaria e sulla base dei singoli punti di ebollizione. Successivamente alla condensazione, infatti, il campione viene eluito dal flusso di fase mobile man mano che i suoi componenti raggiungono il proprio punto di ebollizione, a seguito dell'aumento della temperatura della colonna. A differenza di quasi tutte le altre tecniche cromatografiche, la fase mobile non interagisce con le molecole dell'analita: la sua sola funzione è quella di trasporto lungo la colonna [105].

In particolare, la gascromatografia gas-liquido (*GLC*), comunemente definita *GC*, si basa sulla ripartizione degli analiti tra una fase mobile gassosa ed una fase liquida, immobilizzata sulla superficie di un solido inerte impaccato, o fissato sulle pareti del tubo capillare, mediante adsorbimento o legame chimico.

La tecnica ifenata che prevede l'accoppiamento della separazione gascromatografica alla spettrometria di massa (*GC/MS*), permette di misurare, dopo l'eluizione degli analiti in colonna capillare, il rapporto massa/carica ( $m/z$ ) degli ioni prodotti dalla sorgente dello spettrometro. Le molecole del campione, infatti, terminata l'eluizione in colonna *GC*, vengono rivelate con

uno spettrometro di massa dove subiscono ionizzazione ad opera della sorgente, e vengono separati in un analizzatore in base al loro rapporto massa/carica. Infine, un rivelatore restituisce un segnale d'intensità, proporzionale all'abbondanza degli ioni, in funzione del rapporto  $m/z$  tipico di ogni composto. Il picco più intenso, cui viene arbitrariamente assegnata un'intensità pari al 100%, viene detto *picco base*.

La sorgente di ionizzazione deve essere abbastanza energetica da rompere i legami chimici delle molecole del campione, ma non sufficientemente intensa da decomporle negli atomi che le costituiscono. In ionizzazione positiva la molecola ionizzata, privata quindi di un elettrone, viene detta *ione molecolare*:  $M^+$  e corrisponde ad un radicale catione non frammentato. In seguito il radicale catione, ad elevata energia, si può scindere per rottura spontanea di un suo legame. In questo caso uno dei due frammenti generati ritiene la carica positiva divenendo un carbocatione, mentre il secondo frammento diviene un radicale neutro. La carica positiva tende ad essere localizzata sul frammento maggiormente in grado di stabilizzarla [32]. Anche i diversi frammenti molecolari prodotti possono essere a loro volta ionizzati, mentre le molecole e i frammenti non carichi vengono allontanati dallo strumento. La maggior parte degli ioni prodotti ha carica singola cosicché la suddivisione dei diversi cationi da parte dell'analizzatore in base al rapporto  $m/z$ , può essere facilmente ricondotta ad una ripartizione in base alla diversa massa degli stessi [106].

### 3.3.1. Condizioni di misura

Durante una corsa cromatografica l'analizzatore dello spettrometro di massa esegue ripetutamente la scansione degli ioni di interesse. Nel caso di un'analisi in modalità *Full Scan*, vengono analizzati tutti gli ioni presenti in un dato intervallo di  $m/z$ . Lavorando in modalità *SIM* (*Selected Ion Monitoring*) è invece possibile monitorare un set di precisi valori  $m/z$ . Si può ricavare un cromatogramma *TIC* (*Total Ion Current*): ogni suo punto rappresenta la somma di tutte le intensità di corrente ionica rilevate durante una singola



scansione.

Le analisi dei film pittorici sono state svolte mediante un gascromatografo HEWLETT PACKARD 6890 *Series GC System*, accoppiato ad un analizzatore di massa quadrupolare HEWLETT PACKARD 5973 *Mass Selective Detector* utilizzato in modalità *Full Scan* e *SIM*. L'iniettore utilizzato può lavorare in diverse modalità: *split* oppure *splitless*. Nel primo caso solo una ben definita frazione del campione vaporizzato verrà trasferita in testa alla colonna cromatografica, permettendo quindi l'analisi di una piccola frazione del campione iniettato. Nel secondo caso, invece, il campione vaporizzato viene trasferito nella sua interezza nella colonna *GC*. Il campione percorre la colonna grazie ad un flusso di elio (fase mobile). La ionizzazione del campione avviene per interazione con il fascio di elettroni prodotto dalla sorgente ad impatto elettronico (*EI*). Lo spettrometro di massa è programmato per lavorare in modalità positiva, cioè per rivelare i cationi caratterizzati da uno specifico rapporto  $m/z$ . È stata impiegata una colonna capillare in silice fusa HP5-MS, con fase stazionaria in (5%-fenil)-metilpolisilossano della lunghezza di 60 m AGILENT TECHNOLOGIES, con un diametro di 250  $\mu\text{m}$  e fase stazionaria interna dello spessore di 0,25  $\mu\text{m}$ . In Appendice B vengono riportati ulteriori parametri strumentali relativi alle analisi GC/MS. Il trattamento dei dati *GC/MS* è stato eseguito tramite *software* MSD ChemStation.



Figura 12: Sistema  
*HRGC/LRMS*.

Il vantaggio di accoppiare la tecnica gascromatografica con la spettrometria di massa sta nel combinare insieme le proprietà separative dell'una, con le potenzialità spettrometriche dell'altra, in modo da ottenere informazioni utili dal punto di vista qualitativo (indagini condotte in modalità *Full Scan*) e quantitativo (indagini condotte in modalità *SIM*). Come già accennato, infatti, la frammentazione di ogni molecola organica dipende dalla sua struttura e la possibilità che due composti abbiano spettro di massa identico è minima.

### 3.3.2. Derivatizzazione del campione

Preliminarmente all'analisi *GC/MS* le soluzioni contenenti gli standard degli analiti, così come le soluzioni dei campioni da analizzare, hanno subito un processo di derivatizzazione. Quest'operazione è necessaria al fine di rendere volatili e, di conseguenza, idonei all'analisi gascromatografica, composti facilmente degradabili ad alte temperature.

Nell'ambito di indagine e quantificazione di acidi grassi, in particolare, è consuetudine utilizzare un agente esterificante al fine di ottenere i rispettivi metil-esteri dei composti oggetto di studio, comunemente indicati con l'acronimo *FAME* (*Fatty Acids Methyl-Esters*).

I vantaggi riscontrati nell'analizzare gli acidi grassi come esteri metilici sono principalmente due. Da un lato gli acidi grassi non derivatizzati, nella loro forma libera, possono essere difficili da analizzare poiché composti altamente polari, che tendono a formare legami a ponte d'idrogeno, con conseguente adsorbimento sulla fase stazionaria della colonna cromatografica. Ridurre la loro polarità può renderli più adatti per l'analisi. In secondo luogo, per poter distinguere ed identificare le lievi differenze che intercorrono tra acidi grassi saturi e molecole che presentano insaturazioni, i gruppi funzionali carbossilici (polari) devono essere precedentemente neutralizzati. Questa metodica permette, quindi, di eseguire le separazioni per eluizione in colonna, in funzione del punto di ebollizione e della chimica dei composti, senza mascherare l'effetto dovuto al grado d'insaturazione, alla posizione di

insaturazione e alla sua configurazione *cis-trans* [107].

Sulla base di precedenti studi di messa a punto di una metodica analitica per la caratterizzazione della composizione in acidi grassi di stesure pittoriche ad olio [70], come agente derivatizzante è stato impiegato Meth-Prep II™: una soluzione al 5% in metanolo di 3-(Trifluorometil)feniltrimetilammonio-idrossido. L'utilizzo di tale reagente ha permesso una notevole riduzione dei tempi di preparazione del campione, ma anche della complessità della procedura pre-analitica, che risulta ridotta ad un unico *step* [91, 93-94]. Il Meth-Prep II™ presenta una buona efficienza di metilazione degli acidi carbossilici, non richiede trattamenti preliminari del campione, permettendo di minimizzare il rischio di incorrere in eventuali perdite di materiale.

Tra gli analiti in esame il glicerolo richiede una valutazione ulteriore. Trattandosi di un alcol polifunzionale, il glicerolo reagisce con l'agente derivatizzante in modo diverso rispetto a quanto avviene per gli acidi grassi. Tale interazione è piuttosto complessa e coinvolge diversi prodotti di reazione, ravvisabili in fase di analisi in diversi picchi cromatografici.

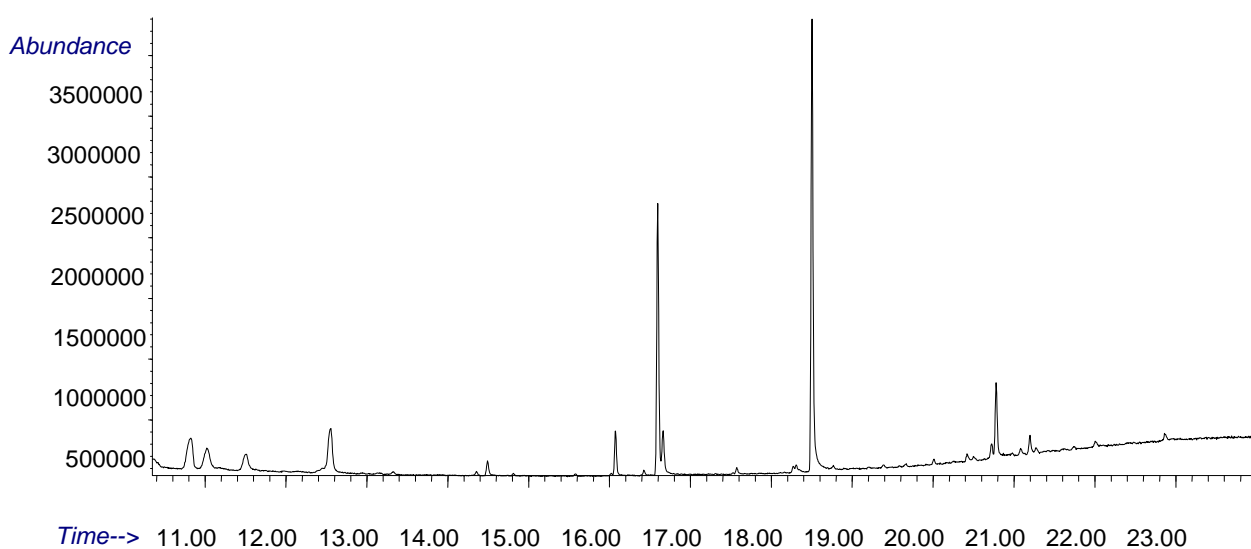


Figura 13: Cromatogramma (TIC) di una soluzione standard di glicerolo derivatizzato con Meth-Prep II™ (Full Scan).

La tabella seguente mostra i principali prodotti di derivazione del glicerolo esterificato con Meth-Prep II™ [108].

Si tratta degli stessi composti che si è deciso di indagare e quantificare nella successiva fase lavorativa.

Tabella 5: Derivati del glicerolo per reazione con Meth-Prep II™ [108].

Ione molecolare $M^+$	Nome del derivato	Valori $m/z$ degli ioni di frammentazione*
264,1	1,3-metil dietere, 2-(Trifluorometil)fenil etere	71 (999), 159 (580), 103 (580), 187 (450), 145 (230)
264,1	1,2-metil dietere, 3-(Trifluorometil)fenil etere	89 (999), 187 (850), 159 (450), 145 (300)
250,1	1-metil etere, 2-(Trifluorometil)fenil etere	162 (999), 75 (560), 89 (450), 145 (410), 187 (270)
250,1	Metil monoetere, (Trifluorometil)fenil monoetere	75 (999), 187 (510), 159 (280), 145 (220)
394,1	1,3-(Trifluorometil)fenil dietere, 2-etil etere	71 (999), 175 (920), 145 (650), 201 (610), 187 (590)
394,1	1,2-(Trifluorometil)fenil dietere, 3-metil etere	187 (999), 145 (370), 175 (190), 232 (70)
380,1	1,3-(Trifluorometil)fenil dietere	162 (999), 145 (350), 189 (280), 187 (270), 218 (110)
380,1	1,2-(Trifluorometil)fenil dietere	145 (999), 162 (960), 175 (680), 187 (400), 218 (250)
524,1	(Trifluorometil)fenil trietere	201 (999), 175 (920), 145 (550), 187 (320), 362 (200)

\* tra parentesi è indicata l'abbondanza relativa degli ioni di frammentazione caratteristici [70]

### 3.3.3. Quantificazione

Poiché la sensibilità strumentale non è identica per i diversi analiti, è necessario correggere le concentrazioni riscontrate attraverso i fattori di

risposta: soluzioni che contengono in concentrazioni note uno standard interno e i composti nativi corrispondenti agli analiti da determinare. Queste soluzioni vengono sottoposte ad analisi gascromatografica nelle stesse condizioni dei campioni. Dal confronto delle aree del cromatogramma sarà perciò possibile calcolare il valore del fattore di risposta per ogni analita in esame secondo la formula:

$$RF = \frac{A_{sample} \cdot C_{is}}{A_{is} \cdot C_{sample}}$$

dove

$A_{sample}$  = area del picco del composto nativo;

$A_{is}$  = area del picco dello standard interno;

$C_{sample}$  = concentrazione del composto nativo nella soluzione;

$C_{is}$  = concentrazione dello standard interno nella soluzione

La quantificazione degli analiti è poi ottenuta per confronto diretto dell'area dei picchi cromatografici prodotti dagli analiti con l'area del picco dello standard interno aggiunto a monte della fase pre-analitica. Si assume che lo standard interno abbia durante questa fase lo stesso comportamento chimico-fisico degli analiti e, perciò, la medesima interazione con la matrice, i solventi e tutti i materiali con cui il campione viene a contatto. Ciò significa che le perdite di analita che si verificano durante la preparazione del campione, devono verificarsi in maniera uguale anche per lo standard aggiunto in concentrazione nota. Sarà pertanto possibile risalire in questo modo alla concentrazione di partenza. La concentrazione degli analiti nel campione viene infine determinata utilizzando la formula:

$$C_{sample} = \frac{A_{sample} \cdot C_{is}}{A_{is} \cdot RF}$$

### 3.4. Metodi di Pattern Recognition

La chemiometria è una scienza che utilizza metodi matematico-statistici per la risoluzione di sistemi complessi di tipo multivariato, in cui un elevato numero di campioni viene caratterizzato contemporaneamente da più variabili, correlate tra loro, di cui però non è nota a priori la rilevanza [109].

Le tecniche chemiometriche si applicano a strutture di dati rappresentate da una matrice  $n \times p$  in cui le  $n$  righe rappresentano gli oggetti o campioni, le  $p$  colonne rappresentano le variabili (descrittori), con cui gli oggetti vengono descritti, e possono essere di diversa natura.

Prima di procedere all'analisi dei dati è necessario un trattamento preliminare degli stessi che consiste in una verifica della correttezza e completezza del dato, e nella scalatura delle variabili. La scalatura delle variabili ha lo scopo di renderle più confrontabili tra loro ed è un'operazione estremamente importante qualora si vogliano trovare informazioni sulle relazioni esistenti tra le variabili stesse. Esistono diversi metodi matematici utilizzati per la scalatura, quello maggiormente impiegato è l'*autoscaling*, con cui si trasformano i dati originali in modo tale che ogni variabile abbia valor medio pari a zero e deviazione standard unitaria.

I metodi di analisi multivariata si basano sull'utilizzo di un criterio di similitudine e, a seconda del criterio adottato, si distinguono in due categorie. Nella prima rientrano quei metodi che impiegano come criterio di similitudine la metrica, ad esempio la distanza euclidea, mentre nella seconda categoria il criterio è rappresentato dall'aderenza ad uno stesso modello matematico.

Nel primo gruppo rientra la *Cluster Analysis*, nel secondo l'Analisi delle Componenti Principali - *PCA*.

### 3.4.1. Cluster Analysis

L'analisi dei gruppi, o *Cluster Analysis*, parte dal presupposto che nessuna conoscenza di analogia tra oggetti sia nota a priori e ha come obiettivo la ricerca di gruppi all'interno della popolazione di dati.

Il metodo si basa sul concetto di similarità, definito a sua volta sulla nozione di metrica, e collegata alla distanza euclidea. Nello sviluppo dell'algoritmo di calcolo, i metodi di *Cluster Analysis* utilizzano la matrice delle distanze  $n \times n$ , in cui in ogni riga vengono riportate le distanze di tutti gli oggetti dall'oggetto considerato o, in alternativa, la matrice di similarità. Entrambe le matrici sono simmetriche [109].

Partendo da una situazione iniziale formata da  $n$  gruppi composti da una sola unità, si uniscono in passaggi successivi i gruppi più simili tra loro in gruppi sempre più ampi, fino a raggiungere una situazione in cui è presente un solo gruppo contenente tutti gli oggetti. La rappresentazione grafica dei risultati ottenuti è costituita da un dendrogramma, grafico in cui è identificabile la gerarchia delle similarità tra gli oggetti esaminati. Sull'asse delle ascisse sono riportati gli  $n$  oggetti, mentre sull'asse delle ordinate viene riportato il grado della distanza.

In questo studio è stato usato come algoritmo di *clustering* il metodo di Ward e come metrica è stata impiegata la distanza euclidea. Per la realizzazione della *Cluster Analysis* è stato utilizzato il software StatSoft Statistica 6.0.

### 3.4.2. Analisi delle Componenti Principali

L'Analisi delle Componenti Principali - *PCA* è uno strumento di analisi multivariata che consente l'estrazione dell'informazione contenuta in una serie di dati sperimentali, mediante la riduzione di un numero più o meno elevato di variabili (*descrittori*) in poche significative variabili (*componenti principali*), che risultano essere una combinazione lineare delle variabili originali [109].

Ogni componente principale raccoglie informazioni da gruppi di variabili e, variabili tra loro correlate, tendono a concentrare il loro peso su una o poche componenti principali. Infine, ad ogni componente è associata una varianza, frazione della variabilità totale presente in tutte le variabili, chiamata *varianza spiegata*. La maggior parte della varianza spiegata viene solitamente distribuita nelle prime, poche, componenti principali, in grado di descrivere le informazioni di maggior rilevanza sulla popolazione di dati.

Mediante una procedura matematica, dalla matrice originale dei dati si ottiene una matrice *T*: la *matrice degli scores*, nella quale gli oggetti sono contenuti nel nuovo spazio individuato dalle componenti principali, e la cui rappresentazione grafica (*score plot*), permette di individuare similitudini e differenze tra i campioni esaminati. Si ottiene inoltre una matrice *L*: la *matrice dei loadings*, la cui rappresentazione grafica (*loading plot*) permette di individuare il ruolo di ciascuna variabile originale nelle diverse componenti principali, ed eventuali correlazioni tra i *p* descrittori originali.

Per la realizzazione della *PCA* è stato utilizzato il *software* StatSoft Statistica 6.0.

#### 4. INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE

L'invecchiamento artificiale è una tecnica frequentemente impiegata nell'ambito d'indagine dei beni culturali, poiché permette di simulare la degradazione di un materiale accelerando processi che, seguendo cinetiche spontanee, avverrebbero in tempi molto lunghi. Tale procedura permette, in un tempo ragionevolmente breve, di valutare il grado di resistenza fisica e di stabilità chimica di un materiale.

L'invecchiamento accelerato di un campione permette, dunque, di compiere una stima del comportamento a lungo termine del sistema indagato se



sottoposto a determinate condizioni contingenti. È possibile comprendere, inoltre, quali processi siano influenzati da un fattore anziché da altri e raggiungere, così, una miglior consapevolezza delle reazioni chimiche che coinvolgono il campione [110]. Esistono diversi tipi di invecchiamento artificiale, atti a simulare i molteplici fattori che contribuiscono a creare possibili fonti di degrado. Il problema principale di questa metodica risiede nella sua natura strettamente arbitraria. Pur con l'intento di simulare ciò che avviene spontaneamente in condizioni reali, infatti, si tratta pur sempre di un sistema simulato, privato di un cospicuo numero di variabili che, nella realtà, possono giocare un ruolo non indifferente, soprattutto se correlate tra loro.

#### 4.1. Condizioni sperimentali

Come esposto in precedenza (cfr. paragrafo 1.2. *L'ozono come agente ossidante*) l'ozono gassoso non può essere conservato e deve essere prodotto al momento dell'utilizzo mediante generatori. A causa degli ampi vantaggi che offre in termini di economicità e durata, l'effetto-corona è il sistema di produzione di  $O_3$  maggiormente impiegato. Per l'alimentazione della cella può essere sfruttata aria o ossigeno puro.

Le celle impiegate nella produzione di ozono sono costituite da due elettrodi concentrici, separati da un'intercapedine di pochi decimi di millimetro, nella quale fluisce l'aria o l'ossigeno. Tra gli elettrodi è applicata una differenza di potenziale che può variare nell'intervallo di 7-30 kV, con frequenza compresa tra 50 e 1'000 Hz. L'elettrodo più interno è di metallo, mentre l'elettrodo esterno è costituito da un film conduttivo metallico che avvolge esternamente un tubo di materiale dielettrico. L'elettrodo interno è collegato al generatore di tensione, mentre quello esterno è collegato a terra. La pressione di esercizio può variare tra 0,1 e 0,3 MPa.

Dal momento che una quota considerevole dell'energia che alimenta la cella di ozonizzazione viene trasformata in calore, quest'ultimo deve essere rimosso

tramite un opportuno sistema di raffreddamento, ad aria o ad acqua.

In questo lavoro di tesi è stata effettuata un'ozonizzazione spinta con un flusso controllato di ozono mediante l'utilizzo di un generatore FISCHER Labor-und Verfahrenstechnik *Ozon-Generator* ad alto voltaggio, alimentato da ossigeno, con sistema di raffreddamento ad acqua.

Il sistema di ozonizzazione è formato da una cella in vetro con una valvola di entrata situata in basso e una di uscita, speculare, posizionata in prossimità della copertura in vetro che funge da chiusura della camera. Al suo interno è stato posto un sistema di piatti in Teflon per la disposizione dei campioni in fase di ozonizzazione.



Figure 14 e 15: Cella e sistema di ozonizzazione.

Per minimizzare la dispersione di ozono dovuta al flusso laminare del gas lungo le pareti della cella, il sistema porta-campioni è stato realizzato impiegando, per i diversi piatti, diametri simili al diametro stesso della cella, e gli stessi sono stati tagliati e disposti in modo da agevolare un flusso ordinato che seguisse la loro disposizione alternata e, quindi, interagisse con tutti i campioni. La copertura è stata dotata di una fessura richiudibile per l'alloggiamento della testina aspirante del misuratore di concentrazione di ozono.

Per mantenere il flusso di  $O_3$  in ingresso al di sotto di valori di concentrazione troppo elevati, è stato impiegato un raccordo a Y per dividerlo (una delle due vie va a raccordarsi con il tubo di uscita per lo smaltimento del gas) e un rubinetto a due vie per un'ulteriore regolazione dello stesso, oltre a quella consentita dal riduttore di flusso direttamente collegato alla bombola di alimentazione e al sistema di regolazione dell'ozonizzatore. Ulteriori accorgimenti sono stati adottati, durante la fase preliminare di messa a punto della metodica, per conferire maggior costanza al flusso in ingresso e raggiungere i valori di concentrazione desiderati. I materiali impiegati, vetro e Teflon, sono stati scelti in quanto inerti nei confronti della molecola di ozono.

La simulazione svolta ha lo scopo di accelerare l'invecchiamento ossidativo dei film di legante pittorico che costituiscono i campioni in esame. L'ipotesi di partenza si basa sul fatto che il degrado causato dall'invecchiamento artificiale di film pittorici, possa essere considerato ragionevolmente simile a quanto si manifesterebbe nella realtà in un intervallo di tempo molto dilatato. Valutando la variazione dei parametri indicatori di un normale invecchiamento naturale, si ha dunque la possibilità di effettuare un'estrapolazione e ipotizzare le condizioni conservative e lo stato d'invecchiamento del materiale sul lungo termine.

In particolare, la presenza di gruppi carbonilici e d'insaturazioni costituisce un sito attivo particolarmente sensibile a reazioni di tipo radicalico. Accanto alla componente organica dei campioni in esame, d'altro canto, anche la frazione inorganica di pigmento disperso nel *medium* pittorico, così come la presenza di additivi o altri componenti all'interno della miscela industriale, possono influenzare, anche in maniera drastica, le cinetiche ed i meccanismi di reazione attesi. Determinati ioni metallici possono fungere da catalizzatori, la presenza di determinati additivi ha funzione inibitoria, mentre composti organici quali agenti disperdenti o emulsionanti possono, infine, sovrapporsi o mascherare le risposte della matrice oleosa all'azione dell'ozono.

## 5. PROTOCOLLO ANALITICO

### 5.1. Stesure dei film pittorici

Le stesure di film pittorico sono state realizzate in duplice versione, di modo da poter avere a disposizione provini stesi nelle stesse condizioni operative. Presupponendo che il processo di reticolazione e invecchiamento del film sia uguale per stesure replicate, infatti, questo approccio permette di avere provini che possono risultare utili per un successivo confronto.

Nello specifico, ognuno dei dieci colori elencati nel paragrafo *Reagenti, standard e materiali*, come fatto per la stesura del solo olio di lino, sono stati stesi a mano, tramite pennello, su vetrini da microscopio di dimensioni 7,5x2,5 cm e su vetrini appositamente realizzati con dimensione 10x5 cm. Lo spessore dei primi, privi di stesura pittorica, risulta di 105 mm, mentre per i secondi lo spessore misurato è di 295 mm.

La scelta di operare su vetro segue il tentativo di impiegare un materiale di supporto il più possibile inerte in fase d'invecchiamento artificiale, rinunciando così all'utilizzo di legno o tela che, con adeguata preparazione, avrebbero meglio simulato una reale condizione pittorica. In questo modo, però, sono state eliminate fonti di variabilità consistenti derivanti proprio dal supporto e dalla preparazione, allo scopo di concentrarsi solo sulle variazioni riscontrate nel legante e sull'eventuale effetto catalitico o ritardante, nei confronti del processo d'invecchiamento, di pigmenti e delle cariche disperse nella pittura. Diversi studi hanno dimostrato, infatti, come il vetro sia il materiale più funzionale per l'indagine del comportamento del singolo strato di legante o dello strato pittorico completo, eliminando l'influenza del supporto [111].



Figura 16: Stesura di film pittorici a mano.

Il lavoro svolto in questa tesi si innesta su precedenti studi condotti dall'Università Ca'Foscari di Venezia sulla conservazione dell'arte contemporanea [112-114], in particolare su un progetto di dottorato mirato alla caratterizzazione di oli di produzione industriale [70]. A nostra disposizione vi erano, dunque, delle stesure realizzate nel 2008 nelle stesse condizioni operative, sugli stessi supporti e con gli stessi colori in tubetto, lasciate essiccare naturalmente per tre anni, che si sono rivelate molto utili per valutare il grado di avanzamento del processo di invecchiamento naturale.

Tra tutte le stesure effettuate sono stati scelti 10 campioni da sottoporre a caratterizzazione qualitativa e quantitativa, prima e dopo il processo di ozonizzazione. Di queste, 7 sono state realizzate appositamente per questo studio nel 2011, mentre 3 sono state scelte tra quelle invecchiate naturalmente, al fine di formare un ulteriore set di dati da poter analizzare: Olio di lino, Nero avorio e Bianco di Titanio. Nel seguito della trattazione questi tre campioni verranno indicati con l'anno di stesura per diversificarli da quelli di più recente realizzazione.

La scelta di questi tre campioni è legata al tentativo di indagare il

comportamento di tre stesure che potessero simulare un ampio *range* di variabilità presente tra le diverse matrici. Una stesura di solo legante, priva cioè di effetti secondari legati alla presenza di pigmento. Una stesura pittorica in cui il pigmento, Nero avorio (gamma *Artisti*), è composto principalmente da carbonio amorfo (10%), fosfati (84%) e carbonato di calcio (6%) ed è privo, perciò, di metalli di transizione che possano fungere da catalizzatori [115]. Un pigmento, il Bianco di Titanio (gamma *Artisti*) composto da ossidi di titanio e zinco. In quest'ultimo caso è lecito attendersi una possibile influenza da parte degli ioni metallici presenti all'interno della stesura, così come si può ipotizzare l'aggiunta alla formulazione di cariche carbonatiche o silicatiche per dare maggior potere coprente al colore, anch'esse possibili fonti di variabilità.

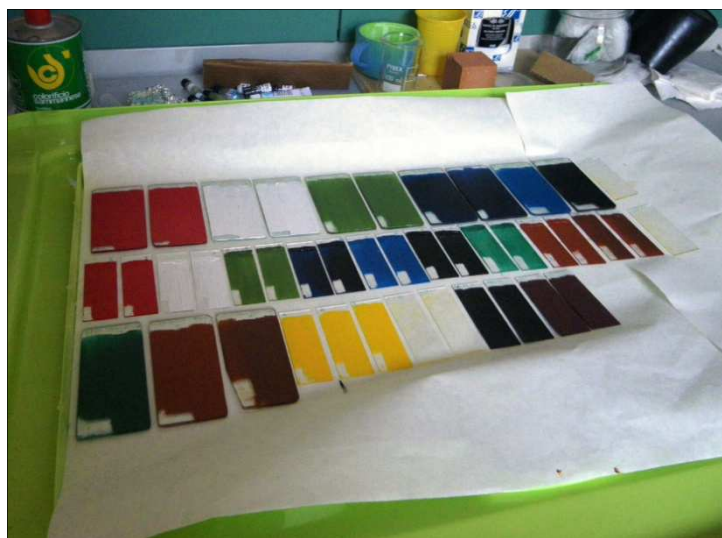


Figura 17: Stesure pittoriche realizzate.

In seguito alla stesura e alle prime fasi di essiccaamento, è stato valutato, tramite calibro, lo spessore del film steso su tutti i campioni, compiendo misurazioni in diversi punti in modo da verificare l'omogeneità della stesura fatta a mano. Per i campioni stesi sul vetrino di dimensioni maggiori lo spessore del film pittorico è di 100  $\mu\text{m}$ , tranne che nel caso del Bianco di

Titanio, per il quale misura 200  $\mu\text{m}$ . Per i film stesi su vetrino da microscopio il valore dello spessore è di 50  $\mu\text{m}$ , ma risulta sempre di 200  $\mu\text{m}$  per il Bianco di Titanio. Lo stesso spessore e le stesse peculiarità sono state riscontrate anche nei campioni realizzati nel 2008 e invecchiati naturalmente. Verosimilmente il Bianco di Titanio presenta un andamento diverso dagli altri campioni a causa del forte apporto delle cariche presenti nella formulazione.

Tabella 6: Elenco dei film pittorici oggetto di studio.

<u>Campioni analizzati</u>		
<i>Colore</i>	<i>Anno di stesura</i>	<i>Sigla</i>
Bianco di Titanio	2008	<i>BdT 2008</i>
Bianco di Titanio	2011	<i>BdT 2011</i>
Rosso di Cadmio	2011	<i>RdC 2011</i>
Terra di Siena Bruciata	2011	<i>TdS 2011</i>
Nero avorio	2008	<i>NA 2008</i>
Nero avorio	2011	<i>NA 2011</i>
Verde ossido di Cromo	2011	<i>VOX 2011</i>
Blu di Prussia	2011	<i>BdP 2011</i>
Olio di lino	2008	<i>OI 2008</i>
Olio di lino	2011	<i>OI 2011</i>

## 5.2. Analisi colorimetriche

Le misurazioni colorimetriche sono state condotte prima e dopo l'esposizione dei campioni in cella climatica con flusso di ozono, direttamente dal vetrino sul quale le stesure sono state eseguite.

Sono state realizzate delle maschere per indicare la zona precisa di misurazione del colore, di un diametro di 3 mm, in modo da mantenere costante il punto d'indagine. Anche lo sfondo bianco su cui sono stati posti i supporti durante le analisi risulta omogeneo e costante al fine di minimizzare la variabilità legata alle condizioni di misura.

### 5.3. Analisi spettrofotometriche

Le indagini condotte con spettrofotometro *FT-IR* in riflessione totale attenuata non richiedono una preparazione preliminare del campione. Le analisi eseguite, perciò, sono state effettuate, prima e dopo l'ozonizzazione, prelevando direttamente dalla lastrina di supporto una piccola porzione di pellicola pittorica, mediante l'utilizzo di un bisturi a lama mobile.

Il film prelevato è stato posto sulla micro-finestra dello strumento e compresso in uno strato sottile ed omogeneo tra i due diamanti che compongono la cella *ATR*.

### 5.4. Analisi HRGC/LRMS

#### 5.4.1. *Campionamento*

Per ogni lastrina di pittura sono stati selezionati due punti di campionamento che, verosimilmente, potessero corrispondere alla massima variabilità di stesura. Un campione, infatti, è stato prelevato nella zona in cui il pennello, carico di pittura, tocca inizialmente la lastrina. Il secondo punto di prelievo, invece, è localizzato nella zona finale della stesura, dove la quantità di pittura presente sul pennello risulta essere povera. Questo accorgimento è stato adottato poiché, in caso di non omogeneità della stesura pittorica, le due zone potrebbero presentare una cinetica di essiccamento e invecchiamento diversa.

#### 5.4.2. *Preparazione delle soluzioni standard*

Per la realizzazione delle diverse soluzioni standard si è scelto di impiegare metanolo come solvente poiché si tratta di un solvente idoneo per gli analiti d'interesse ed è lo stesso solvente che caratterizza l'agente derivatizzante: Meth-Prep II™.



La soluzione di standard interno è stata preparata sciogliendo un'opportuna massa di acido nonadecanoico: *C19*, in metanolo, al fine di ottenere una soluzione 0,5 mM.

Per la preparazione degli standard nativi, da utilizzare per la realizzazione della soluzione dei fattori di risposta, è stato necessario preparare sei distinti set di soluzioni. Infatti, le tre classi di composti analizzati: glicerolo, acidi grassi saturi ed acidi grassi insaturi, non sono compatibili tra loro per la grande affinità reciproca che li porta a reagire in breve tempo. Un'ulteriore suddivisione si è resa necessaria per i quattro standard di acidi grassi insaturi dopo averne riscontrata l'instabilità. Lo standard degli acidi grassi saturi (*C12*, *C14*, *C16*, *C18*, *2C8*, *2C9*, *2C10*) e quattro diversi standard di acidi grassi insaturi (*C16:1*; *C18:1*; *C18:2*; *C18:3*) sono stati preparati ad una concentrazione di  $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  per ogni analita, attraverso il procedimento già descritto per la soluzione di *C19*. Data la complessità dell'analisi di glicerolo derivatizzato in *GC/MS*, la soluzione standard di glicerolo, al contrario delle altre, è stata preparata ad una concentrazione di  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Aumentandone il valore di concentrazione è stato possibile mettere in evidenza anche i picchi cromatografici caratteristici dei congeneri meno abbondanti.

#### 5.4.3. Preparativa e analisi

La procedura pre-analitica utilizzata è stata messa a punto durante un precedente progetto di dottorato [70] e viene qui di seguito riassunta.

Il prelievo del film pittorico è stato eseguito con un bisturi a lama mobile pesando una massa di campione di circa 0,15 mg. Il campione così prelevato è stato trasferito in una micro-*vial* nella quale sono stati in seguito aggiunti 10  $\mu\text{L}$  di standard interno. Tramite piastra riscaldante *Digital Dry Bath* posta a  $45^\circ\text{C}$ , il campione è stato concentrato a secco, operazione che si è svolta sotto flusso di azoto.

A questo punto, evaporato il solvente, sono stati aggiunti 30  $\mu\text{L}$  di derivatizzante. Dopo almeno 8 ore trascorse a temperatura ambiente, 1  $\mu\text{L}$  di

campione viene iniettato in *GC/MS*.

La preparazione della soluzione dei fattori di risposta segue lo stesso procedimento descritto per la preparazione dei campioni con la differenza che, al posto di inserire in una micro-*vial* il campione, vengono aggiunti 10  $\mu\text{L}$  di ognuna delle sei soluzioni standard di nativi descritte in precedenza.

Come per le altre tecniche strumentali impiegate, le analisi *GC/MS* sono state condotte prima e dopo l'esposizione del campione in camera di ozonizzazione.

#### 5.5. Processo di ozonizzazione

Il ciclo di ozonizzazione condotto ha una durata di 6 ore. Per compensare le differenze di efficienza di ozonizzazione dovute alla posizione dei campioni sui diversi piatti della cella di ozonizzazione, il ciclo di 6 ore ha previsto il cambio di disposizione degli stessi. Nello specifico, ogni 2 ore i campioni sono stati fatti scalare tra i tre diversi piatti, e alternati nella loro disposizione rispetto all'asse centrale della struttura, in modo da trascorrere, durante l'intero ciclo, 2 ore per ognuno dei tre livelli. I campioni più vicini alla valvola di ingresso dell'ozono, infatti, potrebbero, per reazione con il gas, diminuire la concentrazione di  $O_3$  nel flusso passante tra i livelli superiori.

Misurazioni del valore di concentrazione dell'ozono presente in cella sono state effettuate al momento del cambio di disposizione, all'inizio del ciclo ossidativo e prima del termine dello stesso. Ognuna delle quattro serie di misurazioni prevede 10 minuti di scansione con l'acquisizione di un valore di concentrazione al minuto.

Per quanto riguarda la concentrazione di ozono in cella, data la grande disparità e diversità di valori di concentrazione media museale riportati in letteratura (a tal proposito si rimanda a quanto presentato nel paragrafo 1.2. *L'ozono come agente ossidante*) ci si è basati sullo studio disponibile maggiormente coerente con la realtà museale italiana. *Salvalarte*, la campagna

di Legambiente dedicata al monitoraggio del patrimonio storico-artistico minore, ha avviato nel 2001, infatti, il programma *Salvailmuseo*. Si tratta di un programma di monitoraggio dello stato di conservazione delle opere esposte all'interno di aree museali e nel 2007 ha previsto un programma di rilevamento dei maggiori inquinanti aerei in dieci grandi musei italiani. Per ogni museo sono stati realizzati dei rilevamenti in tre diverse zone all'interno delle stanze della galleria. Mediando le concentrazioni dei tre punti di campionamento e, successivamente, i valori di concentrazione medi rilevati per ognuno dei dieci musei, si è ricavato un valore di concentrazione media di ozono *indoor* pari a 8,4 ppb [116]. Con lo scopo di sopperire alla cinetica d'invecchiamento ossidativo di un film pittorico ad olio, simulato per sole 6 ore, si è scelto di utilizzare valori di concentrazione *target* mille volte maggiori di quelli riscontrati nella campagna di Legambiente. Il valore *target* che si è cercato di mantenere, durante il processo d'invecchiamento artificiale, si attesta, quindi, attorno alle 8 ppm.

# RISULTATI E DISCUSSIONE

## 1. COLORIMETRIA

I risultati colorimetrici dei campioni in esame vengono qui di seguito riportati. Accanto ai valori dei parametri  $L^*a^*b^*$ , mediati sulle tre acquisizioni effettuate in sequenza dallo spettrofotocolorimetro, e presentati in modalità *SCI* e *SCE*, si può avere una chiara percezione di un determinato colore grazie alla sua posizione nello spazio colorimetrico  $CIEL^*a^*b^*$ . Il valore di luminosità è di immediata lettura ed è normalizzato in un intervallo 0-100, mentre lo spettro di riflettanza permette di individuare le zone dello spettro visibile in cui il campione assorbe, e quelle in cui riflette la radiazione luminosa, determinando così la colorazione che noi percepiamo osservandolo.

In Figura 18 si riporta, a titolo di esempio, il caso del Rosso di Cadmio, campione *RdC 2011* non ozonizzato, per cui si nota come la luminosità si attesti intorno a valori di poco inferiori a 40.

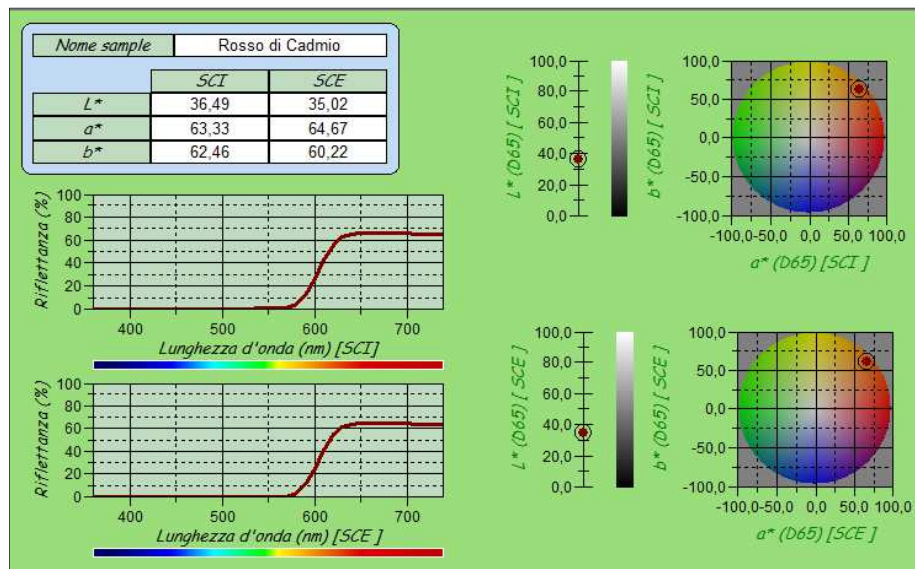


Figura 18: Risultati analisi colorimetrica relativa al campione Rosso di Cadmio 2011.

Il parametro  $b^*$ , la componente che indica la posizione di un colore tra le tinte blu e gialla, è nettamente spostato verso la tonalità più chiara, così come la componente che distingue il verde dal rosso è, come ci si può attendere, spostata verso la zona positiva del grafico. Dalla posizione del punto che indica il colore nel diagramma di cromaticità e dal grafico in riflettanza si può notare come, al contrario di un rosso molto carico, la riflessione di radiazione luminosa a lunghezze d'onda di poco maggiori a 550 nm fornisca al colore una forte componente giallo-aranciata. In questo modo l'indicatore del Rosso di Cadmio nel diagramma colorimetrico risulta spostato verso la zona in alto a destra. In questo caso l'inclusione o meno della componente speculare non influisce significativamente nella definizione del colore.

Diversamente da quanto appena osservato, nel caso del Blu di Prussia, campione *BdP 2011* non sottoposto a trattamento di invecchiamento artificiale, la differenza tra valori *SCI* e *SCE* è più marcata, come mostrato in Figura 19.

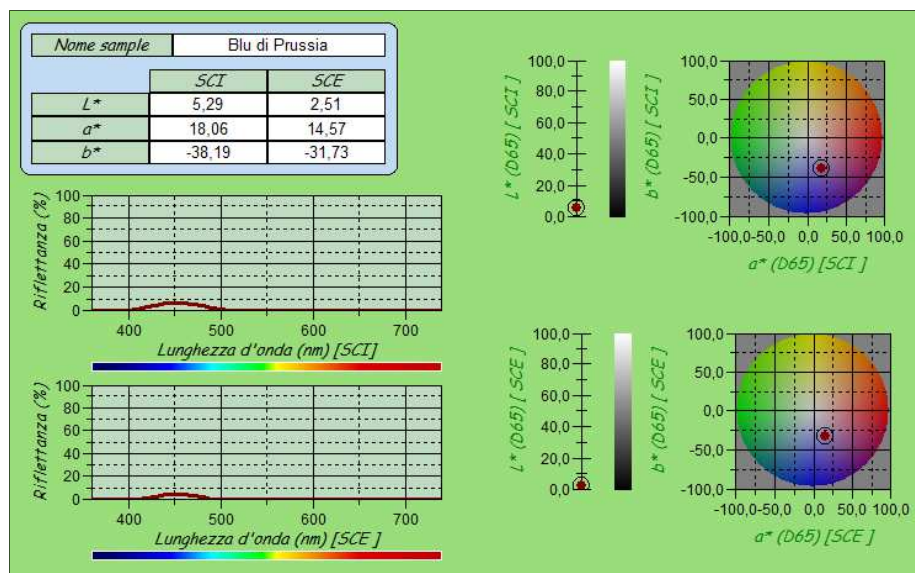


Figura 19: Risultati analisi colorimetrica relativa al campione Blu di Prussia 2011.

L'esclusione della componente speculare, infatti, tende ad abbassare significativamente i parametri di luminosità,  $a^*$  e  $b^*$ , conformemente a quanto ci si può verosimilmente attendere da un film pittorico di questo tipo. Le stesure di Blu di Prussia, infatti, risultano, anche ad una semplice analisi visiva, lucide e regolari, prive di ruvidità che aumenterebbero la componente diffusa della riflessione a scapito di quella speculare.

Tabella 7: Parametri colorimetrici dei campioni oggetto d'indagine. I valori vengono riportati sia per la modalità *SCI*, sia per la modalità *SCE*.

Campioni	$L^*$		$a^*$		$b^*$	
	<i>SCI</i>	<i>SCE</i>	<i>SCI</i>	<i>SCE</i>	<i>SCI</i>	<i>SCE</i>
<i>BdP 2011</i>	5,29	2,51	18,06	14,57	-38,19	-31,73
<i>BdT 2008</i>	95,03	94,95	-1,10	-1,07	0,96	0,99
<i>BdT 2011</i>	93,67	93,49	-1,39	-1,38	-0,34	-0,36
<i>NA 2008</i>	0,09	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>NA 2011</i>	0,11	0,09	0,08	0,00	-0,05	0,00
<i>OI 2008</i>	70,42	68,68	2,76	2,83	58,40	59,91
<i>OI 2011</i>	88,04	84,25	2,14	2,44	-7,10	-7,63
<i>RdC 2011</i>	36,49	35,02	63,33	64,67	62,46	60,22
<i>TdS 2011</i>	25,39	22,24	28,52	33,11	37,64	38,14
<i>VOX 2011</i>	43,20	41,88	-21,95	-23,09	25,10	27,14

In questa sede merita particolare attenzione un confronto non solo tra le caratteristiche colorimetriche dello stesso campione prima e dopo l'ozonizzazione, ma anche un raffronto tra la stessa matrice stesa nel 2008 e nel 2011, lasciata invecchiare naturalmente. Come spiegato nel capitolo *Parte sperimentale*, infatti, nell'ambito della conservazione dei Beni Culturali valori di  $\Delta E$  al di sopra di una soglia critica, posta nell'intervallo tra 3 e 5, sono indicatori di una variazione cromatica percepita ad occhio nudo, con conseguenti danni sull'impatto estetico dell'opera d'arte. Tra i campioni a

disposizione nel set di dati formato da una duplice stesura, una del 2008 lasciata invecchiare naturalmente, una eseguita nel 2011, risulta interessante il confronto tra il campione *OI 2011* (Figura 20) e il suo corrispettivo invecchiato: *OI 2008* (Figura 21).

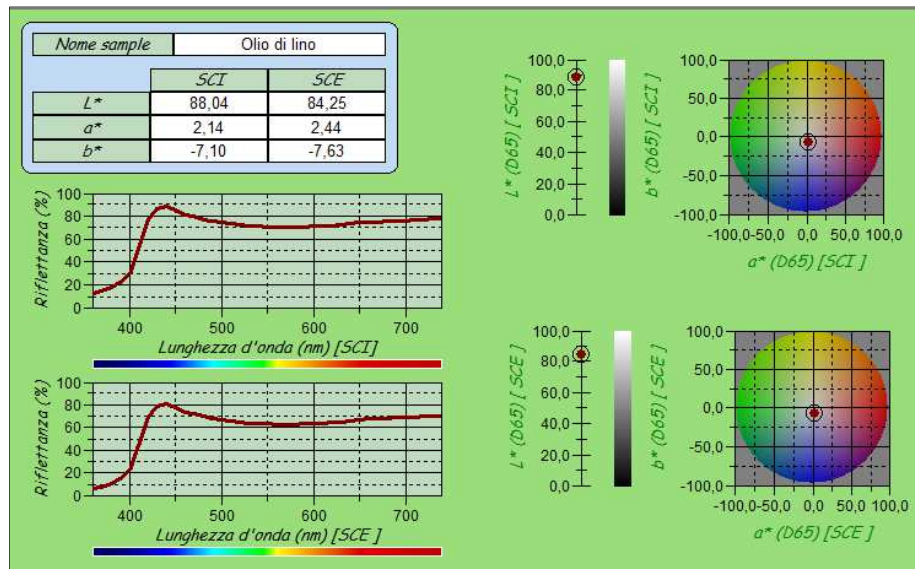


Figura 20: Risultati analisi colorimetrica relativa al campione Olio di lino 2011.

Nel campione di Olio di lino steso nel 2011 per questo lavoro di tesi, il colore ha luminosità relativamente alta e, riflettendo gran parte dello spettro visibile, ad eccezione delle lunghezze d'onda inferiori ai 400 nm (zona di colore blu-viola), il punto all'interno del diagramma di cromaticità non si discosta molto dal centro. Questo andamento è simile a quello riscontrato per i casi limite di colore bianco (alta luminosità, riflessione di tutte le lunghezze d'onda) o nero (bassa luminosità, assorbimento di tutte le lunghezze d'onda).

Nel caso del campione di Olio di lino invecchiato naturalmente, i parametri colorimetrici hanno subito una drastica variazione, come indicato in Tabella 7. È però necessario tenere in considerazione, in sede di presentazione e valutazione dei dati, l'eventuale apporto dovuto al fenomeno di rifrazione

della luce poiché entrambi i campioni: *Ol 2008* e *Ol 2011* sono stesure di solo legante, privo di pigmentazione, su supporti in vetro.

Tra i campioni a disposizione in duplice stesura il Bianco di Titanio ha mostrato valori di  $\Delta E$  inferiori a due sia in modalità *SCI*, sia escludendo la componente speculare. Per quanto riguarda il Nero avorio, invece, i valori riscontrati sono prossimi allo zero.

Tabella 8: Parametri colorimetrici di confronto tra il campione *Ol 2011* e il campione *Ol 2008\**.

<u>Olio di lino</u>	<u>SCI</u>	<u>SCE</u>
<u><math>\Delta E</math></u>	<u>67,88</u>	<u>69,05</u>
<u><math>\Delta L^*</math></u>	-17,62	-15,57
<u><math>\Delta a^*</math></u>	0,62	0,39
<u><math>\Delta b^*</math></u>	<u>65,50</u>	<u>67,27</u>

\* Sono state messe in evidenza le variazioni di maggior entità

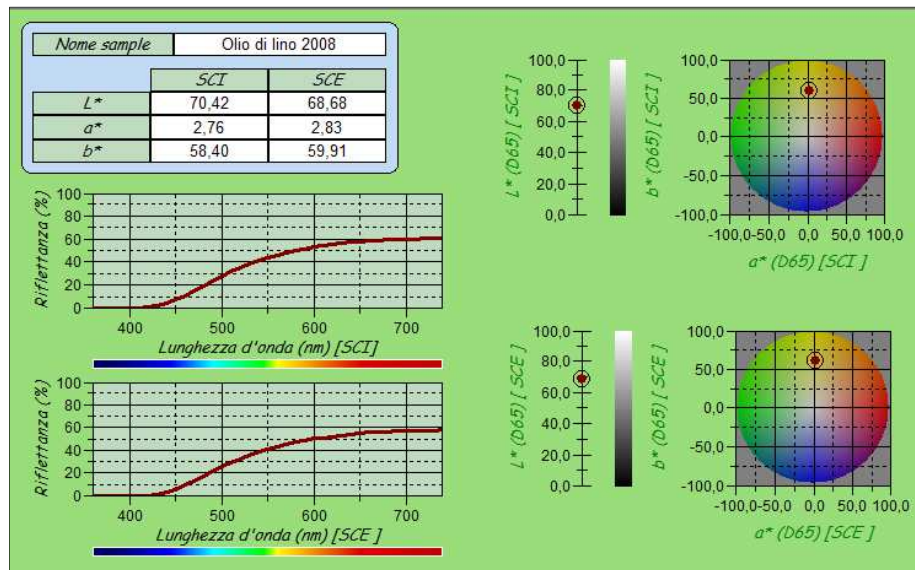


Figura 21: Risultati analisi colorimetrica relativa al campione Olio di lino 2008.



Dall'analisi di grafici e tabelle si può notare come il grande peso del valore  $\Delta E$  sia dovuto non tanto ai parametri  $a^*$  (variazione presentata minima) o  $L^*$  (diminuzione di luminosità e conseguente opacizzazione del film), quanto al forte contributo del parametro  $b^*$  che indica chiaramente, come visibile nel diagramma colorimetrico, uno *shift* dell'Olio di lino invecchiato verso tinte di colore giallo. L'ingiallimento del film pittorico è confermato anche dallo spettro in riflettanza che si discosta molto da quello della stessa matrice non invecchiata. Il valore di riflettanza percentuale è, in genere, molto più attenuato e le lunghezze d'onda dai 400 ai 550 nm presentano un marcato assorbimento laddove prima vi era riflessione.

Dai dati raccolti prima e dopo l'intervento di ozonizzazione si palesano diversi andamenti a seconda della matrice indagata. Per il Nero avorio non vi sono differenze misurabili, né nel campione 2008, né in quello 2011. Minime differenze si hanno, invece, per il Bianco di Titanio e il Verde Ossido di Cromo. I colori che presentano un'entità di variazione importante sono, oltre all'Olio di lino, il Rosso di Cadmio, la Terra di Siena bruciata e il Blu di Prussia.

Per più della metà dei campioni oggetto d'indagine l'invecchiamento artificiale condotto in atmosfera ossidativa ha causato variazioni colorimetriche di entità compresa tra 3,13 e 8,92. Tali variazioni riguardano sia la luminosità delle stesure pittoriche, sia le loro componenti di tinta e saturazione. È comunque importante sottolineare come le variazioni indotte da un'atmosfera satura di ozono, con valori di concentrazione di  $O_3$  superiori di un fattore  $10^3$  rispetto alle normali condizioni espositive museali, non siano nemmeno paragonabili con la variazione riscontrata per il semplice invecchiamento naturale di Olio di lino che, per ingiallimento, riporta valori di  $\Delta E$  superiori a 65.

Tabella 9: Differenze dei parametri colorimetrici prima e dopo il trattamento di ozonizzazione dei campioni oggetto d'indagine. I valori vengono riportati sia per la modalità SCI, sia per la modalità SCE.

Campioni	$\Delta E$		$\Delta L^*$		$\Delta a^*$		$\Delta b^*$	
	SCI	SCE	SCI	SCE	SCI	SCE	SCI	SCE
NA 2011	0,08	0,00	-0,02	0,00	-0,07	0,00	0,04	0,00
NA 2008	0,03	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	-0,01	0,00
BdT 2011	2,27	2,22	-1,72	-1,62	0,26	0,27	1,46	1,50
BdT 2008	1,09	1,07	-1,04	-1,02	-0,07	-0,10	0,33	0,32
VOX 2011	1,76	<u>3,13</u>	0,08	0,81	1,47	2,16	-0,96	-2,12
RdC 2011	<u>6,93</u>	1,05	0,70	0,31	-2,64	-0,85	-6,37	0,54
TdS 2011	<u>8,92</u>	<u>7,16</u>	1,35	3,00	-2,62	-5,63	-8,42	-3,26
BdP 2011	<u>8,27</u>	<u>7,18</u>	4,19	3,93	-6,54	-0,08	2,83	-6,01
OI 2011	<u>4,91</u>	<u>5,01</u>	0,52	0,54	-1,48	-1,55	4,65	4,73
OI 2008	<u>7,17</u>	<u>6,14</u>	-1,92	-1,30	2,93	2,87	6,26	5,27

\* Sono stati messi in evidenza i valori di  $\Delta E$  che superano il valore di soglia ( $\Delta E > 3$ )

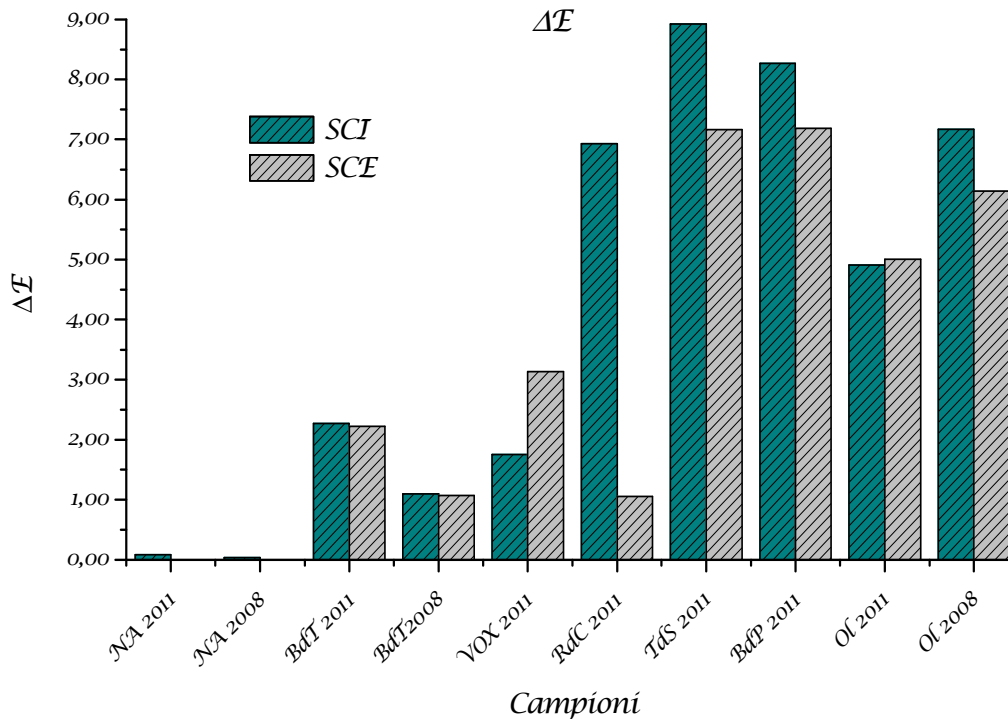


Figura 18: Andamento dei valori di  $\Delta E$  rilevati (in modalità SCI e SCE) in conseguenza del processo di ozonizzazione.

## 2. SPETTROFOTOMETRIA FT-IR-ATR

Nonostante la complessità delle formulazioni delle pitture in esame, l'analisi *FT-IR-ATR* permette di osservare contemporaneamente le bande di assorbimento che caratterizzano la componente organica, cioè il legante lipidico, e le bande associate alla frazione inorganica: pigmenti, additivi e cariche eventualmente introdotti nella formulazione industriale, ma non necessariamente indicati nell'etichetta del prodotto.

Di seguito viene presentato lo spettro *ATR* del Blu di Prussia: ferrocianuro ferrico della gamma *Classici* della ditta Maimeri.

Dallo spettro *FT-IR-ATR* si possono osservare i picchi riconducibili all'uso di un legante lipidico. La componente organica è messa in evidenza dalla doppia banda relativa allo *stretching* del legame *C-H* alchilico (osservabili a  $2\cdot917$  e  $2\cdot870\text{ cm}^{-1}$ ), così come dalle bande indicatrici della presenza di insaturazioni, in particolare le bande a  $1\cdot737$  e  $1\cdot712\text{ cm}^{-1}$  dovute alla vibrazione del legame *C=C* e del gruppo funzionale carbonilico *C=O*. La banda a  $1\cdot151\text{ cm}^{-1}$  è legata allo *stretching* del legame *C-O*, mentre la banda *broad* a  $3\cdot234\text{ cm}^{-1}$  è in relazione alla presenza di legami *O-H* (che possono però essere presenti in perossidi o idroperossidi formatisi durante l'essiccamento del film pittorico, derivare da funzioni alcoliche, legami di silicati, ecc.).

Inoltre, il picco più evidente, a  $2\cdot082\text{ cm}^{-1}$ , *sharp*, è legato allo *stretching* del triplo legame *C $\equiv$ N* dei cianuri del Blu di Prussia  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ , il cui *bending* è ravvisabile nella banda di media intensità *sharp* riscontrata a numero d'onda  $495\text{ cm}^{-1}$ .

La componente inorganica legata al pigmento disperso nel *medium* oleoso è messa in evidenza dal picco di media intensità *sharp* attorno ai  $600\text{ cm}^{-1}$ , dovuto allo *stretching* del legame *Fe-C*.

La pittura in esame presenta anche le bande caratteristiche del carbonato di calcio (in particolare a  $1\cdot411\text{ cm}^{-1}$ ,  $871\text{ cm}^{-1}$  e  $711\text{ cm}^{-1}$ ). Il picco a  $1041\text{ cm}^{-1}$  è

presumibilmente dovuto alla presenza di silicati all'interno della matrice. Potrebbe trattarsi di composti addizionati al colore ad olio in fase di produzione: carbonato di calcio e silicato, con funzione di cariche e riempitivi.

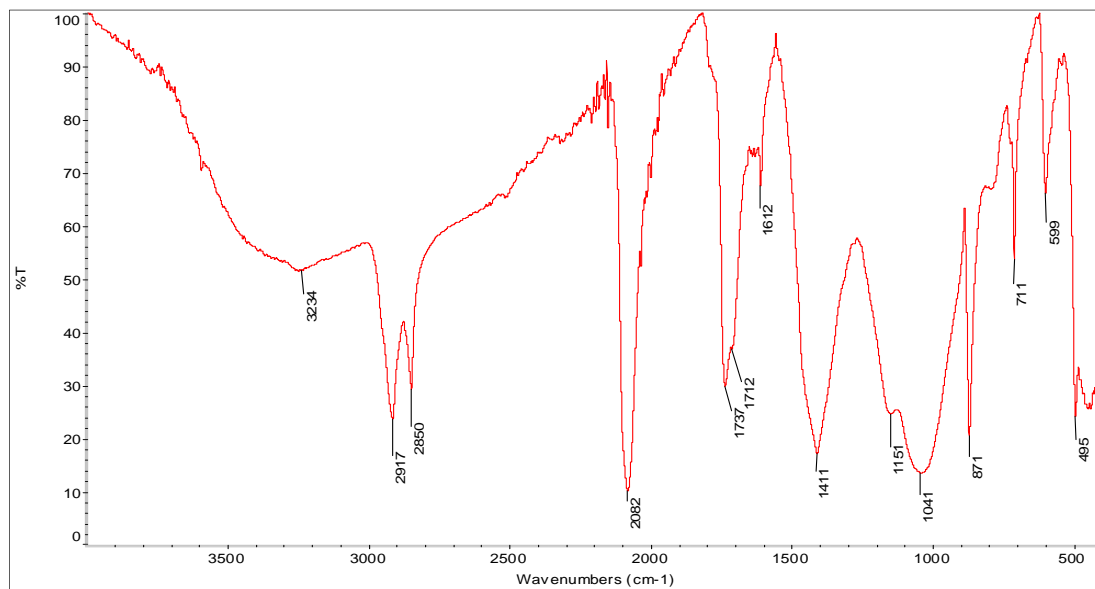


Figura 19: Spettro *FT-IR-ATR* relativo al campione Blu di Prussia 2011.

Tabella 10: Principali bande *FT-IR-ATR* e relativa attribuzione. Campione *BdP 2011*.

<i>Numero d'onda (cm-1)</i>	<i>Intensità</i>	<i>Attribuzione</i>
3234	Media	<i>O-H</i>
2917	Forte	<i>Stretching -CH alchilico</i>
2870	Forte	<i>Stretching -CH alchilico</i>
2082	Forte	<i>Stretching C≡N</i>
1737	Forte	<i>C=O</i>
1712	Spalla	<i>C=C</i>
1411	Forte	<i>CaCO<sub>3</sub></i>
1151	Spalla	<i>Stretching C-O</i>
1041	Forte	<i>Silicati</i>
871	Forte	<i>CaCO<sub>3</sub></i>
711	Media	<i>CaCO<sub>3</sub></i>
600	Media	<i>Stretching Fe-C</i>
495	Forte	<i>Bending C≡N</i>

Da un rapido confronto con lo spettro *ATR* ottenuto per la Terra di Siena bruciata, colore che fa parte della gamma *Artisti*, si nota come la presenza di carbonati, riscontrata nel Blu di Prussia in maniera evidente, possa essere rilevata anche nel caso in esame, seppur con una banda di minore intensità. Compare comunque la banda relativa ai silicati a  $1\ 014\text{ cm}^{-1}$ . La loro presenza può essere imputata sia alla natura stessa del colore, sia ad un'eventuale aggiunta di additivi durante il processo di produzione industriale. Matrici silicatiche sono, infatti, spesso presenti all'interno della tipica composizione di terre impiegate come pigmento.

Le bande a  $512$ ,  $457$  e  $418\text{ cm}^{-1}$  sono riconducibili alla presenza di ioni ferrosi. L'eventuale presenza di manganese non può essere riscontrata poiché le tipiche bande di assorbimento del legame *Mn-O* si possono osservare a frequenze minori (numeri d'onda inferiori a  $400\text{ cm}^{-1}$ ).

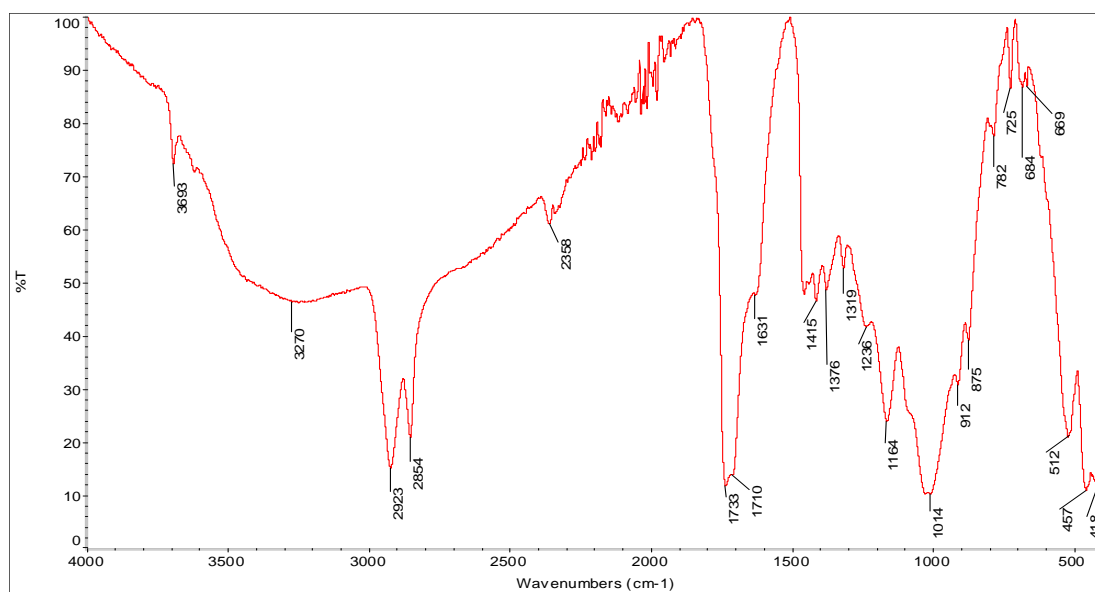


Figura 20: Spettro *FT-IR-ATR* relativo al campione Terra di Siena bruciata 2011.

Il confronto tra i due spettri sembra perciò evidenziare una differenza significativa nella composizione delle due gamme di pitture prese in esame.

Per i colori della gamma *Classici* le cariche presenti, in particolare carbonati e silicati, sembrano essere riscontrabili con maggior evidenza ed entità.

Tabella 11: Principali bande FT-IR-ATR e relativa attribuzione. Campione TdS 2011.

<i>Numero d'onda (cm-1)</i>	<i>Intensità</i>	<i>Attribuzione</i>
3270	Media	O-H
2923	Forte	Stretching -CH alchilico
2854	Forte	Stretching -CH alchilico
1733	Forte	C=O
1710	Spalla	C=C
1415	Forte	CaCO <sub>3</sub>
1164	Spalla	Stretching C-O
1014	Forte	Silicati
512	Forte	Ioni ferrosi
457	Forte	Ioni ferrosi
418	Forte	Ioni ferrosi

Il confronto tra stesure pittoriche prima e dopo l'esposizione in cella di ozonizzazione è stato condotto prendendo come riferimento principale due precise bande di assorbimento. Come riportato da Raymond J. Meilunas e dai suoi collaboratori [89], infatti, la presenza di gruppi idrossilici e perossidici, così come la caratteristica spalla intorno ai 1'770-1'750 cm<sup>-1</sup> associata al picco di assorbimento del gruppo funzionale carbonilico, possono fungere in maniera attendibile da indicatori di un processo di polimerizzazione ossidativa di leganti lipidici.

Per quanto riguarda i gruppi idrossilici e idroperossidici, prodotti dalla reazione radicalica ossidativa di un composto insaturo, la loro presenza può essere riscontrata nell'aumento di intensità della banda *broad* a circa 3'400 cm<sup>-1</sup>. La presenza di tale banda, e la sua variazione di intensità, confermerebbe quindi l'efficacia del trattamento di ossidazione effettuato.

Un esempio di questa variazione spettrale si può avere confrontando il campione *BdT 2011* prima e dopo l'esposizione in atmosfera ricca di ozono.

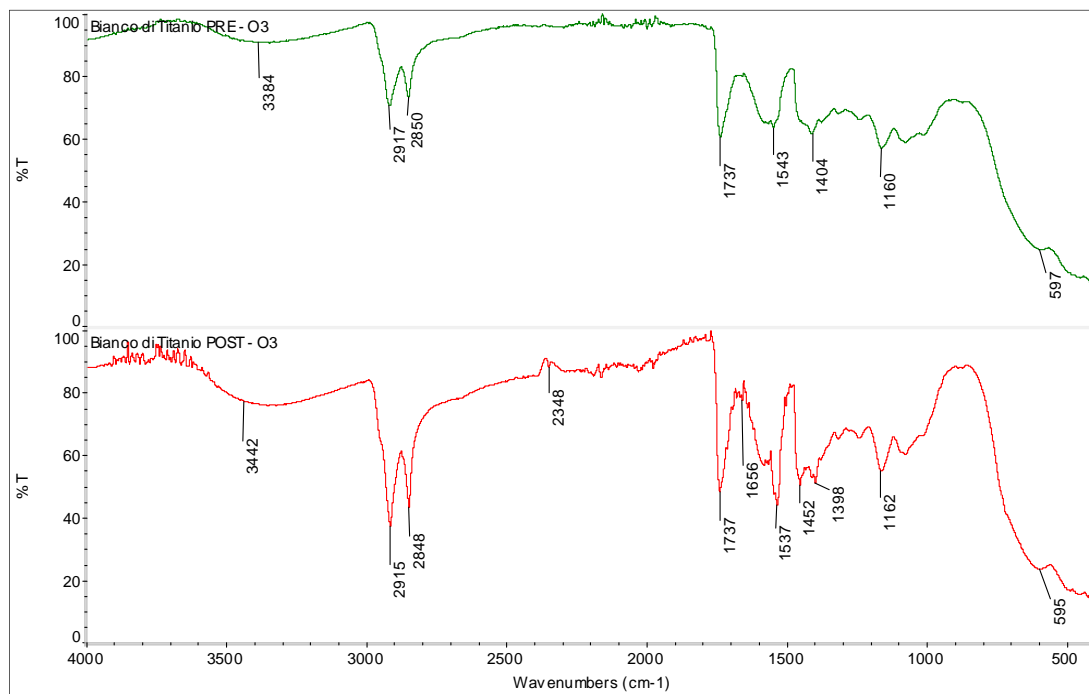


Figura 21: Spettri *FT-IR-ATR* relativi al campione Bianco di Titanio 2011 prima (spettro di colore verde) e dopo (spettro di colore rosso) il trattamento di ozonizzazione.

La banda a  $3442\text{ cm}^{-1}$  sembrerebbe indicare, infatti, un aumento delle funzionalità idrossiliche e idroperossidiche in seguito al trattamento di ozonizzazione.

Il secondo indicatore, invece, può essere meglio notato valutando un ingrandimento dello spettro IR nella regione attorno ai  $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ . Nell'esempio mostrato in seguito, riferito al campione *VOX 2011*, la spalla cade a  $1793\text{-}1795\text{ cm}^{-1}$  ed affianca l'intensa banda carbonilica riferita al legame estereo del trigliceride a  $1737\text{ cm}^{-1}$  dovuta alla vibrazione di *stretching* del legame  $\text{C}=\text{O}$ .

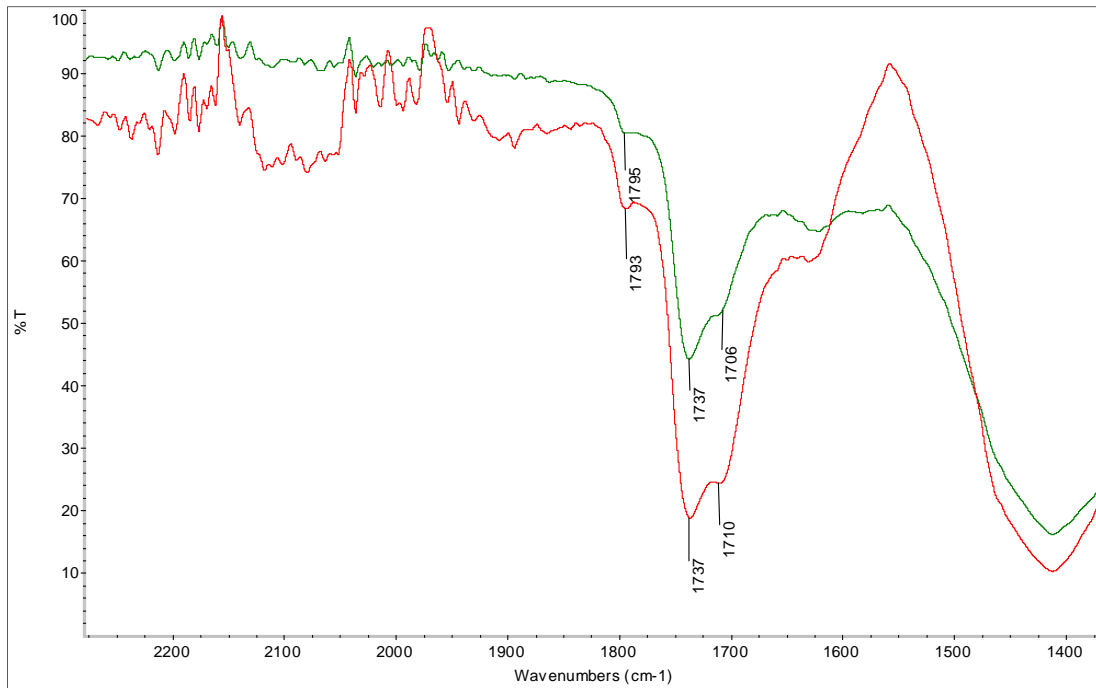


Figura 22: Spettri *FT-IR-ATR* relativi al campione Verde ossido di Cromo 2011 prima (spettro di colore verde) e dopo (spettro di colore rosso) il trattamento di ozonizzazione.



### 3. GASCROMATOGRAFIA ACCOPPIATA A SPETTROMETRIA DI MASSA (HRGC/LRGC)

#### 3.1. Messa a punto del metodo

Sono state effettuate analisi preliminari (*Full Scan*) di soluzioni di standard nativi derivatizzati, al fine di individuare il tempo di ritenzione caratteristico di ogni composto e verificare la separazione cromatografica tra i picchi di interesse. In Figura 23 viene riportata l'identificazione dei principali picchi di interesse.

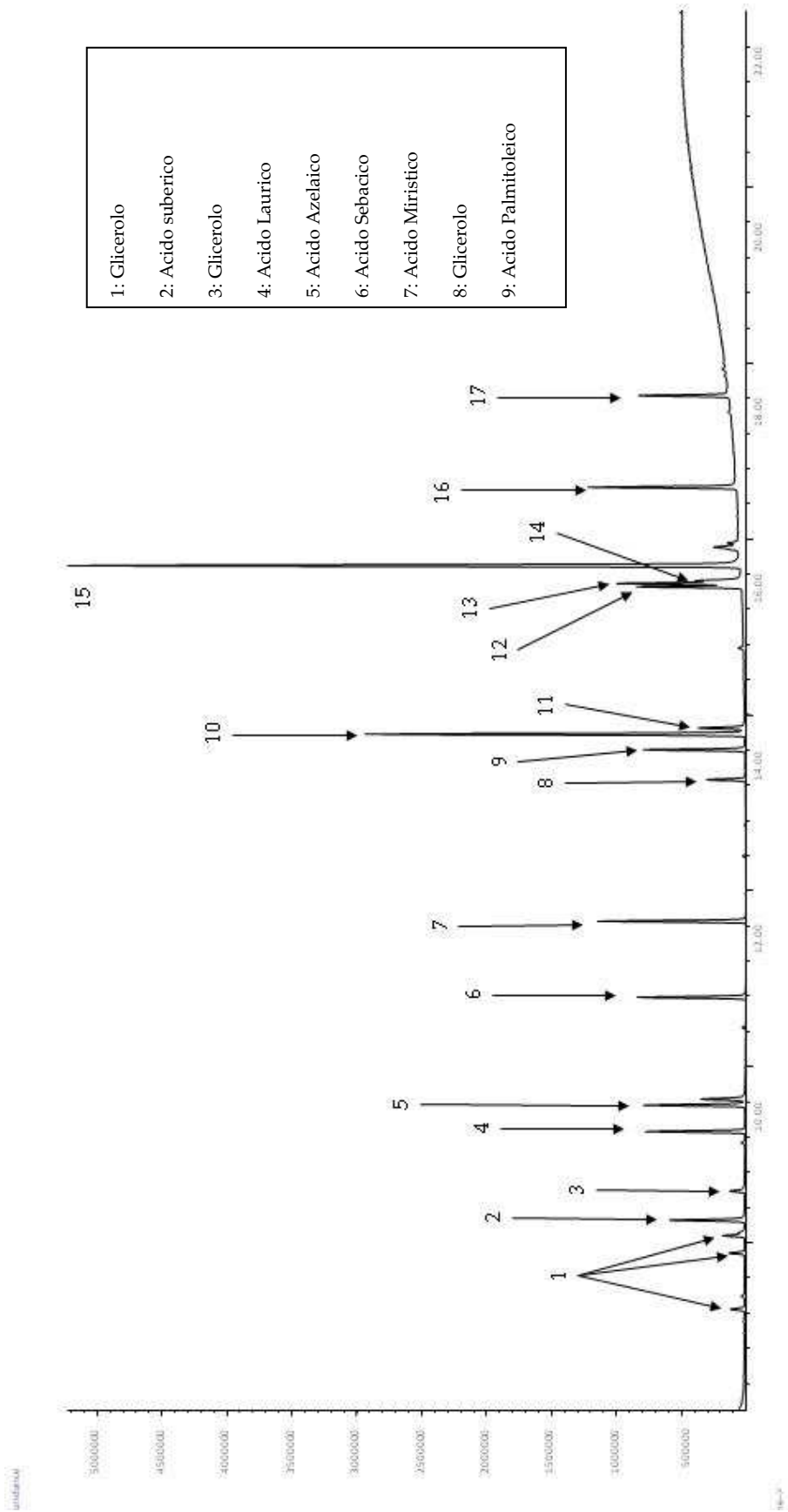
È stata poi testata quale fosse la modalità di lavoro dell'iniettore in grado di offrire cromatogrammi migliori. In questa sede si è notato come, lavorando in modalità *split*, e con un rapporto di splittaggio di 1:20, si potessero ottenere cromatogrammi più efficaci dei corrispettivi ottenuti in modalità *splitless*.

Infine, è stata valutata la possibilità di effettuare le analisi quantitative in modalità *SIM*, con lo scopo di migliorarne le prestazioni. Confrontando gli spettri di massa dei vari analiti sono stati scelti gli ioni da monitorare che fossero in grado di garantire sia una buona sensibilità, sia un'efficace selettività. Ad esclusione degli esteri metilici dell'acido sebacoico, suberico e dell'acido azelaico, questo si è tradotto nello scegliere lo ione molecolare del composto in esame, nonostante non corrispondesse con il picco base dello spettro di massa caratteristico. Nella maggior parte dei casi, infatti, il picco base è il picco con rapporto  $m/z$  74,1 derivante dal riarrangiamento di McLafferty. Lo ione molecolare, invece, nonostante presenti abbondanza relativa minore, offre il considerevole vantaggio di avere un rapporto  $m/z$  elevato e, quindi, di essere meno interferito.

Figura 23: Cromatogramma (*TIC*) relativo ad una soluzione di *RF* (analisi *Full Scan*).  
Vengono identificati gli acidi grassi da cui derivano i singoli picchi.

**RISULTATI E DISCUSSIONE**

**3. GASCROMATOGRAFIA ACCOPPIATA A  
SPETTROMETRIA DI MASSA (HRGC/LRGC)**



Nelle Figure 24 e 25 vengono confrontati i cromatogrammi relativi ad uno stesso campione analizzato sia in modalità *Full Scan*, sia in *SIM*.

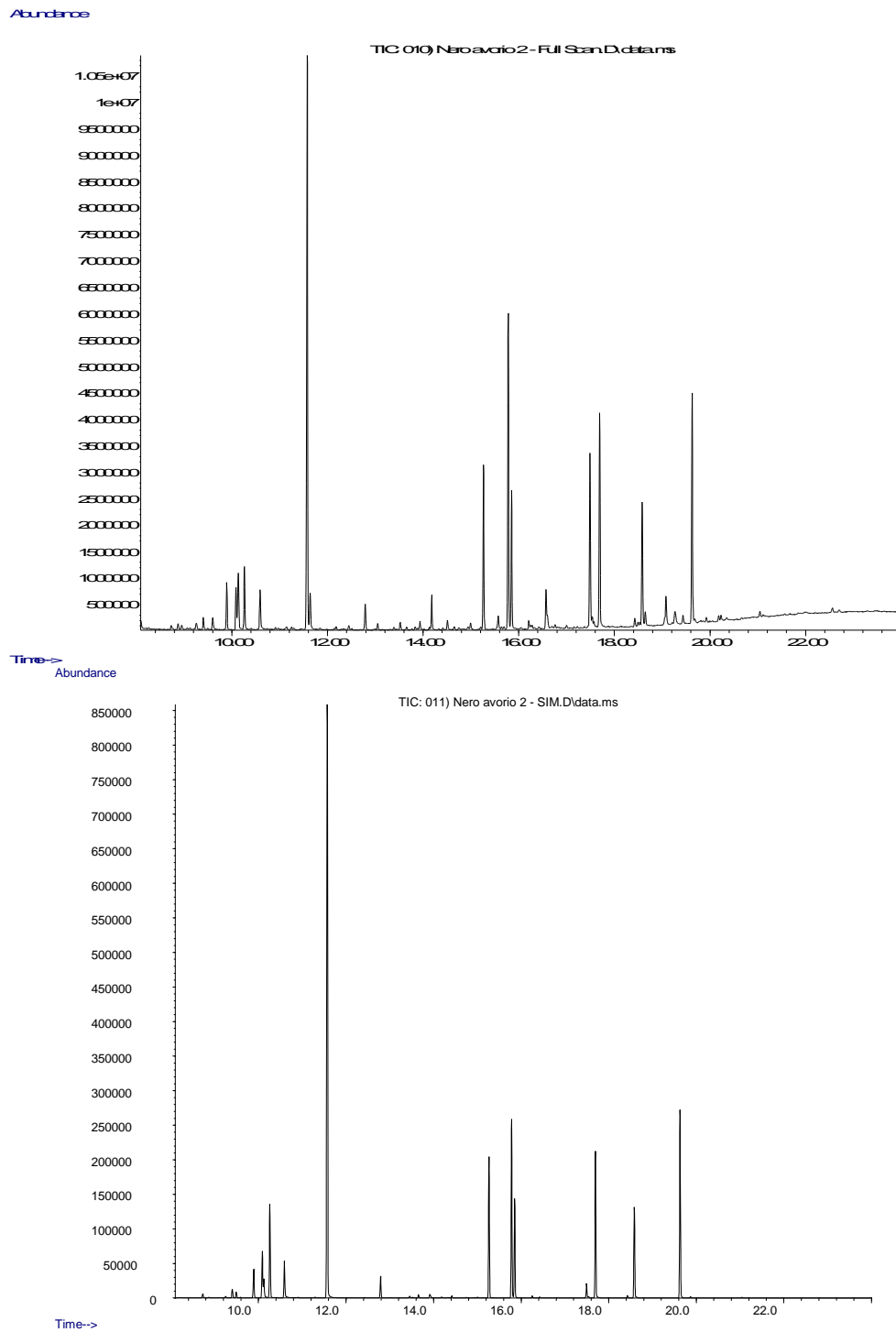


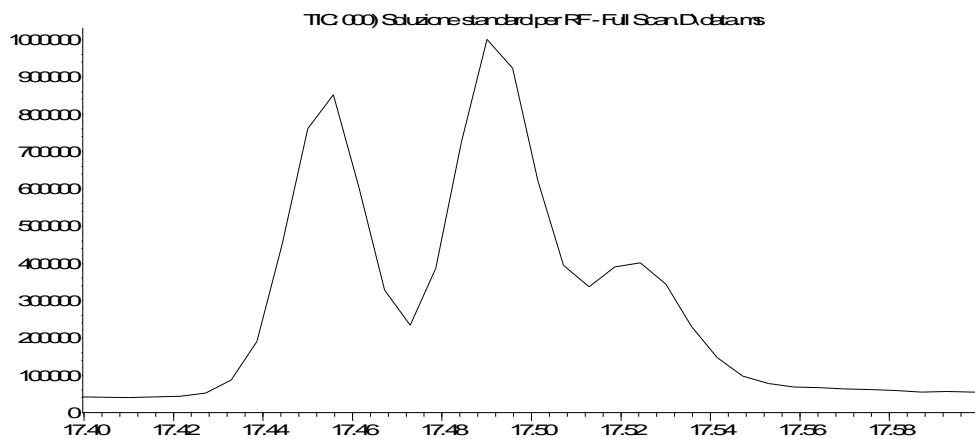
Figura 25: Confronto tra cromatogrammi (TIC) relativi al campione *Nero d'avorio 2011* analizzato in *fullscan* (sopra) e in *SIM* (sotto).

Il vantaggio fornito dall'analisi in *SIM* è evidenziato soprattutto nel seguente caso (Figura 26) : i picchi relativi ai metil-esteri degli acidi oleico, linoleico e linolenico risultano non essere ben risolti e l'integrazione di questi, a seguito di un'analisi *Full Scan*, può risultare quindi poco accurata. Per questi composti, inoltre, il picco base e la maggior parte della corrente ionica risultano essere legati a prodotti di frammentazione, comuni ai tre analiti. La scelta di monitorare lo ione molecolare, anche se relativamente poco abbondante, permette invece di rimuovere quasi completamente questo problema, mantenendo rapporti di segnale/rumore elevati.

L'utilizzo di questa tecnica ha inoltre permesso la quantificazione di alcuni congeneri del glicerolo caratterizzati da una bassa concentrazione, altrimenti non visibili attraverso l'analisi in *Full Scan*.

La quantificazione del glicerolo è stata effettuata sommando le aree di tutti i suoi picchi caratteristici individuati.

Abundance



Time->

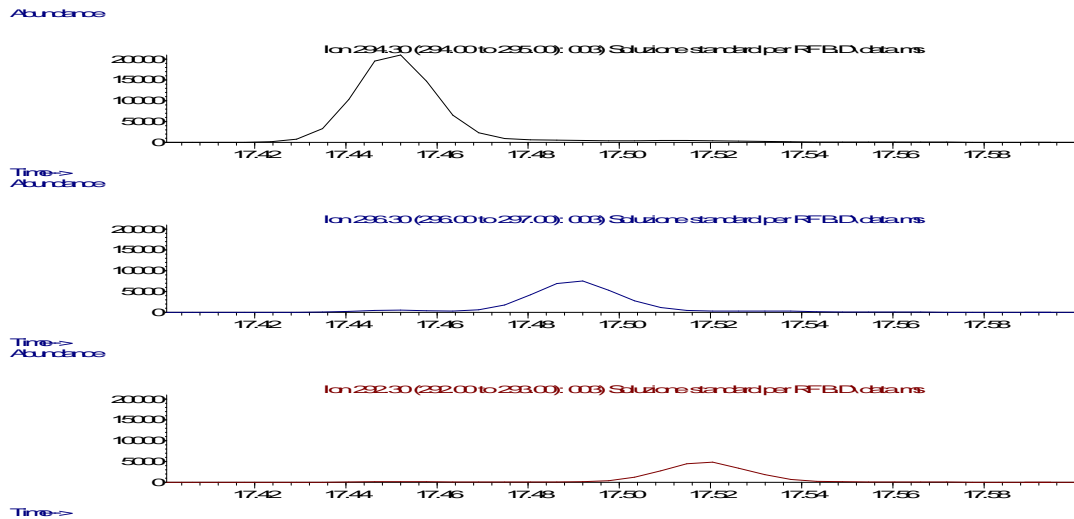


Figura 26 confronto tra picchi relativi a metil-esteri degli Acidi Oleico (in centro), Linoleico (a sinistra) e Linolenico (a destra) analizzati in *fullscan* (sopra) e in *SIM* (sotto).

### 3.2. Qualità del dato analitico

Sono stati effettuati test per verificare la linearità di risposta dello strumento per gli analiti di interesse. In Figura 27 viene riportata, a titolo di esempio, la retta costruita per l'acido azelaico.

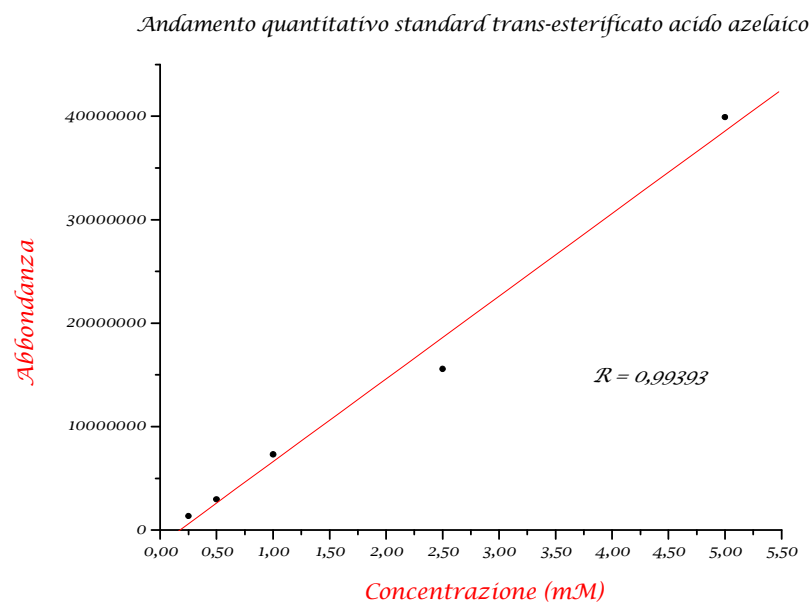


Figura 27: Retta di taratura per l'acido azelaico.

Per valutare la riproducibilità delle analisi sono state analizzati 10 campioni, identici tra loro, composti da una miscela di standard di nativi. Ad ognuna è stato poi applicato il protocollo analitico descritto nel paragrafo 5.4.3. Le concentrazioni misurate sono risultate essere, nella maggior parte dei casi, caratterizzate da una deviazione standard dal valor medio minore del 9% (Tabella 10). L'utilizzo, a questo scopo, di una soluzione di standard e non di un campione vero si è reso necessario per poter ricavare un valore di riproducibilità che fosse indipendente dalle caratteristiche della matrice.

Tabella 10: valutazione della ripetibilità delle analisi, per un set di 10 campioni.

RSD=Relative Standard Deviation, Deviazione standard relativa.

<u>Analita</u>	<u>RSD</u>
Glicerolo	20%
Acido suberico	8%
Acido laurico	11%
Acido azelaico	10%
Acido sebacico	8%
Acido miristico	9%
Acido palmitoleico	7%
Acido palmitico	8%
Acido linoleico	6%
Acido oleico	3%
Acido linolenico	8%
Acido stearico	8%

La valutazione dei LOD (Limits of Detection) non è stata eseguita a causa dei valori di concentrazione relativamente elevati da determinare, che rendono non necessaria, in questa fase, una stima dei limiti di rivelabilità.

3.3. Risultati ottenuti

Ogni campione è stato iniettato in doppio: una prima analisi (*Full Scan*) è servita per raccogliere informazioni qualitative relative ad esso, mentre la seconda (*SIM*) è stata utilizzata a fini quantitativi.

Dall'analisi in *Full Scan* è stato possibile evidenziare la formazione di diversi ossidi con catena a 18 atomi di carbonio dopo il trattamento di invecchiamento artificiale in atmosfera di ozono. Si tratta di prodotti derivanti da scissione ossidativa di acidi grassi insaturi, in particolare acidi ossi-, idrossi-, metossi-ottadecanoici [70].

Tabella 11: Principali prodotti derivati da scissione ossidativa di metil-esteri di acidi grassi con catena a 18 atomi di carbonio [70].

$M^+$	Composti
312,3	Acido Ottadecanoico, 9,10-eossi-, metil estere (cis)
312,3	Acido Ottadecanoico, 9,10-dimetossi-, metil estere (cis)
312,3	Acido Ottadecanoico, 9,10-eossi-, metil estere (trans)
312,3	Acido Ottadecanoico, 9,10-diidrossi-, metil estere
312,3	Acido Ottadecanoico, 10-ossi-, metil estere

A titolo di esempio viene riportato il cromatogramma del campione *OI 2008* dopo trattamento di ossidazione con i picchi relativi ai diversi *C18*.

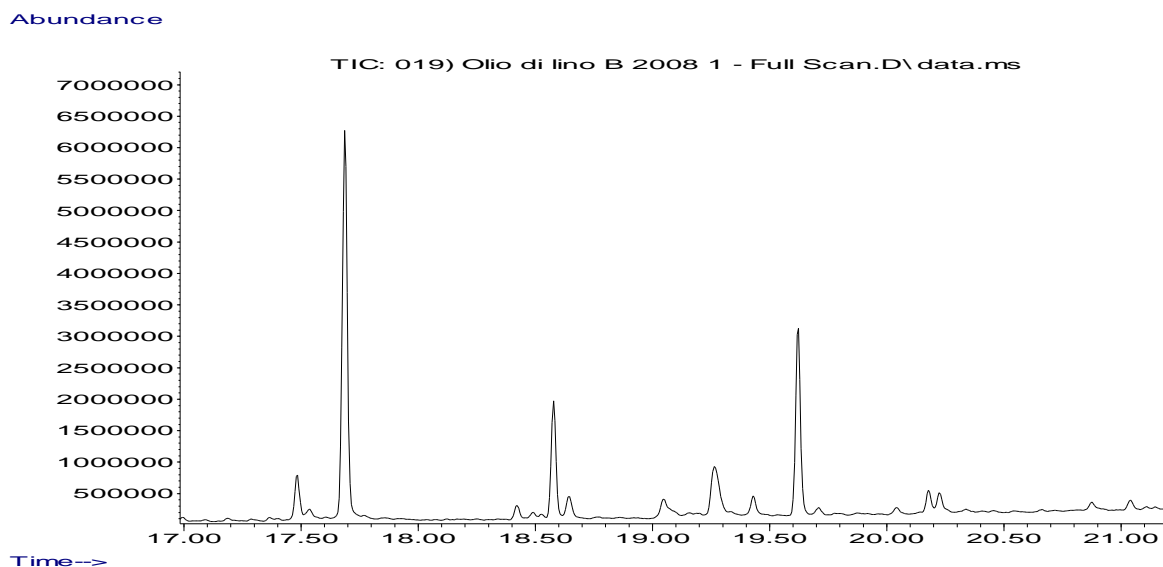


Figura 25: Cromatogrammi (TIC) relativo al campione Olio di lino 2008 analizzato in Full Scan. La porzione di cromatogramma riportata mette in evidenza i picchi relativi ai composti elencati in tabella 11.

I grafici di seguito riportati riassumono le concentrazioni di analita ricavate nei vari campioni esaminati.

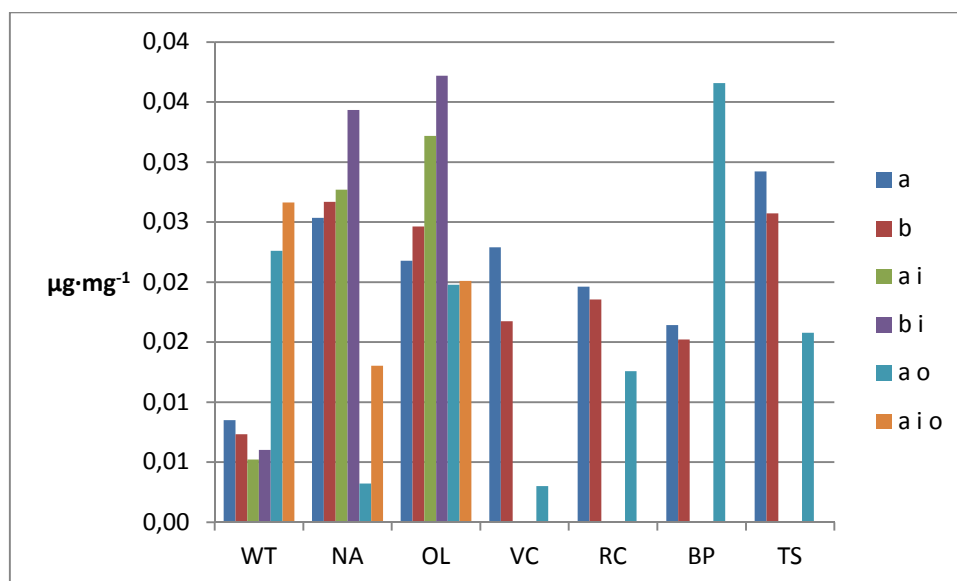




Figura 26: Concentrazione di glicerolo nei campioni analizzati. (a,b) = differenti punti di prelievo; i = invecchiato naturalmente, campione 2008; o = invecchiato artificialmente

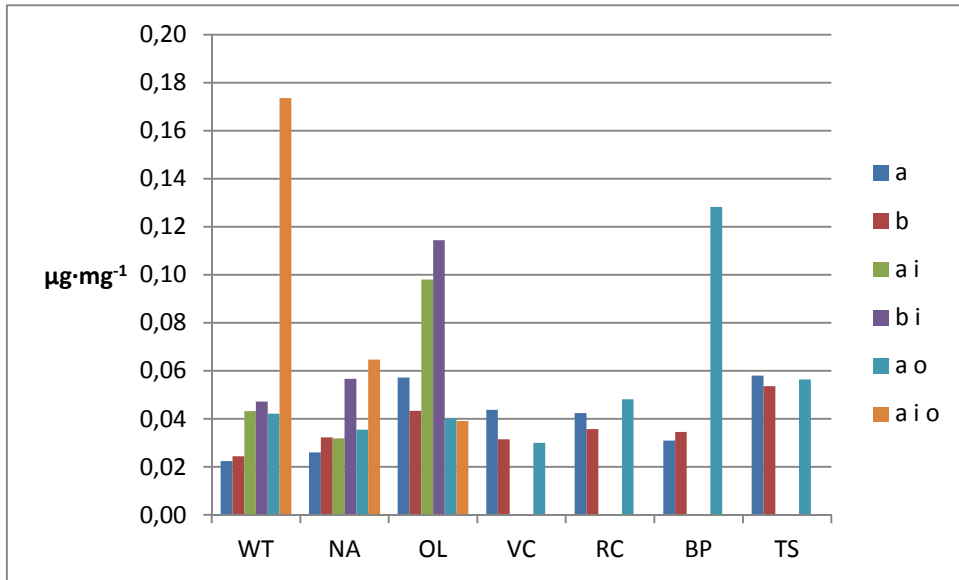


Figura 27: Concentrazione di acido suberico nei campioni analizzati. (a,b) = differenti punti di prelievo; i = invecchiato naturalmente, campione 2008; o = invecchiato artificialmente

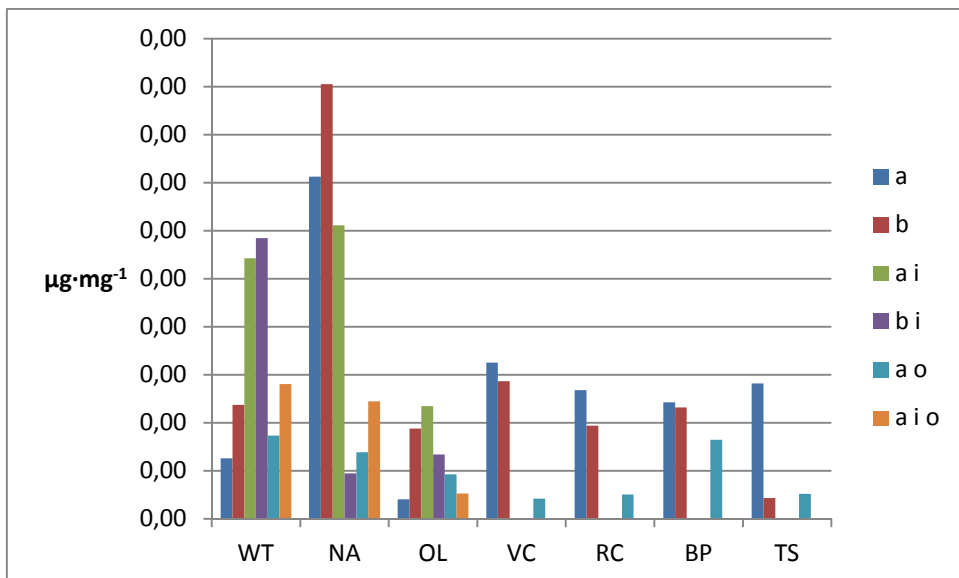


Figura 28: Concentrazione di acido laurico nei campioni analizzati. (a,b) = differenti punti di prelievo; i = invecchiato naturalmente, campione 2008; o = invecchiato artificialmente

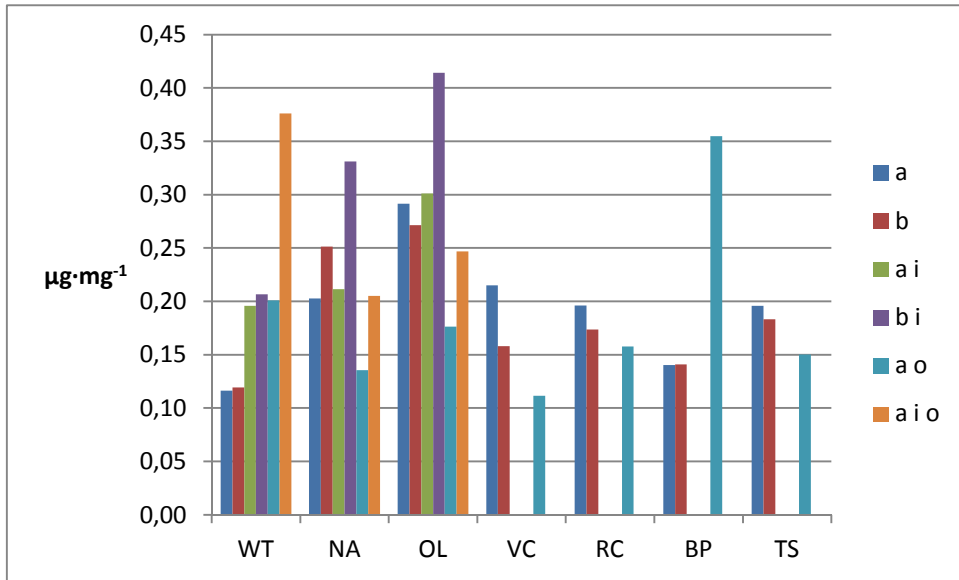


Figura 29: Concentrazione di acido azelaico nei campioni analizzati. (a,b) = differenti punti di prelievo; i = invecchiato naturalmente, campione 2008; o = invecchiato artificialmente

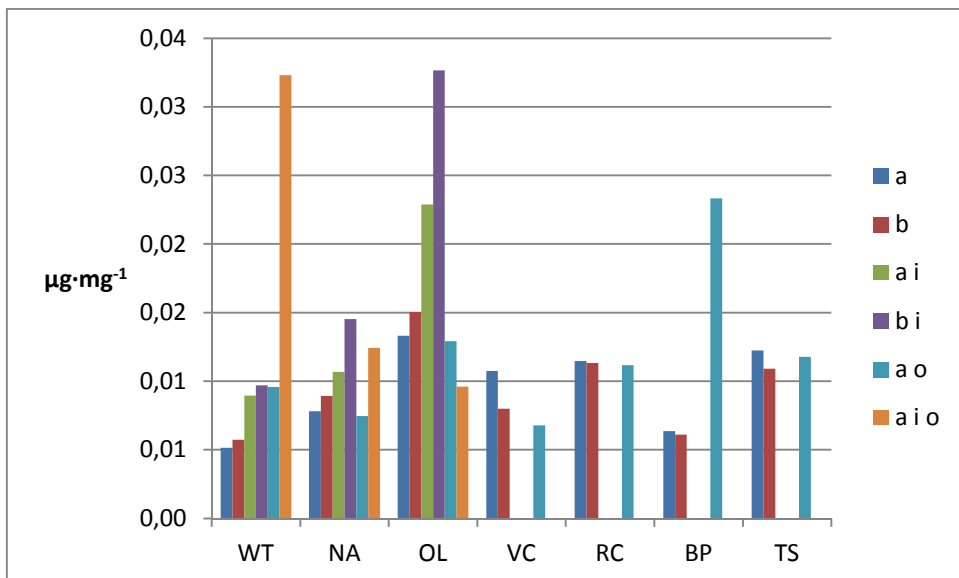


Figura 30: Concentrazione di acido sebacoico nei campioni analizzati. (a,b) = differenti punti di prelievo; i = invecchiato naturalmente, campione 2008; o = invecchiato artificialmente

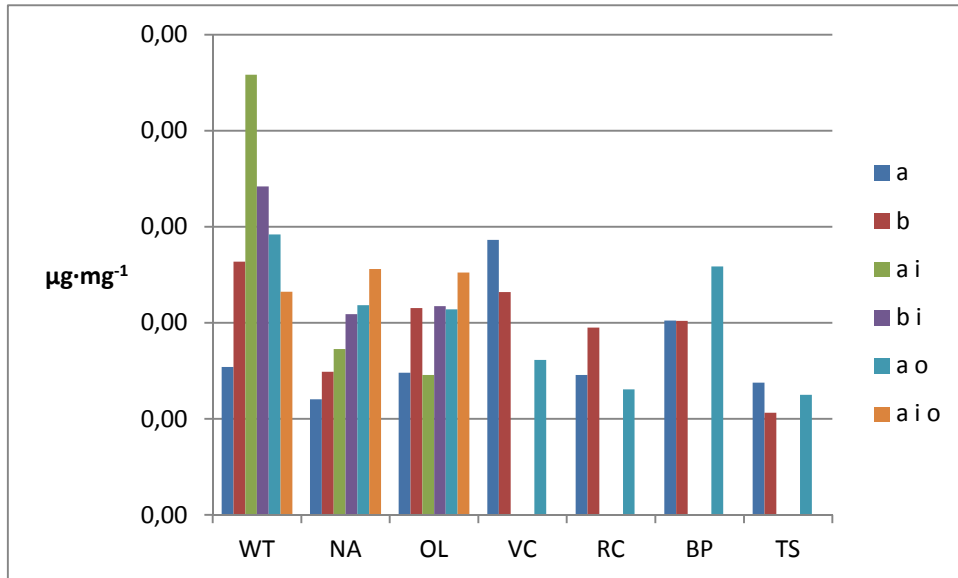


Figura 31: Concentrazione di acido miristico nei campioni analizzati. (a,b) = differenti punti di prelievo; i = invecchiato naturalmente, campione 2008; o = invecchiato artificialmente

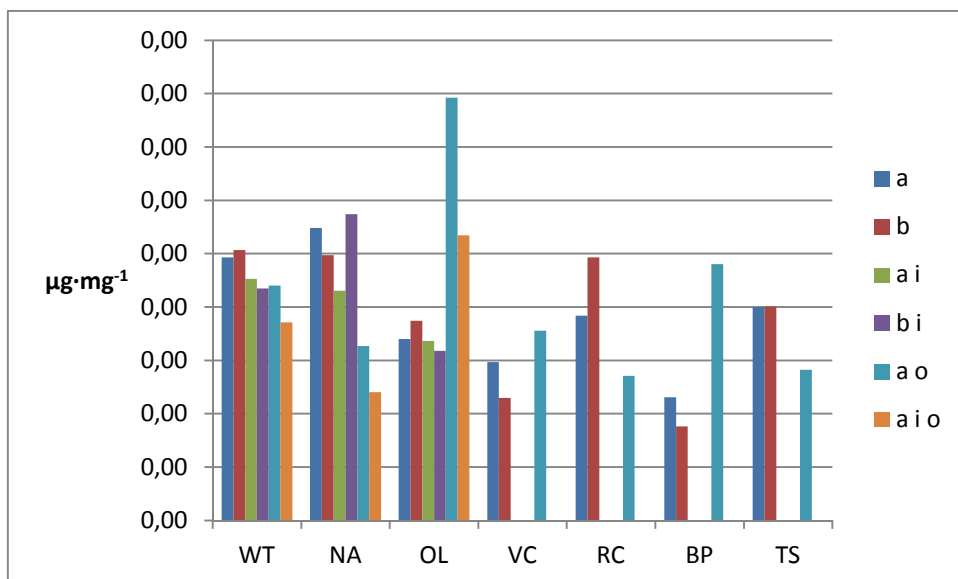


Figura 32: Concentrazione di acido palmitoleico nei campioni analizzati. (a,b) = differenti punti di prelievo; i = invecchiato naturalmente, campione 2008; o = invecchiato artificialmente

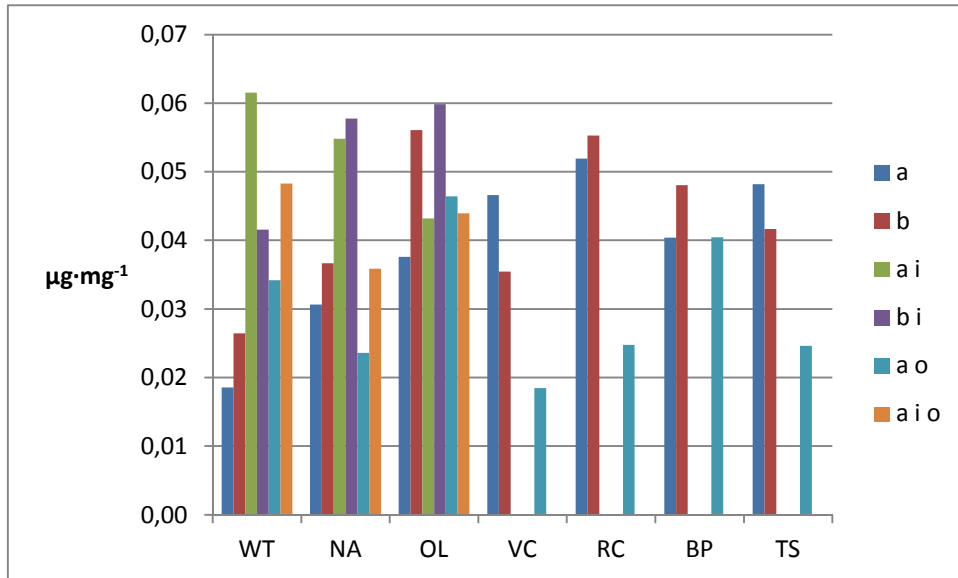


Figura 33: Concentrazione di acido palmitico nei campioni analizzati. (a,b) = differenti punti di prelievo; i = invecchiato naturalmente, campione 2008; o = invecchiato artificialmente

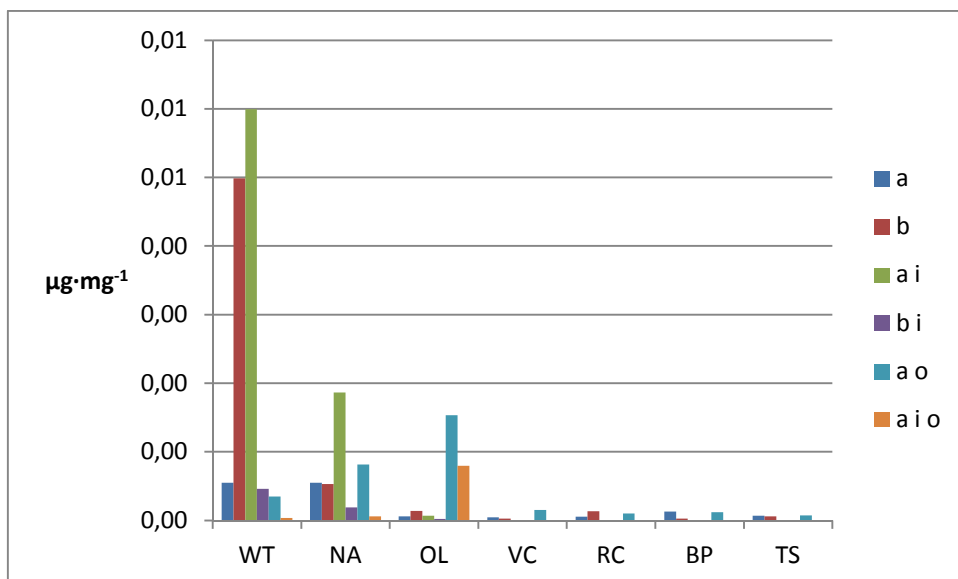


Figura 34: Concentrazione di acido linoleico nei campioni analizzati. (a,b) = differenti punti di prelievo; i = invecchiato naturalmente, campione 2008; o = invecchiato artificialmente

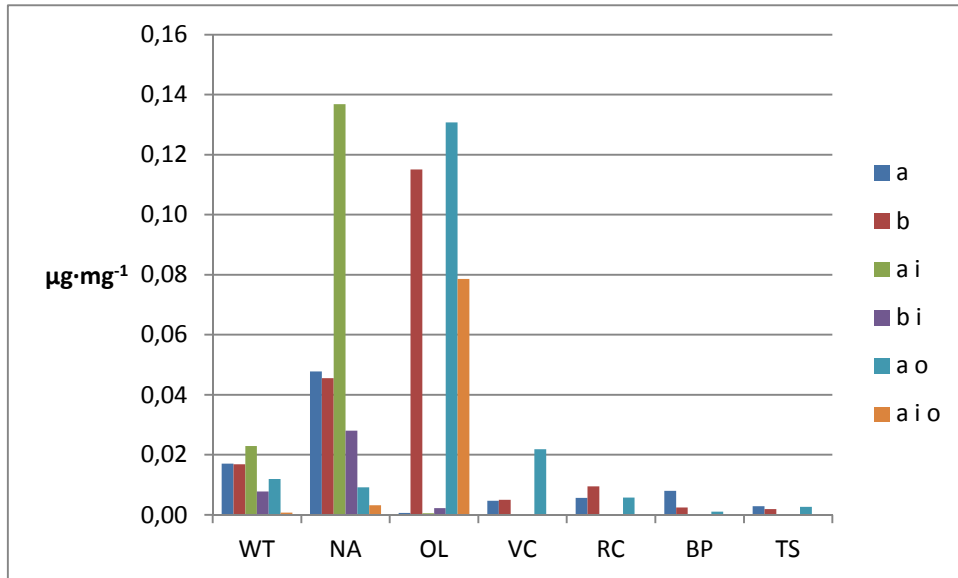


Figura 35: Concentrazione di acido oleico nei campioni analizzati. (a,b) = differenti punti di prelievo; i = invecchiato naturalmente, campione 2008; o = invecchiato artificialmente

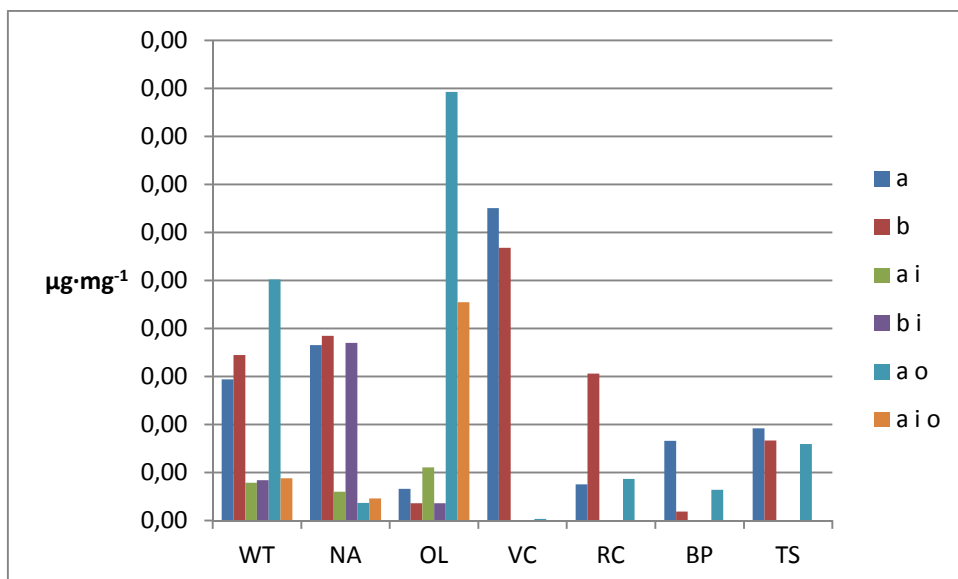


Figura 36: Concentrazione di acido linolenico nei campioni analizzati. (a,b) = differenti punti di prelievo; i = invecchiato naturalmente, campione 2008; o = invecchiato artificialmente

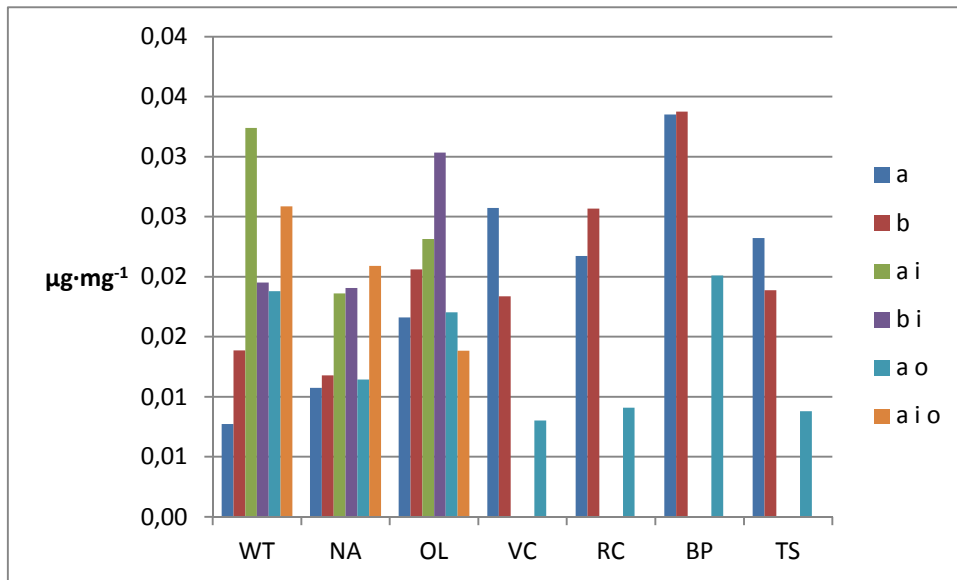


Figura 37: Concentrazione di acido stearico nei campioni analizzati. (a,b) = differenti punti di prelievo; i = invecchiato naturalmente, campione 2008; o = invecchiato artificialmente

Si nota subito come i risultati ottenuti attraverso questa tecnica non siano evidenti come quelli ricavati dalle indagini colorimetriche o *FT-IR*. Se in alcuni casi le differenze tra campione tal quale, ozonizzato o invecchiato naturalmente risultano coerenti tra loro, nella maggior parte dei casi mostrano andamenti di difficile interpretazione, ad esempio mostrando effetti dell'ozonizzazione contrari a quelli dovuti all'invecchiamento naturale.

Ma è dal confronto tra i campioni prelevati in diversi punti della stessa lastrina di colore che si possono ricavare le conclusioni più interessanti, e giustificare quanto prima illustrato. Si può notare, infatti, come nella maggior parte dei casi le differenze riscontrate tra campioni tal quali e campioni invecchiati

(naturalmente o mediante ozonizzazione) risultano essere dello stesso ordine di grandezza di quelle riscontrate tra 2 campioni prelevati in 2 punti della stessa lastrina.

Se ne deduce quindi che, escludendo qualche caso sporadico, attraverso queste analisi non è possibile evidenziare differenze significative nei singoli valori di concentrazione di acidi grassi.

Inoltre si può anche affermare come molto probabilmente, nonostante la stesura uniforme del film pittorico, per questo tipo di determinazioni il prelievo di un singolo campione in un unico punto possa portare a dei dati non sempre rappresentativi della stesura stessa.

Analizzando invece i risultati ottenuti attraverso il calcolo dei rapporti diagnostici A/P, A/Sub, O/S, P/G, P/S, D/P, D/S si ottengono risultati migliori, come si può notare nelle seguenti Figure.

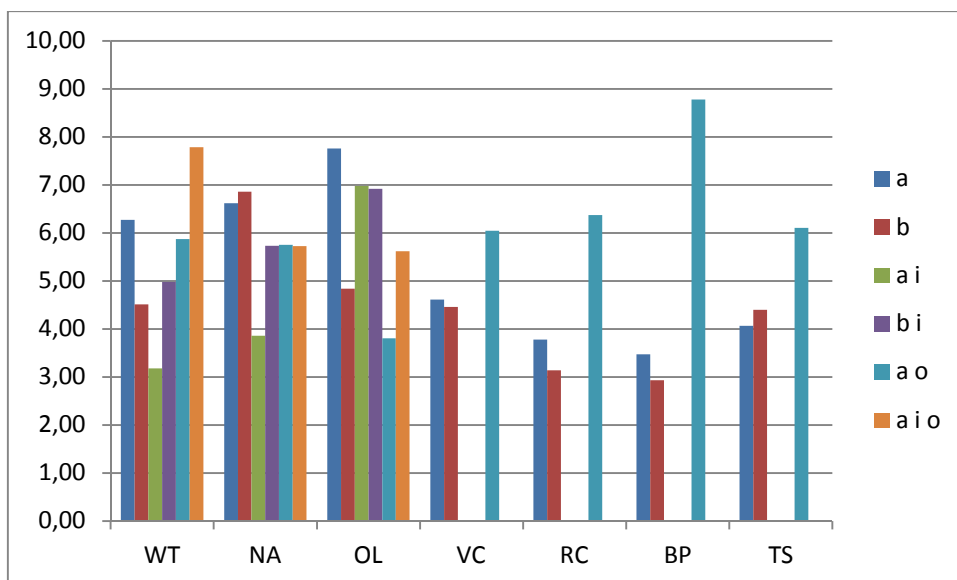


Figura 38: Rapporti caratteristici A/P per i campioni in esame. (a,b) = differenti punti di prelievo; i = invecchiato naturalmente, campione 2008; o = invecchiato artificialmente

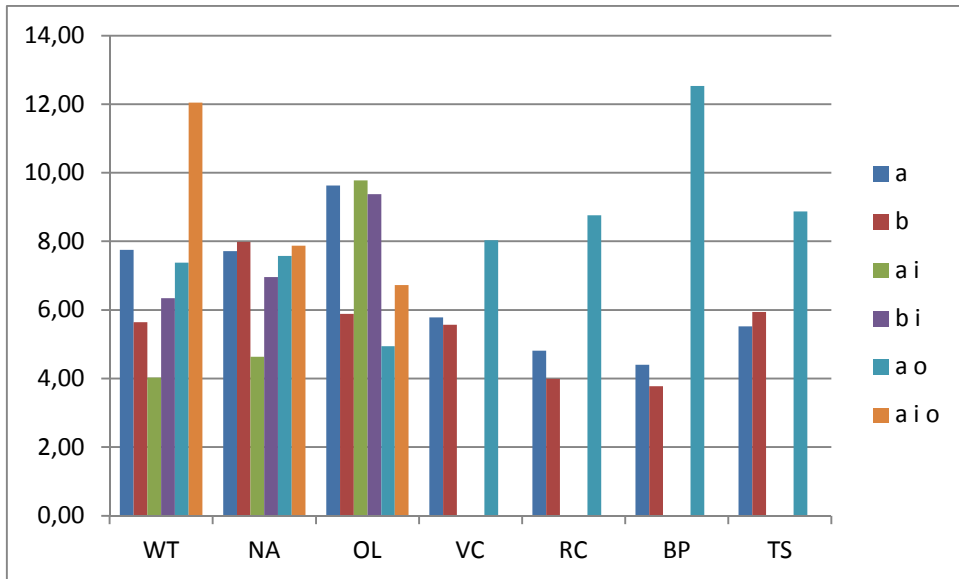


Figura 39: Rapporti caratteristici D/P per i campioni in esame. (a,b) = differenti punti di prelievo; i = invecchiato naturalmente, campione 2008; o = invecchiato artificialmente

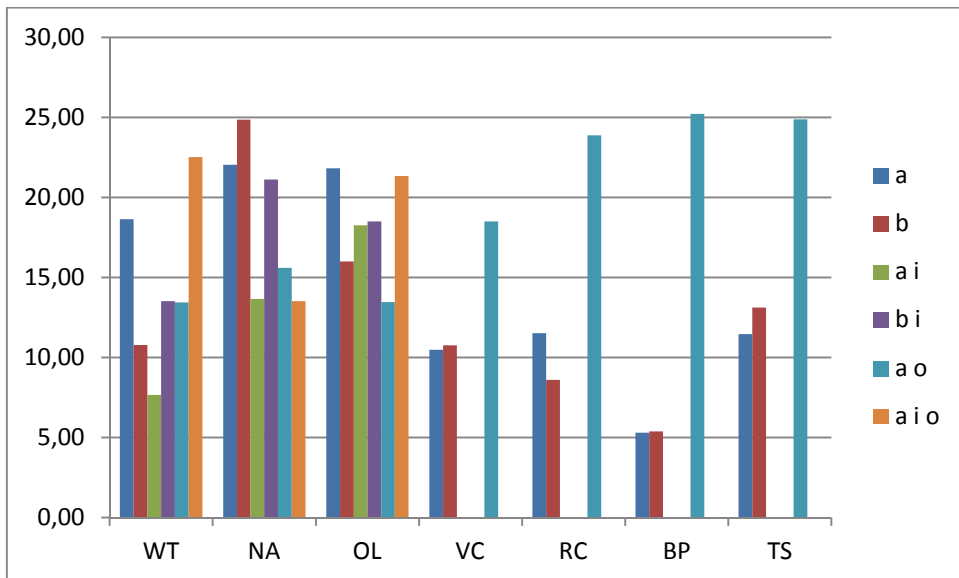


Figura 40: Rapporti caratteristici D/S per i campioni in esame. (a,b) = differenti punti di prelievo; i = invecchiato naturalmente, campione 2008; o = invecchiato artificialmente



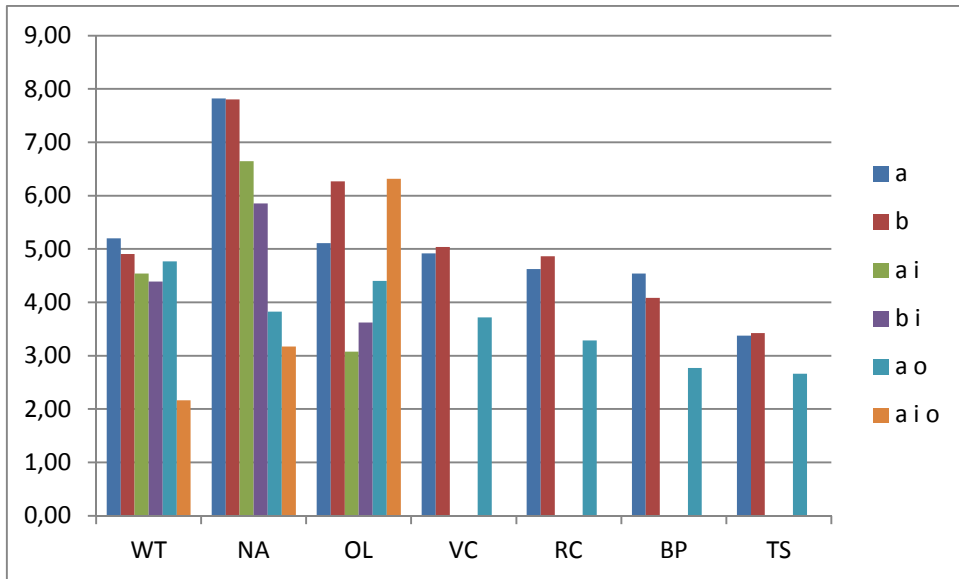


Figura 41: Rapporti caratteristi A/Sub per i campioni in esame. (a,b) = differenti punti di prelievo; i = invecchiato naturalmente, campione 2008; o = invecchiato artificialmente

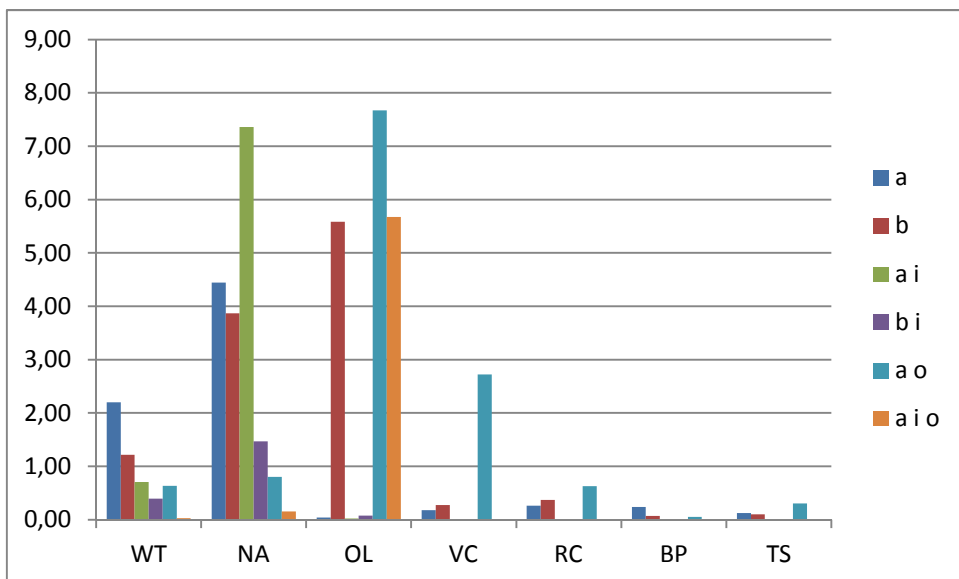


Figura 42: Rapporti caratteristi O/S per i campioni in esame. (a,b) = differenti punti di prelievo; i = invecchiato naturalmente, campione 2008; o = invecchiato artificialmente

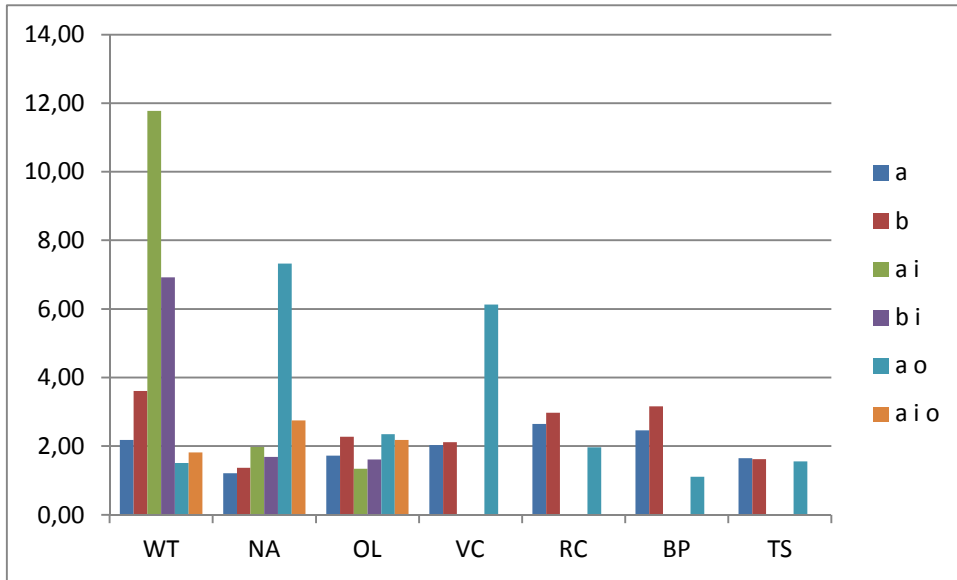


Figura 43: Rapporti caratteristi P/G per i campioni in esame. (a,b) = differenti punti di prelievo; i = invecchiato naturalmente, campione 2008; o = invecchiato artificialmente

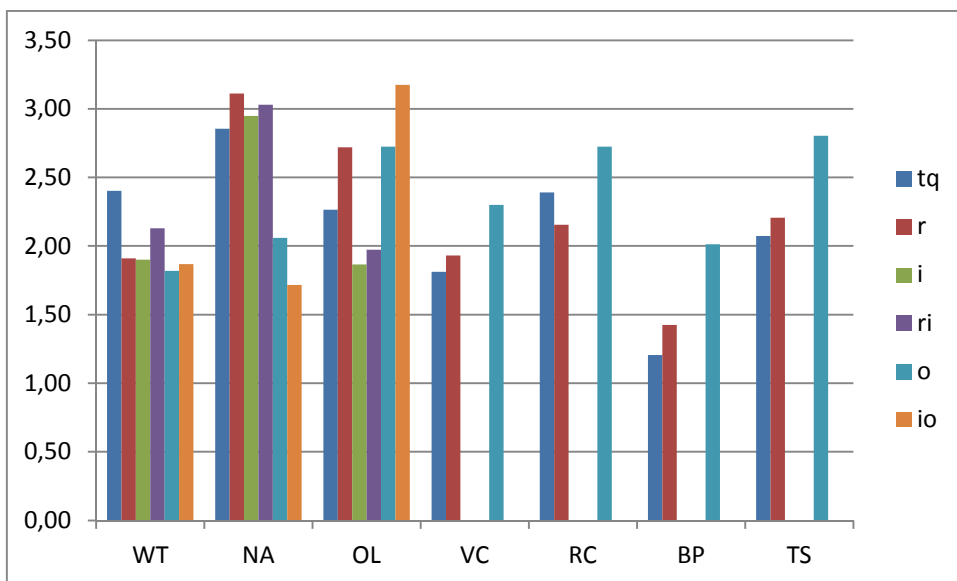


Figura 44: Rapporti caratteristi P/S per i campioni in esame. (a,b) = differenti punti di prelievo; i = invecchiato naturalmente, campione 2008; o = invecchiato artificialmente

Anche in questo caso, ponendo attenzione alle stesure di bianco di titanio, nero d'avorio e olio di lino, è raro riscontrare differenze significative tra campioni tal quali, invecchiati e ozonizzati, se confrontati con le variazioni tra due punti di prelievo.

Per i campioni di Verde, Rosso, Blu e Terra di Siena invece si ricavano risultati migliori.

Si trovano infatti aumenti dei valori di D/P e di D/S compresi tra 39% e 375%, al fronte di variazioni legate ai diversi punti di prelievo mediamente nell'ordine del 10%. Dato che l'aumento di questi valori è indice del degrado del film pittorico, questo risultato porta a confermare l'effettiva efficacia del processo di invecchiamento simulato.

Anche i valori di A/P e O/S risultano generalmente aumentare, come previsto a seguito del processo di degrado. Il valore di P/G non sembra invece evidenziare trasformazioni chimiche particolarmente significative, se non in alcuni casi, in seguito al processo di ozonizzazione.

Il rapporto diagnostico A/Sub risulta invece, in molti campioni, calare a seguito dell'ozonizzazione, passando da valori di poco sotto la soglia di 6 (sopra la quale l'olio è identificabile come crudo) a valori più vicini all'intervallo 2-3 caratteristico degli oli cotti e, quindi, con struttura pre-polimerizzata e reticolata, al contrario di quanto atteso in seguito ad un processo di invecchiamento.

Anche il rapporto P/S che, con l'invecchiamento dovrebbe calare, tende invece ad aumentare.

#### 4. ANALISI STATISTICA MULTIVARIATA

##### 4.1. Cluster Analysis

Vengono di seguito riportati i risultati della *Cluster Analysis* effettuata su una matrice di dati autoscalati di dimensione 30 oggetti per 19 variabili, avente per oggetti i campioni di pittura analizzati prima (su entrambi i punti di prelievo della lastrina) e dopo il trattamento di invecchiamento artificiale (un solo punto di prelievo). Le variabili sono invece costituite dalle concentrazioni di tutti gli analiti determinati via *GC/MS*, più tutti i valori di rapporti diagnostici indagati durante questo studio.

Si è scelto di utilizzare il metodo di Ward come algoritmo di *clustering*, e la distanza euclidea come metrica. Tutti i dati sono stati autoscalati prima di compiere l'analisi (media pari a zero, deviazione standard unitaria).

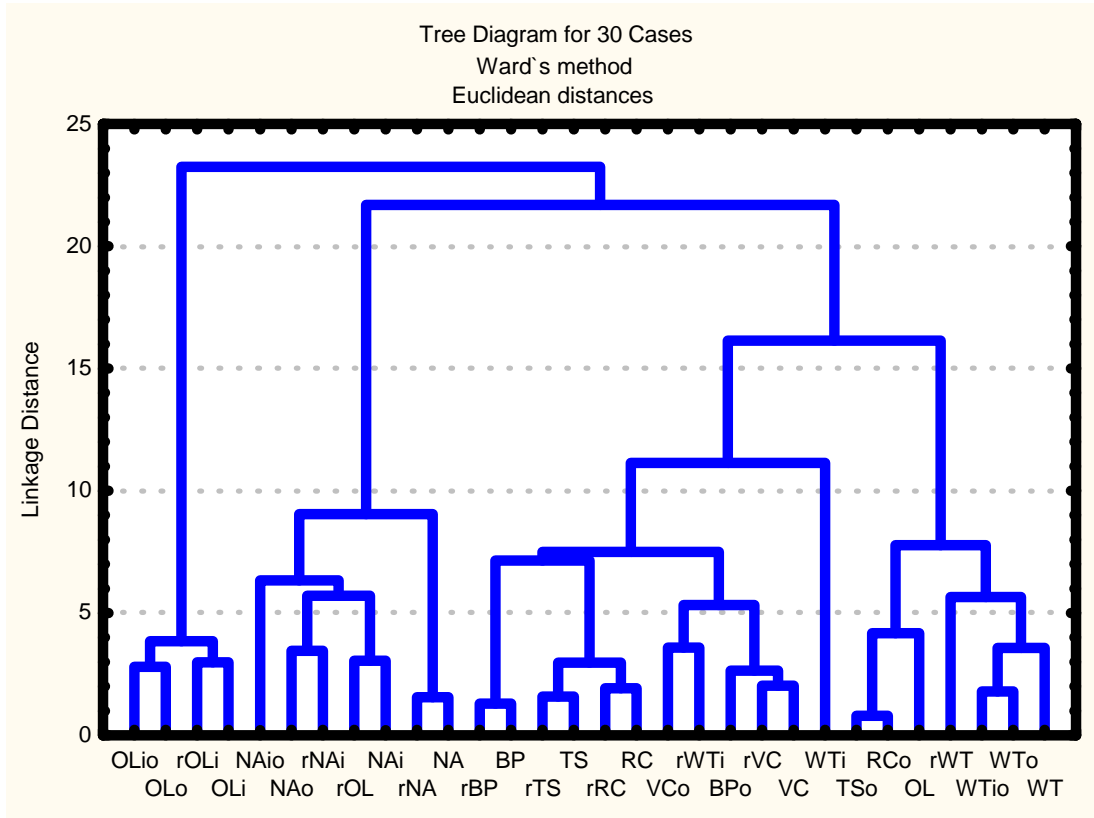


Figura 45: dendrogramma relativo alla Cluster Analysis effettuata su un set di 30 campioni prima e dopo il trattamento di invecchiamento artificiale.

i=campione 2008, o=post trattamento di invecchiamento artificiale, r=differente punto di prelievo

Ad una prima osservazione del dendrogramma riportato in Figura 45, è possibile osservare un cluster contenente tutti i campioni di *NA*. All'interno di questo cluster è inoltre possibile distinguere i due campioni non trattati (*NA* e *rNA*) da tutti i campioni invecchiati (artificialmente o naturalmente).

Osservando l'intero dendrogramma è possibile inoltre isolare i campioni *OL* invecchiati dagli altri campioni. I due campioni non trattati si uniscono, però, ad un'elevata distanza euclidea.

Per quanto riguarda il campione *WT* i risultati non sono molto dissimili. La distanza euclidea tra *WT* e *rWT* risulta essere maggiore di quella tra questi e i rispettivi campioni invecchiati.

Per quanto riguarda invece i campioni *VC*, *RC*, *TS* e *BP* si riesce a distinguere i due campioni non trattati (posti a distanze euclidee molto basse) da quello invecchiato artificialmente.

Nonostante ciò non è possibile evidenziare un andamento, nella modalità di raggruppamento dei campioni, riconducibile ad una loro differenziazione prima e dopo il trattamento di ozonizzazione.

La *Cluster Analysis* in *Q-Mode*, eseguita su tutta la matrice dei dati autoscalati, viene riportata in Figura 46 ed è stata realizzata allo scopo di valutare il grado di associazione fra le variabili e l'analogia dei loro contributi alla caratterizzazione multivariata.

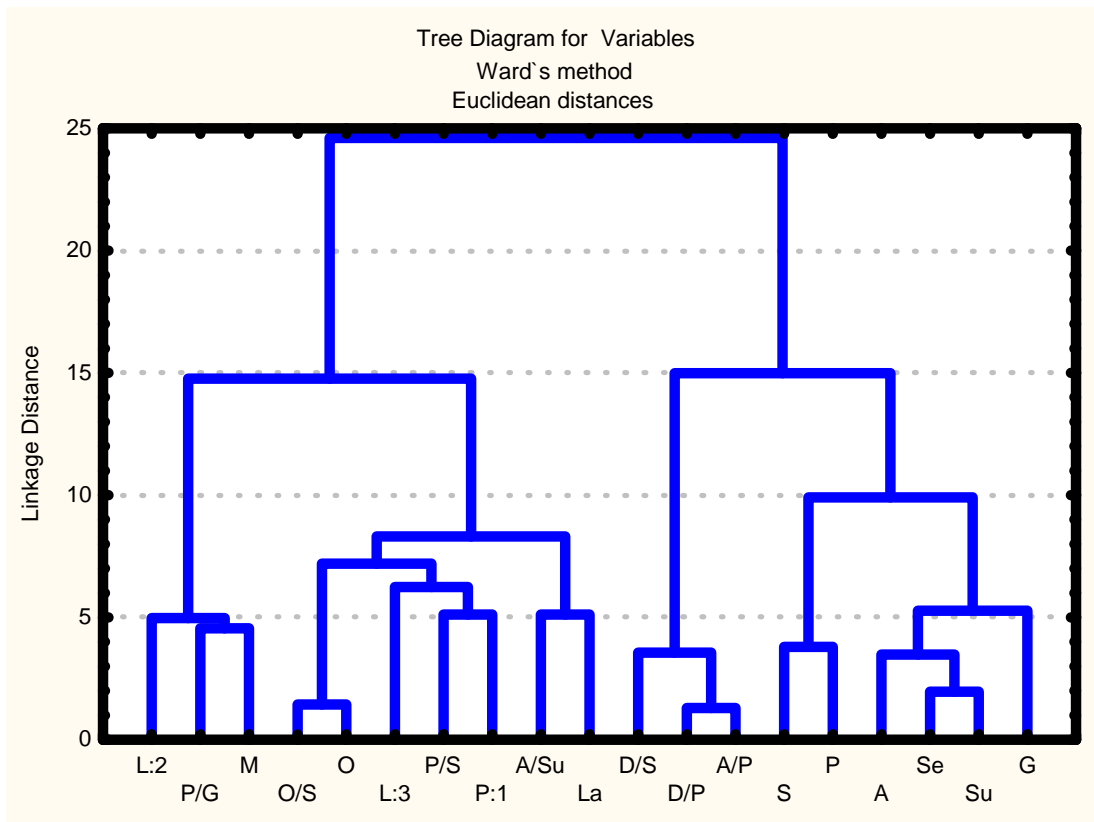


Figura 46: dendrogramma relativo alla Cluster Analysis Q-Mode effettuata su un set di 19 variabili.

La Cluster Analysis mostra come si uniscano ad una distanza minima le variabili O ed O/S e, a distanza leggermente maggiore, le variabili D/S, D/P,

A/P, in quanto ovviamente tra loro correlate. Risulta di maggior interesse notare come, nella parte destra del dendrogramma, vengano riunite in un unico cluster le variabili relative ai valori di acido palmitico (P) e acido stearico (S), a conferma della loro relativa stabilità all'interno della formulazione pittorica. Anche le variabili relative agli acidi dicarbossilici, markers dell'invecchiamento delle stesure pittoriche, in quanto prodotti dal degrado ossidativo del film: A, Se e Su (rispettivamente, acido azelaico, acido sebacico ed acido suberico), si uniscono in un unico cluster.

#### 4.2. Analisi delle Componenti Principali

L'analisi delle componenti principali ha coinvolto la stessa matrice di dati autoscalati già descritta per la Cluster Analysis. Il grado di correlazione tra le variabili è risultato essere piuttosto basso, accumulando solo il 50% di varianza attraverso le prime 2 componenti principali e raggiungendo l'80% solo considerando tutte le prime 5 componenti.

Un'interpretazione accurata dei risultati forniti dalla PCA risulta, in questo caso quindi, sconsigliabile. Dall'analisi del diagramma di dispersione degli oggetti (score plot) rispetto alle prime due componenti principali, risulta infatti difficile distinguere i campioni trattati da quelli non trattati con ozono.

## 5. RISULTATI A CONFRONTO

Le indagini strumentali condotte sui campioni, allo scopo di confrontarne le caratteristiche prima e dopo aver subito un forte stress ossidativo in atmosfera controllata di ozono, ha consentito di vedere alcune variazioni importanti.

Le indagini colorimetriche hanno messo in luce un cambiamento del colore, in termini di tinta, saturazione e luminosità, valutate mediante il parametro  $\Delta E$ , indice di un degrado di tipo ossidativo della pittura.

Le analisi condotte mediante spettrofotometria *IR* hanno confermato un processo di ossidazione in corso. In particolare, la variazione delle bande di assorbimento relative ai gruppi funzionali carbonilici, perossidici ed idroperossidici, così come quelle legate ai picchi corrispondenti alle insaturazioni presenti nella catena carbonilica, indicano che la reazione di ossidazione in atmosfera controllata di ozono è avvenuta.

Tuttavia le analisi GC/MS, eseguite confrontando la composizione di acidi grassi nel legante lipidico prima e dopo il trattamento di invecchiamento artificiale, e dei loro rapporti diagnostici, non ha messo in evidenza variazioni importanti tra le concentrazioni degli analiti, ciò ad indicare, in prima istanza, una variazione legata allo stress ossidativo che non appare essere significativamente diversa dalla variabilità di composizione del materiale stesso.



## CONCLUSIONI

Le indagini di caratterizzazione delle formulazioni pittoriche impiegate in questo lavoro di tesi ha consentito di evidenziare alcuni importanti aspetti legati alla particolarità di questi materiali, in particolare l'influenza che pigmenti e riempitivi possono avere sulla stabilità chimica del legante. Tale caratterizzazione ha permesso di mettere in luce, dunque, come gli aspetti tecnologici e manifatturieri, legati alla produzione industriale di pitture ad olio, siano di primaria importanza e costituiscano una fonte di variabilità della matrice indagata che non può essere non tenuta in considerazione.

Le indagini condotte prima del trattamento di invecchiamento artificiale in atmosfera di ozono sono state condotte mediante colorimetria, al fine di dare una comunicazione precisa e standardizzata del colore della pittura in esame, e mediante spettrofotometria FT-IR-ATR che ha messo in luce la grande eterogeneità di composizione di tali matrici. Le analisi qualitative condotte impiegando la tecnica GC/MS ha permesso di indagare la composizione dei campioni mediante caratterizzazione degli acidi grassi che li compongono. L'analisi quantitativa condotta mediante gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa, condotta su campioni ricavati da due punti di prelievo distinti per ogni pittura, ha confermato e sottolineato la grandissima eterogeneità di tali materiali, legata al loro processo produttivo.

Dopo il trattamento con ozono le indagini strumentali effettuate hanno permesso di confermare l'avvenuta ossidazione dei campioni trattati. In particolare, la tecnica colorimetrica ha messo in evidenza variazioni di colore che, per più della metà dei campioni, hanno entità riscontrata con valori di  $\Delta E$  maggiori dei valori di soglia riportati in letteratura. La spettrofotometria *IR* ha confermato la presenza di un processo ossidativo in atto grazie alla variazione nelle bande di assorbimento dei gruppi funzionali compatibili con questo tipo

di reazione. Anche le analisi GC/MS hanno confermato l'influenza del processo di ozonizzazione sulle pitture indagate ma non in maniera così evidente da rendere diversa la variazione riscontrata, rispetto a quella intrinseca del materiale, come mostrato dai grafici esposti.

Se da un lato questo studio ha messo in evidenza come la molecola di ozono, in qualità di inquinante aereo in atmosfera museale possa provocare cambiamenti nelle formulazioni pittoriche ad olio ivi esposte, dall'altro mostra chiaramente come un'esposizione ad un'atmosfera carica di ozono (valutabile mille volte maggiore di quella museale media) non abbia dato variabilità quantitativamente significative se confrontate con la variabilità intrinseca del materiale e della matrice.

Tali indagini andrebbero confermate con uno studio di eterogeneità dei campioni per una caratterizzazione più approfondita dei materiali impiegati.

## BIBLIOGRAFIA

1. N.S. Baer, P.N. Banks, *Indoor Air Pollution: Effects on Cultural and Historic Materials*, The International Journal of Museum Management and Curatorship, **4** (1985) 9-20.
2. R.H. Lafontaine, *Recommended environmental monitors for museums, archives and art galleries*, Technical Bulletin, **3** (1978) 1-22.
3. R.H. Lafontaine, *Environmental norms for Canadian museums, art galleries and archives*, Technical Bulletin, **5** (1979) 1-4.
4. G.R. Cass, J.R. Druzik, D. Grosjean, W.W. Nazaroff, P.M. Whitmore, C.L. Wittman, *Protection of Works of Art from Photochemical Smog*, Environmental Quality Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, 1988.
5. F. De Santis, V. Di Palo, I. Allegrini, *Determination of some atmospheric pollutants inside a museum: relationship with the concentration outside*, The Science of the Total Environment, **127** (1992) 211-223.
6. G. Drakou, Ch. Zerefos, I. Ziomas, V. Ganitis, *Numerical Simulation of Indoor Air Pollution Levels in a Church and in a Museum in Greece*, Studies in Conservation, **45 - 2** (2000) 85-94.
7. P. Brimblecombe, *The composition of museum atmospheres*, Atmospheric Environment, **24B - 1** (1990) 1-8.
8. P. Brimblecombe, *Understanding the composition of museum air*, Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, **22** (2008) 235-239.
9. C.T. Eastlake, M. Faraday, W. Russell, *Report on the Protection by Glass of the Pictures in the National Gallery*, House of Commons, London, 1850.
10. A. Parker, *The Destructive Effects of Air Pollution on Materials*,

- National Smoke Abatement Society, London, 1955.
11. Broughton (*Lord*), *Report of Commission on the site for a new National Gallery*, in *British Sessional Papers*, House of Commons, London, 1857.
  12. A.E. Kimberly, A.L. Emley, *Study of the Removal of Sulfur Dioxide from Library Air*, in *Miscellaneous Publication 142*, US Department of Commerce, Standards Bureau, Washington DC, 1933.
  13. International Institute for Conservation, United Kingdom Group, *Conservation in Museums and Galleries: A Survey of Facilities in the United Kingdom*, IIC-UK, London, 1978.
  14. Y.H. Yoon, P. Brimblecombe, *The distribution of soiling by coarse particulate matter in the museum environment*, *Indoor Air*, **11** (2001) 232-240.
  15. M. Cassar, P. Brimblecombe, T. Nixon, C. Price, C. Sabbioni, C. Saiz-Jimenez, K. Van Balen, *Sustainable solutions in the conservation and protection of historic monuments and archeological remains: a critical assessment of European research needs*, in C. Saiz-Jimenez, *Air Pollution and Cultural Heritage*, Taylor & Francis Group, London, 2004.
  16. H.-J. Moriske, G. Ebert, L. Konieczny, G. Menk, M. Schöndube, *Concentrations and decay rates of ozone in indoor air in dependence on building and surface materials*, *Toxicology Letters*, **96 - 97** (1998) 319-323.
  17. J. Toftum, S. Freund, T. Salthammer, C.J. Weschler, *Secondary organic aerosols from ozone-initiated reactions with emissions from wood-based materials and a “green” paint*, *Atmospheric Environment*, **42** (2008) 7632-7640.
  18. L.Z. Zhang, J.L. Niu, *Mass transfer of volatile organic compounds from painting material in a standard field and laboratory emission cell*, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **46** (2003) 2415-2423.

19. P. Mandrioli, P. De Nuntii, C. Guaraldi, *La qualità dell'aria indoor*, in *La conservazione preventiva nei musei: controllo e gestione degli ambienti e delle opere. Dalla teoria alla pratica*, Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima - CNR, Bologna, 2009.
20. G.H. Crawshaw, *Role of wool carpets in controlling indoor air pollution*, *Textile Institute and Industry*, **16** (1978) 12-15.
21. D.J. Spedding, R.P. Rowlands, *Sorption of sulphur dioxide by indoor surfaces I: Wallpaper*, *Journal of Applied Chemistry*, **20** (1970) 143-146.
22. D.J. Spedding, R.P. Rowlands, *Sorption of sulphur dioxide by indoor surfaces III: Leather*, *Journal of Applied Chemistry*, **21** (1971) 68-70.
23. G.R. Guidotti, *Ruolo dell'inquinamento atmosferico nel degrado delle opere d'arte*, *Acqua Aria*, **8** (1985) 775-783.
24. J. Rosval, *Air Pollution and Conservation*, Department of Conservation, University of Göteborg, Göteborg, 1986.
25. J. Rosval, *Durability of Building Materials*, in *Air Pollution and Conservation*, Department of Conservation, University of Göteborg, Göteborg, 1986.
26. G. Thomson, *The Museum Environment*, Butterworths, London, 1978.
27. D. Camuffo, P. Brimblecombe, R. Van Grieken, H.-J. Busse, G. Sturaro, A. Valentino, A. Bernardi, N. Blades, D. Shooter, L. De Bock, K. Gysels, M. Wieser, O. Kim, *Indoor air quality at the Correr Museum, Venice, Italy*, *The Science of the Total Environment*, **236** (1999) 135-152.
28. G. Sturaro, D. Camuffo, P. Brimblecombe, R. Van Grieken, H.-J. Busse, A. Bernardi, A. Valentino, N. Blades, K. Gysels, F. Deutsch, M. Wieser, S. Buczolits, *Multidisciplinary Environmental Monitoring at the Kunsthistorisches Museum, Vienna*, *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, **21** (2003) 273-294.
29. C. Sabbioni, M. Cassar, P. Brimblecombe, R.-A. Lefèvre, *Vulnerability*

- of cultural heritage to climate change*, Pollution Atmosphérique, **203** (2009) 285-298.
30. *Atto d'indirizzo sui criteri tecnico-scientifici e sugli standard di funzionamento e sviluppo dei musei*, Ministero per i Beni e le Attività Culturali, D. Lgs. n. 112/98, art. 150, comma 6.
31. J.E. Yocom, N.S. Baer, *Materials*, in *The Acidic Deposition Phenomenon and Its Effects: Critical Assessment Review Papers*, North Carolina State University, Raleigh, 1983.
32. J. McMurry, *Chimica organica*, Piccin, Padova, 2005.
33. J.C. Kotz, P.M. Treichel, G.C. Weaver, *Chimica*, EdiSES, Napoli, 2007.
34. V. Carassiti, C. Chiorboli, F. Fortezza, G. Giovanelli, U. Strocchi, M. Tagliazucca, M.L. Tosato, *Studio sui processi di fotossidazione in atmosfera*, Progetto finalizzato: Promozione della qualità dell'ambiente - CNR, Roma, 1982.
35. V. Carassiti, G. Restelli, R. Piazza, C. Chiorboli, S. Fuzzi, P. Ciccioli, A. Cecinato, I. Allegrini, F. De Santis, A. Febo, C. Perrino, S. Polesello, B. Rindone, *Chimica dell'atmosfera*, in I. Bertini, R. Cipollini, P. Tundo (a cura di), *La protezione dell'ambiente in Italia*, Società Chimica Italiana, Firenze, 1995.
36. T.M. Smith, R.L. Smith, *Elementi di ecologia*, Pearson, Benjamin Cummings, Milano, 2009.
37. R.S. Stolarski, R.J. Cicerone, *Stratospheric Chlorine: a Possible Sink for Ozone*, Canadian Journal of Chemistry, **52 - 8** (1974) 1610-1615.
38. M.J. Molina, F.S. Rowland, *Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine Atomic Catalyzed Destruction of Ozone*, Nature, **249** (1974) 810-812.
39. J.H. Seinfeld, *Atmospheric Physics and Chemistry of Air Pollution*, Wiley Interscience, New York, 1986.
40. L.S. Jaffe, *The effects of photochemical oxidants on materials*, Journal

- of the Air Pollution Control Association, **17** (1967) 375-378.
41. National Research Council, *Preservation of Historical Records*, Committee on Preservation of Historical Records, National Research Council, National Academy Press, Washington DC, 1986.
42. Committee on Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants, *Ozone and Other Photochemical Oxidants*, National Academy of Sciences, Washington DC, 1977.
43. R.G. Newton, *Mechanism of exposure cracking of rubber with a review of the influence of ozone*, Journal of Rubber Research, **14** (1945) 27-39.
44. V.S. Salvin, R.A. Walker, *Service fading of disperse dyestuffs by chemical agents other than the oxides of nitrogen*, Textile Research Journal, **25** (1955) 571-585.
45. V.S. Salvin, *Ozone fading of dyes*, Textile Chemist and Colorist, **1** (1969) 245-251.
46. N.J. Beloin, *Fading of dyed fabrics exposed to air pollutants*, Textile Chemist and Colorist, **5** (1973) 128-133.
47. J.C. Haylock, J.L. Rush, *Studies on the ozone fading of anthraquinone dyes on nylon fibers*, Textile Research Journal, **46** (1976) 1-8.
48. W.W. Lebensaft, V.S. Salvin, *Ozone fading of anthraquinone dyes on nylon and acetate*, Textile Chemist and Colorist, **4** (1972) 182-186.
49. A.A. Katai, C. Schuerch, *Mechanism of ozone attack on  $\alpha$ -methyl glucoside and cellulosic materials*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **4** (1966) 2683-2703.
50. N.Kerr, M.A. Morris, S.H. Zeronian, *The effect of ozone and laundering on a vat-dyed cotton fabric*, American Dyestuff Reporter, **58** (1969) 34-36.
51. G.G. Campbell, G.G. Schurr, D.E. Slawikowski, J.W. Spence, *Assessing air pollution damage to coatings*, Journal of Paint Technologies, **46** (1974) 59-71.
52. C.L. Shaver, G.R. Cass, J.R. Druzik, *Ozone and the Deterioration of*

- Works of Art*, Environmental Science & Technology, **17** (1983) 748-752.
53. D.Grosjean, P.M. Whitmore, C.P. De Moor, G.R. Cass, J.R. Druzik, *Fading of Alizarin and Related Artists' Pigments by Atmospheric Ozone: Reaction Products and Mechanism*, Environmental Science & Technology, **21** (1987) 635-643.
54. D.Grosjean, P.M. Whitmore, G.R. Cass, J.R. Druzik, *Ozone Fading of Natural Organic Colorants: Mechanisms and Products of the Reaction of Ozone with Indigos*, Environmental Science & Technology, **22** (1988) 292-298.
55. D.Grosjean, P.M. Whitmore, C.P. De Moor, G.R. Cass, J.R. Druzik, *Ozone Fading of Organic Colorants: Products and Mechanism of the Reaction of Ozone with Curcumin*, Environmental Science & Technology, **22** (1988) 1357-1361.
56. J.R. Druzik, M.S. Adams, C. Tiller, G.R. Cass, *The measurement and model predictions of indoor ozone concentrations in museums*, Atmospheric Environment, **24A - 7** (1990) 1813-1823.
57. F.H. Shair, K.L. Heitner, *Theoretical model for relating indoor pollutant concentrations to those outside*, Environmental Science & Technology, **8** (1974) 444-451.
58. W.W. Nazaroff, G.R. Cass, *Mathematical modeling of chemically-reactive pollutants in indoor air*, Environmental Science & Technology, **20** (1986) 924-934.
59. J.E. Yocom, *Indoor-outdoor air quality relationships: a critical review*, Journal of the Air Pollution Control Association, **32** (1982) 500-520.
60. T. Salthammer, F. Fuhrmann, *Photocatalytic Surface Reactions on Indoor Wall Paint*, Environmental Science & Technology, **41** (2007) 6573- 6578.
61. R. Reiss, P. Barry Ryan, P. Koutrakis, S.J. Tibbetts, *Ozone Reactive Chemistry on Interior Latex Paint*, Environmental Science &



- Technology, **29** (1995) 1906-1912.
62. R. Atkinson, E.C. Tuazon, S.M. Aschmann, *Products of the Gas-Phase Reactions of O<sub>3</sub> with Alkenes*, Environmental Science & Technology, **29** (1995) 1860-1866.
63. R.D. Edwards, N.L. Lam, L. Zhang, M.A. Johnson, M.T. Kleinman, *Nitrogen Dioxide and Ozone As Factors in the Availability of Lead from Lead-Based Paints*, Environmental Science & Technology, **43** (2009) 8516-8521.
64. R.P. Brown, T. Butler, S.W. Hawley, *Ageing of Rubber - Accelerated Weathering & Ozone Test Results*, Smithers Rapra Technology, Shawbury, 2001.
65. G.R. Cass, W.W. Nazaroff, C. Tiller, P.M. Whitmore, *Protection of works of art from damage due to atmospheric ozone*, Atmospheric Environment, **25A - 2** (1991) 441-451.
66. C.J. Weschler, *Ozone in Indoor Environments: Concentration and Chemistry*, Indoor Air, **10** (2000) 269-288.
67. C. Brandi, *Teoria del restauro*, Einaudi, Torino, 1963.
68. A. Bellini (a cura di), *Tecniche della conservazione*, Franco Angeli, Milano, 1996.
69. F. Frezzato (a cura di), *Il libro dell'arte di Cennino Cennini*, Neri Pozza, Vicenza, 2004.
70. F.C. Izzo, *20<sup>th</sup> century artists' oil paints: a chemical-physical survey*, Tesi di dottorato, Università Ca' Foscari Venezia, A.A. 2009/2010.
71. O. Chiantore, A. Rava, *Conservare l'arte contemporanea. Problemi, metodi, materiali, ricerche*, Electa, Milano, 2005.
72. F. Poli, in O. Chiantore, A. Rava, *Conservare l'arte contemporanea. Problemi, metodi, materiali, ricerche*, Electa, Milano, 2005.
73. J. Laisney, *Processes for obtaining oils and fats*, in A. Karleskindd, J.-P. Wolff, *Oils and fats manual*, Intercept Ltd., Andover, 1996.
74. *Metodo di analisi. Determinazione degli acidi grassi trans-isomeri*

- mediante analisi gascromatografica con colonna capillare*, Consiglio Oleicolo Internazionale, Madrid, 2001.
75. J.S. Mills, R. White, *The organic chemistry of museum objects*, Butterworth Heinemann, New York, 1987.
76. J.D. Van den Berg, K.J. Van den Berg, J.J. Boon, *Identification of non-crosslinked compounds in methanolic extracts of cured and linseed oil-based paint films using gas chromatography-mass spectrometry*, *Journal of Chromatography A*, **950** (2002) 195-211.
77. M. Matteini, A. Moles, *La chimica nel restauro. I materiali dell'arte pittorica*, Nardini, Firenze, 1989.
78. M. Silvestrini, *Ossigeno singoletto da pigmenti organici*, *Tesi di laurea specialistica*, Università Ca' Foscari Venezia, A.A. 2006/2007.
79. M. Silvestrini, A. Ciappa, F. Fabris, G. Borsato, O. De Lucchi, *Detection of singlet oxygen generated by commercial fine art organic pigments by means of a novel, robust chemical probe*, *Dyes and Pigments*, **92** (2012) 1351-1354.
80. K.R. Sutherland, *Solvent extractable components of oil paints films*, FOM Institutes for Atomic and Molecular Physics, Amsterdam, 2001.
81. T.J.S. Learner, *Analysis of modern paints*, Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2004.
82. R. Mayer, *The artist's handbook of materials and techniques*, Viking, New York, 1965.
83. I. Schaefer, C. Von Saint-George, K. Lewerentz, *Impressionismo. Dipingere la luce. Le tecniche nascoste di Monet, Renoir e Van Gogh*, Skira, Milano, 2008.
84. V. Dubois, S. Breton, M. Linder, J. Fanni, M. Parmentier, *Fatty acids profiles of 80 vegetable oils with regard to their nutritional potential*, *European Journal of Lipid Science Technology*, **109** (2007) 710-732.
85. D. Erhardt, *Paints based on drying oil media*, in *Painted wood: History and conservations. Proceedings*, American Institute for Conservation of

- Historic and Artistic Works, Williamsburg, 1994.
86. C. S. Tumosa, *A Brief History of Aluminum Stearate as a Component of Paint*, WAAC Newsletter, **23 - 3** (2001) 10-11.
87. J. G. Rand, *Improvement in the Construction of Vessels or Apparatus for Preserving Paint, & c.*, United States Patent Number 2'252, United States Patent, Office, 11 September 1841.
88. G.C. Scicolone, *Il restauro dei dipinti contemporanei. Dalle tecniche di intervento tradizionali alle metodologie innovative*, Nardini, Firenze, 1993.
89. R.J. Meilunas, J.G. Bentsen, A. Steinberg, *Analysis of Aged Paint Binders by FTIR Spectroscopy*, Studies in Conservation, **35 - 1** (1990) 33-51.
90. J.S. Mills, *The Gas Chromatographic Examination of Paint Media. Part I. Fatty Acid Composition and Identification of Dried Oil Films*, Studies in Conservation, **11 - 2** (1966) 92-107.
91. A. Casoli, P.C. Musini, G. Palla, *Gas chromatographic-mass spectrometric approach to the problem of characterizing binding media in paintings*, Journal of Chromatography A, **731** (1996) 237-246.
92. M.P. Colombini, F. Modugno, E. Menicagli, R. Fuoco, A. Giacomelli, *GC-MS characterization of proteinaceous and lipid binders in UV aged polychrome artifacts*, Microchemical Journal, **67** (2000) 291-300.
93. M.P. Colombini, F. Modugno, S. Giannarelli, R. Fuoco, M. Matteini, *GC-MS characterization of paint varnishes*, Microchemical Journal, **67** (2000) 385-396.
94. C. Marinach, M.-C. Papillon, C. Pepe, *Identification of binding media in works of art by gas chromatography-mass spectrometry*, Journal of Cultural Heritage, **5** (2004) 231-240.
95. M.P. Colombini, F. Modugno, M. Giacomelli, S. Francesconi, *Characterization of proteinaceous binders and drying oils in wall painting samples by gas chromatography-mass spectrometry*, Journal

- of Chromatography A, **846** (1999) 113-124.
96. *La comunicazione precisa del colore. Il controllo del colore: dalla sensazione alla strumentazione*, Minolta Italia, Milano, 1994.
97. J.W. von Goethe, *La teoria dei colori*, Il Saggiatore, Milano, 2008.
98. P.O. Runge, *La sfera dei colori e altri scritti sul colore e sull'arte*, SE - Abscondita, Milano, 2008.
99. S. Palazzi, *Colorimetria. La scienza del colore nell'arte e nella tecnica*, Nardini, Firenze, 1995.
100. Associazione Tecnici Arti Grafiche Italia, *Parametri per il controllo delle lavorazioni grafiche*, TAGA Italia, Milano, 2008.
101. N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1990.
102. F.M. Mirabella, *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy*, Wiley & Sons, New York, 1998.
103. J. Willet, *Gas Chromatography*, Wiley & Sons, New York, 1987.
104. R.L. Grob, E.F. Barry, *Modern Practice of Gas Chromatography*, Wiley & Sons, New York, 1995.
105. R.P.W. Scott, *Introduction to Analytical Gas Chromatography*, Taylor & Francis, New York, 1997.
106. M. McMaster, *GC/MS: A Practical User's Guide*, Wiley & Sons, New York, 2008.
107. Supelco Analytical, *Fatty Acid/FAME Application Guide*, Sigma-Aldrich, Saint Louis, 2008.
108. K. Sutherland, *Derivatisation using m-(trifluoromethyl)phenyltrimethyl-ammonium hydroxide of organic materials in artworks for analysis by gas chromatography-mass spectrometry: Unusual reaction products with alcohols*, Journal of Chromatography A, **1149** (2007) 30-37.
109. R. Todeschini, *Introduzione alla chemiometria*, EdiSES, Napoli, 1998.
110. R.L. Feller, *Accelerated aging. Photochemical and thermal aspects*, Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1994.

111. R. Arbizzani, U. Casellato, E. Fiorin, L. Nodari, U. Russo, P.A. Vigato, *Decay markers for the preventative conservation and maintenance of paintings*, *Journal of Cultural Heritage*, **5** (2004) 167-182.
112. G. Biscontin, E. Zendri, S. Riato, A. Brunetin, I. Nardini, *Il problema metodologico nello studio di opere moderne: la grande pittura di Sironi a Ca'Foscari (Venezia)*, in *Architettura e materiali del Novecento. Conservazione, restauro, manutenzione*, Atti del convegno di Scienza e Beni Culturali, Arcadia Ricerche, Venezia, 2004.
113. T. Perusini, *Le pitture murali di Afro Basaldella tra il 1936 e il 1955: analisi storico-tecnica e problemi di conservazione*, in *Architettura e materiali del Novecento. Conservazione, restauro, manutenzione*, Atti del convegno di Scienza e Beni Culturali, Arcadia Ricerche, Venezia, 2004.
114. T. Perusini, C. Mancuso, E. Zendri, A. Gallone, G. Biscontin, *Il muralismo italiano degli anni trenta: problemi tecnici ed analitici. Un excursus attraverso l'analisi di pitture di Sironi, De Chirico, Cagli, Afro e Sbisà*, in *Sulle pitture murali. Riflessioni, conoscenza, interventi*, Atti del convegno di Scienza e Beni Culturali, Arcadia Ricerche, Venezia, 2005.
115. G. Montagna, *I pigmenti*, Nardini, Firenze, 1993.
116. Legambiente, *Salvailmuseo. Lo stato dell'arte nei musei italiani*, in *Salvalarte*, 2007.

## APPENDICE A

### ABBREVIAZIONI UTILIZZATE NEL TESTO

- $a^*$  - Componente dal rosso al verde nello spazio colorimetrico  $CIEL^*a^*b^*$
- $A/P$  - Acido Azelaico/Acido Palmitico
- $A/Sub$  - Acido Azelaico/Acido Suberico
- $A_{is}$  - Area del picco dello standard interno
- $A_{sample}$  - Area del picco del composto nativo
- $ACS$  - American Chemical Society
- $ATR$  - Attenuated Total Reflectance
- $b^*$  - Componente dal giallo al blu nello spazio colorimetrico  $CIEL^*a^*b^*$
- $BdP\ 2011$  - Blu di Prussia 2011
- $BdT\ 2008$  - Bianco di Titanio 2008
- $BdT\ 2011$  - Bianco di Titanio 2011
- $C9$  - Acido Nonanoico
- $C12$  - Acido Laurico
- $C14$  - Acido Miristico
- $C16$  - Acido Palmitico
- $C16:1$  - Acido Palmitoleico
- $C18$  - Acido Stearico
- $C18:1$  - Acido Oleico
- $C18:2$  - Acido Linoleico
- $C18:3$  - Acido Linolenico
- $\alpha-C18:3$  - Acido  $\alpha$ -eleostearico
- $C19$  - Acido Nonadecanoico

- *C20* - Acido Arachico
- *C22* - Acido Beenico
- *C24* - Acido Lignoceric
- *2C8* - Acido Suberico
- *2C9* - Acido Azelaico
- *2C10* - Acido Sebacico
- *C<sub>is</sub>* - Concentrazione dello standard interno nella soluzione
- *C<sub>sample</sub>* - Concentrazione del composto nativo nella soluzione
- *CFC* - Clorofluorocarburi
- *CIE* - Commission Internationale de l'Eclairage
- *CIEL\*a\*b\** - Spazio colore L\*a\*b\*
- *CIExyY* - Spazio colore xyY
- *D.I.* - Drying Index
- *D/P* - Acidi Dicarbossilici/Acido Palmitico
- *D/S* - Acidi Dicarbossilici/Acido Stearico
- *EI* - Impatto Elettronico
- *ENVI<sub>ART</sub>* - Chemical Interactions between Cultural Artifacts and Indoor Environment
- *FAME* - Fatty Acids Methyl-Esters
- *FCC* - Food Chemicals Codex
- *FIR* - Far Infrared
- *FT* - Fourier Transform
- *FT-IR* - Spettrofotometria infrarossa in trasformata di Fourier
- *FOM* - Foundation of Fundamental Research On Matter
- *GC/MS* - Gas Chromatography/Mass Spectrometry
- *GC* - Gas Chromatography
- *GLC* - Gas-Liquid Chromatography
- *HR* - High Resolution
- *IAQ* - Indoor Air Quality

- *IR* - Infrarosso
- *L\** - Luminosità nello spazio colore *CIEL\*a\*b\**
- *L* - Matrice dei loadings
- *LR* - Low Resolution
- *m* - Massa
- *m/z* - Massa/Carica
- *M<sup>+</sup>* - Ione molecolare
- *MEMORI* - Measurement, Effect Assessment and Mitigation of Pollutant Impact on Movable Cultural Assets. Innovative Research for Market Transfer. EU-Research Project
- *MiBAC* - Ministero per i Beni e le Attività Culturali
- *MIR* - Mid Infrared
- *MS* - Mass Spectrometry
- *n* - campioni o oggetti in una matrice chemiometrica
- *NA 2008* - Nero avorio 2008
- *NA 2011* - Nero avorio 2011
- *NI* - Numero di Iodio
- *NIR* - Near Infrared
- *NS* - Numero di Saponificazione
- *O/S* - Acido Oleico/Acido Stearico
- *Ol 2008* - Olio di lino 2008
- *Ol 2011* - Olio di lino 2011
- *p* - variabili o descrittori in una matrice chemiometrica
- *P/G* - Acido Palmitico/Glicerolo
- *P/S* - Acido Palmitico/Acido Stearico
- *PCA* - Principal Component Analysis
- *RdC 2011* - Rosso di Cadmio 2011
- *RF* - Response Factors
- *SCE* - Specular Component Excluded



- *SCI* - Specular Component Included
- *SIM* - Selected Ion Monitoring
- *T* - Matrice degli scores
- *TdS 2011* - Terra di Siena bruciata 2011
- *TIC* - Total Ion Current
- *UV/VIS* - Ultravioletto/Luce Visibile
- *UV* - Ultravioletto
- *VOCs* - Volatile Organic Compounds
- *VOX 2011* - Verde ossido di Cromo 2011
- *WAAC* - Western Association for Art Conservation
- *z* - Carica

## APPENDICE B

### CONDIZIONI STRUMENTALI HRGC/LRMS

#### Analisi Full Scan

##### *OVEN*

120°C for 3 min.

10°C/min. to 300°C

300°C for 3 min.

Post run: 6 min. at 305°C

##### *BACK INLET (SPLIT/SPLITLESS)*

Mode: split

Initial temperature: 280°C

Pressure: 26,11 psi

Split ratio: 20:1

Mode: constant flow

Initial flow: 1,2 mL · min<sup>-1</sup>

##### *THERMAL AUX 2*

Temperature: 280°C

*MS ACQUISITION PARAMETERS*

Solvent delay: 8,00 min.

Low mass: 50,0

High mass: 550,0

*MS* Quad: 150°C

*MS* Source: 230°C

*Analisi SIM**OVEN*

120°C for 3 min.

10°C/min. to 300°C

300°C for 3 min.

Post run: 6 min. at 305°C

*BACK INLET (SPLIT/SPLITLESS)*

Mode: split

Initial temperature: 280°C

Pressure: 26,11 psi

Split ratio: 20:1

Mode: constant flow

Initial flow: 1,2 mL · min<sup>-1</sup>

*THERMAL AUX 2*

Temperature: 280°C

*MS ACQUISITION PARAMETERS*

Solvent delay: 8,00 min.

*FINESTRA 1*

Start time: 8,00 min.

Mass: 75,1 - 129,1 - 162,0 - 187,0

*FINESTRA 2*

Start time: 11,30 min.

Mass: 74,1 - 152,1

*FINESTRA 3*

Start time: 15,00 min.

Mass: 55,1 - 74,1 - 162,0 - 175,0 - 187,0

*FINESTRA 4*

Start time: 17,20 min.

Mass: 74,1 - 201,0 - 292,3 - 294,3 - 296,3

End time: 24,00 min.

*MS Quad:* 150°C

*MS Source:* 230°C