

# Conservazione e restauro

Gli oggetti d'arte e i reperti archeologici sono soggetti all'aggressione quotidiana degli agenti atmosferici che sono in grado, attraverso meccanismi diversi, di portare a degradazione più o meno completa i materiali che compongono gli oggetti stessi

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

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

Argomento di questo capitolo sarà la descrizione delle principali cause di degrado chimico dei reperti e delle tecniche analitiche maggiormente impiegate a scopo diagnostico. Non saranno invece trattati, se non marginalmente, i procedimenti di conservazione e restauro che sono di pertinenza di altri settori della chimica



# Conservazione e restauro

Ogni restauro deve essere preceduto da uno studio esauriente delle cause di alterazione. L'aspetto originale del monumento deve essere conservato il più possibile. La sequenza delle operazioni di restauro può essere:

- 1) Diagnosi
- 2) Pulitura
- 3) Preconsolidamento
- 4) Consolidamento
- 5) Protezione

Il contributo più importante del chimico analitico si ha nel primo passaggio, la *diagnosi*, ovvero lo studio approfondito delle cause e dei meccanismi di degrado mediante la caratterizzazione dei prodotti di degradazione. Il degrado può essere studiato *in situ* con tecniche appropriate oppure con un opportuno campionamento. Quest'ultimo deve essere rappresentativo dei fenomeni di degrado che si stanno verificando, per esempio prelevando il campione secondo l'esposizione ai punti cardinali, in zone dilavate o no dalla pioggia, in zone molto o poco degradate e in vari litotopi presenti

# Cause di degrado

Le principali cause di deperimento di un materiale artistico o archeologico sono dovute ai seguenti agenti:

- Agenti geologici, legati a movimenti o cedimenti della base naturale di appoggio del manufatto, che determinano l'insorgere di uno stato di tensione differente dal preesistente
- Agenti biologici: gli organismi viventi contribuiscono al decadimento dei materiali, esercitando un attacco chimico dovuto alla loro attività fisiologica ed un danneggiamento meccanico in seguito alla penetrazione al di sotto delle superfici. Spesso la presenza di composti salini di degradazione come nitrati o solfati è dovuta all'azione di batteri che si nutrono delle sostanze organiche presenti quali leganti o coloranti
- Agenti climatici e meteorologici: sono costituiti essenzialmente da acqua, irraggiamento solare, vento e inquinamento atmosferico. Le cause di degradazione relative a questi agenti sono classificabili in uno dei seguenti processi:
  - attacco chimico in seguito a dilavamento, il fenomeno noto come *piogge acide*
  - attacco chimico in seguito a condensazione, che costituisce un meccanismo di trasporto estremamente efficiente degli inquinanti atmosferici di tutti i tipi
  - attacco fisico per dissoluzione ed evaporazione
  - trasferimento dei sali solubili in superficie mediante meccanismi di dissoluzione ed evaporazione
  - dilatazioni dovute a processi di umidificazione ed evaporazione
  - fenomeni di gelività

# Alcuni concetti sul degrado

L'effetto dell'aggressione chimica degli inquinanti può essere di varia entità. Un vettore di inquinanti è naturalmente l'acqua, che veicola sostanze gassose o liquide presenti nell'atmosfera sulla superficie degli artefatti, dove essi possono esercitare la loro azione corrosiva; oppure l'acqua può allontanare ioni o composti costituenti la superficie degli artefatti, impoverendone la struttura

Per chiarire meglio l'azione degli agenti inquinanti è necessario introdurre il concetto di *patina*: si tratta di uno strato sottile che spesso si forma sulla superficie dei materiali per effetto di un processo degradativo, ma che svolge in seguito azione protettiva in quanto blocca il procedere di ulteriori processi. La sua formazione è quindi positiva. Esempi di patine protettive sono gli ossidi ( $Me_mO_n$  con  $Me =$  rame, zinco, ecc.) che si formano sulla superficie di oggetti metallici. I processi degradativi che riescono ad agire chimicamente sulla patina corrodendola, sono poi in grado di esercitare la loro azione corrosiva anche sul materiale sottostante

Le sostanze che esplicano l'azione corrosiva più evidente sono gli acidi. Sostanze come acido nitrico, solforico e solfidrico presenti nell'atmosfera, possono reagire con le molecole che compongono lo strato superficiale degli artefatti (ed eventualmente anche con le patine) e provocare l'instaurarsi di un processo degradativo. Alcuni esempi sono descritti nel seguito

# Tecniche per lo studio del degrado

Le tecniche che possono essere impiegate per caratterizzare il degrado di un'opera d'arte o di un reperto archeologico sono molteplici. Si può effettuare un'analisi *in situ*, con tecniche come la spettroscopia Raman o la spettrometria di fluorescenza X, oppure, se è possibile prelevare un'aliquota della sostanza che ha provocato il degrado, l'analisi può essere effettuata in laboratorio con una selezione più ampia di tecniche

Alcune tra le tecniche maggiormente utilizzate sono le seguenti:

- *Spettroscopia atomica*: elementi chimici presenti nei prodotti di corrosione
- *Spettroscopia molecolare*: composti presenti nei prodotti di corrosione
- *Spettroscopia XRF*: elementi presenti nei prodotti di corrosione
- *Spettroscopia XRD*: riconoscimento delle fasi cristalline
- *Microscopia elettronica e SEM*: caratterizzazione chimico-fisica di strutture
- *Analisi delle sezioni lucide e sottili*: studio delle diverse stratificazioni (croste, protettivi, consolidanti, prodotti di corrosione, integrazioni, mineralizzazioni secondarie, trasformazioni di fase, ecc..) presenti sui vari tipi di opere d'arte
- *Cromatografia*: determinazione qualitativa e quantitativa degli agenti inquinanti come i nitrati, i solfati ed i cloruri

# Degrado dei materiali lapidei

Per ragioni di area esposta, i materiali lapidei sono quelli più prони al degrado. L'aggressione si esplica sulle superfici degli artefatti, modificandone le proprietà estetiche e strutturali, mentre l'interno è intaccato a tempi lunghissimi. Il degrado è evidentemente aumentato in epoca moderna con il progressivo sviluppo delle attività industriali, che immettono in atmosfera quantità elevatissime di sostanze chimiche potenzialmente corrosive. Così, monumenti che hanno resistito bene all'usura del tempo, sono diventati a rischio nell'ultimo secolo. Esempi particolarmente noti sono i monumenti in marmo come il Partenone e il Taj Mahal

Un'agente veicolante di sostanze corrosive è la cosiddetta *pioggia acida*. Si definisce in questo modo una precipitazione che abbia pH inferiore a 5. L'acidità è determinata principalmente dalla presenza di acido nitrico e acido solforico, che si formano per dissoluzione in acqua dei corrispondenti ossidi gassosi:



I gas  $\text{SO}_3$  ed  $\text{NO}_x$ , provenienti dagli scarichi industriali o dall'ossidazione dei combustibili, entrano in atmosfera e si sciolgono nel vapore acqueo. La conversione di zolfo a solfato può essere favorita anche per via biologica attraverso l'azione di batteri. Quando il vapore acqueo condensa sulle superfici esposte alle precipitazioni, gli inquinanti presenti vengono a diretto contatto con i materiali ed esercitano l'azione degradativa, favorita dal fatto che gli inquinanti sono in soluzione liquida. Si tratta, in definitiva, di un processo degradativo di origine antropica, cioè causato da attività umane

# Azione della pioggia acida

La pioggia acida attacca quotidianamente le superfici esposte dei monumenti antichi, arrecando danni anche enormi al patrimonio culturale. L'azione corrosiva si esercita su molti materiali diversi e i suoi effetti si possono facilmente individuare col passare degli anni. Le precipitazioni acide svolgono una duplice azione dal punto del degrado:

1. un'azione corrosiva, mediante reazioni con le molecole che compongono la superficie del materiale esposto
2. un'azione meccanica di dilavamento del materiale, reso friabile e solubile dall'azione corrosiva degli acidi

Il principale bersaglio delle piogge acide è costituito dai materiali a base di carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) come le pietre calcaree e soprattutto il marmo. L'acido solforico presente nelle piogge acide corrode il carbonato di calcio e lo trasforma in solfato di calcio biidrato o gesso:



Questa reazione avviene in fase liquida ed è favorita da varie sostanze catalizzatrici come la polvere, il carbone, gli ossidi di vanadio o di ferro che sono spesso presenti nello smog

# Conseguenze della pioggia acida

La conversione della calcite a gesso comporta due conseguenze molto negative:

- a) il gesso è un materiale parzialmente solubile in acqua, quindi meno resistente della pietra o del marmo;
- b) il volume occupato dai cristalli di gesso è diverso rispetto a quello della calcite e ciò determina un aumento di volume che provoca la dilatazione e la disgregazione dello strato superficiale, fenomeno che poi si propaga all'interno

La figura mostra un ingrandimento della superficie di una lastra di marmo fatta reagire artificialmente con gas  $SO_3$ : si nota la formazione di cristalli di gesso



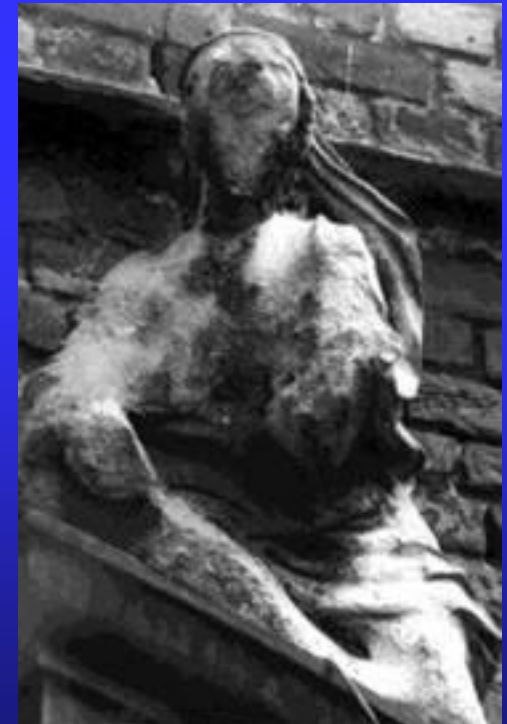


# Un esempio di degrado da pioggia acida

Un esempio dell'azione delle piogge acide è illustrato nella figura sottostante che mostra una statua realizzata in Westfalia (Germania); nella parte sinistra è la foto scattata nel 1908, mentre nella parte destra è la foto scattata nel 1968: dopo soli 60 anni si ha l'erosione completa della superficie

Per arrestare e poi compensare l'azione degradativa del gesso, si può trattare la superficie con vapore e acqua calda, oppure con idrossido di bario,  $Ba(OH)_2$ , in modo da formare composti di bario aventi solubilità minore e stabilità più elevata

Anche le pietre silicee, per quanto più resistenti di quelle calcaree, subiscono l'effetto delle piogge acide. L'arenaria è soggetta al degrado a causa della sua porosità che permette un accesso agevole agli inquinanti. In questo caso si può operare un'azione protettiva con sostanze consolidanti a base di organosilicati o siliconi che all'interno del materiale lapideo polimerizzano, creando una rete protettiva



# Biodegrado su lapidei

Un'altra sorgente di degrado per i materiali lapidei è costituita da organismi come funghi e licheni, che possono colonizzare la superficie di un monumento. I licheni, in particolare, sono in grado di sopravvivere in condizioni ambientali ostili

Questi organismi possono causare danni notevoli mediante la formazione di croste o di prodotti metabolici in grado di attaccare i minerali della pietra



Foto SEM di una colonia di funghi su marmo



# Degrado dei materiali pittorici

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

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

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

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

- interazioni specifiche tra pigmento (o colorante) e legante;
- condizioni di conservazione, in particolare temperatura e umidità;
- esposizione ad inquinanti atmosferici;
- esposizione a luce naturale o artificiale
- attività biologica da parte di specie viventi (licheni, funghi)

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



# Principali agenti degradativi

Per i materiali pittorici gli agenti di degrado sono essenzialmente due:

- reagenti chimici ( $H_2S$ ,  $NO_x$ ,  $H_2O$ , ecc.)
- fenomeni fisici come la luce, in particolare la componente UV

# Effetto dell'acido solfidrico

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



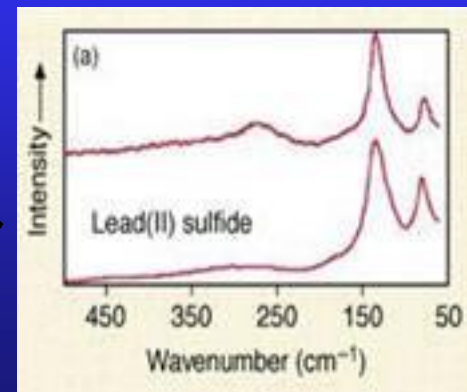
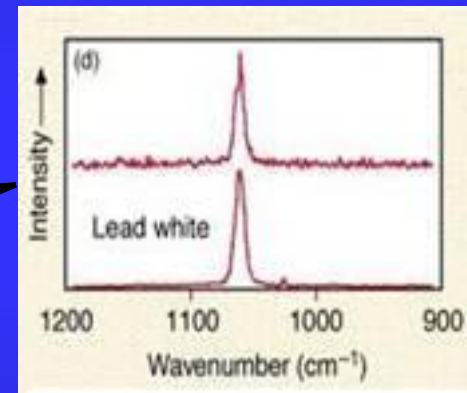
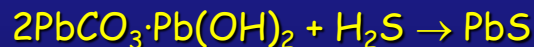
Essendo  $H_2S$  un acido, questa reazione avviene prevalentemente con pigmenti costituiti da sostanze basiche, come il Bianco piombo, avente formula  $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ . L'inscurimento si nota solo nelle opere pittoriche in cui il pigmento sia applicato ad acqua, senza vernici protettive o oli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

# Angeli dalla faccia sporca

Nella figura è riportata un'immagine da un foglio di un evangelario bizantino del XIII secolo: in alcuni volti dei personaggi dipinti compare la tinta rosa, ottenuta miscelando i pigmenti Cinabro (rosso) e Bianco piombo (bianco); in altri invece, il colore rosa è stato sostituito da un colore scuro, dovuto al solfuro di piombo nero che si forma per conversione del Bianco piombo, come è evidenziato dagli spettri Raman ottenuti analizzando il manoscritto. Come hanno sottolineato alcuni periodici commentando lo studio effettuato da Clark sul manoscritto, si può parlare di "Angeli dalla faccia sporca"



Bianco piombo  $\Rightarrow$  Galena





Nella figura è mostrato un dettaglio da un manoscritto thailandese del XIX secolo: in questo caso l'incurimento potrebbe derivare dalla degradazione del minio ( $Pb_3O_4$ ) oltre che del bianco piombo

Il fenomeno è reversibile: con acqua ossigenata è possibile convertire il solfuro di piombo a solfato:



Il solfato di piombo è bianco e così si ristabilisce il colore bianco, anche non si tratta del pigmento originario. Per effettuare questo recupero è necessario valutare gli effetti del reagente chimico sulla carta e sui leganti impiegati per fissare l'inchiostro originario

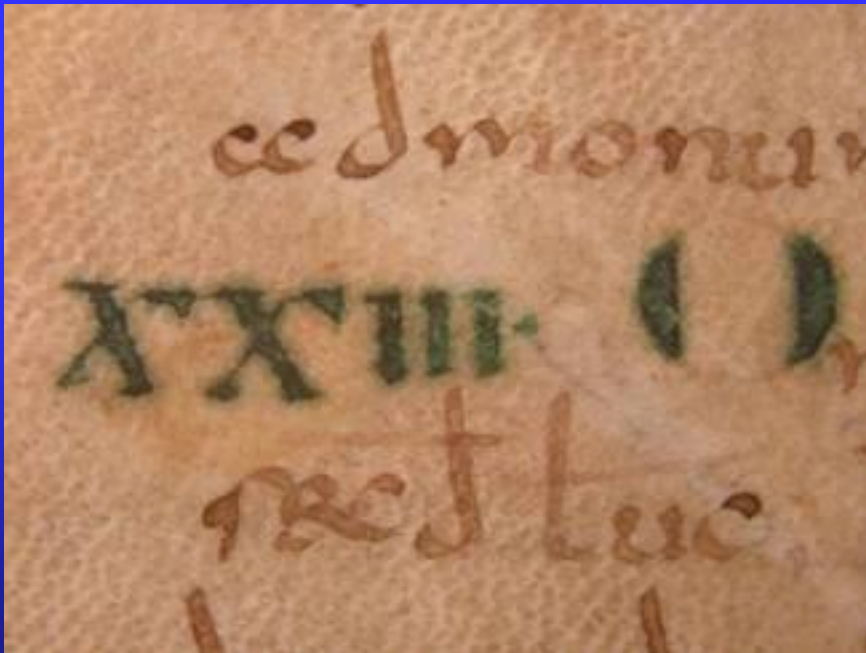
Il problema di incurimento dovuto allo ione solfuro si può avere anche quando siano presenti pigmenti a base di solfuro (es. *Orpimento*,  $As_2S_3$ ) nelle zone adiacenti a quelle contenenti il pigmento di piombo, oppure sulla pagina di fronte nel caso di un manoscritto: in questi casi è possibile l'interazione chimica che genera la reazione sopra descritta, cioè la produzione di solfuro di piombo nero

L'effetto di incurimento non si nota nelle tempere ad olio o ad uovo: in questi due casi, probabilmente, il mezzo disperdente funge da protettivo

# Degrado di pigmenti metallici

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

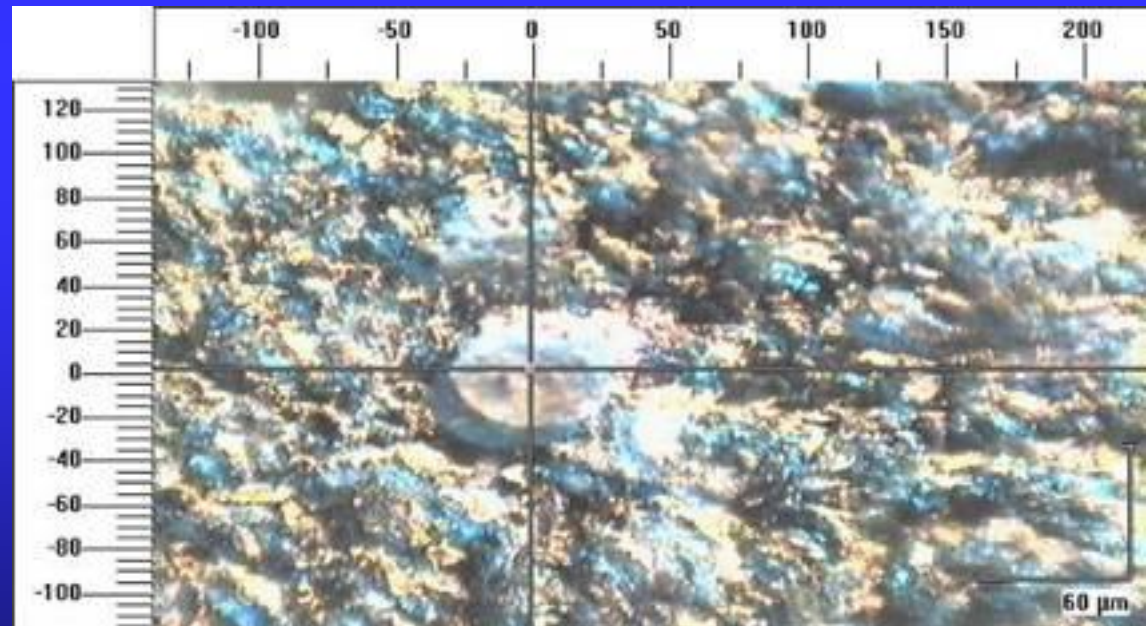
Ancora nel 1953 la storica dell'arte N. Gabrielli, citando la decorazione delle iniziali, sottolinea "l'eccezionale ricchezza e la bellezza dei colori degli ori e degli argenti stesi a corpo". Queste indicazioni fanno supporre che sia subentrata un'alterazione cromatica che ha fatto virare l'originale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



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

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

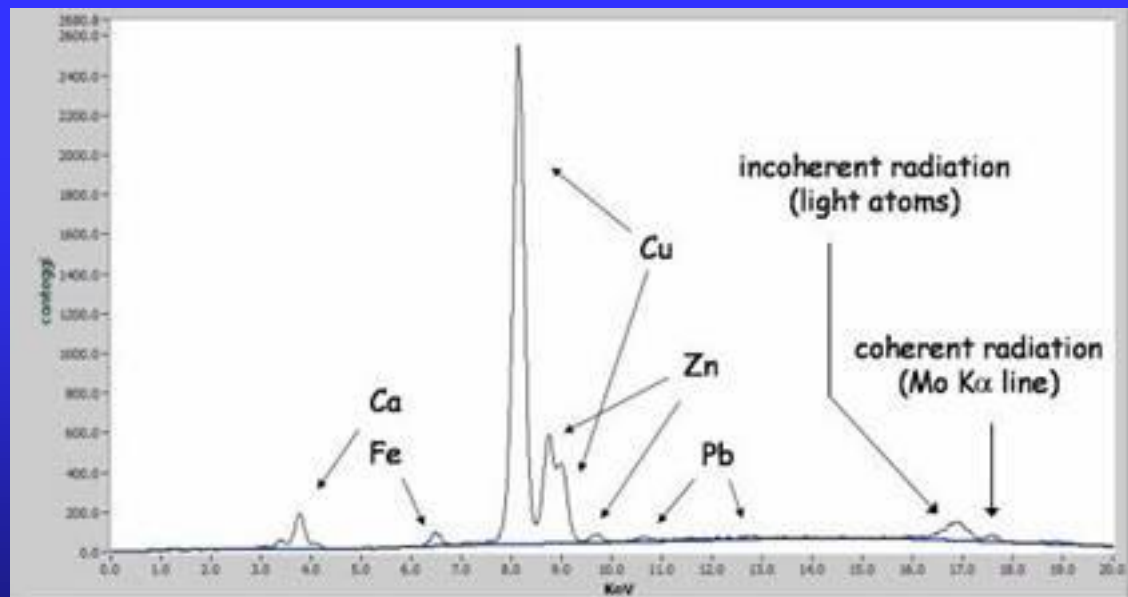
Effettivamente è possibile notare la presenza di particelle blu che si sovrappongono al fondo costituito da materiale dorato. Sono inoltre presenti particelle di colore bianco



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



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



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

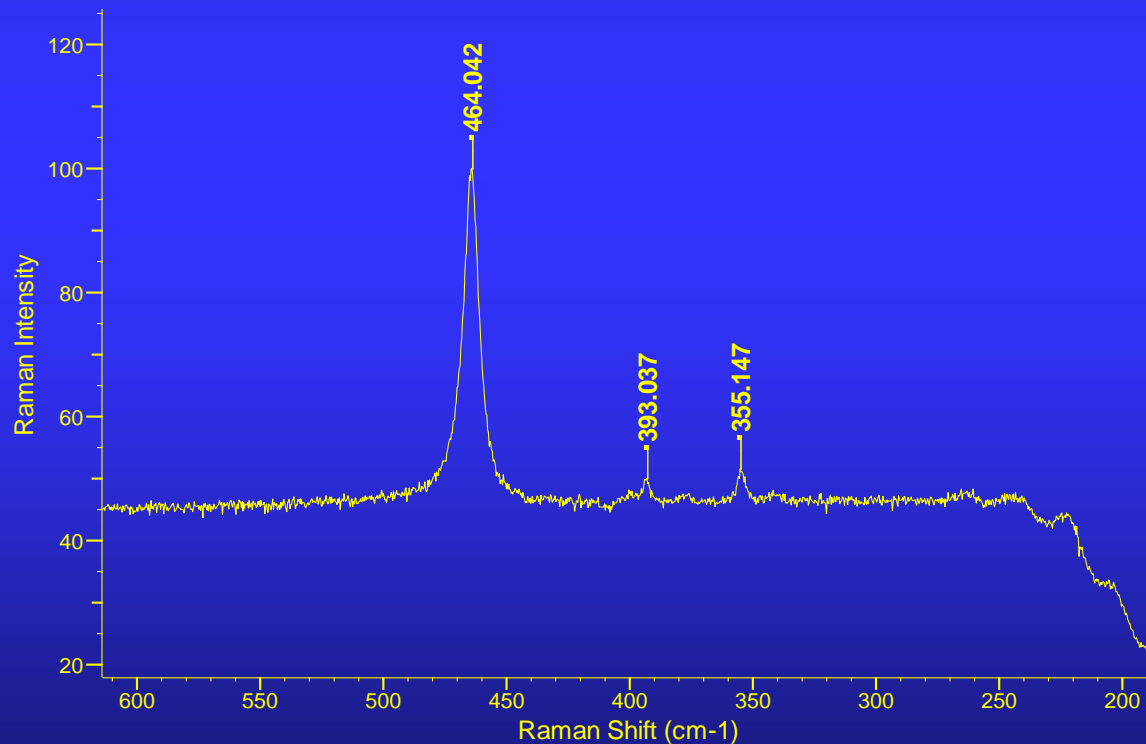


Uno dei componenti della lega ha poi subito un'alterazione, virando al verde. Si tratta con ogni probabilità del rame, molti composti del quale sono colorati in verde

Resta da capire quale meccanismo ha causato l'alterazione



Per capire quale processo ha portato il viraggio del colore da dorato a verde è necessario analizzare le singole particelle presenti sulla superficie inchiostata. In particolare le particelle blu già evidenziate al microscopio mostrano, all'analisi Raman, la presenza di silice, come si nota dal caratteristico spettro (sotto)



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



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

silicea. Inoltre è anche ipotizzabile l'aggiunta di sabbia all'ottone per renderlo più macinabile



A questo punto è possibile formulare un'ipotesi sul processo di degrado occorso all'inchiostro dorato del Codice 148: la presenza di silice, combinata all'umidità, può avere causato sulla superficie della lega la formazione di una fase cristallina di colore verde-blu di natura silicica. La fase cristallina potrebbe essere quindi un silicato di rame, come la crisocolla (sotto), minerale avente formula  $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Questo minerale si forma talvolta in concrezioni con un procedimento analogo alle stalattiti, ovvero a seguito del percolamento di acque ricche di silice su filoni di minerali cupriferi. Nel Codice 148 potrebbe essere avvenuto un fenomeno analogo: l'insorgere di umidità tra le pagine del manoscritto potrebbe aver causato la labilizzazione di ioni  $\text{Cu}^{2+}$  e di silice con conseguente formazione di precipitato blu di crisocolla

Il ripristino del colore originale non è facile, in quanto si tratterebbe di portare in soluzione il silicato di rame. I composti derivati dalla silice sono solitamente molto resistenti, solubili solo in acido fluoridrico. Fortunatamente il fenomeno di alterazione è limitato alla superficie



# Degrado fisico: la luce

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

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

# Degradazione delle lacche

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

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

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



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

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

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

# Il manto sbiadito

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

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



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

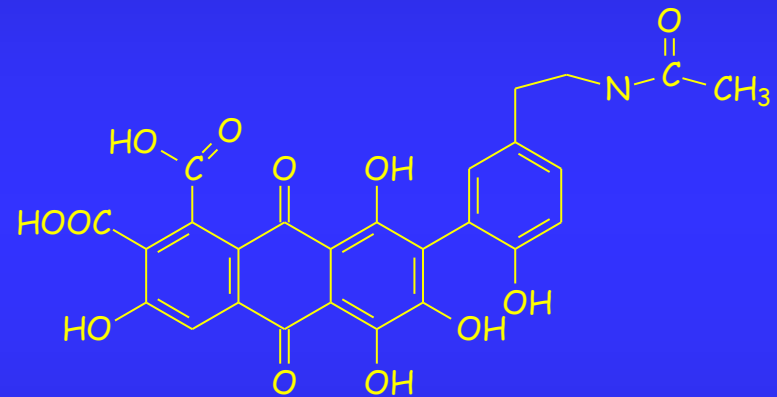
In alcune aree del dipinto Lorenzo Monaco applica un mordente contenente biacca, su cui è stesa la foglia d'oro, secondo una tecnica descritta da Cennino Cennini, contemporaneo dell'autore. Questa superficie opaca ha proprietà riflettenti e protegge gli strati sottostanti. Infatti, dove la foglia d'oro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



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

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

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



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





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

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

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

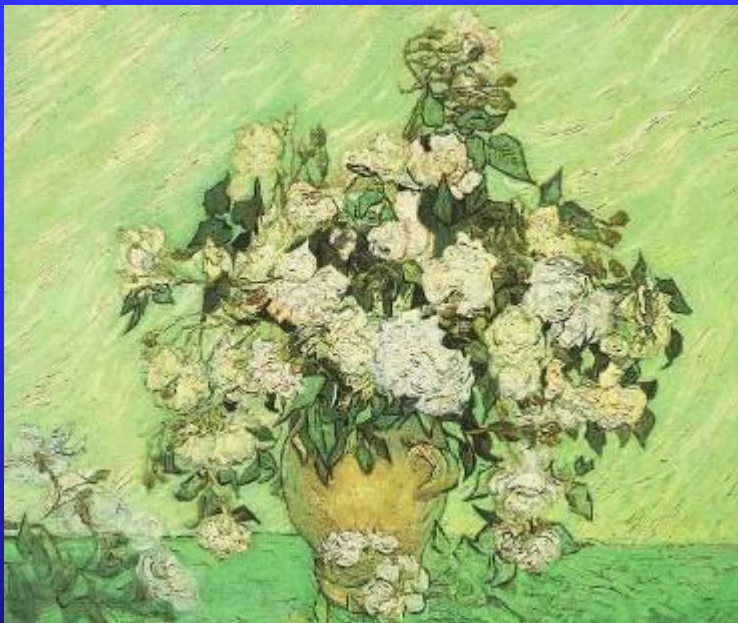


Un altro esempio, ancora più clamoroso, dello sbiadimento di lacche gialle, si ha nel dipinto *Bambino con mela* del pittore settecentesco Jean-Baptiste Greuze. Come si nota dalla figura, la mela presenta attualmente un colore bluastro per nulla appetitoso.

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



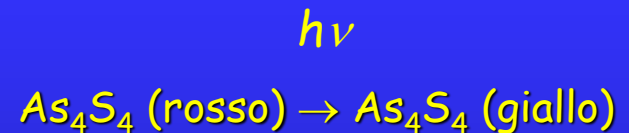
Un esempio recente di viraggio del colore dovuto al degrado di una lacca si ha nel quadro di Van Gogh attualmente noto come *Rose (sx)*, conservato presso la National Gallery di Washington. Questo quadro era chiamato *Rose bianche* fino ad alcuni anni fa, ma recenti analisi sul dipinto hanno rivelato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



# Degrado fisico dei pigmenti

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

L'esempio più evidente di tale viraggio si hanno per il pigmento arancione realgar ( $As_4S_4$ ), che tende a virare al pararealgar (stessa formula) : per quanto il pararealgar abbia la stessa composizione del realgar, esso è strutturalmente un composto diverso e ciò è evidente a livello macroscopico, in quanto è colorato in giallo. In passato esso fu usato intenzionalmente come pigmento giallo, ma spesso è stato individuato come prodotto di degradazione su manoscritti. La trasformazione è indotta dalla luce:



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

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

In questo caso alcuni indizi fanno pensare ad un uso intenzionale del composto: innanzitutto il colore giallo appare sempre in un contesto cromaticamente corretto; quando il miniatore necessitava di un colore rosso-arancione, egli ha impiegato il vermiglione anziché realgar. Inoltre il pararealgar è identificato in tutto il



manoscritto in 32 delle 60 miniature: è piuttosto difficile che tutte le pagine siano state esposte a identiche condizioni di illuminazione, tali da causare un'uniforme viraggio dall'arancione del realgar al giallo del pararealgar. Se la presenza del pigmento è intenzionale, ciò presuppone la conoscenza almeno empirica del processo di alterazione cromatica

Altro caso molto noto è quello del cinabro o vermiglione che da rosso vira al nero. L'imbrunimento del vermiglione è un fenomeno non del tutto chiarito. Su alcuni dipinti il vermiglione si è mantenuto per centinaia di anni, mentre in altri casi si verifica lo sviluppo di una crosta nera o grigia. Il fenomeno di alterazione si nota sia su vermiglione, sia sul cinabro

Un esempio in cui l'imbrunimento del vermiglione è evidente è visibile nel dipinto *Ritratto di giovane donna* di Pieter Paul Rubens (dx)



Un altro esempio si ha ne *La battaglia di San Romano* di Paolo Uccello (sx, es. nei finimenti del cavallo bianco, nei fusti delle lance spezzate)

# Effetto dell'irraggiamento con un laser

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

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

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

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



# Degrado dei leganti

Tra i leganti che si utilizzano per le opere pittoriche, molti hanno la tendenza a degradarsi, alterando in maniera più o meno drammatica l'aspetto delle opere. Gli oli siccativi, in particolare, tendono ad ingiallire con l'invecchiamento. Il processo chimico alla base dell'ingiallimento non è ancora del tutto chiaro ma coinvolge sicuramente reazioni di ossidazione ed idrolisi, con rottura parziale delle catene polimeriche formate in fase di stesura. Ciò determina una maggiore esposizione del film di olio all'azione corrosiva dell'acqua

Processi di degrado si possono avere in presenza di una non completa polimerizzazione delle molecole di olio siccativo. Ne *La lezione di anatomia del Dottor Nicolas Tulp* di Rembrandt, dipinto recentemente restaurato, fu notata la presenza sulla superficie di numerosi crateri biancastri delle dimensioni di 100-200  $\mu\text{m}$  di diametro. Le analisi effettuate con le tecniche XRF, XRD ed IR stabilirono che i crateri contenevano composti organici a base di piombo e acidi grassi

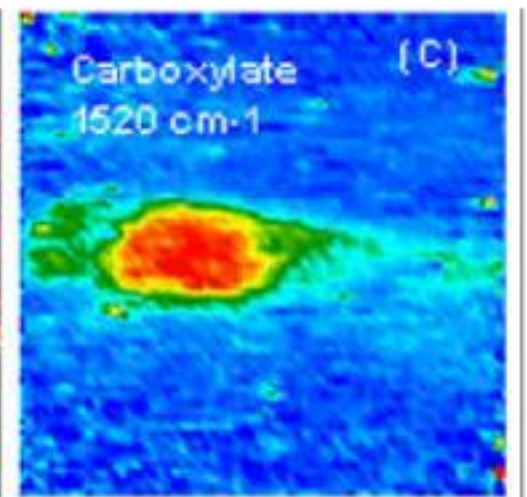
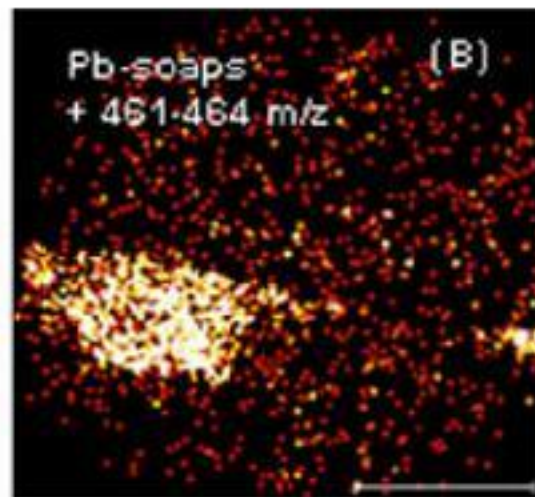
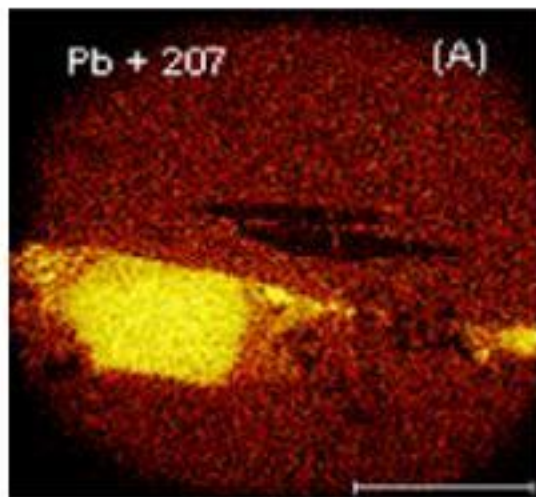
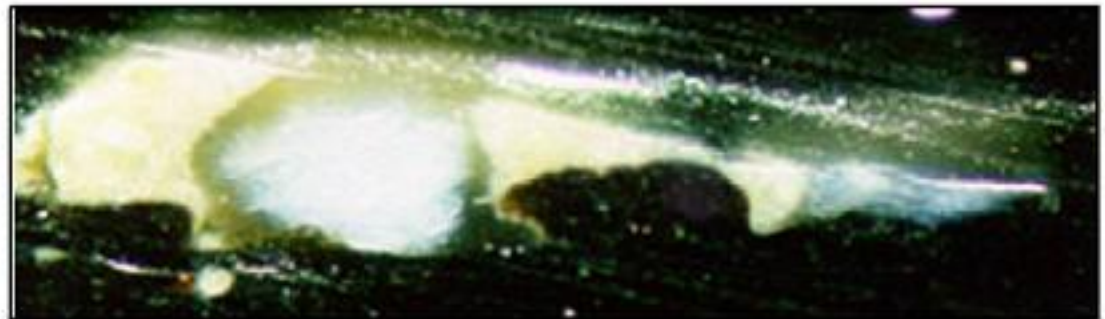
I composti si erano formati per reazione tra il pigmento *Bianco Piombo*, che costituisce uno strato sottostante uniforme, e acidi grassi, principalmente palmitico e stearico, derivanti dall'incompleta polimerizzazione dell'olio di lino utilizzato come legante





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

*Cross-section of a protrusion*



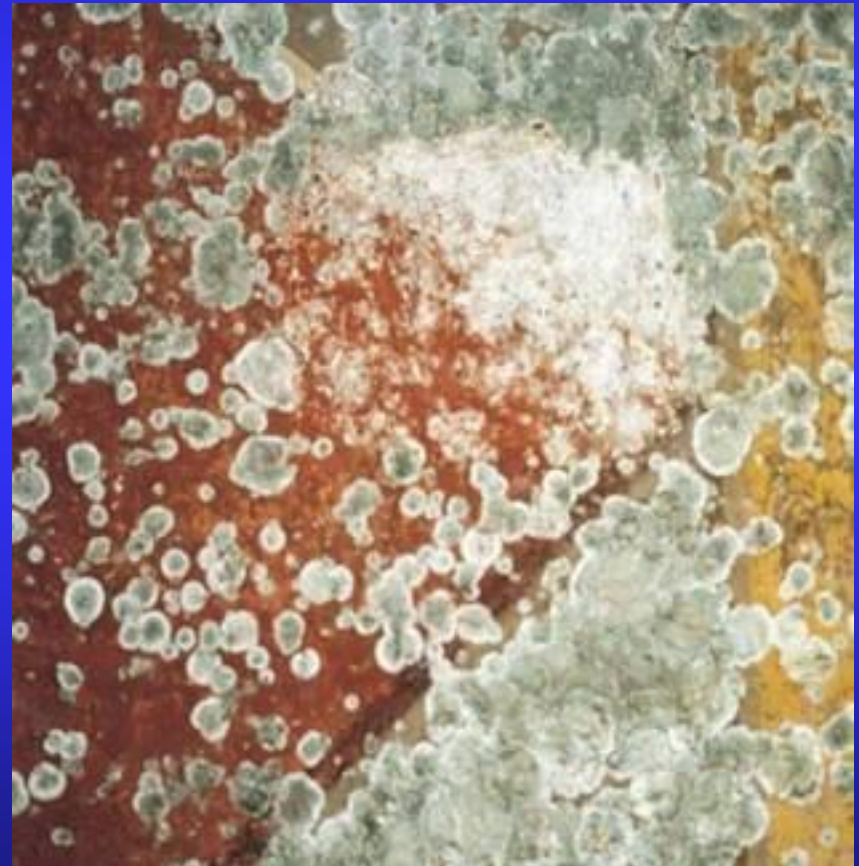
La formazione di saponi è stata notata in moltissimi casi, non solo a partire da pigmenti di piombo. Un caso di saponi di zinco è stato individuato nel dipinto *Les Alyscamps* di Vincent Van Gogh (1888). Anche in questo caso si tratta di un composto generato dall'interazione di un composto salino, in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



# Degrado dei supporti

Il degrado di un'opera pittorica può dipendere anche da processi che avvengono sul supporto. Un esempio noto è la crescita di organismi come licheni o funghi, che traggono alimento dalle sostanze presenti nel supporto, in particolare sugli affreschi murali. L'attività chimica di questi organismi genera acido ossalico ( $C_2O_4H_2$ ) che, interagendo con la matrice calcarea dell'affresco, può formare composti cristallini come la whewellite (ossalato di calcio monoidrato,  $C_2O_4H_2 \cdot H_2O$ ) e la weddelite (ossalato di calcio diidrato,  $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$ )

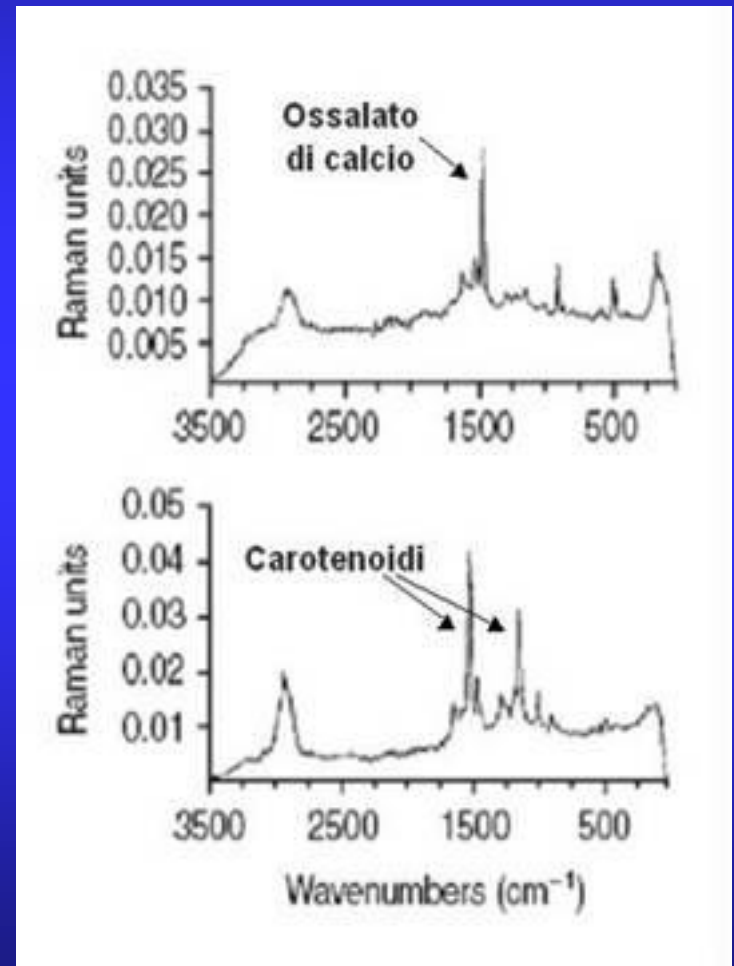
Altri prodotti possibili sono acidi polifenolici e sostanze colorate. L'identificazione accurata dei prodotti di degradazione è necessaria affinché il restauratore possa stabilire il trattamento più opportuno da applicare per arrestare il processo



L'azione degradativa dei licheni, come si è detto in precedenza, è particolarmente effettiva perchè essi sono in grado di svilupparsi in condizioni ambientali insolitamente sfavorevoli per organismi viventi, per esempio in presenza di metalli pesanti

La specie *Dirina massiliensis* forma *sorediata* è la responsabile del biodegrado degli affreschi rinascimentali di Palazzo Farnese a Caprarola, sui quali essa si è sviluppata anche in presenza di cinabro (HgS), pigmento contenente mercurio che è un elemento altamente tossico per la maggioranza delle altre specie viventi

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



# Degrado di vetro e ceramica

Come per i materiali lapidei, anche per il vetro è l'acqua l'agente che innesca il processo di corrosione. L'azione degradativa è infatti provocata da sostanze inquinanti che vengono a contatto con la superficie del manufatto vetroso in condizioni di umidità accentuata

I vetri antichi e in particolare i vetri medioevali sono soggetti a corrosione a causa della loro composizione, ricca di ioni alcalini e alcalino-terrosi. Non potendo raggiungere temperature molto elevate in antichità, gli artigiani vetrai erano costretti ad aggiungere alla miscela da vetrificare quantità notevoli di fondenti a base di metalli alcalini e alcalino-terrosi per permettere la fusione della silice. Ciò rende il vetro così formato particolarmente suscettibile a corrosione, con i vetri al potassio meno resistenti di quelli al sodio

Si è verificato sperimentalmente che vetri con un contenuto di  $\text{SiO}_2$  maggiore del 66.7% hanno elevata resistenza all'aggressione degli agenti atmosferici, mentre al di sotto di questo valore la degradabilità del vetro aumenta rapidamente

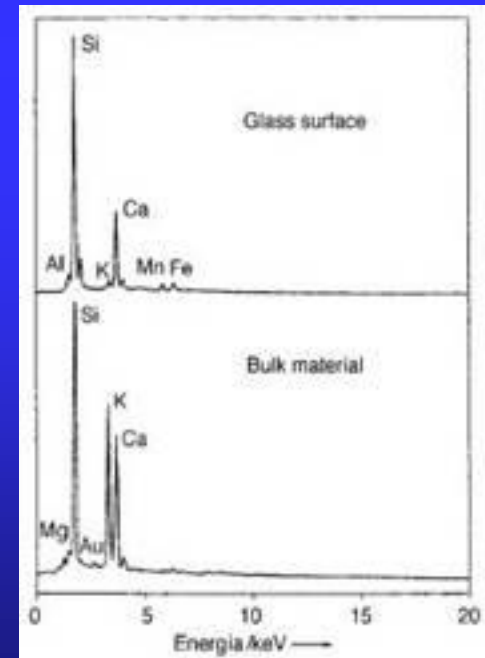
# Meccanismo di degrado

Soluzioni acide come la pioggia acida favoriscono lo scambio tra gli ioni  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  della superficie del vetro e lo ione  $\text{H}^+$  presente nella pioggia:



Questo meccanismo può essere verificato analizzando separatamente lo strato superficiale e l'interno di un vetro degradato: come si nota dalla figura, l'analisi effettuata con la tecnica SEM-EDX rivela un depauperamento di potassio e calcio dalla superficie rispetto all'interno del vetro. Gli ioni liberati, reagendo con agenti inquinanti quali l'anidride solforica,  $\text{SO}_3$ , formano croste superficiali composte da gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), arcanite ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), singenite ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), schoenite ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) o anche carbonato di calcio e ossalato di calcio. L'identificazione accurata del tipo di composto presente è ovviamente importantissima per decidere la modalità di intervento restaurativo

L'azione degradativa da parte di sostanze alcaline può invece agire sui legami  $\text{Si-O-Si}$  della struttura vetrosa e portare alla dissoluzione degli strati superficiali del manufatto:



# Formazione di croste sul vetro

La formazione di croste modifica l'aspetto del manufatto vetroso, che può diventare *iridescente* a causa delle differenti proprietà ottiche dello strato degradato e dell'interno; curiosamente, questo effetto è in certi casi addirittura positivo ed era addirittura ricercato nella manifattura di alcuni vetri *Art Nouveau*. Lo strato superficiale può avere uno spessore di 10-100  $\mu\text{m}$ ; il vetro può diventare opaco se lo strato alterato è molto spesso.

Un altro tipo di degrado è la comparsa di colorazione in vetri incolori esposti alle radiazioni solari. Sembra che ciò sia causato dall'influenza che l'energia solare può avere sul già noto equilibrio tra Fe e Mn:



In alcuni casi il degrado della superficie si limita alla formazione di un *gel* che svolge azione protettiva e che non andrebbe rimosso in fase di restauro

Per quanto riguarda gli oggetti ceramici, i fenomeni di degrado possono avere diverse cause ma anche in questo risulta decisiva l'azione dell'acqua, che veicola le sostanze inquinanti e favorisce la rimozione degli ioni presenti sulla superficie, con conseguente formazione di sali sotto forma di incrostazioni



# Degrado di materiali metallici

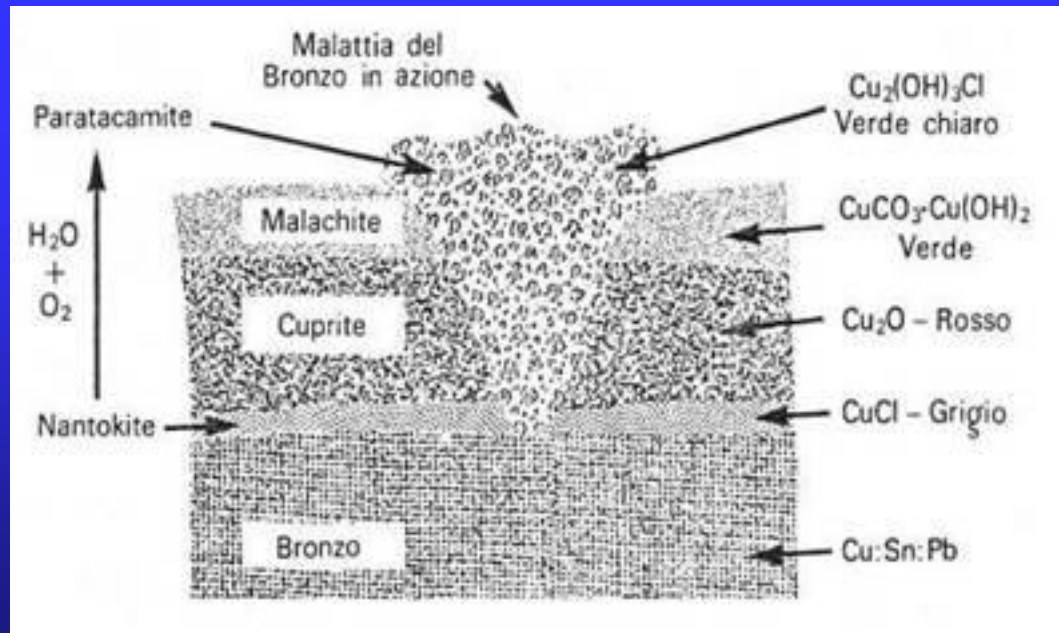
Nonostante la grande durabilità che hanno i metalli, anch'essi sono soggetti a degrado causato dall'aggressione degli agenti atmosferici. Gli oggetti metallici subiscono l'azione combinata di ossigeno e acqua che provoca la formazione di una patina superficiale di ossido, la quale esplica azione protettiva contro l'avanzare della corrosione. In alcuni metalli, però, la patina è permeabile agli agenti inquinanti e quindi l'azione corrosiva procede all'interno, con formazione di sali e variazione delle proprietà meccaniche del metallo.

L'azione delle piogge acide si esplica sugli oggetti in rame con formazione di tipiche patine verdastre costituite da sali di rame come carbonati basici, solfati basici, ossidi, solfuri e anche sali organici come formiati, acetati e ossalati. Questa corrosione risulta evidente anche sul bronzo. In realtà i carbonati che si formano costituirebbero una patina protettiva, ma la presenza dell'acido solforico nella pioggia fa sì che gli ossidi e i sali prodotti dalla corrosione della superficie vengano trasformati gradualmente in composti via via più solubili e quindi rimuovibili dall'acqua piovana



# La malattia del bronzo

Un processo degradativo particolarmente noto è la cosiddetta *malattia del bronzo*, un fenomeno di corrosione che avviene sugli oggetti in rame e in bronzo esposti all'aria. Si tratta di un processo complicato in tre o quattro stadi che altera il colore della superficie dell'oggetto, passando dal rosa salmone iniziale al marrone, al nero e finalmente al classico verde-blu delle patine che si nota comunemente sui manufatti bronzei degradati. Il viraggio è dovuto alla formazione di composti diversi di rame. Il processo inizia quando, a causa dell'azione corrosiva degli agenti atmosferici e dell'umidità, viene intaccata la patina superficiale protettiva, composta da sali di rame quali carbonati (malachite,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ), ossidi (cuprite,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) e cloruri ( $\text{CuCl}$ ). L'ossidazione di questi composti provoca la formazione di sostanze aventi colori diversi e se non è arrestata procede anche in profondità



# Degrado dei materiali organici

Per quanto riguarda i materiali organici, essi sono soggetti a degrado per natura a causa della loro composizione chimica. L'azione dei microorganismi, combinata all'azione erosiva dell'acqua, fanno sì che le molecole organiche vengano degradate a molecole più semplici, es. le sostanze proteiche a sequenze brevi di aminoacidi, i polisaccaridi a oligosaccaridi ecc.; fanno eccezione alcuni lipidi che mantengono intatta la loro struttura

Al di là del degrado *naturale* dovuto ad agenti biologici, esistono alcuni casi di degrado chimico da citare. Materiali particolarmente delicati sono i supporti per la scrittura: la pergamena, utilizzata nel Medioevo per i manoscritti, e la carta, introdotta successivamente. La pergamena è costituita da proteine animali e può subire corrosione da parte di alcuni composti impiegati per la stesura del testo o dei colori

Un pigmento noto per la sua azione corrosiva sulla pergamena è il *Verdigris* (acetato di rame,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) che essendo composto dallo ione acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), in presenza di acqua può liberare acido acetico e aggredire il collagene che costituisce la pergamena. Per la carta è invece noto il fenomeno di corrosione dovuto all'impiego di inchiostri del tipo metallo-gallato. In questi inchiostri un ingrediente-base è il solfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) che, in presenza di acqua, può dare acido solforico e provocare l'idrolisi acida della cellulosa, con conseguente viraggio dal nero al marrone dell'inchiostro e perdita delle proprietà meccaniche della carta

Lo stato di degrado della cellulosa può essere valutato con l'analisi Raman o IR



# Restauro: il Vasa

Tra i casi più famosi di restauro c'è quello del *Vasa*. Nel 1628, la nave da guerra svedese *Vasa* affondò nel porto di Stoccolma dopo aver percorso appena 1300 metri del suo viaggio di esordio. Probabilmente, la nave non era bilanciata per sopportare il peso di tre alberi, 10 vele e 64 cannoni. Il relitto fu scoperto nel 1956 e nel 1961 la nave fu riportata in superficie e trovata in buone condizioni. Fu subito avviato un trattamento estensivo per essiccare e stabilizzare il legno, spruzzando lo scafo con il *polietilenglicole* o PEG, un composto polimerico inerte avente formula  $-(OCH_2CH_2)_n-$ . Si tratta di un procedimento invasivo nel quale il PEG penetra nel legno, ne stabilizza la struttura cellulare, riempie i vuoti e alla fine migliora le proprietà meccaniche. Siccome ciò avviene senza reazione chimica con le molecole del legno, il processo è reversibile. Ciò che si realizza a livello molecolare è la formazione di deboli *legami a idrogeno*, gli stessi che si formano nell'acqua tra una molecola e l'altra



# Il recupero chimico

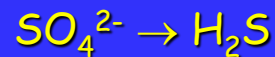
Il trattamento con PEG sul Vasa fu portato avanti in continuo per quasi 20 anni fino al 1979, utilizzando una soluzione contenente anche acido bórico e borace come fungicidi per inibire successivi processi degradativi. Nel 1990 la nave poté essere esposta in un museo apposito, il *Vasa Museum* di Stoccolma, costituendo da allora una delle più straordinarie testimonianze del passato

Nel 2000, i conservatori del museo notarono che efflorescenze saline si stavano rapidamente formando sulle superfici e che il legno stava diventando soffice e acido. A breve il Vasa si sarebbe sbriciolato. Attraverso la collaborazione di colleghi in Svezia, Danimarca e Australia, i conservatori cercarono una soluzione per risolvere il problema che affliggeva anche altri famosi relitti come le navi vichinghe di *Skuldelev*, il *Bremen Cog*, il *Mary Rose* e il *Batavia*.

Furono usate tecniche analitiche ai raggi X, tra cui una tecnica di recente sviluppo, la spettroscopia di assorbimento a raggi X, per studiare il decadimento del legno. La tecnica consente di avere un'impronta digitale degli elementi contenuti nel campione irradiato, avendo informazioni anche sul loro stato di ossidazione

# La causa del degrado

Il problema individuato dai ricercatori è la formazione di acido solforico, una sostanza estremamente corrosiva, all'interno delle travi di legno. Il Vasa era affondato a 32 metri di profondità, in un'acqua la cui scarsità di ossigeno aveva inibito l'attività di microbi che si nutrono di legno, e questo fu indubbiamente un vantaggio dal punto di vista della conservazione. Il rovescio della medaglia fu però lo sviluppo di batteri capaci di convertire lo ione solfato presente nelle acque a solfuro di idrogeno:



Nei 300 anni in cui il Vasa era rimasto immerso nell'acqua marina, l' $\text{H}_2\text{S}$  aveva permeato profondamente il legno. Attraverso una serie di reazioni favorite dalla presenza di ruggine (proveniente dai bulloni corrosi), si era formato prima zolfo elementare, poi composti di ossidazione dello zolfo che avrebbero causato alla fine la formazione di acido solforico, corrosivo per le strutture della nave.

A seguito dell'identificazione della causa di degrado i ricercatori hanno raccomandato norme severe sulle condizioni ambientali nelle quali conservare il Vasa e altri reperti marini. Un'umidità relativa del 55% e una temperatura di non più di 20°C rallenteranno la migrazione di acqua e ossigeno nel legno; inoltre è stata suggerita la sostituzione degli oltre 8500 bulloni di ferro con bulloni di materiale inerte

# Restauro: l'esercito di terracotta

Si tratta probabilmente del più grande ritrovamento archeologico degli ultimi 50 anni. Nel 1974 fu scoperta un'area archeologica di vaste dimensioni nella provincia di Xi'an (Cina). All'interno di quest'area era conservato il mausoleo del primo imperatore cinese Qin Shihuangdi, risalente al III secolo a.C. e costituito, tra le altre cose, da un insieme di figure in terracotta che rappresentano guerrieri dell'epoca, cavalli e carri da guerra: il cosiddetto *Esercito di terracotta*

Attualmente, sono stati recuperati circa 1500 guerrieri e da 7000 a 8000 statue di animali

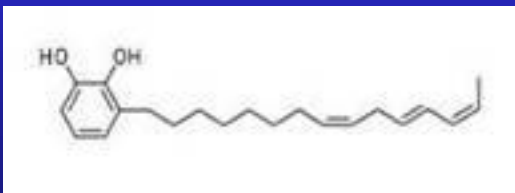


# La policromia delle statue

I guerrieri erano decorati con una policromia costituita da più strati, la cui base è una lacca orientale nota come *Qi-lacquer*, ottenuta dalla pianta *Toxicodendron vernicifluum* o albero della lacca. Il principio attivo è il composto urushiolo, attraverso la cui polimerizzazione la lacca indurisce all'aria e forma uno strato liscio, che si mantiene intatto in condizioni di umidità elevata (75-85%)

Sulla lacca sono stati individuati i pigmenti riportati nella tabella

Particolarmente importante è la presenza dei pigmenti *Blu Cinese* e *Porpora Cinese*, di struttura chimica non dissimile da quella del celebre *Blu Egiziano*



*urushiolo*

Pigmento	Formula
Azzurrite	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
Bianco d'ossa	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
Bianco Piombo	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$
Blu Cinese o Han Blu	$\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$
Caolinite	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Cerussite	$\text{PbCO}_3$
Cinabro	$\text{HgS}$
Ematite	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Inchiostro Cinese	Carbone
Malachite	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
Massicot	$\text{PbO}$
Ocre gialla e rossa	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Orpimento	$\text{As}_2\text{S}_3$
Porpora Cinese o Han Purple	$\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$
Rosso Piombo	$\text{Pb}_3\text{O}_4$

# La causa del degrado

Sfortunatamente, subito dopo lo scavo la policromia ha subito un degrado notevole sia sullo strato di lacca, sia sugli strati pigmentati. Segni evidenti di incendio sulle parti in legno testimoniano di un evento accaduto presumibilmente dopo la morte dell'imperatore. Il problema principale era però la struttura porosa della lacca saturata di acqua: essendo le statue rimaste interrate per 2000 anni, le condizioni di umidità si erano mantenute costanti ad un valore ottimale. Dopo lo scavo, in conseguenza della diminuzione di umidità lo strato di lacca ha cominciato a sfogliarsi alterando anche lo strato superiore pigmentato

Per arrestare il processo di degradazione non era possibile intervenire trattando la lacca con i polimeri solitamente impiegati in questi casi, come nell'esempio del Vasa precedentemente descritto: la fine struttura porosa della lacca, infatti, non permette l'immissione di molecole grandi. Per consolidare la struttura era necessario sostituire l'acqua con uno stabilizzante, in modo da arrestare o rallentare il completo essiccamento della lacca. Ciò si è ottenuto impiegando un composto chiamato HEMA o idrossimetil-metacrilato che, insieme a PEG a basso peso molecolare, polimerizza all'interno della struttura porosa della lacca consolidandola. La polimerizzazione e il conseguente indurimento della struttura è stata ottenuta irraggiando la terracotta con un fascio di elettroni per accelerare il processo senza alterare i pigmenti, un procedimento messo a punto presso l'Università di Monaco di Baviera

