

Diagnostica e conservazione delle pitture murali L'importanza della chimica

di Mauro Matteini

Nella sua veste specialistica per i beni culturali la chimica ha fornito negli ultimi decenni un contributo determinante per la conoscenza e la conservazione dei dipinti murali. Ciò ha permesso di conoscerli sotto il profilo materico come non era stato mai possibile prima, ma soprattutto di salvaguardarne l'esistenza nei luoghi stessi in cui sono stati realizzati. Interventi di 'stacco' e 'strappo' sono oggi così ridotti al minimo e la conservazione in situ è divenuta una via praticabile con successo. Lo scritto che segue offre una panoramica a largo raggio dei problemi attraverso una scelta di casi assai significativi.

Nel dominio delle opere policrome i dipinti murali sono sicuramente i manufatti più delicati e complessi sotto il profilo della conservazione. Un insieme di caratteristiche concomitanti li rende tali.

Essi sono innanzitutto delle policromie, dunque, fisicamente costituiti da strati sottilissimi di materia, con spessori quasi sempre al di sotto del decimo di millimetro. Le stesure pittoriche sono applicate su supporti porosi, gli intonaci, attraverso i quali una varietà di sali, veicolati dall'umidità, può accedere alla superficie, cristallizzando e compromettendone l'integrità. A loro volta gli intonaci sono costituiti in larga prevalenza da carbonato di calcio, una sostanza assai poco resistente all'acidità atmosferica, così frequente oggi nelle nostre città. La collocazione dei dipinti murali è per lo più in luoghi il cui clima non è controllabile (chiese, chiostrì, palazzi antichi) o che è controllato in maniera discontinua e sfavorevole (ad esempio a causa del riscaldamento per il conforto di fedeli, turisti, personale di custodia). I supporti murari che fanno da sostegno alla pittura sono spesso interessati da infiltrazioni d'acqua proveniente da tetti e coperture difettosi, da fognature nel sottosuolo ecc. La salvaguardia dei dipinti murali rappresenta dunque una vera sfida della conservazione che deve opporsi a una quantità di ostacoli e di cause che tendono permanentemente a comprometterne l'esistenza.

Sotto il profilo delle tecniche vogliamo ricordare che la pittura a buon fresco è esclusivamente quella in cui i pigmenti vengono dispersi in sola acqua e stesi su intonaci freschi, 'di giorno-

M. Matteini, Opificio delle Pietre Dure e Laboratorio di Restauro - Viale Strozzi, 1 - 50126 Firenze. labdaropd@hotmail.com

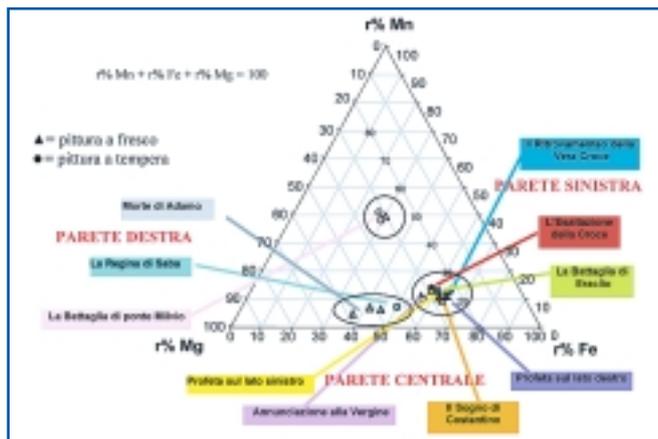
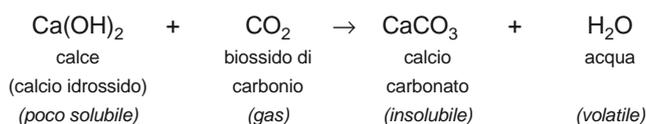


Figura 1 - Caratterizzazione degli intonaci delle dieci scene de 'La Leggenda della Vera Croce' di Piero della Francesca, attraverso l'analisi della composizione di tre oligoelementi (Fe, Mn, Mg) presenti nelle calce

ta' - è il caso di dirlo - in modo da sfruttare il potere legante della calce sui pigmenti:



Nella maggioranza dei casi, tuttavia, gli affreschi sono completati con parti a tempera. Talvolta le superfici a tempera sono prevalenti o, addirittura, l'impianto stesso è completamente a tempera. Questa tecnica si realizza su intonaci già asciutti o abbastanza asciutti e già carbonatati, e perciò quasi privi ormai di idrossido di calcio libero. L'effetto coesivo in questo caso è affidato ad alcune sostanze ad azione legante, mescolate ai pigmenti, come l'uovo o la caseina (il latte), entrambe di natura proteica. Più raramente come leganti sono stati usati oli essiccativi (soprattutto l'olio di lino) la cui azione coesiva si fonda su processi spontanei di ossidazione e polimerizzazione all'aria. È comprensibile comunque che le tempere, proprio per la natura organica dei leganti, siano assai meno resistenti degli affreschi all'usura del tempo e degli agenti di degrado.

Il ruolo della scienza nella conservazione degli "affreschi"

Per quanto detto è chiaro che la conservazione dei dipinti murali richiede il concorso di competenze professionali diverse per individuare soluzioni valide e affidabili nel tempo, e dunque, primariamente, di quelle della scienza.

Prima ancora di conservare occorre tuttavia conoscere. Lo

studio della composizione e la diagnosi delle patologie, sono due degli obiettivi primari propri dalla scienza. Occorre comunque sempre lavorare in stretta interazione con le altre competenze e in particolare con quella dei restauratori e conservatori. Le tecniche di indagine sono tante e diverse ma non è nella prospettiva di un'elencazione che è opportuno inquadrarle. Occorre mettersi dal punto di vista dei problemi, delle finalità conoscitive.

Esami diagnostici degli intonaci

Un dipinto murale è composto da intonaci e da strati pittorici. Per lo studio degli intonaci, è importante la caratterizzazione delle malte, per gli strati pittorici, l'identificazione della natura del legante e dei pigmenti. Caratterizzare una malta può risultare un compito anche molto complesso. Talvolta è però sufficiente conoscere solo il rapporto calce/sabbia ossia le quantità relative di carbonato di calcio e di aggregato silicatico (a) oppure carbonatico (b) che con esso si compenetra.

Solo a titolo di osservazione si consideri quanto si presenti già più complesso il caso (b), dove il carbonato di calcio è distribuito tra legante e aggregato, rispetto al caso (a), per il quale può bastare una semplice analisi calcimetrica. Se anche la sabbia è carbonatica occorrono invece esami in sezione al microscopio per discriminare su basi morfologiche e ottiche e approssimativamente anche quantificare i rapporti tra legante e inerte.

La diffrattometria a raggi X è spesso la tecnica di elezione per caratterizzare l'aggregato nelle sue componenti mineralogiche che possono essere sia silicatiche (quarzo, plagioclasti, minerali argillosi ecc.) sia carbonatiche (calcite, dolomite ecc.).

Gli esami delle malte d'intonaco possono però avere obiettivi più specifici: ad esempio quello del confronto di intonaci diversi in uno stesso contesto pittorico. Uno studio notevole in tal senso è quello che abbiamo effettuato da pochi anni, presso l'Opificio delle Pietre Dure, sugli intonaci delle diverse scene del ciclo pittorico di Piero della Francesca ad Arezzo, 'La leggenda della Vera Croce'. La pittura ricopre le tre pareti dell'abside della Chiesa di San Francesco e si articola su tre registri, per un totale quindi di nove scene. Poiché le tecniche pittoriche impiegate dall'artista sono due, diametralmente opposte - l'affresco e la tempera grassa (in questo secondo caso il legante è risultato uovo + poco olio) - interessava stabilire se gli intonaci al di sotto dei due diversi tipi di pittura, variassero di composizione in conformità con le tecniche o ne fossero invece indipendenti. Il metodo ideato per il confronto si è basato su un assunto: che la quantità relativa di alcuni elementi presenti in forma di impurezze nelle calce potessero costituire un fingerprint delle stesse. Sono stati scelti tre elementi presumibilmente presenti in tracce: il ferro, il manganese, il magnesio. Anche quest'ultimo, in Toscana, è infatti componente secondario delle calce. Essendo l'aggregato prevalentemente silicatico (anche questo in Toscana è comune), quindi resistente all'acido, abbiamo separato le calce dalle rispettive sabbie mediante un attacco acido moderato (con acido cloridrico diluito). Tra i cationi della soluzione acquosa acida formatasi era ovviamente prevalente il Ca^{2+} (che non abbiamo computato) e presenti in quantità secondarie Fe^{3+} , Mn^{2+} e Mg^{2+} . Per ogni campione le concentrazioni di questi tre elementi sono state determinate a mezzo spettrofotometria di assorbimento atomico, indi sommate a cento e rappresentate nel grafico ternario in Figura 1.

Il risultato è stato un significativo raggruppamento dei campio-

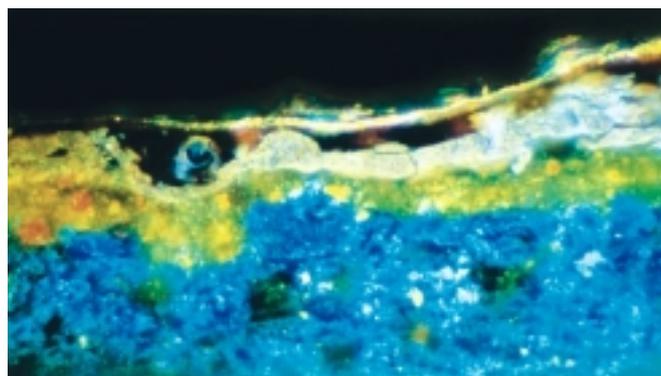


Figura 2 - Esame stratigrafico in sezione al microscopio ottico di un frammento prelevato da un dipinto del Ghirlandaio in Santa Maria Novella a Firenze. A partire dall'alto si possono osservare ben sei stratificazioni includenti la doratura a stagno dorato, i rispettivi adesivi, lo strato azzurro di azzurrite (dall'archivio fotografico dell'Opificio delle Pietre Dure)

ni nel diagramma secondo una logica inaspettata. Le malte si raggruppavano non in funzione del tipo di pittura stesa al di sopra (affresco o tempera) bensì in funzione della distribuzione delle scene nelle pareti.

Tutti i campioni dalle scene della parete sinistra e centrale dell'abside mostravano percentuali dei tre elementi tanto simili tra loro da raggrupparsi in una medesima zona circoscritta del diagramma. I campioni delle due scene in alto e mediana della parete destra, formavano un secondo gruppo, distinto. Infine, i campioni dall'ultima scena in basso, un terzo cluster. Grazie al contributo dell'indagine chimica si era potuto evidenziare, in questo contesto, tre partite diverse di calce impiegate dall'artista probabilmente in successione per realizzare il famoso ciclo pittorico.

Esami diagnostici degli strati pittorici: pigmenti e leganti

Gli esami più interessanti, per quanto riguarda lo studio della tecnica di esecuzione, sono tuttavia quelli degli strati pittorici. Pigmenti, leganti e sequenze di stesure costituiscono gli obiettivi dell'analisi. La sequenza di strati è tipicamente oggetto dell'esame stratigrafico in sezione. In Figura 2 è riportato l'esempio di una decorazione in foglia d'oro applicata su un cielo azzurro in azzurrite. Nella sezione osservata al microscopio ottico si può notare, a partire dall'alto:

- 1) materiale di deposito e tracce di ritocchi;
- 2) la foglia d'oro (sottile e gialla);
- 3) l'adesivo a base di olio di lino (scuro o giallastro, traslucido);
- 4) la foglia di stagno (assai degradata, strato irregolare grigiastro);
- 5) la missione (adesivo) per la foglia di stagno (strato giallastro con pigmenti diversi);
- 6) spesso e irregolare strato azzurro di azzurrite.

Per l'identificazione dei pigmenti si dispone oggi di una quantità di tecniche analitiche diverse, da semplici a molto sofisticate (test micro-analitici specifici, diffrattometria a raggi X, spettrofotometria Ft-Ir, spettroscopia micro-Raman, Sem/Edax ecc.). In Figura 3 è riportato un esempio di identificazione di un pigmento raro mediante analisi Ft-Ir. Si tratta di un pigmento verde-azzurro di origine artificiale descritto nel XII° secolo dal monaco Teofilo, il Viride Salsum.

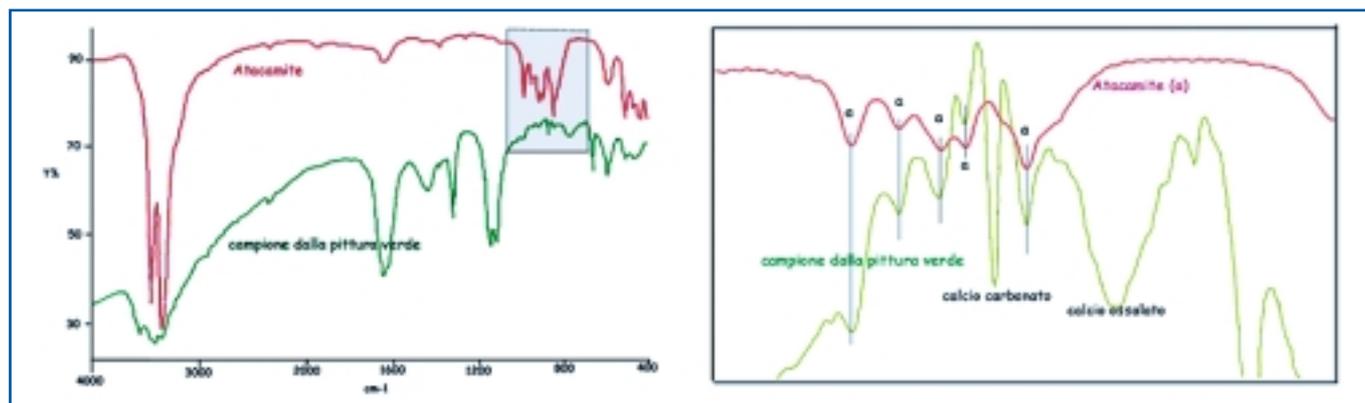


Figura 3 - A sinistra lo spettro Ft-Ir di un campione prelevato da un'area verde del dipinto murale dell'abside delle chiesa di Eilsun (Germania del Nord). Nello spettro si riconoscono le bande di molti componenti ma non quelle del pigmento verde. A destra un ingrandimento-zoom dello stesso spettro rapportato con lo spettro di riferimento della atacamite da cui si deduce, per confronto, l'identità del pigmento verde, un idrossicloruro di rame (atacamite, Viride Salsum)

La composizione corrisponde all'idrossi-cloruro di rame nella forma minerale atacamite. Nello spettro Ft-Ir le deboli bande di assorbimento del pigmento erano sovrastate da quelle di altre sostanze più abbondanti nel campione (il carbonato di calcio, sempre presente nei campioni di pittura murale, il gesso prodotto dall'inquinamento atmosferico, l'ossalato di calcio componente di patine naturali, silicati dovuti a polveri di deposito ecc.). Grazie a un'amplificazione dello spettro - oggi immediatamente ottenibile con i software specifici - si è potuto mettere in evidenza la modesta presenza dell'atacamite, con le bande di assorbimento perfettamente coincidenti con quelle di uno standard di riferimento di cui disponevamo. Si è potuto così confermare l'identità del raro pigmento. Il dipinto in oggetto decora l'abside di una piccola chiesa nel nord della Germania, ad Eilsun.

La sfida analitica più complessa è tuttavia quella che riguarda l'identificazione dei leganti organici. Essa richiede tecniche assai sofisticate ed elaborazioni particolari, come ad esempio quella proposta in Figura 4.

Nel già citato dipinto de 'La Leggenda della Vera Croce' di Piero della Francesca ad Arezzo una consistente parte delle superfici pittoriche è stata eseguita dall'artista non a buon fresco bensì a tempera, utilizzando leganti e pigmenti che all'epoca erano in uso per i dipinti su tavola. Lo studio e la caratterizzazione del legante pittorico sono stati compiuti da Perla Colombini dell'Università di Milano (Bicocca) mediante Gc-MS. Il legante è risultato una tempera grassa composta da una miscela di uovo con quantità minori di olio di lino. Si è trattato di una conferma di grande rilevanza nell'opera di ricostruzione della tecnica pittorica del grande artista.

Il contributo della chimica negli interventi conservativi

Un apporto cruciale del contributo scientifico è tuttavia quello che ha per obiettivo il miglioramento delle tecniche di intervento per la conservazione.

In tal senso, un esempio assai noto è quello del 'procedimento del bario' per 'desolfatare' e consolidare le pitture.

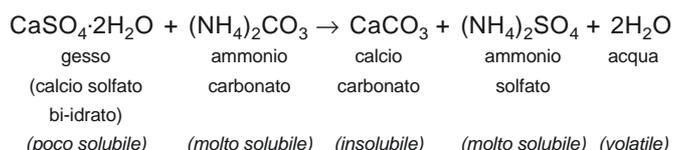
Questo metodo fu ideato alla fine degli anni Sessanta dal chimico Enzo Ferroni dell'Università di Firenze e messo in atto, per quanto attiene le modalità applicative, da Dino Dini, grande nome del restauro italiano, purtroppo oramai scomparso. Alla fine degli anni Ottanta il metodo fu perfezionato ad opera

dell'autore del presente scritto insieme ai restauratori Sabino Giovannoni, Fabrizio Bandini e Silvano Lazzeri, sviluppando varianti che hanno consentito di estenderne l'uso dagli affreschi alle tempere ed alle aree dipinte con pigmenti di rame.

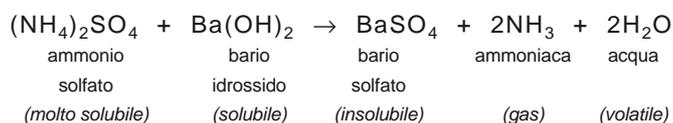
Questo metodo impiega due processi che si realizzano mediante impacchi applicati alla superficie pittorica per annullare l'azione di degrado generata dal gesso prodotto dall'inquinamento (desolfatazione) e per consolidare la pittura decoesa. Sono ben noti i gravi danni causati dalla cristallizzazione ciclica del gesso nelle porosità dei primi strati della superficie pittorica. Esso provoca disgregazione, microsollevarimenti, polverizzazione, efflorescenze.

Attraverso la coppia di reazioni che segue si è in grado di solubilizzare il gesso e, successivamente, di insolubilizzare i residui solfatici (solfato di ammonio) prodotti dalla prima reazione:

1a) Solubilizzazione del gesso:

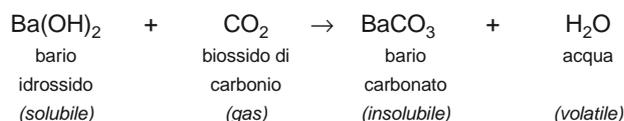


1b) Insolubilizzazione del solfato residuo:



L'eccesso di idrato di bario induce poi, gradualmente, il consolidamento.

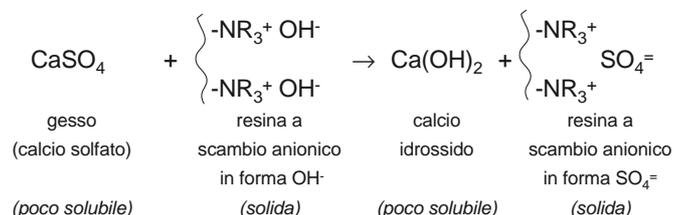
2) Effetto consolidante:



Il procedimento è stato applicato con pieno successo dal 1970 a tutt'oggi.

Una variante che abbiamo realizzato negli anni Ottanta prevede la sostituzione del carbonato di ammonio con resine a scambio anionico:

1a/bis) Solubilizzazione del gesso:



Le resine anioniche sono polveri insolubili che non penetrano nella pittura e nelle malte.

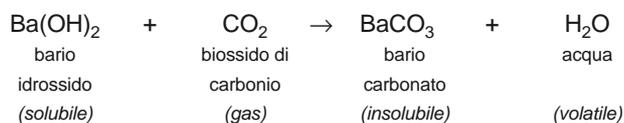
Anch'esse si applicano a impacco, impastandole con acqua. L'alcalinità che accompagna l'effetto desolfatante (sviluppo di Ca(OH)₂) è limitato all'immediata superficie, e in tal modo si evita di indebolire le sensibili tempere proteiche. Si evita anche di provocare la solubilizzazione di eventuali pigmenti di rame, a differenza del carbonato di ammonio, ad esempio, in presenza di azzurrite.

L'azione solvente del carbonato di ammonio verso l'azzurrite si esplica secondo il seguente meccanismo:

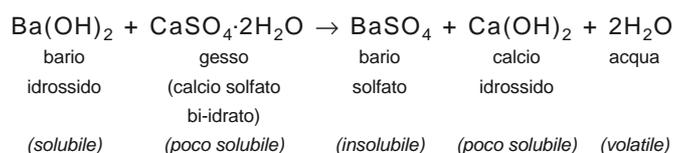


L'altra variante del 'metodo del bario' consiste nell'impiegare l'idrossido di bario in modo diretto, senza farlo precedere da carbonato di ammonio o resine. Questo processo si sfrutta in particolari condizioni come azione pre-consolidante ed è accompagnata da azione passivante nei riguardi dell'eventuale gesso.

Azione consolidante (già vista in precedenza):



Azione passivante (il gesso viene ad essere coperto da un guscio impenetrabile di solfato di bario):



Il procedimento classico e le due varianti mettono oggi a disposizione del restauratore una gamma di trattamenti altamente efficaci, durevoli, compatibili, assai poco invasivi per la conservazione dei dipinti murali. Una quantità di affreschi e tempere sono stati salvati grazie a questa gamma di procedu-

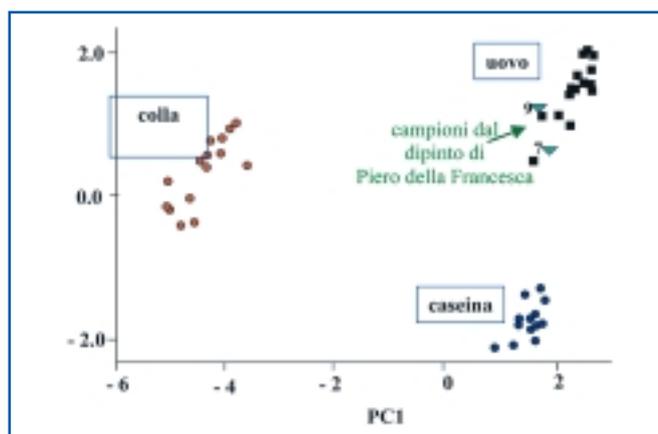


Figura 4 - Analisi mediante gascromatografia/spettrometria di massa effettuata su un campione dalla pittura murale di Piero della Francesca ad Arezzo

re. Potremmo citare altre sostanze e trattamenti sviluppati negli ultimi decenni grazie al contributo della chimica per migliorare gli interventi conservativi a favore delle pitture murali (malte specifiche per stuccature, altri tipi di consolidanti ecc.). Vale tuttavia la pena di menzionare almeno un procedimento con funzionalità protettive che l'autore ha personalmente sviluppato da circa una decina d'anni e che negli ultimi tempi inizia ad essere applicato con maggiore sistematicità e con risultati eccellenti. Il trattamento è conosciuto come 'metodo dell'ossalato artificiale'. Il principio su cui si fonda questa procedura prese spunto dall'osservazione del comportamento delle patine naturali che si formano su marmi, pietre e terre-cotte, e naturalmente anche affreschi.

Le patine spontanee di ossalato di calcio, la cui genesi si ricollega verosimilmente a processi batterici che avvengono con estrema gradualità in un lungo arco di tempo e alimentati da substrati organici (vecchi trattamenti fissativi con colle, oli ecc.), esercitano un'indubbia azione protettiva verso le superfici dei manufatti sui quali si formano. L'alta insolubilità in acqua, per quasi l'intero range di pH, dell'ossalato di calcio è all'origine di questa straordinaria resistenza. L'effetto protettivo è ben visibile dal confronto delle aree che hanno la fortuna di essere ancora coperte da patine, di solito in buono stato, con quelle confinanti che ne sono ormai prive e che appaiono invece rugose, corrose, disgregate. Non solo statue e modellati in marmi, pietre calcaree e arenarie mostrano questo comportamento ma anche superfici dipinte e decorate di facciate di palazzi e dimore storiche come se ne vede, soprattutto in alcune città del Nord Est d'Italia. Il problema delle patine naturali è tuttavia spesso il colore. Durante la lenta formazione le patine vengono a includere particellati che conferiscono loro intonazioni diverse, soprattutto scure ma talvolta (sulla pittura) anche biancastre, opacizzanti.

Le patine infatti, pur sottili, sono sovrapposte all'originale e se colorate o opache ne disturbano l'aspetto. Il 'trattamento dell'ossalato artificiale' forma invece ossalato di calcio a partire dal carbonato di calcio stesso del manufatto, senza dunque sovrapporsi ad esso:

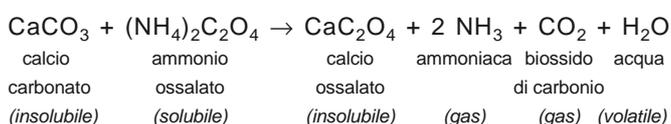




Figura 5 - Test specifico per dimostrare la resistenza all'acidità dei materiali calcarei trattati con ossalato di calcio artificiale. Un indicatore rosso (rosso Ponceaù) evidenzia l'attacco acido in quattro dei cinque cubetti di travertino non trattati (riga superiore). I cubetti della riga inferiore, trattati, non evidenziano invece attacco fino a pH 2

La trasformazione è quantitativamente modesta e interessa solo la superficie esterna dei granuli di calcare lasciandone invariato l'interno.

Si tratta dunque, piuttosto, di un effetto passivante che modifica l'esterno dei pori accessibili. Il grande vantaggio è che la materia trattata rimane di natura minerale, con le sue tipiche proprietà idrofile e con solo una contenuta riduzione di porosità ma con un'elevatissima resistenza all'acidità. Abbiamo detto che l'ossalato di calcio è tra le sostanze meno solubili e che questa insolubilità si mantiene lungo un arco molto vasto di pH, soprattutto nelle regioni ad elevata acidità. Pur essendo l'acido ossalico un acido bicarbossilico, di natura tipicamente organica, l'ossalato di calcio ha invece proprietà inorganico-minerali. Questo insieme di caratteristiche - alta resistenza all'acidità e proprietà minerali - lo rendono sostanza eccezionalmente appropriata per il trattamento protettivo delle superfici calcaree, prime fra tutte quelle delle statue in marmo e in altre pietre carbonatiche. Nella Figura 5 la resistenza all'acidità è stata dimostrata attraverso un test appositamente studiato. Cinque cubetti di travertino sono stati sottoposti al trattamento dell'ossalato artificiale. Altri cinque sono stati lasciati tal quali. Cinque coppie - trattato e non trattato - sono state immerse in soluzioni tamponate a pH 5, 4, 3, 2, 1. Nella stessa soluzione era stato aggiunto un complessante del calcio - il Rosso Ponceaù - che forma una lacca insolubile rossa con gli ioni Ca^{2+} . Quasi tutti i cubetti trattati sono rimasti privi di colorazione a differenza degli altri che hanno invece subito l'attacco acido.

Il processo dell'ossalato artificiale è stato studiato da una decina di anni, sperimentato a fondo in laboratorio, applicato *in situ* su piccole aree pilota di manufatti diversi a matrice calcarea. Negli ultimi tre anni, considerati i risultati positivi l'applicazione ha interessato interi monumenti, soprattutto statue in marmo. Nel contesto di questo scritto interessa piuttosto citare l'applicazione che da oltre un anno è stata fatta su un'intera facciata graffita sita in pieno centro storico a Firenze, in un'area cioè, in cui piogge e condense acide sono purtroppo assai probabili. Si tratta della facciata del palazzo Barbolani-Montauto con graffiti Michelozziani in Via de' Ginori. Nella Figura 6 si può osservare un dettaglio della facciata dopo l'intero restauro nel quale, dopo pulitura e consolidamento, si è optato di intervenire con il trattamento protettivo 'dell'ossalato artifi-



Figura 6 - La facciata del Palazzo Barbolani-Montauto con graffiti Michelozziani in Via de' Ginori a Firenze, dopo il restauro che includeva anche il trattamento protettivo finale "ad ossalato artificiale" (dall'archivio fotografico dell'Opificio delle Pietre Dure)

ziale'. È il primo di questo genere su una facciata e i risultati sono stati eccellenti, ma soprattutto rispettosi non solo dei parametri estetici del monumento antico ma, proprio grazie al contributo della chimica, anche dei caratteri identificativi propri della materia.

Bibliografia

- [1] F. Bandini *et al.*, Il graffito quattrocentesco della facciata del Palazzo Gerini-Barbolani di Montauto in Firenze e il suo restauro, *OPD Restauro*, 2001, 13, Centro Di, Firenze, 60.
- [2] M. Matteini, Conservare le facciate dipinte. Il problema dei protettivi, in I protettivi finali nel restauro delle facciate dipinte. Esperienze a confronto, *Giornata di studio*, Feltre, 30 marzo 2000, SBAS del Veneto, Comune di Feltre 2002.
- [3] A.M. Maetzel *et al.*, Progetto Piero della Francesca. Il restauro della "Leggenda della Vera Croce". Dossier La Leggenda della Vera Croce. Progetto Piero della Francesca. La prima relazione tecnico-scientifica dopo il restauro simbolo del 2000, *Kermes* 41, gennaio-marzo 2001, Nardini Editore, 2001.
- [4] E. Ferroni *et al.*, Experimental Study by Diffraction of Heterogenous Systems as a Preliminary to the Proposal of a Technique for the Restoration of Gypsum Polluted Murals, Paper presented at the Icom Conference, Amsterdam, Sept. 1969.
- [5] M. Matteini, in Review: an Assessment of Florentine Methods of Wall Painting Conservation Based on the Use of Mineral Treatments, in *Atti del Symposium "The Conservation of Wall Paintings"*, London, July 13-16 1987. The Getty Conservation Institute, Singapore 1991.
- [6] M.P. Colombini *et al.*, *Journal of Chromatographic Analysis*, 1999, **846**, 113.
- [7] M.P. Colombini *et al.*, *Microchemical Journal*, 2000, **67**, 291.
- [8] A. Casoli *et al.*, La gascromatografia-spettrometria di massa: principi fondamentali e applicazioni per la caratterizzazione di leganti organici in opere pittoriche, in corso di stampa.
- [9] M. Matteini, A. Moles, *Scienza e Restauro. Metodi di indagine*, Nardini Ed. Firenze, 1° ed. 1984 e successive edizioni.
- [10] M. Matteini, A. Moles, Considerazione sui processi alterativi più frequenti dei dipinti murali, in C. Danti (a cura di), *Le Pitture Murali. Tecniche, problemi, conservazione*, Centro Di, Firenze 1990, 155.