

# Indagini Xps sulle proprietà superficiali delle stesure pittoriche

di Enrico Ciliberto e Claudia Altavilla

Un film pittorico, generalmente costituito da un pigmento e da un legante, proteico od oleico, molto spesso subisce un processo degradativo che si innesca all'interfaccia con l'atmosfera. La piena comprensione dei fenomeni che avvengono alla superficie di una stesura pittorica rappresenta un fondamentale obiettivo per inibire i fenomeni di degrado e per poter realizzare efficaci interventi di recupero. In questo ambito gli autori presentano uno studio Xps condotto su una serie di modelli pittorici realizzati secondo antiche ricette presso l'Opificio delle Pietre Dure (Firenze).

Lo stato di conservazione di un'opera d'arte è influenzato principalmente da due fattori: i materiali che la costituiscono, che sono tra i più svariati ed eterogenei, e le condizioni dell'ambiente in cui si trova l'opera o si è trovata in passato. I materiali di natura organica sono generalmente più sensibili al degrado rispetto a quelli di natura inorganica, anche se nessuna sostanza è del tutto immune a quei mutamenti di carattere chimico, fisico e biologico che molto spesso si manifestano simultaneamente. Così, qualunque sia il processo in atto dovuto all'inesorabile trascorrere del tempo, l'opera d'arte è destinata, come ogni corpo soggetto alle leggi della materia, ad "invecchiare". Va in ogni modo ricordato che le condizioni ambientali, soprattutto relative all'atmosfera, al suo contenuto d'umidità, alla temperatura, sono talvolta un'importante causa del degrado. In una pinacoteca e più in generale in un museo, il controllo del contenuto d'umidità relativa e della temperatura ambientale, consente molte volte di attenuare tali processi [1]. Questi, di contro, sono spesso molto vistosi in ambienti dove temperatura e umidità subiscono sbalzi repentini e incontrollati. I danni diventano ancor più gravi se le opere d'arte sono esposte ad atmosfere inquinate. Le pitture su intonaco, su tavola o su tela, oltre ad essere particolarmente sensibili alle escursioni termiche e alle variazioni d'umidità relativa (principale causa di esfoliazione e polverizzazione dello strato pittorico) sono continuamente aggredite da agenti atmosferici inquinanti che innescano varie reazioni chimiche alterando notevolmente, e a volte irreversibilmente, la brillantezza e la natura dei colori dell'opera, con significativa perdita della leg-

E. Ciliberto, C. Altavilla, Dipartimento di Scienze Chimiche - Università di Catania. eciliberto@dipchi.unict.it



gibilità e dell'armonia di linee e toni originari. In un dipinto si possono generalmente individuare i seguenti elementi: il supporto, la preparazione e il film pittorico, ed eventualmente uno o più strati di vernice. Il supporto può essere di varia natura: tavola, tela, intonaco, carta, vetro e viene opportunamente scelto in base alla tecnica pittorica usata. Sul supporto è stesa la preparazione detta anche "imprimitura". Questa consiste in uno strato di fine impasto, di vario spessore, che è determinante per la buona conservazione del dipinto, potendo anche, se inadeguato, provocare il distacco del film pittorico. Destinata a ricevere il disegno e l'abbozzo del dipinto, l'imprimitura è parte integrante della rappresentazione e talvolta costituisce il vero e proprio corpo del dipinto. Si pensi ad esempio quando le qualità del tono, nel quadro, vengono ottenute da successive velature sulle masse di colore dell'imprimitura: il rosso per le applicazioni di lamine d'oro o il verde per gli incarnati in pitture medievali. Non mancano tuttavia le preparazioni di colore bianco [2]. Lo strato pittorico è essenzialmente un sottile film che ha lo spessore di qualche decina di micron: i pigmenti sono macinati finemente e stemperati in un mezzo legante liquido, generalmente oleico (pittura ad olio) o proteico (pittura a tempera), che ha la funzione di dare coesione e aderenza al film pittorico. Il caso dell'affresco è più complesso, essendo il legante costituito da carbonato di calcio formatosi per carbonatazione di una superficie di intonaco. Questo è costituito da una malta di calce stesa immediatamente prima dell'operazione pittorica (pittura a fresco). Dopo la stesura, i granuli di pigmento sono inglobati nel legante (medium) che indurisce all'aria mantenendosi nel tempo trasparente. Le trasformazioni chimiche che quest'ultimo

subisce durante tale fase, in linea teorica, non dovrebbero coinvolgere i granuli di pigmento se non da un punto di vista puramente meccanico. I pigmenti dovrebbero infatti essere insolubili e chimicamente inerti rispetto al legante, e godere di grande stabilità cromatica. Il meccanismo di coesione del film pittorico è ovviamente funzione del particolare tipo di legante e della tecnica utilizzata.

Lo studio delle superfici pittoriche, a causa della complessità chimica di questi sistemi, offre alla scienza moderna l'opportunità di sviluppare e applicare innovative metodologie di indagine per confermare, non solo la natura, la composizione e la struttura dei componenti pittorici, ma, anche, di qualificare e quantificare i processi degradativi.

Soltanto dopo una simile razionalizzazione dovrebbe essere possibile impostare la ricerca di eventuali metodi conservativi. In questo contesto la spettroscopia di fotoelettroni a raggi X (Xps) costituisce una tecnica di superficie di grande potenzialità. Essa permette di ottenere informazioni chimiche come l'analisi elementare e lo stato di ossidazione degli elementi da zone superficiali che possiedono una profondità massima di pochi nanometri e consente di studiare le stesure pittoriche in modo non distruttivo.

Dopo un'analisi Xps i campioni possono, infatti, essere utilizzati per altre analisi o essere reinseriti nell'opera originaria. Nonostante queste grandi potenzialità, solo raramente le tecniche spettroscopiche di superficie e, segnatamente la Xps, sono state utilizzate nello studio dei materiali costituenti i beni culturali [3-8]. Ciò, in parte è stato causato da alcune difficoltà operative, in primo luogo il degasamento dei campioni sotto ultra alto vuoto, che hanno scoraggiato alcuni ricercatori negli anni passati.

Da qualche tempo, presso il nostro laboratorio, è in corso uno studio sistematico delle proprietà superficiali di alcune tipologie di stesure pittoriche, in particolare oli e tempere, al fine di pervenire sia ad una caratterizzazione delle stesure stesse sia all'identificazione degli indicatori di degrado eventualmente presenti. In questo lavoro riportiamo alcuni dei risultati ottenuti che riteniamo di rilievo nel chiarire alcune fenomenologie degradative dei film pittorici.

La vastità dell'argomento, dovuta al gran numero di pigmenti e di leganti normalmente utilizzati, non permette, ovviamente, una trattazione esaustiva. Verranno, però, scelti alcuni casi emblematici che permetteranno di trarre alcune conclusioni di carattere generale.

## Analisi delle proprietà superficiali di alcuni pigmenti

### Metodologia

Sono state studiate le proprietà superficiali dei seguenti pigmenti: biacca di piombo, bianco di zinco, terra verde, resinato di rame, smaltino, lacca di robbia, lacca di cocciniglia.

La maggioranza dei pigmenti sono stati acquistati presso la ditta Zecchi di Firenze.

Le lacche rosse (lacche di robbia e di cocciniglia) sono state preparate in laboratorio secondo una procedura specificatamente messa a punto. La loro preparazione è stata descritta altrove [3].

### Schema - Ciclo settimanale di invecchiamento per la durata di quattro settimane

lunedì	NO <sub>2</sub> 10ppm	SO <sub>2</sub> 10 ppm	30 °C	75% RH	Condensa (18 °C)	24 h
martedì	Uv (365 nm)		30 °C	RH		24 h
mercoledì	NO <sub>2</sub> 10 ppm	SO <sub>2</sub> 10 ppm	30 °C	75% RH	Condensa (18 °C)	24 h
giovedì	Uv (365 nm)		30 °C	75% RH		24 h
venerdì	NO <sub>2</sub> 10 ppm	SO <sub>2</sub> 10 ppm	30 °C	75% RH	Condensa (18 °C)	24 h
sabato e domenica	Uv (365 nm)		30 °C	RH		48 h

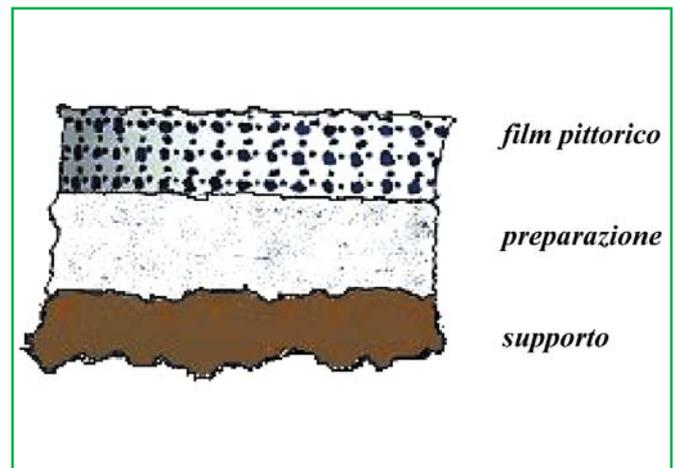


Figura 1 - Schema esemplificativo di uno strato pittorico

Tutti i pigmenti sono stati preliminarmente caratterizzati e validati per il loro impiego.

Le stesure pittoriche, ad olio di lino e a tempera, sono state preparate presso il Laboratorio Scientifico dell'Opificio delle Pietre Dure di Firenze. Il protocollo d'invecchiamento utilizzato e riportato nel presente lavoro è stato ottimizzato dopo aver testato una serie di protocolli di invecchiamento ai quali sono stati sottoposti numerosi pigmenti, leganti e sistemi pigmento-legante. Il protocollo di invecchiamento che è stato attuato sulle nostre stesure ha previsto la condensazione di acqua sui provini mediante il raffreddamento dei campioni a 18 °C, in presenza di un'atmosfera contenente H<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> ed SO<sub>2</sub>, mantenuta a 30 °C. L'esposizione ai gas inquinati è stata alternata a periodi di esposizione a lampada Uv (365 nm) per eliminare gli inconvenienti dovuti all'inevitabile attacco biologico. L'invecchiamento artificiale, effettuato mediante l'uso di una camera climatizzata HC 4030 Haereus Vötsch, è durato quattro settimane secondo il ciclo riportato nello Schema.

Le misure di spettroscopia di fotoelettroni di raggi X, sono state effettuate mediante l'uso di uno spettrometro di fotoelettroni PE-PHI Esca/SAM 5600 Monocromator System, operante con un vuoto base di 5x10<sup>-10</sup> torr all'interno della camera di misura. È stata utilizzata una sorgente standard di raggi X AlK $\alpha$  (1.486,6 eV).

Lo spettrometro è stato calibrato facendo riferimento alla regione di emissione 3d dell'argento. La scala di energia (B.E.) di ciascun spettro è stata tarata ponendo il picco relativo alla ionizzazione dell'orbitale C1s corrispondente al carbonio avventizio di contaminazione superficiale a 285,00 eV. I curve-fitting delle bande spettrali, utili ai fini del corretto posizionamento delle binding energies e delle intensità relative, sono stati realizzati mediante programmi a minimi quadrati non lineari facenti uso di funzioni di base gaussiana-lorenziana.

Tutti i campioni, prima dell'introduzione in camera di analisi,

**Tabella 1 - Prospetto riassuntivo dei parametri Xps di alcuni pigmenti di uso comune nella tecnica pittorica**

Pigmento						Note
bianco di piombo	Pb 4f <sub>7/2</sub>	ΔE	α Auger L <sub>3</sub> M <sub>45</sub> M <sub>45</sub>	C1s	O1s	
	138,36 eV	4,85 eV	231,9 eV	285,01 eV 288,87 eV	530,95 eV	
bianco di zinco	Zn 2p <sub>3/2</sub>	ΔE	α Auger L <sub>3</sub> M <sub>45</sub> M <sub>45</sub>	C1s	O1s	
	1020,79 eV	23,05 eV	2009,56 eV	285,00 eV 290,05 eV	531,37 eV	
resinato di rame	Cu 2p <sub>3/2</sub>	ΔE	α Auger L <sub>3</sub> M <sub>45</sub> M <sub>45</sub>	C1s	O1s	È presente la struttura di shake-up del rame(II). Il pigmento subisce riduzione in seguito all'irraggiamento X
	934,7 eV	19,82 eV	1848,4 eV	285,02 eV 287,10 eV 288,82 eV	532,46 eV	
terra verde	Fe 2p <sub>3/2</sub>	ΔE		C1s	O1s	Sono visibili e quantificabili le strutture di Fe(II) e di Fe(III)
	710,11 eV 712,65 eV	13,13 eV		285,02 eV	532,02 eV 533,33 eV	
smaltino	Co 2p <sub>3/2</sub>	ΔE	α Auger L <sub>3</sub> M <sub>45</sub> M <sub>45</sub>	C1s	O1s	È presente la struttura di shake-up del Co(II) tetraedrico
	781,27 eV	16,07 eV	1551,16 eV	285,00 eV	530,91 eV 532,52 eV	
lacca di robbia	Al 2p			C1s	O1s	Il pigmento subisce decomposizione in seguito all'irraggiamento X
	74,27 eV			285,00 eV 287,23 eV 289,65 eV	531,62 eV	
lacca di carminio	Al 2p			C1s	O1s	Il pigmento subisce decomposizione in seguito all'irraggiamento X
	74,76 eV			285,00 eV 286,63 eV 289,00 eV	532,14 eV	

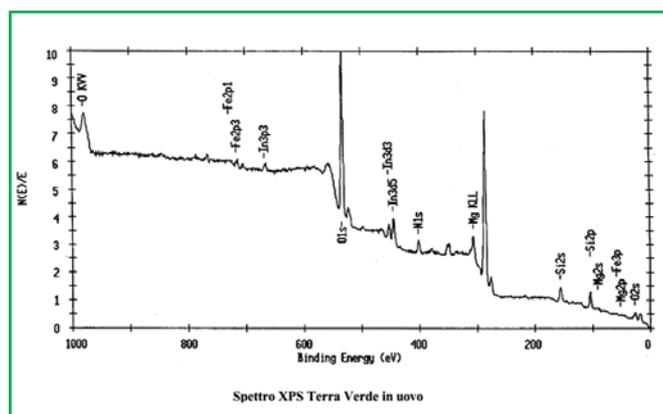


Figura 2 - Spettro Xps di stesura di terra verde realizzata a tempera (campione posizionato su indio). Oltre ai segnali tipici della fase pigmento si nota la presenza del segnale di ionizzazione N1s centrato a 400 eV che conferma l'uso di un legante proteico

sono stati sottoposti ad un ciclo di degasamento di 12 ore sotto ultra alto vuoto realizzato in un'opportuna precamera direttamente interfacciata allo spettrometro.

### Studio degli spettri Xps

Considerando il modello di stesura pittorica mostrato in Figura 1, la prima fondamentale questione da affrontare riguarda

l'idoneità o meno delle tecniche di superficie nella determinazione dei parametri spettroscopici che riguardano le specie pigmento. Poiché, infatti, le tecniche, quali l'Xps, traggono informazioni unicamente dai primi monostrati atomici, una prima obiezione può riguardare la reale scoperta dei granuli di pigmento sulla superficie del film pittorico.

Nel caso che i granuli di pigmento fossero totalmente sommersi all'interno del mezzo legante, o l'inquinamento superficiale fosse vistosamente presente, le informazioni che potrebbero essere tratte riguardo l'interazione pigmento-legante o pigmento-atmosfera sarebbero totalmente nulle.

Al fine di definire questa preliminare questione è stato realizzato un gran numero di spettri di pigmenti puri e, successivamente sono state indagate le superfici dei film pittorici modello realizzati.

I pigmenti studiati sono stati classificati sulla base di alcuni parametri Xps: binding energies (BE) degli orbitali di interesse degli elementi cromofori; separazione energetica (ΔE) fra stati separati per interazioni L S ( per esempio <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>, <sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>); eventuale presenza di sistemi shake-up; parametri Auger significativi. Nella Tabella 1 sono indicati alcuni di questi parametri ottenuti su una serie di pigmenti di ampio uso nell'arte pittorica italiana.

Gli spettri Xps delle stesure pittoriche forniscono ulteriori indicazioni. In Figura 2 è mostrato, a titolo esemplificativo, lo spettro Xps ottenuto su di una stesura pittorica di terra verde realizzata a tempera, il legante in questione è l'uovo intero.

Oltre alla presenza dei segnali tipici della fase pigmento, la banda 1s dell'azoto centrata a 400 eV [9-11] indica con chiarezza la natura proteica della tempera. La definizione della tecnica pittorica utilizzata da un artista è pertanto deducibile anche mediante questo tipo di caratterizzazioni spettroscopiche.

Ma la questione di rilievo si riferisce alla possibilità di poter studiare simultaneamente e contestualmente le specie pigmento e le specie leganti del film pittorico. Nella Tabella 2 sono indicate le concentrazioni superficiali di alcuni pigmenti all'interfaccia film pittorico-atmosfera. I dati riportati, che indicano con un certo grado di approssimazione la superficie di film pittorico occupata dai granuli di pigmento, permettono di fare due considerazioni.

La prima deriva dalla constatazione che la concentrazione superficiale dei pigmenti stesi ad olio è mediamente inferiore a quella corrispondente alle stesure pittoriche realizzate a tempera. Per queste ultime ciò comporta, ovviamente, una maggiore interazione pigmento-atmosfera e un maggior rischio degradativo. Le stesure realizzate ad olio, di contro, garantirebbero un maggior grado di protezione ai granuli di pigmento in esse contenuti. L'unica eccezione sembra essere quella del resinato di rame steso ad olio che mostra un'elevata concentrazione superficiale. Questa apparente anomalia può essere facilmente spiegata considerando che il pigmento in questione subisce una parziale solubilizzazione nel legante oleico.

La seconda considerazione è che, utilizzando la medesima stesura pittorica, è possibile studiare l'evoluzione degradativa di un pigmento, in termini di concentrazione e stabilità, applicando cicli controllati di invecchiamento. Per esemplificare questa possibilità, vogliamo riportare lo studio sull'invecchiamento di una stesura realizzata ad olio di lino.

Nella Figura 3 vengono riportati in forma grafica alcuni dati relativi all'invecchiamento naturale ed artificiale, secondo il protocollo descritto, di una stesura bianco di zinco-olio di lino. Il campione, altamente omogeneo dal punto di vista composizionale, è stato suddiviso in più parti e su i vari frammenti sono state realizzate le misure ed i cicli di invecchiamento. I dati delle concentrazioni superficiali sono stati raccolti sia all'interfaccia film-atmosfera sia all'interfaccia film-preparazione, operando un opportuno strappo del film dal supporto. Dal grafico riportato è possibile osservare come le concentrazioni di pigmento aumentino significativamente sulla superficie esterna del film. Nel caso dei film invecchiati in camera climatica l'aumento assume le dimensioni di un ordine di grandezza. Ciò permette di trarre alcune conclusioni.

In primo luogo si osserva un 'naturale' arricchimento superficiale di pigmento dovuto ad un fenomeno di progressiva contrazione del legante oleico.

Inoltre la presenza di inquinanti acidi nell'atmosfera attua un aumento della concentrazione degli elementi cromofori in superficie.

Ciò, non escludendo altri fenomeni, può essere spiegato ammettendo un processo di disgregazione del legante che produrrebbe un ulteriore affioramento di granuli di pigmento. Sembrerebbe, pertanto, che la prima fase di degrado di un film pittorico realizzato ad olio sia costituita dall'aumento

**Tabella 2 - Percentuali di superficie esposta di alcuni pigmenti in stesure realizzate a tempera (latte, uovo intero) o ad olio**

Legante	Biacca di piombo	Bianco di zinco	Resinato di rame	Smaltino	Terra verde
Uovo	3,8			8	18,8
Latte	21,6	18,1			23,2
Olio di papavero	1,8				
Olio di noce	0,8				
Olio di lino	2,8	1,2	46,3		
Colla di pelle				10	

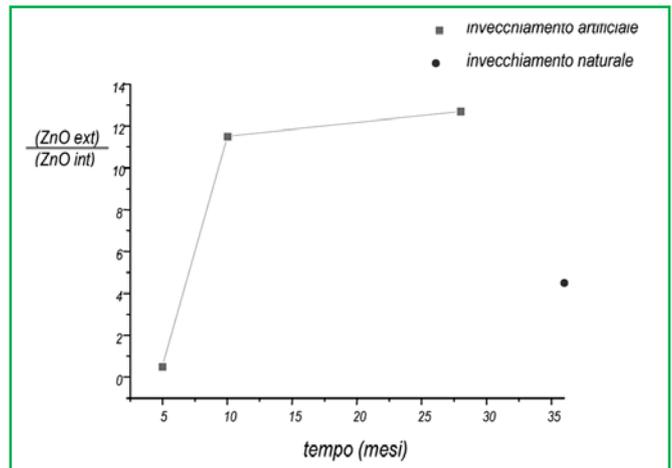


Figura 3 - Bianco di zinco in olio di lino: andamento del rapporto fra le concentrazioni di bianco di zinco in funzione del tipo di invecchiamento. Le concentrazioni di pigmento sono state calcolate rispettivamente sull'interfaccia film-atmosfera e film-substrato. Si osserva un arricchimento di pigmento sulla superficie esterna particolarmente vistoso nel caso di invecchiamento in camera climatica in presenza di inquinanti atmosferici (vedi testo)

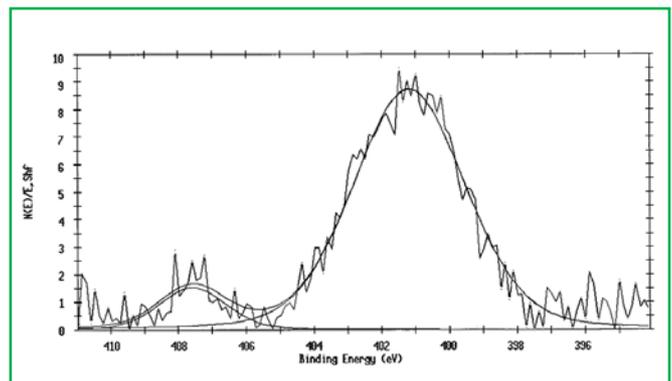


Figura 4 - Spettro Xps corrispondente alle ionizzazioni N1s di una stesura bianco di zinco-olio di lino invecchiata in camera climatica

dell'esposizione delle particelle di pigmento ai gas atmosferici. Un altro aspetto assolutamente diagnostico del degrado delle superfici pittoriche è costituito dalla presenza di bande attribuibili alle specie inquinanti. Dallo spettro Xps effettuato sulla superficie esterna di una stesura di bianco di zinco realizzata ad olio di lino e sottoposta al ciclo di invecchiamento descritto sono visibili i segnali corrispondenti agli orbitali: C1s, O1s, ZnLMM, Zn3p, Zn3s, N1s, S2s, S2p. Nelle Tabelle 3 e 4

**Tabella 3 - Dati relativi al curve-fitting dei segnali S2p e N1s di ZnO in olio di lino trattato con NO<sub>2</sub>+SO<sub>2</sub>**

Banda	Area	Posizione	Altezza	FWHM
S2p	10.521	169,51 eV	3.353	2,69
N1s	4.456	401,16 eV	977	3,91
N1s	467	407,57 eV	177	2,34

**Tabella 4 - Dati relativi al calcolo del parametro Auger dello zinco ZnO in olio di lino trattato con NOx+ SO<sub>2</sub>**

AIKα	BE 2p 3/2	Posizione L <sub>3</sub> M <sub>45</sub> M <sub>45</sub>	E <sub>k</sub> L <sub>3</sub> M <sub>45</sub> M <sub>45</sub>	α
1.486,6 eV	1.022,90 eV	500,59 eV	986,01 eV	2.008,9 eV

**Tabella 5 - Concentrazioni atomiche misurate sulla superficie interna ed esterna della stesura di ZnO in olio di lino trattata in camera climatica**

Elemento	Sup. ext. c.a. %	Sup. int. c.a. %
C	68,77	77,83
O	24,81	21,70
Zn	2,47	1,20
S	2,49	0,14
N	1,47	0,13

vengono riportati i parametri Xps più significativi.

Il parametro Auger dello zinco mostra uno shift di +0,66 eV rispetto al pigmento puro e +0,26 eV rispetto alla stesura in olio di lino invecchiata naturalmente. Il trattamento con ossidi di azoto e zolfo, ha evidentemente provocato ulteriori modifiche nell'intorno chimico dello zinco. La banda Zn2p, non mostra asimmetrie ed è centrata a 1.022,90 eV. Lo shift rispetto al pigmento puro è di 2,1 eV.

Interessante è la presenza dei segnali di ionizzazione S2p ed N1s sulla superficie esterna del film pittorico, visibili in modo chiaro. Tali segnali risultano assenti sulla superficie interna cioè all'interfaccia film-substrato. Ciò vuol dire che gli effetti del trattamento subito dalla stesura pittorica sono limitati alla superficie esterna dello film e non interessano l'intero strato pittorico. In Tabella 5 sono riportate le concentrazioni atomiche percentuali delle due superfici.

In letteratura sono riportati interessanti studi sulla chimica dell'SO<sub>2</sub> [12, 13] e dell'NO<sub>2</sub> con l'ossido di zinco [12, 14]. Come è noto, in molti processi chimici e petrolchimici molecole contenenti zolfo sono rimosse per assorbimento su un letto di ZnO. La banda relativa alla ionizzazione S2p è centrata attorno a 169,51 eV, in un intervallo compreso tra 166 e 173 eV ed è attribuibile a specie solfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) [12, 13, 15, 16].

La regione del N1s, presenta due bande: la prima a 407,57 eV, ai limiti di rivelabilità dello strumento e la seconda banda, più intensa, a 401,16 eV attribuibile alla specie NO [12, 14].

In uno studio sistematico sull'interazione con le polveri di ZnO, Rodriguez e altri [12] hanno dimostrato come SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub> interagiscono fortemente con i centri di zinco nello ZnO. Il meccanismo proposto



sample	BE	KE	α	simbol
ZnO puro	1020.79	988.77	2009.56	■
ZnO/olio lino non trattato	1022.76	986.52	2009.3	●
ZnO olio lino trattato in camera climatica	1022.90	986.01	2008.9	▲

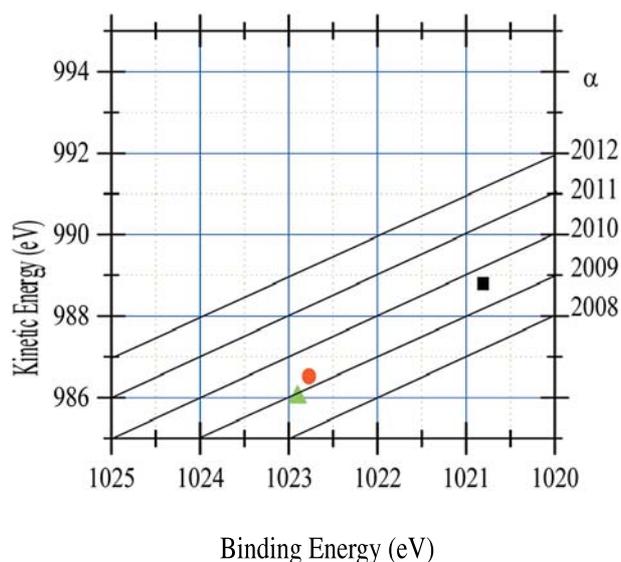


Figura 5 - Variazione del parametro Auger dello zinco

prevede l'adsorbimento di SO<sub>2</sub> ed NO<sub>2</sub> da parte dei centri di O prossimi a difetti superficiali dell'ossido di Zinco, e successiva ossidazione di questi a SO<sub>3</sub> ed NO<sub>3</sub>.

La specie paramagnetica e planare NO<sub>3</sub> è stata riportata stabile fino a 500 K [12, 14] ma nello spettro espanso mostrato in Figura 4 non è possibile definire se la banda a 407,57 eV appartenga a tale specie o piuttosto, come ci sembra probabile, alla specie NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

La banda posizionata a 401,16 eV è generata per ionizzazione dell'orbitale 1s dell'azoto appartenente ad NO. L'ampiezza di questo segnale evidenzia pertanto che tale specie, formata per dismutazione di NO<sub>2</sub> o per reazioni ossido riduttive che coinvolgono NO<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub>, viene adsorbita fortemente sulla superficie dei cristalli di ZnO.

L'evidenza, infine del segnale 1s appartenente a zolfo esavalente indica che uno dei termini finali delle reazioni redox che avvengono alla superficie del film pittorico è costituito da ioni SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. La presenza di tanti solfati sulle superfici pittoriche reali [17, 18] può, pertanto, essere dovuta a tali fenomeni.

In Figura 5 è evidenziata la variazione che subisce il parametro Auger dello zinco, passando dal pigmento puro alle stesure in olio. In ascissa è riportata la binding energy del segnale 2p<sub>3/2</sub> dello zinco, in ordinata l'energia cinetica degli elettroni Auger ZnLMM.

Dal grafico si può facilmente vedere che il parametro Auger dello zinco cambia sensibilmente in presenza dell'olio di lino, con il quale evidentemente, l'ossido di zinco interagisce.

**Tabella 6 - Schema riassuntivo della reattività superficiale di alcuni film pittorici sottoposti ad invecchiamento in camera climatica**

<i>Stesura pittorica invecchiata in camera climatica</i>	<i>Specie SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>	<i>Specie SO<sub>2</sub></i>	<i>Specie NO</i>	<i>Specie NO<sub>3</sub> (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)</i>
Biacca di piombo in olio di lino	<i>presente</i>	<i>presente</i>	<i>presente</i>	<i>presente</i>
Resinato di rame in olio di lino	<i>presente</i>	<i>assente</i>	<i>fisisorbita</i>	<i>assente</i>
Smaltino in colletta	<i>presente</i>	<i>assente</i>	<i>assente</i>	<i>assente</i>
Terra verde in latte intero	<i>presente</i>	<i>presente</i>	<i>assente</i>	<i>presente</i>

Lo shift energetico osservato in seguito al trattamento con NO<sub>2</sub> ed SO<sub>2</sub> è meno vistoso ma apprezzabile. Deve essere sottolineato che gli spostamenti lungo le linee oblique del grafico sono da attribuire non tanto a variazioni dell'intorno chimico dell'elemento quanto a fenomeni di caricamento superficiale.

Il caso dell'ossido di zinco in olio di lino sottoposto ad invecchiamento in camera climatica, fin qui trattato, non è stato l'unico caso studiato.

Altre stesure pittoriche sono state sottoposte al medesimo trattamento e investigate mediante Xps. Nella Tabella 6 sono riportati in forma sintetica alcuni dei risultati ottenuti.

## Conclusioni

In conclusione è possibile affermare che lo studio delle stesure pittoriche mediante analisi Xps ha consentito un primo approccio all'interpretazione di fenomeni di superficie innescati da agenti inquinanti quali NO<sub>2</sub> ed SO<sub>2</sub>, corroborati da condizioni di elevata umidità e da irraggiamento con raggi Uv (365 nm). Le misure di concentrazione atomica percentuale dell'elemento cromoforo presente nel pigmento, calcolate sulla superficie interna ed esterna nelle varie stesure, hanno messo in evidenza nel tempo un progressivo fenomeno di arricchimento all'interfaccia aria-stesura del pigmento medesimo. Tale fenomeno è stato riscontrato già nelle stesure invecchiate naturalmente.

Nel caso dell'ossido di zinco in olio di lino invecchiato in camera climatica, secondo il protocollo descritto in precedenza, il fenomeno di arricchimento all'interfaccia aria-stesura risulta sensibilmente accentuato.

Agenti inquinanti sembrano favorire l'esposizione dei granuli in superficie. Questi ultimi, non più protetti dal mezzo sono maggiormente soggetti al degrado.

Il trattamento con SO<sub>2</sub> ed NO<sub>2</sub> ha provocato la solfatazione in superficie di tutte le stesure pittoriche. È stata osservata la presenza della specie NO fortemente adsorbita sulle stesure in olio di lino del bianco di zinco, e in percentuale minore la specie NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

L'ossido di zinco, usato come sensore nelle sonde a gas, proprio per la sua capacità di catturare molecole contenenti zolfo e reagire con NO<sub>2</sub>, risulta, tra i pigmenti studiati, assieme alla biacca di piombo, il più sensibile al degrado, anche se questo fenomeno viene camuffato ad occhio nudo proprio dal suo colore bianco.

La tecnica Xps non ha la pretesa di indagare in modo soddi-

sfacente e completo i fenomeni di degrado pittorico, ma supportata da altre tecniche complementari, contribuisce ad una più attenta e coscienziosa analisi e diagnostica di tali fenomeni. L'opera d'arte va curata e conservata e mai come negli ultimi anni il restauro, almeno in Italia, si sta muovendo verso interventi

messi a punto su basi rigorosamente scientifiche.

## Bibliografia

- [1] H.J. Plenderleith, A.E.A. Werner, *Il Restauro e la Conservazione degli Oggetti d'Arte e d'Antiquariato*, Mursia Ed., 1986.
- [2] M. Matteini, A. Moles, *La Chimica nel Restauro*, Nardini Editore, Firenze, 1991.
- [3] E. Ciliberto, A. Micalizzi, *Studio delle stesure pittoriche mediante spettroscopia Xps*, in *Metodologie integrate per l'analisi dei dipinti*, CNR (Ed.), in press.
- [4] G. Spoto, E. Ciliberto, *X Ray Photoelectron Spectroscopy and Auger Electron Spectroscopy in Art and Archaeology*, in *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*, E. Ciliberto, G. Spoto (Eds.), Vol. 155, in *Chemical Analysis*, J. Wiley & Sons Inc., New York, 2000.
- [5] E. Ciliberto, *Analytical Methods in Art and Archaeology*, *ibid.*
- [6] E. Ciliberto *et al.*, *Proceedings of 1° Congresso Nazionale La Scienza dell'Arte*, Bressanone, 2001.
- [7] E. Ciliberto, C. Altavilla, *Proceedings of 10<sup>th</sup> Meeting on Syntheses and Methodologies in Inorganic Chemistry New Compound and Materials*, SAMIC, Bressanone, 2001, P22.
- [8] E. Ciliberto, *et al.*, *Microscopy Microanalysis Microstructures*, 1995, **6**, 533.
- [9] B. Feng *et al.*, *Biomaterials*, 2002, **23**, 2499.
- [10] D.D. Deligianni *et al.*, *Biomaterials*, 2001, **22**, 1241.
- [11] Y.-C. Tyan *et al.*, *Biomaterials*, 2002, **23**, 65.
- [12] J.A. Rodriguez *et al.*, *Journal of Molecular Catalysis, A: Chemical*, 2001, **167**, 47.
- [13] J.A. Rodriguez *et al.*, *Surface Science*, 1999, **442**, 400.
- [14] J.A. Rodriguez *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 319.
- [15] Y. Limouzin-Maire, *Bull. Soc. Chim. France*, 1981, **8-9**, 1-340.
- [16] J.A. Rodriguez *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 11149.
- [17] H. Rosch, H.J. Schwarz, *Studies in Conservation*, 1993, **38**, 224.
- [18] P. Mora *et al.*, *Conservation in Wall Painting*, ICCROM, Edited by Butterworths, Glasgow, 1984.

**Ringraziamenti:** Gli autori ringraziano il P.F. Beni Culturali del Cnr per i finanziamenti ricevuti e l'Opificio delle Pietre Dure di Firenze per la realizzazione delle stesure.