

Identificazione dei pigmenti nelle opere d'arte

Un aiuto dalla spettroscopia

di Silvia Bruni

Il contributo che il chimico può offrire allo studio delle opere d'arte si estende dalla caratterizzazione dei materiali artistici all'individuazione di soluzioni ottimali per la conservazione ed il restauro. Nell'identificazione dei pigmenti le tecniche spettroscopiche presentano un'indubbia versatilità, accresciuta dalla recente evoluzione verso l'assemblaggio e la commercializzazione di strumenti portatili.



L'identificazione dei pigmenti utilizzati nella realizzazione di un'opera d'arte o responsabili della colorazione di reperti archeologici riveste interesse da molteplici punti di vista, dall'aspetto puramente conoscitivo ai risvolti prettamente pratici, connessi ai problemi di conservazione e restauro.

Le esigenze di carattere conoscitivo, a propria volta, includono tra l'altro la necessità di individuare il grado di sapere tecnologico acquisito da popolazioni antiche (ad esempio riconoscendo i pigmenti utilizzati in epoca preistorica piuttosto che il procedimento utilizzato per ottenere la splendida colorazione nera del bucchero etrusco) e anche la divulgazione di tale sapere da un sito all'altro.

Allo stesso modo, lo studio della composizione chimica di particolari soluzioni cromatiche può consentire l'individuazione di una scuola o della "mano" di un'artista. Infine, la collocazione cronologica di determinati pigmenti può essere indizio di interventi di rimaneggiamento di un'opera o addirittura di vere e proprie contraffazioni: ricordiamo ad esempio che il blu di Prussia, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, fu introdotto nel 1704, mentre il bianco di titanio, TiO_2 , risale al 1916 [1].

D'altro canto, gli interventi di restauro richiedono attenzione alla composizione chimica dei pigmenti impiegati in un'opera, per evitarne l'alterazione: è il caso, ad esempio, della deacidificazione della carta che reca segni decorativi nel caso in cui questi siano stati prodotti con coloranti organici [2], mentre sono tuttora in studio [3] le modificazioni chimiche cui vanno incontro i pigmenti delle opere d'arte sottoposte alla moderna tecnica di pulizia mediante ablazione con radiazione laser. Nel contempo, la conoscenza della composizione chimica dei pigmenti consente di capire la causa di

alcune alterazioni, quali la trasformazione di azzurrite, di formula $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ e colore blu, in malachite, di formula $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ e colore verde in presenza di umidità e in ambiente basico, o della biacca, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, in biossido di piombo bruno PbO_2 in seguito ad ossidazione [2].

In generale, i pigmenti possono essere suddivisi in due principali categorie, inorganici ed organici, questi ultimi aventi origine animale o vegetale, mentre i primi possono essere naturali, ossia reperibili in giacimenti, o artificiali, ossia ottenuti per calcinazione oppure per sintesi [1].

Per quanto riguarda i pigmenti e coloranti organici, è opportuno evidenziare che a partire dalla metà del XIX secolo ne è stato prodotto un grande numero per via di sintesi, ottenendo materiali in genere più stabili alla luce di quanto non lo fosse quelli di origine naturale.

L'analisi delle opere pittoriche

Occorre osservare che il protocollo tradizionale di analisi di oggetti dipinti prevede in primo luogo un'indagine di tipo non distruttivo, ma spesso non direttamente diagnostica della natura chimica dei pigmenti e dei leganti in cui essi sono dispersi; tale indagine include l'osservazione al microscopio ottico, la fotografia ultravioletta e infrarossa e la radiografia [4].

Successive analisi atte a stabilire la composizione chimica dei pigmenti richiedono interventi definiti micro-distruttivi, ossia comportanti il prelievo di minuscoli campioni dalle aree dipinte: divengono in tal modo possibili saggi microchimici (ad esempio, il riconoscimento del minio, Pb_3O_4 di colore rosso, mediante attacco con HNO_3 e successiva reazione con KI a formare PbI_2 , in cristalli esagonali di colore giallo; oppure l'identificazione dell'indaco, colorante blu, mediante riduzione con iposolfito), ma anche analisi strumentali. Queste ultime

S. Bruni, Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica e Analitica - Università di Milano. silvia.bruni@unimi.it

possono includere ad esempio determinazioni cromatografiche, particolarmente importanti e spesso insostituibili nel caso di pigmenti e coloranti organici, e l'impiego dei metodi cui si intende fare cenno in questa nota e che si possono definire in generale spettroscopici, quali l'analisi con microsonda elettronica abbinata all'osservazione al microscopio elettronico a scansione, l'acquisizione di spettri di fluorescenza di raggi X (Xrf), di assorbimento o riflettanza nel visibile e vicino infrarosso (Nir), di assorbimento nell'infrarosso (Ir) o di diffusione Raman e l'analisi in diffrazione di raggi X (Xrd).

Le indagini spettroscopiche

Le diverse tecniche di tipo spettroscopico risultano in realtà assolutamente complementari.

La fluorescenza di raggi X e l'analisi con microsonda elettronica consentono di individuare la composizione elementare di un pigmento inorganico e spesso di definirne con precisione l'origine in base al riconoscimento degli elementi minori, ma non forniscono informazioni riguardo alle sostanze organiche impiegate nell'opera, siano esse pigmenti o leganti.

D'altro canto, non sempre la conoscenza della composizione elementare, fornita dalle tecniche basate sull'emissione di raggi X, consente un'identificazione univoca anche nel caso dei pigmenti inorganici; basti pensare al caso dei diversi pigmenti di colore verde contenenti rame come unico elemento riconoscibile mediante Xrf, quali ad esempio la malachite, già citata sopra, il verdigris $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ e altri ancora.

La spettroscopia di riflettanza diffusa nel visibile-Nir presenta l'indubbio vantaggio della grande semplicità di acquisizione dello spettro, ma, anche in questo caso, il riconoscimento può talora risultare dubbio.

Così, i pigmenti inorganici che devono il proprio colore a transizioni *d-d* di ioni di metalli di transizione (ad esempio i sali di rame(II) o gli ossidi o idrossidi di ferro(III)) e i pigmenti organici in cui i cromofori sono sistemi π delocalizzati presentano massimi di assorbimento, ovvero minimi di riflessione, in intervalli di lunghezze d'onda ben definiti. Invece, i pigmenti inorganici costituiti da composti con proprietà di semiconduzione (ad esempio rossi, aranci e gialli di cadmio, ossia solfuri e solfoseleniuri di tale elemento, così come il minio o il cinabro HgS) presentano più esattamente spigoli di assorbimento di cui solo spostamenti relativamente limitati in termini di lunghezza d'onda tra 500 e 600 nm rimandano allo specifico pigmento in esame.

Un problema analogo si può verificare nel caso in cui il cromoforo sia il medesimo per più pigmenti: si consideri il caso dei diversi gialli costituiti da cromati di vari metalli (piombo, zinco, stronzio, bario ecc.) in cui responsabile del colore è la transizione di trasferimento di carica che caratterizza lo ione CrO_4^{2-} . In più, pigmenti particolarmente scuri (ossia che assorbono in larga misura la radiazione visibile) e miscele di pigmenti non possono essere facilmente identificati con questa tecnica.

A complemento di queste brevi considerazioni sull'utilizzo della spettroscopia Uv-visibile-Nir nel riconoscimento dei pigmenti artistici si deve citare la possibilità di impiegare a tal fine l'emissione di fluorescenza caratteristica di alcuni di essi, ad esempio la banda intensa attorno a 780 nm che individua i già citati pigmenti a base di cadmio.

La tecnica Xrd e le spettroscopie vibrazionali abbinata all'uso di un microscopio, micro-Ft-IR (Ir in trasformata di Fourier) e

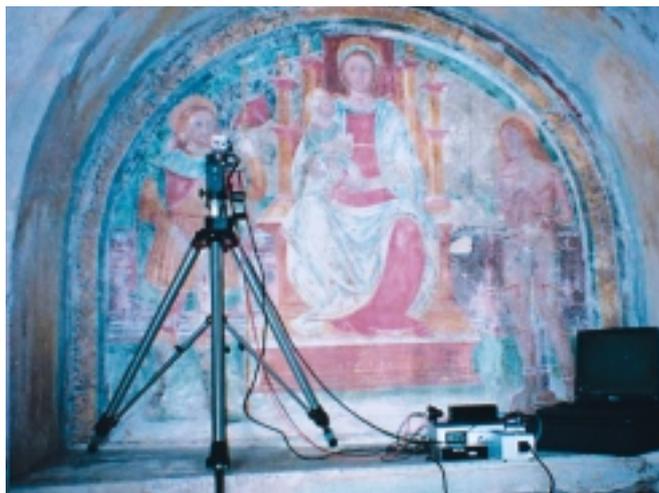


Figura - Spettrometro micro-Raman portatile assemblato presso il Dipartimento di Chimica, Inorganica, Metallorganica e Analitica dell'Università di Milano, nel corso di una misura su affresco nella chiesa di S. Michele a Gornate Superiore (Varese)

micro-Raman, rivestono grande interesse per la loro specificità; un diffrattogramma di raggi X, così come uno spettro Ft-IR o uno spettro Raman, costituisce infatti un'impronta digitale univoca per un composto o miscela di composti.

Le tecniche vibrazionali si raccomandano particolarmente perché la possibilità di esse di fornire una risposta non è vincolata alla cristallinità del materiale in esame e perché si prestano in modo particolare alla microanalisi.

Per quest'ultima ragione esse rendono possibile l'esame di piccole quantità di campione ed anche, operando su sezioni trasversali di minuscoli prelievi, l'indagine di diversi strati pittorici eventualmente sovrapposti. È senz'altro opportuno sottolineare che le microspettroscopie vibrazionali, oltre a fornire integrazione alle tecniche sin qui citate, sono altresì complementari l'una rispetto all'altra.

Così, la spettroscopia Ft-IR può essere di grande utilità nel riconoscimento di pigmenti e leganti organici così come di pigmenti inorganici costituiti da sali di ossoanioni (carbonati, solfati ecc.).

D'altro canto, la spettroscopia Raman, meno adeguata al riconoscimento dei materiali artistici organici a causa dei fenomeni di fluorescenza spesso riscontrati, è particolarmente indicata per l'identificazione di ossidi e solfuri (ocra rossa il cui colore si deve a Fe_2O_3 , minio, cinabro) le cui frequenze vibrazionali cadono di solito nella regione del lontano IR e quindi a valori inaccessibili agli spettrometri micro-Ft-IR.

È interessante ricordare anche come la spettroscopia Raman sia utile nel riconoscimento di pigmenti neri, quali quelli a base di ossidi di manganese, e, specialmente, quelli a base di carbone amorfo: si noti che questi ultimi non possono assolutamente essere identificati, se non per via di esclusione, mediante nessuna delle tecniche precedentemente citate.

Limiti e vantaggi delle tecniche spettroscopiche

L'aspetto realmente innovativo dell'attuale interesse scientifico per l'identificazione dei pigmenti artistici è dato infine dalla possibilità di rendere interamente non distruttive le tecniche spettroscopiche, in modo da potersi avvalere al meglio in

questo settore delle specificità che ciascuna di esse presenta. Se per oggetti di limitate dimensioni è possibile pensare eventualmente ad un trasporto in laboratorio degli oggetti stessi, per opere il cui ingombro o collocazione (si pensi ad esempio al caso degli affreschi) o valore sconsigliano tale operazione la non-distruttività si collega necessariamente alla portatilità dello spettrometro.

La tecnica Xrf è forse la prima spettroscopia per la quale questo requisito è stato posto in essere, sicché strumenti portatili sono disponibili in commercio già da tempo.

Lo sviluppo delle fibre ottiche e dei rivelatori per radiazione visibile multicanale e di piccole dimensioni (i cosiddetti CCD, dall'inglese "charged coupled device") ha reso rapidamente commercializzabili anche strumenti per riflettanza nell'Uv-visibile-Nir di ridottissime dimensioni e pertanto adatti ad analisi in campo. Più complessa risulta l'evoluzione verso tale applicazione delle spettroscopie vibrazionali.

Per quanto riguarda la spettroscopia Ft-Ir, avendo realizzato le case costruttrici interferometri sufficientemente compatti, la principale limitazione è attualmente costituita dall'efficienza delle fibre ottiche a calcogenuro, che esplorano un campo spettrale limitato inferiormente a circa 900 cm^{-1} , nonché dalla relativa complessità degli spettri ottenibili, cui contribuiscono componenti di radiazione riflessa sia in modo diffuso sia specularmente, a seconda della natura più o meno scabra della superficie esaminata. Per ciò che concerne infine la spettroscopia Raman, la realizzazione di uno strumento portatile do-

tato di una vera e propria microsonda è tuttora in atto nell'ambito di vari gruppi di ricerca.

Presso il nostro laboratorio si è assemblato uno spettrometro micro-Raman portatile, dotato di due diversi laser (a Nd:YAG con raddoppiatore di frequenza e a diodi) per disporre di due diverse lunghezze d'onda di eccitazione e di microsonda con obiettivo a 50 ingrandimenti, e se ne è verificata con successo l'efficienza in misure su affreschi (Figura).

Si deve dunque ritenere che le tecniche spettroscopiche vedranno ampliato in futuro il ruolo già significativo che esse rivestono nell'identificazione dei pigmenti nelle opere d'arte, superando le diffidenze degli specialisti della conservazione, motivate in passato dalla necessità di operare in maniera invasiva sulle opere stesse, necessità oramai quasi completamente superata.

Bibliografia

- [1] G. Montagna, I pigmenti. Prontuario per l'arte e il restauro, Nardini Editore, Firenze, 1993.
- [2] S. Calogero, Appunti delle Lezioni del corso di Chimica dei Supporti Cartacei, <http://helios.unive.it/~termo/Dispensa/INDICESUPPORTI.htm>.
- [3] P. Pouli *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, 2001, **173**, 252.
- [4] R.L. Feller, *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, Oxford University Press, New York, 1986.