



Statua "Il ritratto del pittore Fortuny" di Vincenzo Gemito (1852-1929)

Michela Berzioli¹, Antonella Casoli¹, Paolo Cremonesi²,
Maria Fratelli³, Davide Riggiardi⁴, Irene Zorzetti¹

¹Dipartimento di Chimica Generale e Inorganica,
Chimica Analitica, Chimica Fisica

Università di Parma

²CESMAR7, Verona

³Galleria d'Arte Moderna di Milano

⁴Restauratore Privato, Milano

casoli@unipr.it

PROVE DI PULITURA ACQUOSA SU SCULTURE IN CERA

In questo studio si è verificata l'idoneità delle soluzioni acquose nella pulitura di manufatti in cera, prendendo in esame quattro sculture conservate presso la Galleria d'Arte Moderna di Milano. Su ciascuna scultura è stato effettuata prima la caratterizzazione della cera, poi sono state eseguite le prove di pulitura con le soluzioni individuate.

Il progetto di uno studio preliminare volto alla ricerca di approcci più corretti al restauro delle sculture in cera, nasce nell'ambito della collaborazione tra la Galleria d'Arte Moderna (GAM) di Milano, il CESMAR7 (Centro per lo Studio dei Materiali per il Restauro, Verona) e il Dipartimento di Chimica Generale ed Inorganica, Chimica Analitica, Chimica Fisica dell'Università di Parma. Le sculture, conservate da decenni nei medesimi locali del Museo, hanno un passato conservativo e quindi anche danni e degradi simili o perlomeno imputabili ad un comune criterio di gestione. Coperte da depositi di polvere, avevano subito traumi inflitti da incaute movimentazioni ed erano uscite, proprio per la loro fragilità, dal percorso museale. Sono state individuate quattro sculture: *Il ritratto del pittore Fortuny*, 1873 ca., e *Il vasaio*, 1915, di Vincenzo Gemito, *La madre dormiente* di Raffaele Scorzelli, 1947, e *Il velo* di Pietro Cendali, 1890-1910 ca., sulle quali testare un metodo di ricerca. In questo testo ci limitiamo a trattare solo le sculture *Il vasaio* e *La*

madre dormiente rimandando al testo integrale per le altre due sculture [1].

Scopo di questo lavoro era verificare l'azione della pulitura a base acquosa sulle sculture in cera. Per la rimozione di materiale superficiale (sporco di deposito, materiale proveniente dalla manipolazione degli oggetti, ecc.) da manufatti di varia natura, è richiesto proprio l'ambiente acquoso, e giocando su parametri come il valore di pH e la concentrazione ionica delle soluzioni utilizzate si può minimizzare il rischio di interazioni con vernici, leganti ed altre sostanze filmogene organiche [2, 3].

Su un materiale termoplastico, come la cera, questa separazione tra il materiale di deposito e la superficie del manufatto non è così netta. Anche l'aspettativa sul risultato di pulitura deve tener conto di questa situazione; in particolare si dovrà accettare l'idea di una possibile disomogeneità nel livello di pulitura. L'unica alternativa possibile sarebbe quella di utilizzare un solvente organico di ade-

guata polarità, ma questo sarebbe efficace proprio perché scioglierebbe la cera stessa che ingloba il materiale di deposito, e dunque un simile approccio non sarebbe eticamente accettabile. Le considerazioni che abbiamo seguito nella progettazione dei metodi e nella scelta dei rispettivi materiali, possono essere riassunte come di seguito illustrato.

La cera d'api è un materiale marcatamente idrofobo, l'acqua quindi è il solvente con la polarità più distante dalla cera, e infatti istintivamente la pensiamo come assolutamente priva di rischio su questo materiale. Dobbiamo però ragionare ad un livello un po' più approfondito. I composti su cui focalizzare la nostra attenzione sono gli acidi grassi liberi, quei composti presenti per il 12-14% nella cera d'api. Trattandosi di composti a 22-34 atomi di carbonio (l'acido grasso principale ha 24 atomi di carbonio) hanno fortissimo carattere idrofobo e sono assolutamente insolubili in acqua quando sono in questa forma. Il fatto però che siano acidi, cioè che possiedano il gruppo carbossilico $-COOH$, li rende suscettibili a ionizzarsi in ambiente alcalino secondo la reazione $R-COOH \rightarrow R-COO^-$. In questa forma anionica, l'acido grasso aumenta di molto il suo carattere idrofilo, potendo arrivare ad acquisire persino una certa idrosolubilità. Il punto fondamentale diviene dunque questo: quale valore di pH è critico al fine della ionizzazione degli acidi grassi presenti nella cera? L'equazione di Henderson-Hasselbalch ci aiuta a determinare il valore di pH adeguato per l'operazione di pulitura. Sussiste però un po' di incertezza nella determinazione dei valori di pK_A , e in letteratura troviamo infatti valori anche piuttosto diversi tra loro. Assumiamo come valore medio per questi acidi grassi un $pK_A=8$ e quindi per il rispetto dell'integrità del materiale ceroso si può operare ad un pH intorno al 6-7. Nelle nostre prove abbiamo in generale usato $pH=7$; una delle soluzioni usate, per confronto, è stata tamponata anche a $pH=6$. Recentemente [4] i valori di pK_A di acido stearico (C18, saturo), acido elaidinico (C18, insaturo), acido oleico (C18, insaturo), sono stati determinati rispettivamente in 10,15, 9,95 e 9,85, di almeno un'unità superiore al nostro valore ipotizzato di $pH=8$. Siamo dunque stati ancora più prudenti, nella realtà forse il nostro intervallo di sicurezza potrebbe alzarsi fino a 7-8.

C'è da prendere un'ulteriore precauzione: quella di rendere le soluzioni acquose capaci di mantenere costante nel tempo il loro valore di pH, anche quando applicate su superfici acide o alcaline. Questa capacità è garantita dalle soluzioni tamponate, piuttosto che dai semplici acidi/basi. Per le nostre prove abbiamo utilizzato il tampone fosfato, preparato sciogliendo 0,5 g di acido fosforico in 100 ml di acqua deionizzata, e tamponando poi a pH 6 o 7, a seconda dei casi, per aggiunta graduale di una soluzione 1 M di idrossido di sodio. Questa quantità equivale ad una concentrazione circa 50 mM, molto bassa dunque, ma anche questa scelta non è casuale. Aggiungere materiali solidi, non volatili, alle soluzioni acquose significa sempre che questi materiali possono permanere come residui solidi, una volta che l'acqua sia evaporata; pertanto è sempre opportuno minimizzare la quantità di solidi disciolti e, quando possi-

bile, effettuare delle procedure di lavaggio acquoso dopo le applicazioni. Tamponare le soluzioni acquose per la pulitura ha l'importante scopo di mantenerne costante il pH durante l'applicazione, garantendo così uniformità di azione su tutta la superficie con la possibilità di riprodurre l'operazione in periodi successivi.

Abbiamo voluto testare inoltre l'azione chelante. Nel nostro caso l'ipotetica utilità dei chelanti era questa: agire su quegli ioni metallici abbondantemente contenuti nel materiale di deposito in forma di ossidi e sali, provenienti dalla disgregazione di minerali, senza dover esasperare le condizioni di alcalinità della soluzione. Per questa semplice azione di pulitura superficiale sono sufficienti concentrazioni molto contenute di chelante, tipicamente dello 0,1-0,2% in peso/volume, così da limitare la quantità di materiali disciolti, al fine di non incrementare troppo la concentrazione ionica e limitare la capacità chelante. Occorre mettere in evidenza possibili rischi nell'utilizzo di chelanti: eventuali pigmenti, in quanto contenenti ioni metallici chelabili, possono essere solubilizzati così come saponi metallici, cioè sali di acidi grassi. Poiché questi ultimi potrebbero avere una genesi endogena, essendo prodotti dalla stessa cera costituente il manufatto, il loro destino è anche una questione etica: anche se possono dar luogo a delle velature biancastre o opacizzanti, che in qualche modo possono modificare la percezione della superficie (e questo potrebbe giustificare la rimozione) dovrebbero probabilmente essere considerate come "patine da rispettare". Proprio per questa ragione abbiamo ritenuto opportuno contenere la "capacità chelante", e ci siamo orientati verso un chelante "debole": l'acido citrico salificato poi con idrossido di sodio. Soprattutto in un intervallo di pH tra 6 e 7 (quando cioè l'acido citrico non è completamente ionizzato) questo chelante non ha la capacità di agire sui sali degli acidi grassi. Nelle nostre soluzioni lo abbiamo utilizzato in concentrazione 0,1% in peso/volume.

Abbiamo voluto esplorare anche l'azione dei tensioattivi, con la consapevolezza che potesse essere la più aggressiva, proprio per il fatto che i tensioattivi - in opportune condizioni - hanno la capacità di disperdere in acqua materiali lipofili, come la cera appunto. Ci siamo orientati verso un tensioattivo attivo a bassa concentrazione (per poterne usare poco), ad alto numero *HLB* (per essere facilmente idrosolubile), ma comunque di tipo non ionico (in modo da non avere un potere emulsionante troppo elevato, troppo rischioso per gli acidi grassi). Abbiamo scelto di conseguenza un non ionico polietossilato, il *Tween 20*. Ne abbiamo utilizzato poche gocce in soluzione.

Abbiamo anche considerato la conducibilità e sperimentato soluzioni a diversa concentrazione ionica e soluzioni in forma gelificata, ma in questo testo ci limitiamo a considerare il pH, l'azione del tensioattivo e del chelante rimandando al lavoro completo per la trattazione integrale di tutti i parametri [1].

Riassumendo, riportiamo i dati ottenuti dalle prove di pulitura con le soluzioni in forma libera da solo due delle quattro sculture. Le soluzioni testate sono state scelte in base alle considerazioni fin qui



Fig. 1 - Due delle quattro sculture selezionate per la ricerca: *Il vasaio* di Vincenzo Gemito e *La madre dormiente* di Lello Scorzelli

esposte: 1) soluzione tampone a pH 6; 2) soluzione tampone a pH 7; 3) soluzioni tampone a pH 7 a diversa concentrazione ionica, 4) soluzione tampone a pH 7 contenente tensioattivo *Tween 20*; 5) soluzione tampone a pH 7 contenente chelante citrato.

Su ciascuna scultura è stato eseguito prima un prelievo del materiale costitutivo per la caratterizzazione della cera, poi sono state eseguite le prove di pulitura con le soluzioni. Si è reso infine necessario testare la pulitura su stesure di cera realizzate in laboratorio. Presentiamo i risultati ottenuti da solo due delle tre stesure: cera d'api sbiancata e paraffina. Anche in questo caso è stata caratterizzata la cera e sono state eseguite le prove di pulitura di due sole soluzioni in forma libera. I campioni di cera sono stati studiati attraverso la spettroscopia μ FT-IR in modalità ATR e l'analisi gascromatografica accoppiata alla spettrometria di massa (GC-MS), mentre i tamponcini di pulitura attraverso l'analisi GC-MS. Sulle stesure realizzate in laboratorio sono state eseguite delle prove colorimetriche prima e dopo irraggiamento UV per vedere se esso induce dei cambiamenti di colore.

Parte sperimentale

Prove di pulitura

Per le stesure realizzate in laboratorio sono stati usati due tipi di cera: cera d'api sbiancata e paraffina. La cera è stata fusa all'interno di capsule Petri fino ad ottenere un materiale solido dello spessore di circa mezzo cm. Inoltre sono state irraggiate sotto una lampada UV a mercurio con irradiazione $0,15 \text{ W/m}^2$ (potenza misurata a 10 cm di distanza, lunghezza d'onda 254 nm, temperatura massima circa 25°C) per 24 ore.

Reagenti

Acido fosforico in polvere, soluzione acquosa NaOH 1 M, acido citrico in cristalli, *Tween 20* (poliossietilensorbitanmonolaurato), CMC 0,06 mM e HLB 16,7, Sigma-Aldrich.

Procedimento

A 100 ml di acqua deionizzata si aggiungono 0,5 g di acido fosforico (pari a $5,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$). Si aggiusta il pH con la soluzione NaOH 1 M fino a raggiungere il valore di pH 6, si ottiene così la prima soluzione tampone. Da questa soluzione si preleva circa metà volume e si aggiunge nuovamente la soluzione NaOH 1 M fino ad arrivare a pH 7. Abbiamo così la soluzione tampone di pH 7 e per sola aggiunta di acqua deionizzata si ottiene l'altra soluzione a stesso pH ma a diversa concentrazione. Per ottenere la soluzione tampone pH 7 con tensioattivo basta aggiungere 5 gocce di tensioattivo *Tween 20* a 25 ml prelevati dalla soluzione precedente. La soluzione tampone di pH 7 con chelante è stata preparata aggiungendo a 100 ml di acqua deionizzata 0,25 g di acido fosforico (pari a $2,55 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) e 0,1 g di acido citrico (pari a $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$). Si aggiunge la soluzione NaOH 1M fino ad arrivare a pH 7.

Realizzazione delle prove

Le prove di pulitura sono state realizzate con l'utilizzo di cotone lavato con acqua ed esano. Per ogni prova si sono fatti dei tasselli di pulitura di circa 1 cm^2 , si sono contati 10 passaggi del cotone sulla superficie facendo roteare il tamponcino con una minima pressione.

Spettroscopia μ FT-IR in modalità ATR

È stato usato uno spettrofotometro FTIR modello Nicolet Nexus, in grado di operare in trasmissione, in riflessione, in riflettanza totale attenuata (ATR), corredato di microscopio ThermoNicolet Continuum™. Gli spettri infrarossi sono stati collezionati in modalità μ ATR nell'intervallo di misura di $650\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$, con risoluzione di 4 cm^{-1} e numero di scansioni pari a 120.

Analisi GC-MS:

ricerca di idrocarburi, acidi grassi e alcoli

Reagenti

Potassa metanolica al 5% (w/v), idrossido di potassio J.T. Baker e metanolo Sigma-Aldrich, esano, VWR, soluzione in esano di eicosano 50 ppm (standard interno), Fluka, soluzione acquosa di acido cloridrico 6 N, Riedel-de Haën, etere dietilico, VWR, bistrimetilsililtrifluoroacetamide con 1% di trimetilclorosilano (BSTFA), Fluka.



Fig. 2 - Punti di prelievo dei campioni CV1 e CV2 e fotografia allo stereomicroscopio (x450) della superficie del campione CV1

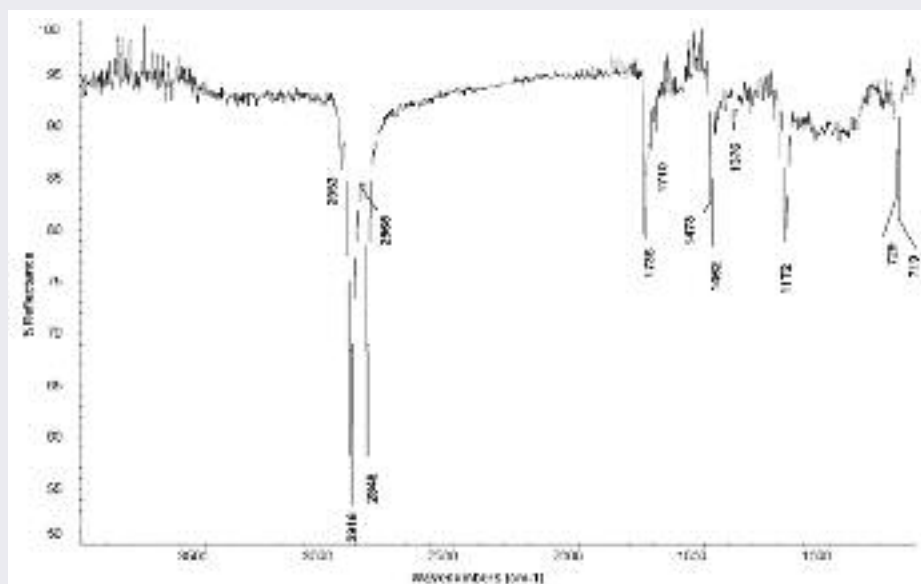


Fig. 3 - Spettro di FTIR del campione CV1

Procedimento

Nel caso dell'analisi dei campioni di cera si pesa 1 mg di materiale mentre i tamponcini di pulitura vengono analizzati interamente. I campioni vengono introdotti in provette con tappo a vite nelle quali si aggiunge 1 ml di potassa metanolica al 5% e vengono mantenuti a 80 °C per 60 minuti, sotto costante agitazione magnetica. In questo modo si procede alla transesterificazione dei trigliceridi ed alla derivatizzazione degli acidi grassi liberi. Una volta raffreddate a temperatura ambiente si aggiungono 2 ml di esano e 1 ml di eicosano in esano 50 ppm. Si agitano per 1 minuto e si lasciano riposare. Si ottengono in questo modo due fasi ben distinte: la fase apolare sopra e quella polare sotto. Si separa la fase esano sovrastante con una pipetta Pasteur e si mette in una vial con tappo a vite. Si ripete l'estrazione con la sola aggiunta di 2 ml di esano. Alla fase metanolica si aggiunge 1 ml di HCl 6 N e si agita per circa 1 minuto. Successivamente si aggiunge 1 ml di etere dietilico e si agita nuovamente per 1 minuto circa. Si ha di nuovo la formazione di due fasi e, dopo aver atteso qualche minuto per la loro netta separazione, si separa la fase apolare soprastante con una pipetta Pasteur e si mette nelle stesse vial usate in precedenza. Si ripete l'estrazione con la sola aggiunta di 1 ml di etere dietilico. Le soluzioni risultanti dall'estrazione con esano e con etere dietilico vengono portate a secco sotto flusso di azoto. Una volta a secchezza, sul

residuo si procede con l'ultima derivatizzazione, con 100 µl di BSTFA in ogni vial e si scalda a 60 °C per 30 minuti.

Condizioni dello strumento GC-MS

Lo strumento utilizzato è un gascromatografo Agilent Technologies (modello 6890) con iniettore Split-Splitless e rivelatore spettrometro di massa Agilent Technologies (modello 5973A) ad impatto elettronico ed a singolo quadripolo. La colonna capillare usata è la DB5 in silice fusa (J & W Scientific) con fenil-metil-silossano (al 5% di fenile) come fase stazionaria in uno spessore di 0,25 µm, con diametro interno pari a 0,25 mm e lunghezza 30 m. Il gas carrier usato è l'elio ad una pressione di 24 psi. È stata usata la seguente programmata di temperatura: 80 °C per 2 minuti, 10 °C/minuto fino a 200 °C, 200 °C per 5 minuti, 20 °C/minuto fino a 280 °C, 280 °C per 20 minuti. Lo spettrometro di

massa usato ha le seguenti caratteristiche: solvent delay 4,5, temperatura dell'iniettore 280 °C usato in modalità split, intervallo di frammentazione m/z = 40-500. La quantità di campione iniettata è 1 µL, la durata complessiva della corsa 43 minuti.

Analisi colorimetrica

L'analisi colorimetrica è stata fatta sulle stesure di cera preparate in laboratorio prima e dopo irraggiamento con lampada UV. Lo scanner multispettrale utilizzato è dotato di un obiettivo (50 mm), uno spettrofotometro (con fenditura d'ingresso di 30-40 µm) e una telecamera monocromatica in bianco e nero (1280x1000). La geometria di illuminazione-rivelazione è la 45/0°, si acquisiscono spettri di riflettanza nel-

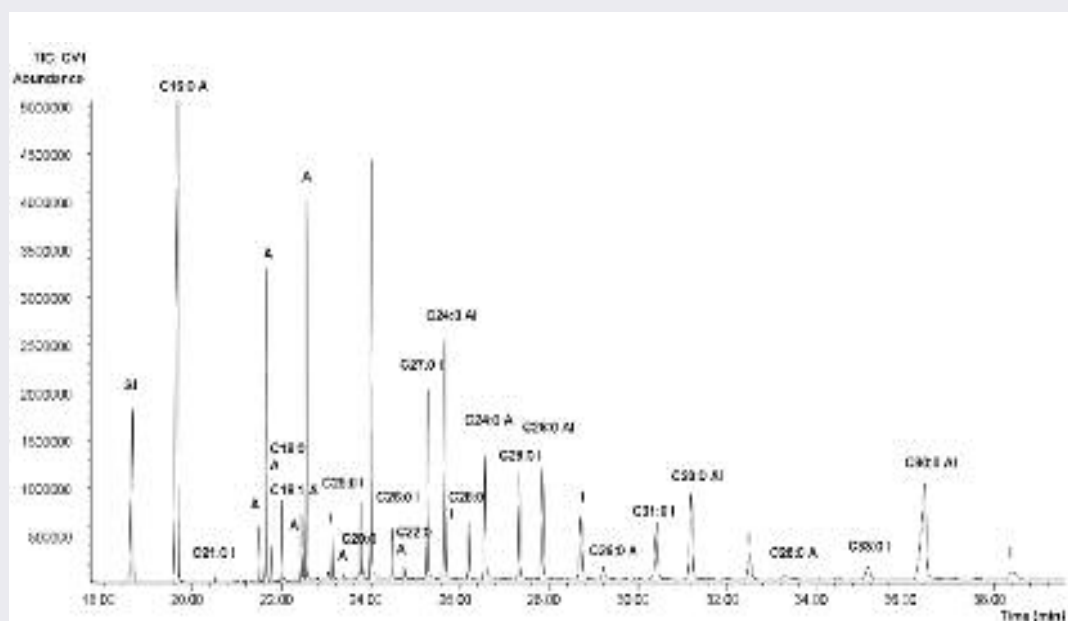


Fig. 4 - Cromatogramma del campione di cera CV1 della scultura *Il vasaio* con indicati i composti riconosciuti. Si tratta dei composti costituenti la cera d'api [SI=standard interno (eicosano); A=acido grasso; I=idrocarburo]

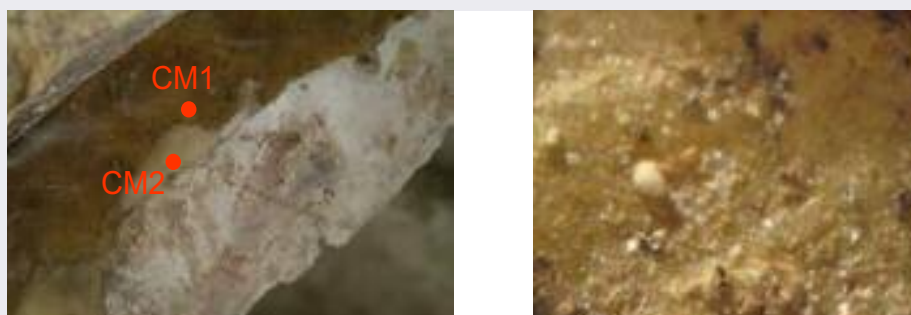


Fig. 5 - Punto di prelievo dei campioni CM1 e CM2 e immagine allo stereomicroscopio (x450) della superficie del campione CM1

l'intervallo 380-700 nm. Per i calcoli colorimetrici, l'illuminante scelto è il D65, mentre l'osservatore è il CIE 1931. Le coordinate CIE $L^*a^*b^*$ sono state calcolate su un'area selezionata sulle stesure di cera. Dal confronto tra i dati ottenuti prima e dopo l'invecchiamento sulla stessa cera si è calcolata la differenza di colore ΔE . Si definisce ΔE la distanza geometrica tra i 2 punti di colore calcolati nello spazio CIE-LAB e si determina con la formula:

$$\Delta E = [(L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2]^{1/2}$$

In genere per valori $\Delta E > 3$ le differenze sono notevoli e dovrebbero essere distinte facilmente anche da un occhio non allenato. Per $2 < \Delta E < 3$, le differenze ci sono ma non sono vistose. Se invece $\Delta E < 1$ l'occhio umano non è in grado di effettuare una distinzione.

Risultati e discussione

I problemi conservativi

delle sculture in cera della GAM

Un numero consistente di sculture in cera è conservato nei depositi sotterranei del Museo. I danni rilevati su queste opere sono: sollevamenti pericolanti, fessurazioni, distacchi di grandi porzioni di cera dal supporto e lacune verosimilmente imputabili ad errate manipolazioni e movimentazioni. Di questi e di tante delle lacune si conservano i frammenti. Il deposito sotterraneo ha una temperatura invernale di circa 17 °C con il 35% di umidità ma è riuscito, in estate, a raggiungere livelli di umidità del 90%. Non essendo documentate o testimoniate le ragioni di molte lesioni, è lecito ipotizzare anche un degrado dovuto a questi cambiamenti climatici che possono aver sollecitato, con adattamenti diversi, cera e supporti. Le condizioni microclimatiche paiono essere stabili, una controprova di questa "impressione" verrà dal monitoraggio ambientale in corso di realizzazione. Le condizioni di conservazione delle quattro opere scelte sono nel complesso molto omogenee e abbastanza gravi, soprattutto perché la situazione delle lacune e dei distacchi è tale da innescare ulteriori processi di degrado.

Vincenzo Gemito, "Il vasaio"

La scultura, (1915, inv. GAM 6256, altezza 76 cm, larghezza 26 cm, profondità 42 cm) in cera appare allo spettatore in una torsione inna-

turale, dando l'impressione di perdere da un momento all'altro il baricentro come provata dal peso del vaso che regge nelle mani (Fig. 1). La scultura ha destato più di un sospetto sul possibile peggioramento della tenuta della sua struttura tanto che per un certo periodo è stata conservata in orizzontale. In realtà la struttura di sostegno alla quale la figura si appoggia, in parte mascherata da un tronco a contatto con la figura nel polpaccio destro e in una natica, consente ancora oggi la sua conservazione in posizione eretta anche se alcuni punti

di contatto tra la figura e il tronco sono ormai scostati, con delle scollature anche di un paio di millimetri. Il vaso, interamente realizzato in cera, ha una tonalità più chiara e più fredda rispetto alla figura che assume un tono più ambrato. Il tema delle variazioni del colore della materia è costante in tutte le sculture di Gemito analizzate, a confermare un gusto "pittorico" ribadito poi nelle fusioni in bronzo patinate con diverse finiture di superficie a seconda che si tratti di un incarnato, della capigliatura o di una veste.

Piccoli frammenti staccati dal basamento e una lacuna nell'alluce sinistro segnano l'opera, mentre a una piccola lacuna sulla base non corrisponde un frammento. Sulla superficie, pesantemente macchiata da consistenti depositi stratificati e inglobati, spiccano macchie biancastre, prevalentemente concentrate sulla gamba sinistra, non sono riconducibili a materiale di deposito ma sono molto più simili a un affioramento.

Lello Scorzelli, "La madre dormiente"

La scultura (1947, inv. GAM 7379, altezza 31 cm, larghezza 50 cm, profondità 40 cm) (Fig. 1) non è un'opera plasmata in cera dall'artista, bensì una replica da un calco a tasselli, come si evince dalla presenza dei segni di giunzione tra le varie sezioni della controforma lasciati in evidenza. Il supporto in gesso è verosimilmente stato colato nello stampo successivamente alla cera. Sulla fronte è evidente una grossa lacuna, mentre i margini della cera sono minimamente

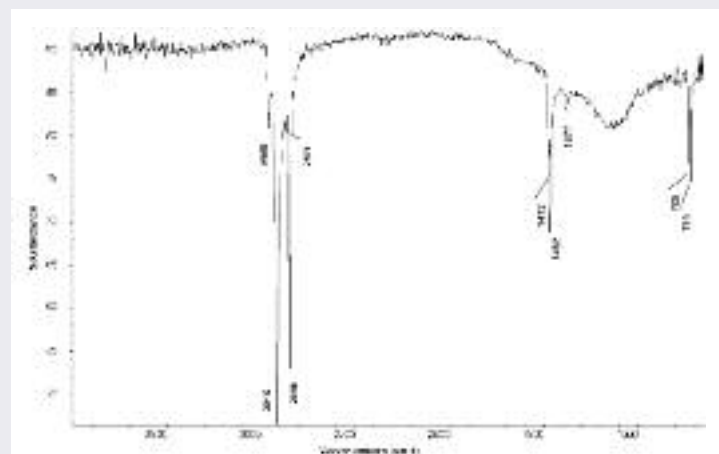


Fig. 6 - Spettro di FTIR del campione CM1

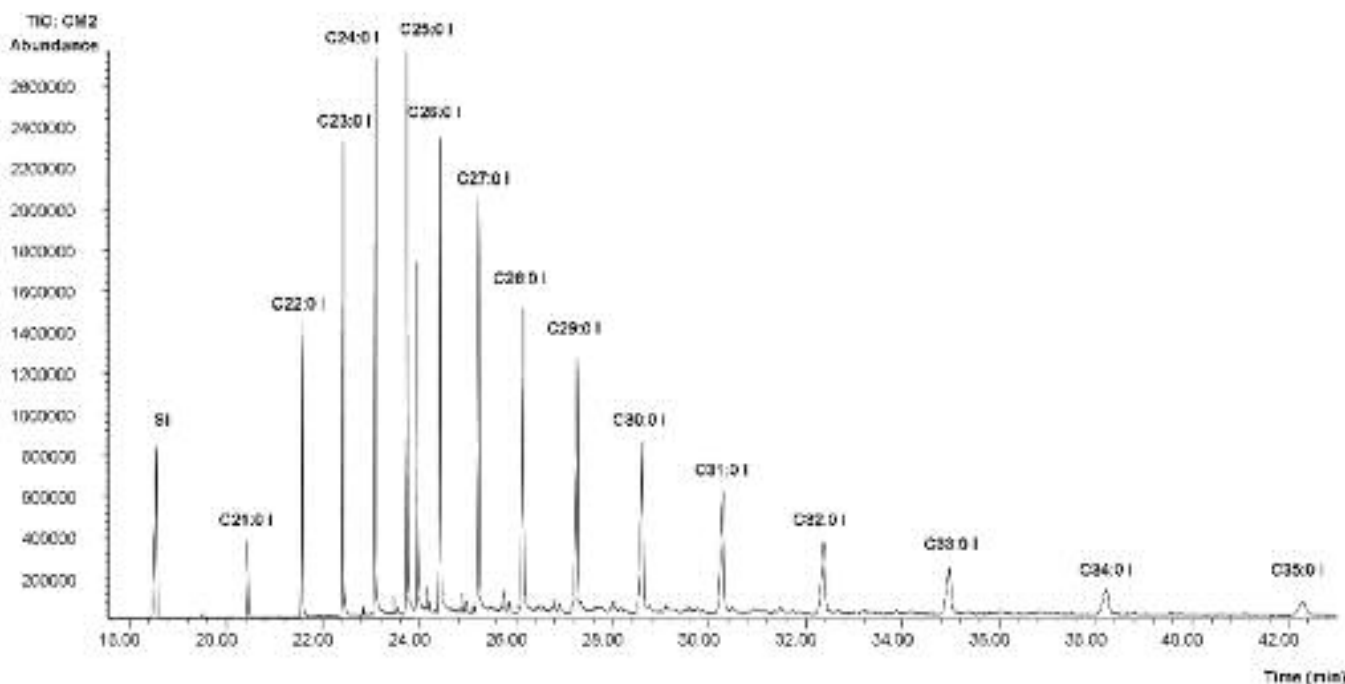


Fig. 7 - Cromatogramma del campione CM2 ed elenco dei composti riconosciuti. La cera è una paraffina. [SI=standard interno (eicosano); I=idrocarburo]

scollati dal supporto. Da questa lacuna, si ha la riprova della colata del gesso all'interno della camicia in cera perché sono presenti alcune bave di materia rimaste inglobate nel gesso e le numerose cavernosità delle bollicine d'aria, rimaste imprigionate all'interno della colata, nella parte a contatto con la cera.

La superficie, tendenzialmente levigata e dalle forme tondeggianti, presenta diffuse piccole macchie scure generalmente annidate nelle irregolarità della superficie, vista la tipologia dell'opera è ipotizzabile che si tratti dei resti di un distaccante. La sezione frontale a vista del gesso è stata patinata ad imitazione della terracotta.

Tutta la superficie è offuscata da un deposito omogeneo di polveri inglobate.

Caratterizzazione delle cere delle sculture

Da ciascuna scultura sono stati prelevati due campioni: uno superficiale e uno da uno strato più interno. Dal confronto dei risultati ottenuti fra i due strati, si è potuto verificare prima di tutto se l'esposizione agli agenti esterni ha determinato dei cambiamenti nella cera, ma anche l'uso da parte dell'artista di preparazioni diverse per i due strati.

Vincenzo Gemitto, "Il vasaio"

I due campioni (Fig. 2) sono stati prelevati sul retro del piedistallo in due zone di colore diverso, una più superficiale e più scura (CV1) e uno strato più interno di colore più chiaro (CV2). La fotografia allo ste-

reomicroscopio dei campioni prelevati mette in evidenza la disgregazione che caratterizza la superficie della scultura (Fig. 2).

Le analisi μ FT-IR e GC-MS condotte sui due campioni permettono di affermare che siamo di fronte ad una scultura realizzata con cera d'api. Gli spettri IR (Fig. 3), identici per i due campioni, mostrano le tipiche bande di assorbimento degli idrocarburi alifatici a lunga catena (stretching CH_3 a 2953 (asimmetrico) e a 2865 (simmetrico) cm^{-1} , stretching CH_2 a 2916 (asimmetrico) e a 2848 (simmetrico) cm^{-1} , bending CH_3 a 1462 (asimmetrico) e a 1376 (simmetrico) cm^{-1} , scissoring CH_2 a 1473 cm^{-1} , rocking CH_2 a 719 e 729 cm^{-1}) e di bande attribuibili ai gruppi carbonilici degli acidi (stretching $\text{C}=\text{O}$ a 1710 cm^{-1}) e degli esteri (stretching $\text{C}=\text{O}$ a 1736 cm^{-1} e stretching $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ a 1172 cm^{-1}). La cera sembra quindi composta da idrocarburi, acidi grassi liberi ed esteri.

Anche i cromatogrammi sono risultati pressoché identici per i due campioni (Fig. 4). In entrambi i casi si tratta di una miscela compo-

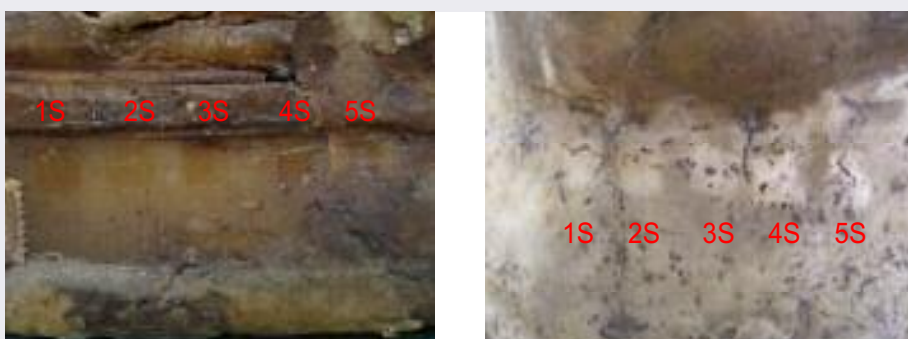
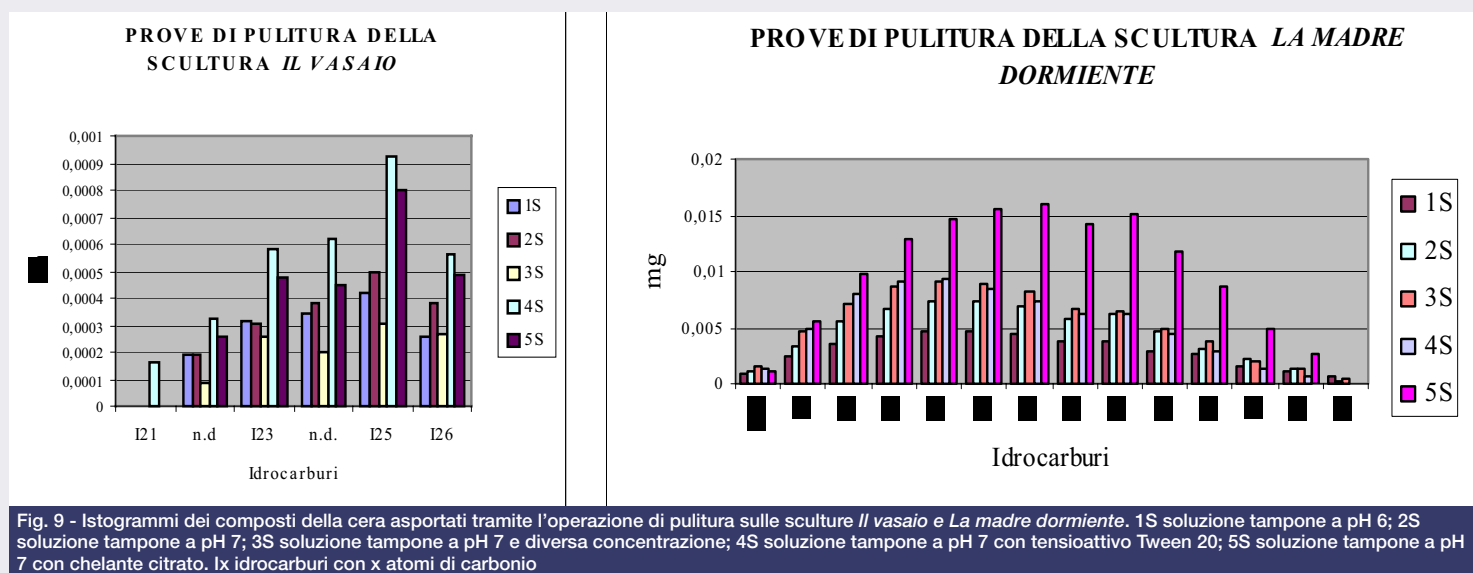


Fig. 8 - Prove di pulitura sulla scultura *Il vasaio* e *La madre dormiente*: 1S soluzione tampone a pH 6, 2S soluzione tampone a pH 7, 3S soluzione tampone a pH7 a diversa concentrazione, 4S soluzione tampone a pH 7 con tensioattivo Tween 20, 5S soluzione tampone a pH 7 con chelante citrato



sta da idrocarburi, acidi grassi e alcoli. Gli idrocarburi sono principalmente saturi composti da un numero di atomi di carbonio dispari, salvo l'eccezione del C26 e C28, con catene comprese tra C21-C31, con il principale C27. Sono inoltre presenti degli idrocarburi non ben identificati, probabilmente caratterizzati da più insaturazioni. La metodica scelta per l'analisi dei campioni non permette di discriminare tra acidi grassi e degli alcoli liberi e quelli che provengono dall'idrolisi degli esteri.

La grande abbondanza dell'acido C16 lascia pensare la presenza di esteri composti principalmente da questo acido. Gli altri sono acidi con numero di atomi di carbonio pari compresi tra C18-C28 con C24 come principale. È presente anche l'acido oleico (C18:1). Gli alcoli presenti sono a lunga catena con numero di atomi di carbonio compreso tra C24-C30 con C24 principale. Inoltre sono presenti dei composti acidi difficili da identificare forse derivanti da processi di ossidazione degli acidi presenti nella cera. Il confronto con dati di letteratura [5] ci permette di dire che si tratta di cera d'api, infatti concordano sia il profilo degli idrocarburi che quello degli acidi e alcoli.

Lello Scorzelli, "La madre dormiente"

La cera è di colore chiaro e sembra stesa in due strati sovrapposti. Allo stereomicroscopio la superficie dei campioni appare ricoperta da un deposito di materiale di granulometria e colore diversi. Il prelievo dei campioni è stato effettuato sul retro vicino alla testa (Fig. 5). Gli spettri dei campioni mostrano le tipiche bande di assorbimento di idrocarburi alifatici a lunga catena (stretching CH_3 a 2955 (asimmetrico) e a 2871 (simmetrico) cm^{-1} , stretching CH_2 a 2916 (asimmetrico) e a 2848 (simmetrico) cm^{-1} , bending CH_3 a 1462 (asimmetrico) e a 1377 (simmetrico) cm^{-1} , scissoring CH_2 a 1472 cm^{-1} , rocking CH_2 a 719 e 729 cm^{-1}). L'assenza di bande di assorbimento nelle regioni tra 1870-1640 cm^{-1} permette di escludere la presenza di cere caratterizzate da gruppi carbonilici, quali gli esteri e gli acidi grassi. Si tratta per entrambi i casi di paraffina. Si riporta a titolo di esempio lo

spettro IR del campione CM1 (Fig. 6).

L'analisi cromatografica di entrambi i campioni conferma i risultati ottenuti con la spettroscopia IR. I cromatogrammi (Fig. 7) mostrano esclusivamente la presenza di idrocarburi saturi a lunga catena con numero di atomi di carbonio sia pari che dispari (C21-C34). La loro distribuzione a campana con l'idrocarburo C27 principale risulta essere il profilo cromatografico tipico di una paraffina [6].

Prove di pulitura sulle sculture

Riportiamo le fotografie dei tasselli delle prove di pulitura eseguite sulle sculture e i dati ottenuti dall'analisi dei tamponcini. Per ogni scultura è stato realizzato un istogramma che mette a confronto la quantità dei composti asportati dalla superficie della scultura per ogni prova di pulitura calcolata per confronto tra l'area di ogni analita con l'area dello standard interno di concentrazione nota.

Scultura "Il vasaio"

Le prove di pulitura con le soluzioni acquose sono state realizzate sul retro del piedistallo (Fig. 8). La cera che compone questa scultura è stata identificata come cera d'api. L'osservazione allo stereomicroscopio del campione dello strato esterno indica la presenza di una superficie deteriorata. Osservando visivamente il risultato della pulitura sembra che le soluzioni dalla 1S alla 4S siano in ordine di efficacia, mentre la 5S sembra dare un risultato inferiore alla 4S.

Nei tamponcini di pulitura sono stati trovati segnali relativi a idrocarburi (Fig. 9). Sono presenti inoltre due segnali che, anche se hanno lo stesso tempo di eluizione di alcuni composti della cera, hanno uno spettro di massa differente. In particolare lo spettro ha l'andamento tipico degli idrocarburi. Probabilmente si tratta di composti che nel cromatogramma della cera sono sovrapposti ad altri analiti che li hanno completamente coperti. Confrontando le diverse soluzioni emerge che è la soluzione con il tensioattivo (4S) ad essere più aggressiva, seguita dalla soluzione con il chelante.

Scultura

"La madre dormiente"

Le prove di pulitura sono state realizzate sotto il braccio sinistro (Fig. 8). La cera di partenza è una paraffina. Dal grafico (Fig. 9) emerge che la soluzione acquosa più aggressiva sembra essere quella con il chelante (5S), mentre quella che interagisce meno è la soluzione 1S.

Tali risultati non permettono di esprimersi sull'idoneità dell'utilizzo delle soluzioni acquose in quanto aprono alcune problematiche. La presenza degli idrocarburi sui tamponcini può essere dovuta all'azione meccanica di sfregamento del cotone e non dovuta a una reale interazione (chimica, come ionizzazione, idrolisi, o chelazione, o chimico-fisica, come emulsione) con le diverse soluzioni. Infatti la superficie del campione dello strato più esterno osservata allo stereomicroscopio appare ricoperta da una cristallizzazione biancastra, probabilmente dovuta alla disaggregazione della superficie. Abbiamo quindi deciso di fare nuove prove di pulitura su stesure di cera realizzate in laboratorio.

Realizzazione delle stesure di riferimento

Sono state scelte tre cere di uso comune di tipo commerciale: cera d'api vergine, cera d'api sbiancata e paraffina, ma qui ci limitiamo a riportare i risultati ottenuti dalle ultime due (Fig. 10). Lo scopo è verificare l'esistenza di un'interazione chimica tra le soluzioni individuate per questo studio e i composti della cera in un sistema di studio con meno variabili rispetto a quello rappresentato dalle sculture. Le superfici osservate al microscopio appaiono perfettamente compatte senza quella disaggregazione che invece caratterizza la superficie delle sculture, riducendo così al minimo l'eventuale asportazione meccanica per sfregamento. Per le prove di pulitura sono state usate solo due soluzioni: la soluzione 1S a pH 6 e la 4S a pH 7, con il tensioattivo, considerate teoricamente la meno e la più aggressiva. Sia i campioni di cera delle stesure che i tamponcini delle prove di pulitura sono stati analizzati tramite GC-MS. Inoltre approfittando della realizzazione di queste stesure abbiamo voluto verificare se l'irraggiamento induce dei cambiamenti di colore nella cera. A questo scopo, preliminarmente alle prove di pulitura, sono state eseguite delle misure colorimetriche prima e dopo irraggiamento UV (lunghezza d'onda 254 nm) per 24 ore. È ormai opinione condivisa che la radiazione UV non rappresenti adeguatamente i processi di invecchiamento naturale; abbiamo comunque utilizzato questo semplice metodo solamente per indurre sui materiali recenti una certa alterazione fotossidativa in tempi molto brevi.

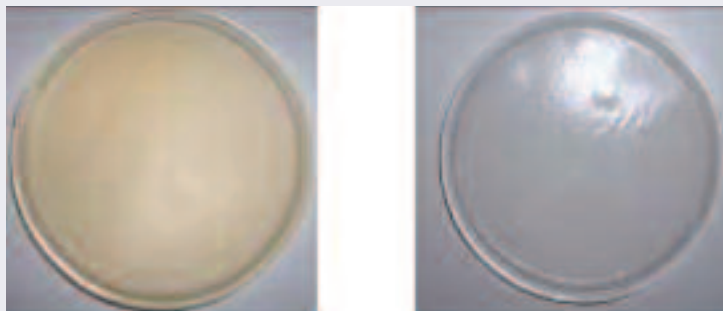


Fig. 10 - Stesure di cera realizzate in laboratorio: cera d'api sbiancata e paraffina

Caratterizzazione delle cere delle stesure Cera d'api sbiancata commerciale

La cera d'api sbiancata è una miscela di acidi grassi, alcoli e idrocarburi. Gli alcoli sono il C24, C26, C28 e C30, con C24 come principale. L'acido palmitico (C16) e l'acido stearico (C18) sono gli unici trovati e, insieme agli alcoli, derivano principalmente dall'idrolisi degli esteri. Infine gli idrocarburi: quelli saturi sono presenti con una catena di atomi di carbonio compresa tra C21 e C31 ad eccezione del C30, mentre sono presenti anche il C30 e C33 monoinsaturi.

Paraffina commerciale

Dall'analisi GC-MS risulta che la cera non è composta esclusivamente da idrocarburi come invece ci si sarebbe aspettato, è presente infatti l'acido palmitico. Sono presenti gli idrocarburi con una catena di atomi di carbonio compresa tra C22-C29 con C23 come principale. Si tratta probabilmente di paraffina alla quale è stata addizionata della stearina.

Prove di pulitura sulle stesure di cera

L'analisi GC-MS dei tamponcini di pulitura ha evidenziato che in nessun caso si è verificata l'asportazione di composti riconducibili alla cera delle preparazioni. Quindi si è verificato che per le stesure realizzate in laboratorio non c'è stata alcuna interazione tra le soluzioni e i due tipi di cera.

Misure colorimetriche

Sono state eseguite delle prove colorimetriche sulle stesure di cera realizzate in laboratorio prima e dopo irraggiamento di 24 ore sotto luce ultravioletta. Le coordinate CIE $L^*a^*b^*$ sono state calcolate su un'area selezionata sulle stesure di cera. Dal confronto tra i dati ottenuti prima e dopo l'irraggiamento sulla stessa cera si è calcolata la differenza di colore ΔE . In questo caso abbiamo ottenuto: per la cera d'api sbiancata $\Delta E=2,25$; per la paraffina $\Delta E=2,51$. In tutti e due i casi la differenza di colore è compresa tra 2-3, cioè il colore è cambiato ma in modo poco percepibile all'occhio umano.

Conclusioni

In questo lavoro abbiamo voluto verificare l'idoneità dell'utilizzo delle soluzioni acquose nella pulitura di manufatti in cera. Sono state prese, come base dello studio, alcune sculture conservate alla GAM di Milano. Per prima cosa è stata caratterizzata la cera delle sculture tramite spettroscopia FT-IR e analisi GC-MS. Per ogni scultura sono stati prelevati due campioni: uno più superficiale e uno più interno. Successivamente sono state testate diverse soluzioni in forma acquosa e si è proceduto con l'analisi dei tamponcini di pulitura. In particolare si è prestata attenzione all'interazione tra le soluzioni ed eventuali sostanze acide presenti.

Sulle sculture sono state testate le seguenti soluzioni:

- 1) soluzione tampone a pH 6;
- 2) soluzione tampone a pH 7;

- 3) soluzione tampone a pH 7 a diversa concentrazione;
- 4) soluzione tampone a pH 7 contenente tensioattivo non ionico Tween 20;

5) soluzione tampone a pH 7 contenente chelante citrato.

L'analisi GC-MS dei tamponcini di pulitura delle soluzioni in forma libera delle sculture *Il vasaio* e *La madre dormiente* ha evidenziato: l'asportazione dei soli idrocarburi e l'assenza di interazione chimica con gli acidi grassi presenti nella cera d'api (*Il vasaio*). Questi risultati ci hanno indotto a pensare alla possibilità di una semplice azione di asportazione meccanica di materiale ormai solo parzialmente coeso da superfici disgregate, rese tali dalle inevitabili alterazioni associate all'invecchiamento dei manufatti.

Per verificare questa ipotesi, che appariva comunque credibile esaminando sotto ingrandimento le superfici delle sculture, abbiamo deciso di ampliare lo studio, prendendo come termine di paragone delle stesure fresche di materiali cerosi, sottoposte all'azione delle stesse soluzioni acquose. L'analisi dei tamponcini ha evidenziato che in nessun caso la pulitura comportava l'asportazione di materiale riconducibile alla cera. In effetti, uno dei fenomeni che contribuiscono al degrado della cera è la migrazione degli idrocarburi saturi, gli alcani, in superficie, migrazione che si manifesta sottoforma di una cristallizzazione biancastra [6]. L'osservazione allo stereomicroscopio dei campioni prelevati dalle sculture evidenziava proprio la presenza sulla superficie di una cristallizzazione biancastra mista ad un deposito di polvere di colore scuro. Questa osservazione conferma dunque l'ipotesi di un'asportazione meccanica dei composti della cera, ulteriormente confermata dall'osservazione delle superfici delle stesure di cera che invece appaiono perfettamente compatte.

Si possono quindi formulare due considerazioni. La prima è che le prove condotte sulle stesure appositamente prodotte dimostrano la correttezza delle considerazioni fatte. Usando soluzioni acquose a pH acido, inferiore al pK_A degli acidi grassi costituenti il materiale ceroso, si minimizza la ionizzazione di questi acidi, che conservano di conseguenza un carat-

tere nettamente idrofobo, e risultano praticamente insolubili in acqua. Anche un valore di pH un poco più alto, intorno al 7, sembra non produrre ionizzazione, e questo sarebbe in accordo con valori di pK_A decisamente alti, intorno al 10, come suggerito nei recenti studi. In queste condizioni anche la soluzione acquosa ritenuta potenzialmente più rischiosa, la n. 4 a pH 7 contenente il tensioattivo, si dimostra priva di rischio di interazione chimica: possiamo pensare che l'azione emulsionante non sia comunque sufficiente a disperdere in acqua, in condizioni di pH non alcalino, i componenti delle cere. Inoltre le prove colorimetriche condotte su queste stesure artificiali prima e dopo l'irraggiamento hanno mostrato che la differenza di colore ΔE per i due tipi di cera è stata compresa tra i valori 2-3, a significare che ci sono delle differenze nella cromia ma poco percepibili ad un occhio poco allenato.

La seconda è che le proprietà chimiche dei materiali costituenti non sono di fatto l'unica variabile che gioca nella selettività dell'intervento di pulitura di questo tipo di manufatti: la morfologia della superficie si è rivelata essere il fattore determinante, al punto da compromettere anche un'azione acquosa che era "sicura" dal punto di vista dell'assenza di interazioni chimiche. Una superficie invecchiata, decoesa e alterata dalla presenza di componenti migrati sulla superficie rappresenta dunque un fattore di rischio intrinseco per il manufatto. Non è facile ipotizzare quale possa essere, in queste condizioni, una modalità applicativa delle soluzioni acquose capace di garantire la minima azione meccanica: di sicuro non lo sono quelle testate in questo studio, cioè l'applicazione a tampone di soluzioni libere. Sicuramente, viene messa in luce la necessità dell'osservazione della superficie di un manufatto in cera con adeguato ingrandimento, osservazione che dovrebbe essere preliminare anche alla decisione stessa sulla opportunità di pulire o meno il manufatto in questione.

Ringraziamenti: Si ringraziano il dott. Giovanni Antonioli ed il dott. Remo Reverberi del Dipartimento di Fisica dell'Università degli Studi di Parma per le misure colorimetriche.

Bibliografia

- [1] M. Berzioli *et al.*, Verifica analitica dell'idoneità delle soluzioni acquose nella pulitura di sculture in cera, Quaderno n. 7/CESMAR7, Il Prato Editore, Padova, 2010.
- [2] R.C. Wolbers. Cleaning Painted Surfaces. Aqueous Methods, Archetype Publications, London, 2000. Versione Italiana: R.C. Wolbers. La Pulitura di Superfici Dipinte. Metodi Acquosi, Collana Maestri del Restauro, 1, Il Prato Editore, Padova, 2005.
- [3] R. Wolbers, Un approccio acquoso alla pulitura dei dipinti, Quaderno n. 1/CESMAR7, Il Prato Editore, Padova, 2004.
- [4] J.R. Kanicky, D.O. Shah, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, **256**, 201.
- [5] P.M. Kuznesof, Beeswax, Chemical and Technical Assessment, 65th JECFA, 2005.
- [6] M. Regert, J. Langlois, S. Colinart, *Journal of Chromatography A*, 2005, **1091**, 124.

ABSTRACT

The Aqueous Cleaning Tests of Wax Sculptures

The suitability of the aqueous cleaning was analytically tested on four wax sculptures conserved at the GAM of Milan. First of all, the characterization of the wax of each sculpture was done, and then cleaning tests with the solutions selected were carried out. Gas chromatography/mass spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy were used.