



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale (*ordinamento ex
D.M. 270/2004*)
in Scienze Chimiche per la
Conservazione ed il Restauro

Tesi di Laurea

—
Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

**Caratterizzazione di pigmenti
inorganici e studio della loro influenza
sui processi di essiccazione di leganti
lipidici**

Relatori

Dr. Eleonora Baliana

Correlatori

Prof.ssa Elisabetta Zendri

Dr. Francesca Caterina Izzo

Laureando

Alessandro Girelli

Matricola 824001

Anno Accademico

2015/2016

INDICE

SCOPO

CAPITOLO 1: leganti lipidici e pigmenti

1.1. Leganti lipidici tradizionali: Gli oli siccativi

Caratteristiche chimiche

Meccanismi di invecchiamento

1.2. I pigmenti

1.2.1. Generalità

1.2.2. L'evoluzione dei pigmenti dall'antichità all'epoca moderna

1.3. L'azione siccativa dei metalli nella pittura ad olio

Bibliografia

CAPITOLO 2: MATERIALI E METODI

2.1. La collezione di stesure pittoriche

I pigmenti della collezione

I pigmenti bianchi

Bianco d'Argento (Biacca)

I pigmenti gialli

Giallo di Cadmio

Giallo di Cromo

Giallo di Zinco

Ocra Gialla

Giallo di Napoli

I pigmenti verdi

Terra Verde

Verde Veronese

Verde Ossido Chiaro di Cobalto e Titanio

Verde Idrato

I pigmenti blu

Blu di Cobalto

Oltremare Celeste

I pigmenti rossi

Minio

Vermiglione (Cinabro)

I pigmenti bruni

Terra d'Ombra Naturale

Terra d'Ombra Bruciata

Terra di Siena Bruciata

I pigmenti neri

Grafite

2.2. Tecniche Analitiche

2.2.1. Fluorescenza a Raggi X (XRF)

Applicazione della fluorescenza x nel campo dei Beni Culturali

Condizioni di misura e strumentazione

2.2.2. Spettrofotometria infrarossa in Trasformata di Fourier (FT-IR)

Spettrofotometria FT-IR in Riflettanza Totale Attenuata (ATR)

Strumento e condizioni di misura

2.2.3. Analisi Termica: Analisi Termogravimetrica (TGA) e Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

Strumento e condizioni di misura

Bibliografia

CAPITOLO 3: RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1. Studio spettroscopico e dei pigmenti e delle stesure di olio giovane in polvere

facenti parte della collezione

3.1.1. Caratterizzazione dei pigmenti per mezzo dell'analisi XRF e FT-IR in modalità ATR

3.1.2. Analisi FT-IR - ATR degli oli giovani non pigmentati

3.2. Studio analitico delle pitture ad olio

3.2.1. Analisi FT-IR – ATR

3.2.1.1. Riepilogo e discussione dei risultati

3.2.2. Analisi termiche

CONCLUSIONI

Bibliografia generale

Scopo

Lo scopo di questo elaborato di tesi è lo studio dell'influenza dei pigmenti sui processi di invecchiamento dell'olio di lino, noce e papavero.

L'utilizzo di oli siccativi come *medium* pittorico era già conosciuto nell'antica Roma, ne davano notizia già Vitruvio e Plinio il Vecchio, ma fu solo dalla metà del XV secolo che l'olio conobbe una straordinaria diffusione, prima nelle Fiandre poi nel resto d'Europa.

Gli artisti che ne facevano uso erano già a conoscenza, seppur in modo empirico, che i tempi di asciugatura degli oli siccativi erano influenzati dal tipo di pigmento presente. Vasari, Leonardo da Vinci, De Chirico questi sono solo alcuni dei grandi artisti-studiosi che durante la loro attività artistica si cimentarono nell'utilizzo della pittura ad olio, nell'osservazione dell'interazione tra pigmento-legante e nello studio dei processi di invecchiamento del film pittorico.

I campioni analizzati in questo elaborato provengono da una collezione di stesure pittoriche, invecchiate naturalmente e conservate in ambiente controllato dal 1992.

Quando una pittura ad olio si asciuga, subisce una serie di processi fisici e chimici dovuti ai naturali processi di ossidazione, e la conseguente polimerizzazione dell'olio siccativo è spesso associata al rapporto pigmento-legante. Queste interazioni hanno effetti differenti a seconda della natura del pigmento stesso e del legante ad esso associato.

Per mezzo di un approccio multi-analitico, e sulla base di studi precedenti si è cercato, di comprendere la natura e l'entità di tali influenze.

L'analisi elementare di fluorescenza X(X-Ray Fluorescence), effettuata presso il laboratorio "Arcadia" sito al Vega-Polo scientifico tecnologico di Venezia, ha permesso di caratterizzare i pigmenti utilizzati per le stesure. L'ausilio della spettroscopia FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) in modalità ATR (Attenuated Total Reflectance), ha permesso lo studio e la caratterizzazione di saponi metallici formati a seguito dell'interazione fra i pigmenti ed il legante, l'identificazione dei pigmenti che promuovono i processi di idrolisi dei trigliceridi e la determinazione qualitativa di prodotti di degrado come aldeidi, chetoni, lattoni, idroperossidi ed acidi grassi liberi. Una serie di campioni ritenuti più significativi, contenenti giallo di Napoli, terra d'ombra bruciata, ocra gialla e blu di cobalto, sono stati inoltre indagati attraverso l'analisi TG-DSC per valutare l'azione catalitica o inibitoria di questi pigmenti sui processi ossidativi di polimerizzazione degli oli e studiarne la loro stabilità termica.

Le analisi di spettroscopia FTIR e le analisi termiche sono state effettuate presso i laboratori dell'università Ca' Foscari di Venezia.

Capitolo 1: leganti lipidici e pigmenti

1.1 Leganti lipidici tradizionali: gli oli siccativi .

Caratteristiche chimiche

I lipidi sono biomolecole organiche ampiamente presenti in natura. I lipidi maggiormente impiegati nel campo dei Beni Culturali sono gli oli siccativi estratti dai semi di diverse specie vegetali quali lino, noce, papavero e girasole. Vengono impiegati tradizionalmente come leganti, più raramente come vernici [20].

Sono costituiti principalmente da trigliceridi, molecole derivanti dall'esterificazione del glicerolo con tre molecole di acidi grassi (costituiti da un gruppo carbossilico unito ad una catena idrocarburica lineare), oltre che da digliceridi, monogliceridi, acidi grassi e in minor proporzione da steroli e vitamine liposolubili (A, D, E e F) [1].

L'assenza di gruppi polari liberi nella struttura li rende composti fortemente idrofobici. In generale gli acidi carbossilici naturali contengono un numero pari di atomi di carbonio, dato che la loro biosintesi si basa sull'addizione successiva di monomeri di acetile. Differiscono tuttavia tra di loro per la lunghezza della catena idrocarburica e dal numero e posizione dei doppi legami; alcuni acidi grassi presentano anche ramificazioni costituite da un gruppo metilico.

Proprietà degli acidi grassi quali punto di fusione, solubilità e reattività sono influenzate dal grado di insaturazione e dalla lunghezza della catena idrocarburica. In linea generale la temperatura di fusione di un acido grasso diminuisce in presenza di doppi legami, ma aumenta all'aumentare della lunghezza della catena idrocarburica la quale provoca un incremento dell'energia di interazione dovuta alle forze di Van der Waals [2].

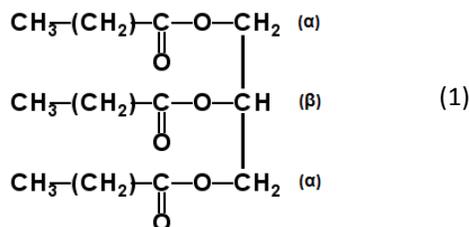
Le proprietà di tali sostanze sono conferite dalla presenza di acidi grassi ad elevato grado di insaturazione. Difatti, la loro capacità di asciugare dipende dalla reattività dei doppi legami, grazie ai quali sono soggetti a reazioni di ossidazione che danno il via a processi di polimerizzazione che portano alla formazione di una struttura reticolata solida.

Ad esempio, l'olio di lino contenendo alti quantitativi di acido linolenico, ossia l'acido grasso con il maggiore grado di insaturazione, possiede ottime proprietà siccativie, mentre l'olio di noce asciuga più lentamente perché contiene maggiormente acido linoleico che possiede un grado di insaturazione minore.

L'olio di papavero e l'olio di girasole vengono invece definiti semisiccativi per il basso contenuto di acidi grassi insaturi, ragione per la quale il processo di essiccamento avviene con maggiore lentezza.

Gli acidi grassi insaturi possiedono isomeria *cis-trans*. Quelli naturali (olio di lino, olio di papavero ecc) sono in generale isomeri *cis*, però nei processi industriali a temperature elevate si isomerizzano parzialmente alla forma *trans*. La presenza di doppi legami *cis* altera la struttura tridimensionale degli acidi grassi e le conferisce forma angolare. Come detto precedentemente, gli acidi grassi sono composti fortemente apolari, ma la

diminuzione della lunghezza della catena idrocarburica porta ad un aumento della solubilità in solventi polari. Sono inoltre acidi deboli, ma a causa della loro insolubilità in acqua, l'acidità non si manifesta. Inoltre, la stabilità degli acidi grassi diminuisce fortemente all'aumentare dell'insaturazione a causa dell'elevata reattività dei doppi legami carbonio-carbonio.



Per formare il trigliceride secondo lo schema(1), gli acidi grassi e i gliceroli si uniscono per mezzo di legami covalenti, relativamente forti di tipo estereo. Si tratta di una reazione di condensazione tra il gruppo carbossilico dell'acido grasso e un gruppo ossidrilico del glicerolo.

Come è possibile vedere nella struttura del trigliceride (1), gli atomi di carbonio esterni sono designati con la lettera α , mentre quello centrale con la lettera β .

In presenza di cationi metallici, i lipidi subiscono processi di saponificazione. La saponificazione in ambiente basico è un processo irreversibile che porta alla rottura dei legami esteri e all'ottenimento del glicerolo e di sali degli acidi grassi, quali sali di sodio e potassio.

Negli organismi viventi i trigliceridi vengono sintetizzati e decomposti attraverso reazioni biochimiche catalizzate da enzimi specifici (lipasi). L'idrolisi parziale dei trigliceridi dà luogo a composti più idrofili, come digliceridi e monogliceridi. Questi composti sono tensioattivi non ionici, la cui componente polare corrisponde ai gruppi ossidrilici liberi e vengono adoperati come emulsionanti nell'industria alimentare.



Fig.1.1: Rappresentazione schematica delle reazioni di esterificazione e di saponificazione dei lipidi

I lipidi, a seconda del diverso contenuto in acidi grassi insaturi, si definiscono grassi quando sono solidi a temperatura ambiente, e oli quando sono liquidi. A seconda del tipo di acido grasso maggioritario, i grassi e gli oli si classificano inoltre in monoinsaturi, saturi e polinsaturi.

Gli acidi grassi che maggiormente costituiscono gli oli siccativi sono l'acido linolenico ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$), linoleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$), oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$), stearico ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$), palmitico ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$) e miristico ($\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$).

In Tabella 1.1 si riportano i rapporti percentuali degli acidi carbossilici presenti negli oli siccativi più comuni. Tutti contengono all'incirca 1% di sostanze non saponificabili, come glicerina, triterpeni, metilsteroli, steroli, β -sitosteroli e colesterolo.

Tabella 1.1: *Quantità percentuale di acidi grassi negli oli siccativi tradizionali più comuni* [2]

Oli siccativi	Miristico C14:0	Palmitico C16:0	Stearico C18:0	Oleico C18:1	Linoleico C18:2	Linolenico C18:3
Lino	tracce	6-7	3-6	14-24	14-19	40-60
Noce	-	3-7	0.5-3	9-30	57-76	2-16
Papavero	-	10	2	11	72	5
Girasole	tracce	5-6	4-6	17-51	38-74	tracce

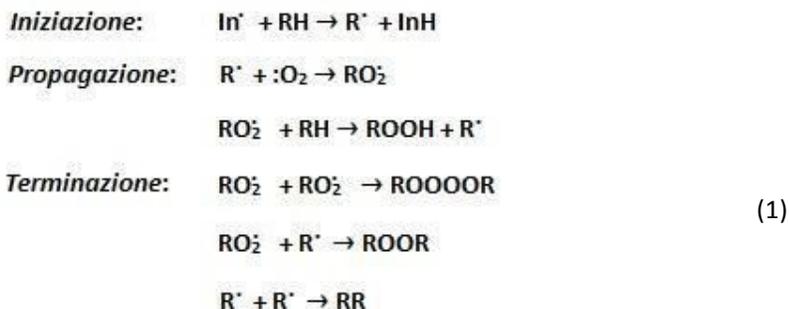
Gli oli siccativi vengono comunemente identificati in base al rapporto tra l'abbondanza di acido palmitico e acido stearico (P/S). Questa valutazione si basa sull'asserzione che gli acidi grassi saturi non subiscono modificazioni durante il processo di essiccamento [3].

Meccanismi di invecchiamento

L'invecchiamento degli oli siccativi inizia durante la fase di essiccazione del film pittorico. Si producono una serie di reazioni di ossidazione che interessano principalmente i doppi legami degli acidi carbossilici e che hanno come effetto globale la formazione di legami intramolecolari dando luogo a un materiale ad alto peso molecolare [1, 2].

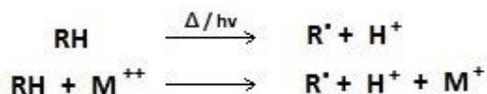
Difatti, le sostanze che presentano doppi legami, a causa della loro reattività, hanno la tendenza ad ossidarsi attraverso reazioni radicaliche. Questo processo avviene a contatto con l'aria ed è catalizzato dalla luce, temperature elevate, umidità, presenza di enzimi come le lipossigenasi e le perossidasi e da alcuni ioni metallici (Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , etc) [2].

Il processo che coinvolge le reazioni radicaliche può essere descritto in tre fasi: iniziazione, propagazione e terminazione secondo il seguente schema:

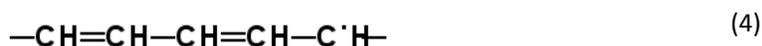


La formazione di radicali può avvenire per scissione omolitica (fotochimica o termica) del legame RH, attraverso la sottrazione di un ione H^{\dagger} da parte di un radicale libero

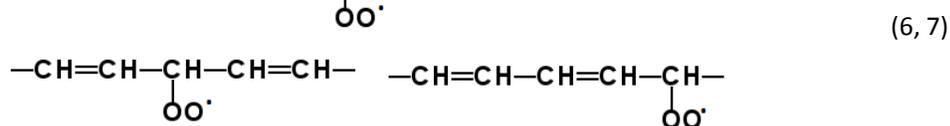
iniziatore (In), solitamente una molecola la cui trasformazione radicalica richiede bassa energia o per reazione redox con un catione metallico (M^{n+}) secondo lo schema (1).



Il radicale formato R^\cdot viene stabilizzato per delocalizzazione o per risonanza, comportandosi come se fosse una miscela o un ibrido del composto precedente con due radicali con doppi legami coniugati (2, 3, 4) [2].

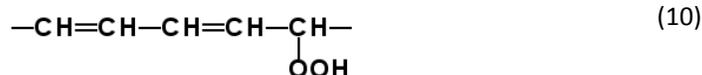
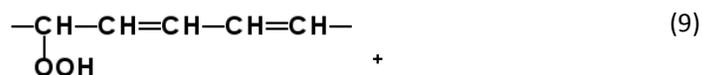
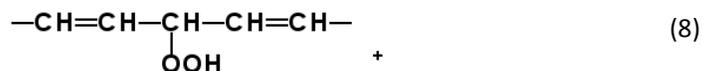


La fase successiva di propagazione implica la reazione del radicale con l'ossigeno presente nell'aria per dare radicali perossidici (5, 6, 7) come prodotti primari.

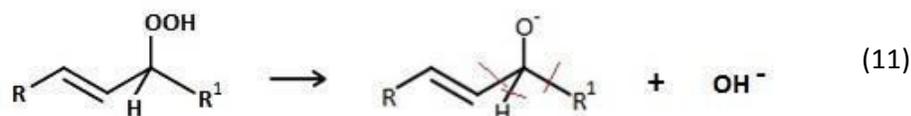


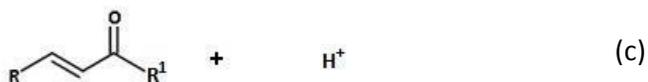
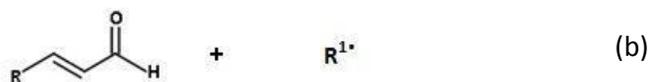
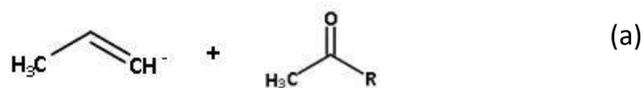
Questi a loro volta sottraggono un atomo di idrogeno ad altri acidi grassi insaturi, formando idroperossidi (8, 9, 10) [2].

Dato che quasi tutti i trigliceridi degli oli siccativi contengono più di un acido grasso insaturo, l'ossigeno può incorporarsi in più di una posizione



Gli idroperossidi, a causa della loro instabilità, possono decomporsi in aldeidi (a, b) e chetoni (c), come mostrato nello schema (11) sottostante che riporta le tre possibili vie di frammentazione degli idroperossidi:



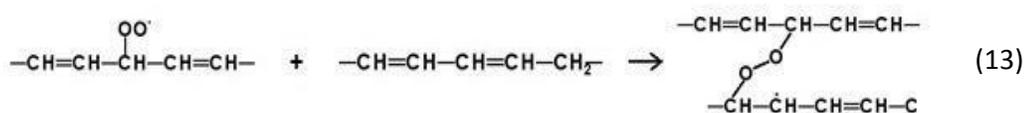


La struttura degli aldeidi prodotti dipende dalla localizzazione del gruppo idroperossidico, che normalmente si forma nel doppio legame o in posizione α rispetto a quest'ultimo.

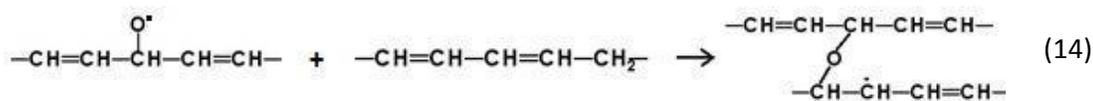
Le aldeidi successivamente si ossidano per dar luogo agli acidi carbossilici. La decomposizione dei radicali idroperossidi può avvenire anche per via omolitica, o attraverso reazioni redox con ioni metallici, generando radicali perossidici, alchilici e alcossidici (12) [4].



I processi più importanti per la formazione del film pittorico consistono nell'attacco di un radicale con catena idrocarburica sul doppio legame di un acido grasso vicino. La reazione radicalica forza l'apertura dell'insaturazione generando un nuovo radicale che propagherà la reazione sui doppi legami di altri acidi grassi, espandendo così la rete polimerica. Indipendentemente dalla natura della sostanza attaccante, il prodotto sarà un radicale alchilico. Quando la reazione è prodotta da perossidi, si ottiene un dimero unito da due atomi di ossigeno (13).

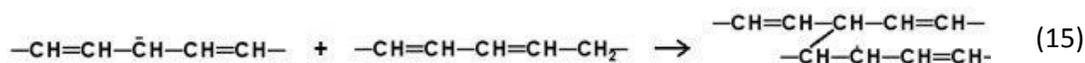


Anche gli alcossidici attaccheranno le insaturazioni degli acidi grassi formando anch'essi un dimero, in questo caso unito da un legame estereo (14).



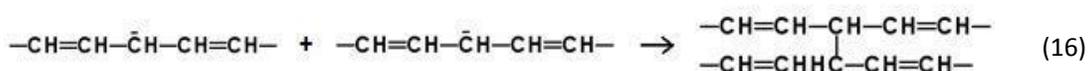
I radicali alchilici formati reagiscono secondo il medesimo meccanismo, producendo dimeri più stabili uniti da legami carbonio-carbonio (15). La grande quantità di radicali

alchilici generati fa sì che questa reazione sia maggioritaria e la principale responsabile della stabilità della rete polimerica.



La fase di terminazione porta alla ricombinazione dei radicali. La reazione più frequente in condizioni normali è quella che avviene tra due radicali perossidici ROO^\cdot per dare un intermediario tetrossido, ROOOOR che a causa della sua alta instabilità si decompone in acetone, un alcol secondario e ossigeno molecolare.

Possono però reagire anche due radicali alchilici, i quali danno origine ad un dimero stabile (16).



Oltre ai processi ossidativi degli oli essiccativi, può avvenire l'idrolisi dei legami esteri dei trigliceridi, che causa un aumento dell'acidità dello strato pittorico [5].

In alcuni casi, i gruppi carbossilici possono reagire con i cationi metallici, formando i rispettivi sali [6]. La degradazione degli acidi grassi a catena lunga porta alla formazione di acidi carbossilici a basso peso molecolare. La rottura si produce nelle insaturazioni essendo i punti più reattivi della catena idrocarburica. I prodotti formati sono generalmente di- e mono- acidi di 8, 9 o 10 atomi di carbonio. Uno dei processi di degrado che porta alla formazione di questo tipo di composti è la scissione degli alcossidi in α (Fig. 1.2). Si produce la rottura omolitica del legame C-C che si trova legato all'ossigeno, e porta alla formazione di un radicale alchidico e un aldeide. L'aldeide si trasformerà in acido carbossilico, mentre il radicale alchidico può incorporarsi alla serie di reazioni che provocano l'aumento della rete polimerica, o può a sua volta interagire con l'ossigeno, dando luogo ad un aldeide, che si ossiderà ad acido carbossilico [8].

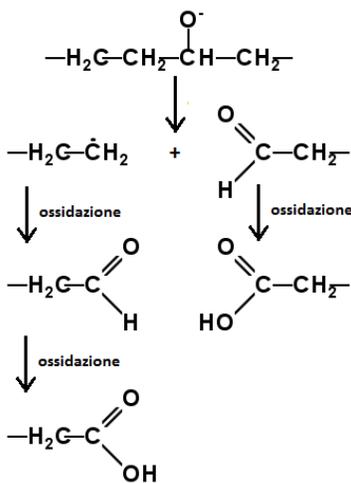


Fig. 1.2: Rappresentazione schematica dei possibili prodotti ottenuti a seguito della scissione degli alcossidi in posizione α

Le caratteristiche del processo di asciugatura sono influenzate dai parametri ambientali. L'umidità può frenare le reazioni di ossidazione degli oli siccativi attraverso l'interazione con gli idroperossidi interferendone la decomposizione o può complessare i cationi metallici dei pigmenti rallentando la formazione di radicali liberi.

L'esposizione alla luce e alle alte temperature favorisce l'essiccazione degli oli apportando energia sufficiente per il raggiungimento degli stati di transizione delle reazioni di ossidazione [9, 10]. Inoltre alte temperature e valori di umidità relativa superiori al 40% favoriscono lo sviluppo di batteri e funghi, mentre la luce aiuta lo sviluppo di microrganismi vegetali foto-sintetici [11].

L'assenza di luce favorisce l'ingiallimento, così come la presenza di gruppi cromofori naturalmente contenuti nei semi di origine vegetale. I cromofori che causano l'ingiallimento non sono ancora stati identificati, anche se alcuni autori affermano che i responsabili siano sostanze polari che presentano un forte assorbimento intorno a 400-430 nm, e possiedono i legami insaturi distanziati fra di loro [12, 13].

Ulteriori studi ipotizzano che l'ingiallimento sia dovuto a prodotti risultanti dalla decomposizione di idroperossidi come dichetoni, sali metallici [14], chinoni formati per condensazione di dichetoni [15], sostanze con doppi legami coniugati [16], o ottenuti a partire da reazioni ossidative con agenti contaminanti [17]. La luce visibile interagisce con questi composti causandone la decomposizione [10, 18, 19]. A causa della sua maggior quantità di acidi grassi insaturi, l'olio di lino tenderà ad invecchiare e ingiallire più rapidamente dell'olio di noce e papavero.

1.2. I pigmenti

1.2.1 Generalità

I pigmenti sono stati impiegati durante tutta la storia dell'umanità e sin dall'antichità sono stati direttamente legati alle manifestazioni culturali delle diverse civiltà.

I pigmenti sono polveri fini colorate e insolubili nel mezzo disperdente con il quale formano un impasto più o meno denso, che manifesta potere coprente una volta steso come strato pittorico [20]. A seconda della loro composizione chimica e origine, possono essere classificati in inorganici ed organici o naturali e sintetici.

La bellezza dei colori e le difficoltà di produzione hanno convertito alcuni pigmenti in un simbolo del potere, status sociale e condizione economica. Questo vincolo ha favorito lo sviluppo di numerosi pigmenti artificiali che ha permesso di ampliare la gamma di colori disponibili e la sostituzione dei pigmenti di origine naturale troppo costosi.

1.2.2. L'evoluzione dei pigmenti dall'antichità all'epoca moderna

Già nel Paleolitico si trovano le prime manifestazioni artistiche, dove i pigmenti utilizzati erano di origine naturale e prevalentemente inorganici quali: ocre rossa [ematite (α - Fe_2O_3)], ocre gialla [goethite (α - FeOOH)], e nero carbone. Le materie prime provenivano da giacimenti prossimi ai luoghi di esecuzione delle opere pittoriche e queste fonti di approvvigionamento si mantennero per migliaia di anni. In generale i processi di preparazione erano molto semplici, e normalmente consistevano in una serie di lavaggi e macinazione del prodotto grezzo di partenza. Tuttavia alcuni studi hanno avanzato l'ipotesi che già a quell'epoca si conoscesse la trasformazione della goethite in ematite per effetto del calore [21].

Gli antichi Egizi iniziarono a estrarre e trattare i pigmenti dal 4000 a.C. con lo scopo di aumentarne la purezza e il potere coprente. Tra i pigmenti più utilizzati vi erano la malachite [$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$], il pigmento verde più antico conosciuto, l'azzurrite [$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$] e il cinabro (HgS), spesso utilizzato anche come cosmetico. Inoltre gli egizi furono i fautori della nascita del primo pigmento sintetico della storia dell'arte conosciuto come blu Egizio, costituito da silicato di rame e calcio ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) e caratterizzato da una alta stabilità.

I Cinesi apportarono il loro contributo nella scoperta e sviluppo di materiali artistici ancor prima della nascita della civiltà occidentale. Essi iniziarono infatti ad utilizzare il cinabro (HgS) circa 2000 anni prima dei Romani. Questo bellissimo pigmento rosso era ottenuto per semplice macinazione e purificazione per lavaggi ripetuti del minerale cinabro. Oltre al cinabro naturale esisteva anche la versione di sintesi

I Greci e Romani sapevano già fare uso di acidi e basi. Sebbene gli acidi minerali forti (nitrico e solforico) furono scoperti nel Medioevo da alchimisti arabi, la conoscenza delle

proprietà dell'acido acetico contenuto nell'aceto portò alla realizzazione di alcuni importanti pigmenti. La sensibilità del piombo e del rame all'azione dell'acido acetico permise infatti l'ottenimento rispettivamente del bianco di piombo e del verdigris. Il primo è un carbonato basico di piombo [biacca-(PbCO_3)₂· Pb(OH)_2] mentre il secondo è un acetato di rame (II) [$\text{Cu}_x(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_y(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$]. Dalla calcinazione della biacca è stato possibile inoltre ottenere il litargirio ($\alpha\text{-PbO}$), il massicot ($\beta\text{-PbO}$) (gialli) e il minio (Pb_3O_4) (rosso aranciato) [24].

Il verdigris in questa epoca trovò impiego esclusivamente come medicamento. Verrà impiegato come pigmento solo dal Medioevo.

Durante l'Alto Medioevo (V-X secolo) i pigmenti utilizzati, ad eccezione del vermiglione, furono simili a quelli impiegati nei secoli precedenti. I testi di questa epoca, che fanno riferimento alla preparazione dei pigmenti, sono carenti e normalmente sono raccolte di ricette già conosciute precedentemente.

Durante il Basso Medioevo (X-XV secolo) appaiono tipi differenti di scritti che, in una forma diretta o indiretta, riportano informazioni sui materiali utilizzati in campo artistico (preparazione, proprietà ed applicazione) quali il *De diversis artibus* del monaco tedesco Teofilo (XI-XII secolo) e *il libro dell'arte* di Cennino Cennini (XIV secolo) [25].

Il pigmento rosso più presente nelle tavolozze dei pittori medievali fu il vermiglione (HgS). Tra i pigmenti di nuova introduzione troviamo nei primi anni del XIV secolo il giallo di piombo e stagno, impiegato principalmente come colorante per vetro. Chimicamente è un ossido di piombo e stagno del quale esistono 2 varietà: Pb_2SnO_4 e $\text{Pb}(\text{Sn,Si})\text{O}_3$ che presentano tonalità differenti [26].

Accanto ai rossi, i pigmenti blu rappresentano senza dubbio un altro gruppo interessante e degno di essere nominato. Durante tutto il periodo medievale il blu più pregiato fu il lapislazzuli, conosciuto anche come blu Oltremare. Già conosciuto dai Persiani, il suo utilizzo era però limitato all'elaborazione di sculture ed oggetti ornamentali. Prima che il blu Oltremare fosse utilizzato come pigmento dovettero trascorrere molti secoli, sino a quando le conoscenze dell'uomo fossero in grado di mettere in atto la separazione della lazurite [$(\text{Na,Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4,\text{S,Cl})_2$], l'alluminosilicato responsabile della colorazione dai restanti minerali presenti: pirite (FeS_2), calcite (CaCO_3) e altre impurezze. Il processo di purificazione è descritto dettagliatamente da Cennino Cennini attraverso un processo un lungo e laborioso dove il lapislazzuli polverizzato veniva mescolato con cera di pino, cera vergine e mastice. In questo modo si otteneva una pasta dalla quale si estraeva la lazurite grazie a lavaggi con detergente caldo dal quale si separa per decantazione. Il processo si ripete sino a quando il detergente di lavaggio non acquista colorazione [28]. La complessità del processo di purificazione sommata al fatto che i giacimenti conosciuti al tempo fossero esclusivamente in Afghanistan, resero il pigmento Lapislazzuli poco accessibile economicamente. Forse è per la sua preziosità che in epoca Rinascimentale veniva riservato alla rappresentazione delle figure di maggior importanza simbolica come le vesti della Vergine Maria [20].

Tra il XV e XVII secolo vennero scritti molti testi inerenti i materiali artistici tra i più noti si ricordano: *I tre libri della pittura* di Leon Battista Alberti e *il Trattato di pittura* di Leonardo da Vinci.

Nel XVI secolo, a seguito della nascita di una classe media di commercianti ed artigiani desiderosa di acquistare oggetti d'arte e prodotti di lusso, aumenta la domanda di materiale colorante rendendo i pigmenti stessi un importante oggetto di commercio e scambio. In particolare, i progressi ottenuti nel XVII secolo nelle scienze portarono ad un aumento del numero di pigmenti conosciuti e al perfezionamento dei processi di tintura. A ciò bisogna aggiungere tutte le conseguenze derivanti dalle grandi esplorazioni marittime e la scoperta del nuovo continente che permisero l'accesso a paesi produttori di spezie, pigmenti e coloranti. Ad esempio la produzione ed il commercio di cocciniglia fu immediatamente monopolizzato dalla Spagna [29].

Nel Rinascimento apparvero inoltre nuovi pigmenti associati alla tecnologia del vetro. Un esempio è il blu di smalto (SiO_2), già conosciuto dagli Egizi come vetro e non come pigmento, la cui colorazione è data dalla presenza di ossido di cobalto (CoO).

Fino al XVI secolo la varietà di pigmenti gialli fu limitata alle terre, ocre gialle e al giallo di piombo e stagno. L'antimoniato di piombo ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_4$), trova impiego come pigmento solo dal 1500, ma fu adoperato maggiormente a cavallo fra il 1750 e 1850 [32].

Nella letteratura del XVII secolo vengono menzionati dei pigmenti sintetici a base di rame, si tratta del blu Verditer $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2 \cdot (\text{OH})_2$ e del verde Verditer $\text{Cu}_2\text{CO}_3 \cdot (\text{OH})$. Il primo è la versione sintetica dell'azzurrite, mentre il secondo della malachite.

Il blu Verditer è considerato il sostituto più economico dell'azzurrite e del lapislazzuli. È stato identificato in manoscritti inglesi di inizio XVII secolo ed il suo utilizzo si estende sino al XVIII secolo. Il verde Verditer invece è stato identificato in pitture lignee del XV secolo e menzionato in letteratura tra il XVII e XIX secolo [33].

Nel XVIII secolo iniziò la produzione di pigmenti sintetici rossi a base di ossidi di ferro denominati rossi di Marte, aventi proprietà comparabili ai corrispettivi naturali; e dal 1920 furono resi disponibili gli equivalenti pigmenti gialli (giallo di Marte).

A cavallo fra il XVIII e il XIX secolo i progressi della chimica portarono alla scoperta di nuovi elementi (cadmio, cobalto, cromo e manganese, ecc.) permettendo la produzione di nuovi pigmenti sintetici.

Il cobalto in forma di catione metallico fu isolato per la prima volta nel 1735 da George Brandt, chimico svizzero, mentre effettuava degli studi sul blu di smalto (SiO_2 , K_2O , Al_2O_3 , CoO) intuendo che la colorazione fosse data dalla presenza del metallo. Il pigmento blu di cobalto venne però sintetizzato successivamente, all'inizio del XIX secolo, da Gahn e Wenzel. La notizia giunse al Ministro degli Interni francese Chaptal, il quale commissionò ai chimici Thernard e Merimé la sintesi del pigmento per fini commerciali [34]. Il pigmento veniva sintetizzato calcinando una miscela di allumina e fosfato di cobalto in proporzione variabile in base alla tinta desiderata.

Il giallo di cromo (PbCrO_4) fu sintetizzato per la prima volta dal chimico francese Nicholas Louis Vauquelin (1763-1829) mentre effettuava degli studi sulle proprietà della crocoite (minerale estratto nella regione degli Urali in Russia), dal quale poté ottenere precipitati gialli, verdi e rossi. La preparazione del pigmento è rimasta pressoché invariata nel tempo. Si parte da una soluzione di nitrato o acetato di piombo [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ o

1.3. L'azione siccativa dei metalli nella pittura ad olio

I grandi maestri della pittura europea, seppur in modo empirico, erano a conoscenza del fatto che i tempi di asciugatura degli oli siccativi fossero influenzati dal tipo di pigmento presente [2].

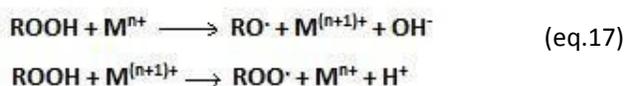
Al di là delle supposizioni basate su prove puramente empiriche, nel 1867 il chimico tedesco C.J. Mulder, nella monografia *Chemistry of Drying Oils*, per primo affermò come alcuni ioni metallici influenzassero la formazione del film pittorico degli oli siccativi [1].

In seguito si scoprì che la velocità di polimerizzazione era influenzata dalla presenza di metalli capaci di esistere in più stati ossidativi (metalli multivalenti) [2, 36]. Studi successivi hanno dimostrato come il cobalto, il manganese, il piombo, il rame e il ferro siano i migliori catalizzatori dei processi ossidativi e di polimerizzazione del legante lipidico [36]. Composti di questi metalli sono stati usati comunemente come pigmenti, ma nel tempo in forza proprio delle conoscenze acquisite dai pittori stessi sulla interazione legante-pigmento essere sono stati introdotti intenzionalmente nelle formulazioni pittoriche quali appunto agenti siccativi (*driers*) [2].

Solitamente i metalli quando vengono impiegati come siccativi, sono combinati con sostanze liposolubili quali acido naftenico o acidi grassi a lunga catena. Possono agire in diversi modi per alterare il “drying behaviour” degli oli siccativi, ad esempio incrementando l'assorbimento di ossigeno attraverso un'azione catalitica o riducendo il tempo di induzione facendo precipitare o disattivando gli antiossidanti presenti nell'olio [37].

In base alle proprietà del metallo contenuto, gli agenti siccativi possono essere classificati in tre categorie: siccativi primari (Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}), siccativi secondari (Pb^{2+} , Al^3) e siccativi ausiliari (Ca^{2+} , K^+ , Zn^{2+}).

I *driers* composti da metalli di transizione multivalenti vengono definiti *driers* primari o superficiali. La loro funzione principale è la decomposizione degli idroperossidi attraverso reazioni di ossido-riduzione (Haber e Weiss redox) (eq. 17)[38].



Il cobalto è considerato in pittura il catalizzatore di autossidazione più potente e viene definito un *drier* primario superficiale. Infatti, se usato da solo o in alte concentrazioni, porta alla formazione di un film superficiale che provoca un rallentamento della diffusione dell'ossigeno nel bulk. Tuttavia, la completa reticolazione superficiale porterebbe alla formazione di crettature. Tale problematica è risolvibile impiegando il cobalto in combinazione con i metalli facenti parte della categoria dei siccativi secondari i quali agiscono prevalentemente nel bulk [37].

Il manganese, che promuove l'essiccazione degli strati superficiali, esercita anche un'azione, seppur moderata, propria dei siccativi secondari. Ciò fa sì che il manganese non

promuovi solo i processi ossidativi superficiali, ma anche la polimerizzazione all'interno del bulk permettendo una reticolazione omogenea del film pittorico. Berry e Mueller [38] ipotizzarono che il manganese fosse il responsabile della degradazione dei composti ossigenati, mentre il cobalto promuovesse la formazione degli idroperossidi [44]. Il ferro è invece un agente siccativo particolare dato che agisce esclusivamente ad alte temperature ed ha un effetto pressoché nullo a temperatura ambiente.

Sali contenenti metalli monovalenti vengono classificati come secondari e ausiliari. Gli agenti siccativi secondari agiscono sulla fase di cross-linking degli oli e sono i responsabili della propagazione del processo di reticolazione in tutto lo spessore del film pittorico [39]. Questi non hanno effetto sui processi di ossido/riduzione precedentemente descritti, ma si pensa possano fungere da catalizzatori dei siccativi primari [40].

Il piombo è stato usato ampiamente come metallo per i *driers* secondari, ma a causa della sua tossicità è stato rimpiazzato dallo zirconio, bismuto, bario e stronzio, i cosiddetti "lead replacement" [41]. Questo elemento, tuttavia non è molto efficace come catalizzatore ossidativo, ma come promotore dei processi di polimerizzazione è eccellente [45]. Grazie alla sua duplice azione permette un'asciugatura uniforme della pellicola pittorica.

Infine, gli agenti siccativi ausiliari non influiscono direttamente sui processi siccativi, ma modificano l'azione catalitica di quelli primari [42]. Commercialmente i *driers* ausiliari sono zinco, calcio, potassio e litio [40, 37]; dove il calcio, il potassio e il litio catalizzano, assieme ai *driers* primari, i processi di ossidazione degli oli.

Il calcio è un siccativo ausiliario il quale di per sé non esercita un'azione diretta sui processi ossidativi, ma risulta molto utile quando combinato con i drier superficiali.

Lo zinco ha un effetto inibitore. La sua funzione è quella di ritardare la reticolazione degli strati superficiali del film in modo tale da permettere all'ossigeno di poter essere assorbito dagli strati più interni [40]. Ciò permette un'asciugatura omogenea del film pittorico evitando così la formazione di cretture.

Bibliografia

- [1] Primo Yúfera E., *Química orgánica básica y aplicada. De la molécula a la industria*, volume II, Ed. Reverté, Università Politecnico di Valencia, Valencia, 1980
- [2] Mills J.S., White. R, *The Organic Chemistry of Museum Objects, 2nd Ed.*, Butterworths, Oxford, 1994
- [3] Pizzini S., *Indagine sul comportamento ossidativo di film pittorici ad olio di produzione industriale mediante ozonizzazione e caratterizzazione GC/MS*, tesi di Laurea, Università Ca' Foscari di Venezia, anno accademico 2011-2012
- [4] Mallégo J., et al., *Drier influence on the curing of linseed oil*, Progress in Organic Coating 39, pp. 107-113, 2000
- [5] Van den Berg J.D.J. et al., *Determination of the degree of hydrolysis of oil paint samples using a two-step derivatisation method and on-column GC/MS*, Progress in Organic Coatings 41, pp. 143-155, 2001
- [6] Erhardt, D., et al., *Long-Term Chemical and Physical Processes in Oil Paint Films*, Studies in Conservation 50, pp. 143-150, 2005.
- [7] Scalalone D., et al., *Thermally assisted hydrolysis and methylation-pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of light-aged linseed oil*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 58-59, 2001
- [8] Colombini M.P., et al., *A GC-MS study on the deterioration of lipidic paint binders*, Microchemical Journal 73, pp. 175-185, 2002
- [9] Fjällström P. et al., *Drying of linseed oil paints: a laboratory study of aldehyde emissions*, Industrial Crops and Production 16, pp. 173-184, 2002
- [10] Stenberg C. et al., *A study of the drying of linseed oils with different fatty acid patterns using RTIR-spectroscopy and chemiluminescence (CL)*, Industrial Crops and Production 21, pp. 263-272, 2005
- [11] Mayumi I., Koyano M., *Fungal Contamination of oil Paints in Japan*, International Biodeterioration 28, pp. 23-35, 1991
- [12] Zollinger H., *colour chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*, VCH, Weinheim, 1991
- [13] Scott A.I., *Interpretation of the ultraviolet spectra of natural products*, Vol. 7, Pergamon Press, Oxford, 1964
- [14] O' Neill L.A., et al., *Yellowing of drying films*, Chemistry & Industry, pp. 1796-1797, 1962
- [15] Formo M.W., *Paints, varnishes and related products: discoloration in "Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Ed. John Wiley, Chichester, UK, 1979
- [16] Lazzari M., Chiantore O., *Drying and oxidative of linseed oil*, Polymer Degradation Stability 65, pp. 303-313, 1999

- [17] Mallécol J., et al., *Yellowing of oil-based paints*, Studies in Conservation 46, pp. 121-131, 2001
- [18] Van der Doelen G.A., Thesis: *Molecular Studies of fresh and aged triterpenoid varnishes*, 1999
- [19] René de la Rie E., *Photochemical and Thermal Degradation of Films of Dammar Resin*, Studies in Conservation 33, pp.53-70, 1988
- [20] Campanella L. et al., *Chimica per l'arte*, Zanichelli, 2007
- [21] Goss C.J., *The Kinetics and reaction mechanism of goethite to hematite transformation*, University of Cambridge, 1987
- [22] Barnett J.R., et al., *Optics and Laser Technology Colours and Design in the natural and man-made worlds* 38, 445-453, 2006
- [23] Rinaldi S., *La fabbrica dei colori: i pigmenti e i coloranti nella pittura e nella tintoria*, Il Bagatto, Roma, 1986
- [24] Dornheim S.F et al., *Processing Aic Colours 05*, part 2, pag 1437-1440, 2005
- [25] San Andrés Moya M., Baéz Aglio M., *la practica de la pintura a través de las antiguas fuentes documentales*, PH: Boletín del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico, anno IX, pag.64-77, 2001
- [26] Heck M., et al., *The production of lead-tin yellow at Merovingian Scheleitheim*, Archaeometry 45, pag 33-44, 2003
- [27] Ziolkowski T., *The alchemist in Literature, from Dante to the present*, Oxford, 2015
- [28] Cennini C., *Il libro dell'arte*, Neri Pozza Editori, Vicenza, 2009
- [29] Bruquetas P., *Técnicas y materiales de la pintura española en los siglos de oro*, Fundación de Apoyo a la Historia del Arte Hispanico, Madrid , 2000
- [30] Dik J., et al., *Early production recipes for lead antimonite yellow in Italian art*, Archaeometry 47, pag. 593-607, 2005
- [31] Shortland A.J., *The use and origin of antimonite colorants in early Egyptian glass*, Archaeometry 44, pag. 517-530, 2002
- [32] Harley R.D., *Artists pigments C. 1600-1835: A Study in English Documentary Sources*, Butterworth-Heinemann, seconda edizione, 1982
- [33] Roy A., *Artists' pigments: A handbook of their history and characteristics*, vol. 2, Oxford University, 1994
- [34] Damato V., *Pitture ad olio commerciali a base di Blu di cobalto: studio delle proprietà chimiche, fisiche e meccaniche, atto alla comprensione del loro potenziale degrado e delle conseguenti implicazioni nella loro conservazione*, tesi di laurea, Università Ca' Foscari di Venezia, anno accademico 2013-2014

- [35] Palet A., *Tratado de Pintura: Color, Pigmento y Ensayo*, Edicions de la Universitat de Barcelona, 2002
- [36] Izzo F.C., *20th century artists' oil paints: a chemical-physical survey*, 2010
- [37] Tusuma C.S., Mecklenburg M.F., *The influence of lead ions on the drying oils*, *Reviews in Conservation*, number 6, 2005
- [38] Osawa Z., *Role of Metals-Deactivators in Polymer Degradation*, *Polymer Degradation and Stability* 20, pp.203-236, 1988
- [39] Middlemiss R.G., Olszanski D.J., *New Catalysts for Highsolids Coatings, Part 1.*, *Am. Paint Coat. J.*, 78, pp. 35–43, 1993
- [40] Soucek M.D., et al., *Review of autoxidation and driers*, *Progress in Organic Coating* 73, pp.435-454, 2012
- [41] Gorkum R.V., *Manganese Complexes as Drying Catalysts for Alkyd Paints*, Leiden University, 2005
- [42] Meneghetti S.M.P., et al, *Substitution of lead catalysts by zirconium in the oxidative polymerization of linseed oil*, *Progress in Organic Coatings* 33, pp.219–224, 1993
- [43] Mueller E.R., *Mechanism of drier action*, *Industrial & Engineering Chemistry* 46, pag. 562-569, 1954
- [44] Waldie J.M. *Surface coatings Vol 1: Raw materials and their usage*, Springer, 1983
- [45] Klebsattel, C.A., *Paint driers*, *Protective and Decorative Coatings Vol. 1*, ed. Mattiello J.J, John Wiley & Sons, New York, pp. 499–534, 194

Capitolo 2: Materiali e metodi

2.1. La collezione di stesure pittoriche

Il lavoro tesi è focalizzato sull'influenza esercitata dai pigmenti inorganici tradizionali sui processi di invecchiamento degli oli siccativi maggiormente impiegati in pittura: lino, noce e papavero.

I campioni provengono da una collezione veneziana di stesure pittoriche applicate su vetri, conservate in ambiente controllato dal 1992. La collezione include inoltre i pigmenti in polvere e i tre differenti *medium* pittorici utilizzati per la preparazione delle stesure stesse.

Di seguito vengono riportate le schede relative ai pigmenti analizzati.



Fig.2.1 Stesure pittoriche analizzate

I PIGMENTI DELLA COLLEZIONE



Nome

Bianco d'argento (Biacca)
(PW1)

Formula chimica

$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$

Color Index

PW 25-77231

Origine

Inorganica, minerale e sintetica. Ottenuto per esposizione del piombo metallico a vapori di aceto, successiva idrolisi e carbonatazione.

Periodo d'uso

Conosciuto sin dal IV secolo a.C., fu utilizzato dagli Egizi, Greci e Romani, nel Rinascimento fino al XIX secolo, sostituito, per la sua elevata tossicità, prima dal bianco di zinco e in seguito dal bianco di titanio

Casa produttrice

Maimeri



Nome

Giallo di cadmio (PY2)

Formula chimica

CdS

Color Index

PY 37-7719

Origine

Inorganica, minerale e sintetica

Periodo d'uso

Scoperto da Stromeyer nel 1818, fu commercializzato dal 1840.

Casa produttrice

Maimeri



Nome

Giallo di cromo (PY1)

Formula chimica

PbCrO_4

Color Index

PY 34-77600

Origine

Inorganica, sintetica

Periodo d'uso

Fu sintetizzato per la prima volta dal chimico francese Nicholas Louis Vauquelin (1763-1829) mentre effettuava degli studi sulle proprietà di un minerale chiamato crocoite, dal quale poté ottenere precipitati gialli, verdi e rossi. Prodotto commercialmente dal 1818

Casa produttrice

Ignota



Nome

Giallo di Zinco (PY4)

Formula chimica

$\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)
 $(\text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2)$ (2)

Color Index

PY 36-77955 (1)

PY 36-77956 (2)

Origine

Inorganico, sintetico

Periodo d'uso

Come tutti i pigmenti contenenti lo ione cromato è stato sviluppato da Vauquelin nei primi anni del XIX secolo.

Casa produttrice

Ignota



Nome

Ocra gialla (PY5)

Formula chimica

Fe(OH)_3 (+ argilla)

Color Index

PY 42/43-77492

Origine

Inorganico, minerale

Periodo d'uso

Le terre contenenti goethite sono diffuse in tutto il mondo sin dall'antichità [1].

Casa produttrice

Ignota



Nome

Giallo di Napoli (PY3)

Formula chimica

$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$

Color Index

PY 41-77588/77589

Origine

Inorganico, sintetico
Ottenuto per calcinazione del litargirio, di sali d'ammonio, di allume e di antimonio di potassio.

Periodo d'uso

Impiegato come pigmento dal XVI secolo. Fu usato maggiormente a cavallo fra il 1740-1850

Casa produttrice

Ignota



Nome

Terra verde (PG1)

Formula chimica

Silico-alluminati di Fe (II), Fe (III), Mg e K

Color Index

PG 23-77009

Origine

Inorganico, minerale, naturale.

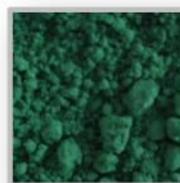
Si ottiene dalla macinazione dei minerali celadonite e glauconite.

Periodo d'uso

Conosciuto dai Greci e Romani, utilizzato durante il Medioevo e il Rinascimento, fino al XIX secolo

Casa produttrice

Maimeri



Nome

Verde Veronese (PG2)

Formula chimica

$\text{Cu(AsO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Color Index

PG 18-77289

Origine

Inorganico, minerale e sintetico

Periodo d'uso

Scoperto nel 1778, impiegato sino al 1814, quando fu rimpiazzato dal verde smeraldo. E' stato poco utilizzato soprattutto per l'elevata tossicità



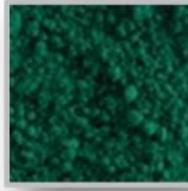
Nome
Verde ossido chiaro di cobalto e titanio (PG3)

Formula chimica
 $\text{CoO} + \text{TiO}_2$

Origine
Inorganico, sintetico.
E' una varietà del più classico verde di cobalto contenente ossido di cobalto e bianco di zinco(ZnO).

Periodo d'uso
E' entrato in commercio a fine Ottocento[7].

Casa produttrice
Ignota



Nome
Verde idrato
Probabilmente ci si riferisce al Verde ossido di cromo trasparente, meglio noto come Viridian (PG4)

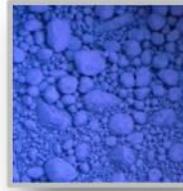
Formula chimica
 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Color Index
PG 18-77289

Origine
Inorganico, minerale e sintetico
Si ottiene dalla calcinazione di una miscela di bicromato di potassio con acido bórico

Periodo d'uso
Fu sintetizzato alla fine del 1700 da Vauquelin.

Casa produttrice
Ignota



Nome
Blu di cobalto (PB1)

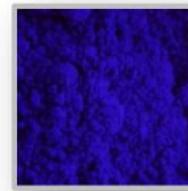
Formula chimica
 $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Color Index
PB 28

Origine
Inorganico, sintetico.
Il pigmento veniva sintetizzato calcinando una miscela di allumina e fosfato di cobalto.

Periodo d'uso
Scoperto all'inizio del XIX secolo da Gahn e Wenzel.
E commercializzato in Francia a partire del 1807.

Casa produttrice
Ignota



Nome
Oltremare celeste (blu oltremare artificiale) (PB2)

Formula chimica
 $2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{S}$

Color Index
PB 29-77007

Origine
Inorganico, sintetico

Periodo d'uso
Fu prodotto per la prima volta in Francia da Jean Baptiste Guimet intorno al 1827[x].

Casa produttrice
Maimeri



Nome
Minio (PR1)

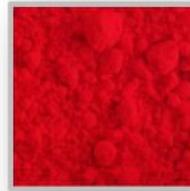
Composizione
 Pb_3O_4

Color Index
PR 105-77578

Origine
Inorganico, minerale, naturale e sintetico.
Si ottiene dalla macinazione del minerale.
Artificialmente può essere ottenuto scaldando il litargirio (PbO) in ambiente aerobico o calcinando la biacca.

Periodo d'uso
I primi a farne uso furono i Greci. Viene impiegato tuttora.

Casa produttrice
Ignota



Nome
Vermiglione (PR2)

Composizione
HgS

Color Index
PR 106-77766

Origine
Inorganico, minerale, naturale e sintetico
Viene estratto principalmente dalle miniere di Almadén in Spagna, o dal Monte Amiata

Periodo d'uso
Il pigmento naturale fu utilizzato dai Cinesi già 2000 anni fa. Si crede lo scopritore del cinabro artificiale fu un famoso alchimista arabo del VIII sec.

Casa produttrice
Angeloni



Nome
Terra d'ombra naturale(PBR1)

Composizione
 $\alpha\text{-FeO(OH)}$ + argilla + quantità variabili di pirolusite (MnO_2)

Color Index
PB 6-77491

Origine
Inorganico, minerale e naturale.
Ottenuto per macinazione della materia prima.
La pirolusite è il responsabile della tonalità della terra.

Periodo d'uso
Impiegato sin dall'antichità.

Casa produttrice
Angeloni



Nome
Terra d'ombra bruciata (PBR2)

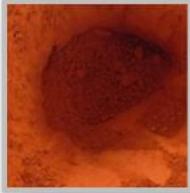
Composizione
 Fe_2O_3 + argilla + quantità variabili di pirolusite (MnO_2)

Color Index
PB 7-7749

Origine
Inorganico, minerale e sintetico.
Ottenuto per calcinazione della Terra d'ombra naturale.
La pirolusite è il responsabile della tonalità della terra.

Periodo d'uso
Impiegato sin dall'antichità.

Casa produttrice
Angeloni

**Nome**

Terra di Siena bruciata
(PBR3)

Composizione

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (60%)
+ MnO_2 (1%)

Color Index

PB 7-77492

Origine

Inorganico, minerale,
naturale.

Periodo d'uso

Conosciuto fin dall'epoca
preistorica.

Casa produttrice

Angeloni

**Nome**

Grafite (PBK1)

Composizione

C + impurità

Color Index

PBK 10-77265

Origine

Inorganico, minerale,
naturale e sintetico.

E' ottenuto dalla
macinazione del minerale
grafite, la forma cristallina
più comune del carbonio.

Periodo d'uso

Utilizzato sin dall'antichità.
Molto usato nel Medioevo.

Casa produttrice

Ignota

2.2 LE TECNICHE ANALITICHE

2.2.1 Fluorescenza a raggi X (XRF)

La spettrofotometria XRF è una tecnica analitica non distruttiva impiegata per la determinazione della composizione elementare di sostanze inorganiche [1] attraverso l'identificazione degli elementi presenti, dal sodio (numero atomico 11) all'uranio (numero atomico 92) [2].

Il principio fisico che la caratterizza si basa sull'eccitazione del campione attraverso l'emissione di raggi X. Quando i fotoni appartenenti alla regione dei raggi X (o γ) incidono su una superficie possono subire diverse interazioni. Il fotone incidente può cedere parte della sua energia e modificare la sua traiettoria (effetto Compton o diffusione anelastica), modificare la sua traiettoria mantenendo invariata la sua energia (effetto Rayleigh o diffusione elastica) oppure venire interamente assorbito provocando l'emissione di raggi X di fluorescenza (effetto fotoelettrico).

Quando i fotoni incidenti subiscono l'effetto fotoelettrico e possiedono sufficiente energia, possono estrarre elettroni dalle orbite più interne degli atomi presenti denominate nell'ordine K, L, M, N, ecc., lasciando gli atomi stessi in uno stato eccitato [3].

Essendo gli stati eccitati instabili, l'atomo tenderà a ritornare al suo stato di minore energia, provocando salti di elettroni dagli orbitali più esterni verso quelli più interni nei quali si è generata una vacanza elettronica. In ognuna di queste transizioni vi è una perdita di energia che si tradurrà in una emissione di fotoni di raggi X caratteristici (Fig.2.2)

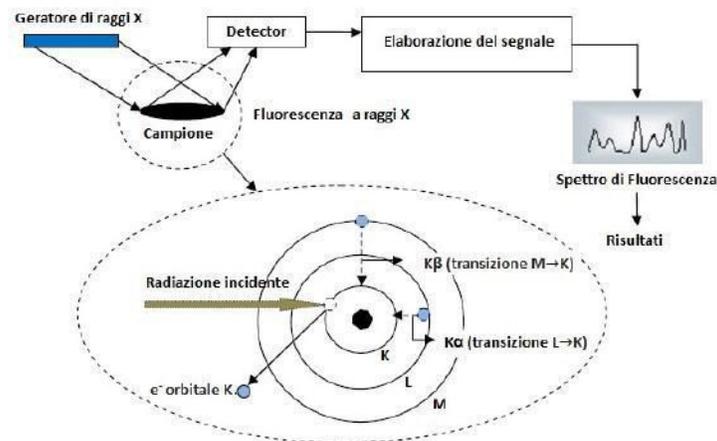


Fig.2.2: Schema generale dello spettrometro XRF e della transizione degli elettroni negli orbitali

E' doveroso menzionare che i raggi X emessi sono caratteristici per ogni elemento, e non dipenderanno dall'intorno molecolare in cui questi sono inseriti, e dunque l'energia emessa per un dato elemento non sarà influenzata dal tipo di legame esistente.

Per tale motivo, vengono rilevate le $K\alpha$ e le $K\beta$ che sono le energie delle righe emesse in corrispondenza dell'estrazione di uno degli elettroni dell'orbitale K con conseguente salto di un elettrone da un orbitale più esterno [3].

Dall'analisi si ottiene uno spettro di fluorescenza, che relaziona l'energia emessa e l'intensità della radiazione.

Applicazione della Fluorescenza X nel campo dei Beni Culturali

Nel campo dei Beni Culturali, sin dal 1970, venne impiegata la tecnica della fluorescenza a Raggi X per lo studio e la caratterizzazione di differenti tipologie di opere, quali pitture, pietre, ceramiche, smalti e vetri. Grazie alle sue caratteristiche di non distruttività e non invasività venne considerata sin da subito una tecnica eccellente per l'analisi e lo studio della composizione elementare di opere d'arte [5].

La diffusione di nuovi pigmenti introdotti sul mercato, dovuta alle sperimentazioni chimiche e agli sviluppi tecnologici dei primi decenni del secolo è un fenomeno ancora in gran parte da studiare. Molti sono gli aspetti critici che sono nati a seguito di queste innovazioni: le composizioni chimiche dei nuovi pigmenti sono raramente dichiarati dalle industrie; i diversi processi di sintesi spesso influiscono sulle caratteristiche chimico-fisiche dei pigmenti (ad esempio sulla consistenza e sulla brillantezza ai colori); al fine di rendere migliori le loro proprietà visco-elastiche vengono addizionati notevoli quantità di plasticizzanti, conservanti e cariche inerti che ne pregiudicano però purezza e stabilità.

In questo lavoro di tesi, tale metodologia è stata utilizzata come analisi preliminare per la caratterizzazione dei pigmenti adoperati nelle stesure pittoriche della collezione.

Condizioni di misura e strumentazione.

Le analisi sui pigmenti provenienti dalla collezione sono state condotte con uno Spettrometro XRF Philips MiniPalm con sorgente al rodio e operante a 20KV e μmA variabile a seconda del campione al fine di mantenere l'analisi in un range tra i 4000 e gli 8000 cps. I dati sono stati elaborati con il software in dotazione allo strumento (software MiniPalm).

2.2.2 Spettroscopia Infrarossa In Trasformata Di Fourier (FTIR)

La spettroscopia infrarossa è una metodologia di analisi molecolare adatta al riconoscimento di un'ampia classe di composti inorganici e organici.

Nel campo dei Beni Culturali, questa tecnica è usata per l'analisi superficiale dei materiali e per la loro caratterizzazione. Per materiali solidi o film spessi (es. carta, pergamena, legno ecc.) è infatti richiesta una preparazione minima, se non addirittura nulla, del campione.

La metodologia opera in regioni spettrali in cui le radiazioni IR producono sulla materia vibrazioni più o meno intense a livello molecolare. A seconda della regione spettrale con la quale si lavora, e pertanto dall'energia della radiazione utilizzata, l'interazione sarà di diversa natura: eccitazione degli elettroni, vibrazione e rotazione dei legami molecolari [7].

Lo spettro infrarosso si estende da 10 a 14300 cm^{-1} , da un punto di vista funzionale viene diviso in tre zone: IR lontano, dove si producono gli assorbimenti dovuti ai cambi rotazionali, IR medio (MIR o semplicemente IR) dove hanno luogo le vibrazioni fondamentali e IR vicino (NIR), dove si producono gli assorbimenti dovuti agli overtones e alle combinazioni fra le bande fondamentali (tab 2.1).

Regione	Transizione caratteristica	Lunghezza d'onda (nm)	Numero d'onda (cm^{-1})
Infrarosso vicino NIR	overtones e combinazioni	700 – 2500	14300 - 4000
Infrarosso medio MIR	vibrazioni fondamentali	2500 - $5 \cdot 10^4$	4000 - 200
Infrarosso lontano	rotazioni	$5 \cdot 10^4$ - 10^6	200 - 10

Tabella 2.1: Regioni spettrali e transizioni caratteristiche corrispondenti

Ciascuno di questi moti vibrazionali viene rappresentato da una curva di energia potenziale differente (bande fondamentali e corrispondenti overtones nell'infrarosso).

I moti vibrazionali che possono prodursi includono:

- variazione della distanza del legame (stretching simmetrico o asimmetrico);
- mutazione dell'angolo del legame (bending simmetrico o asimmetrico nel piano e simmetrico o asimmetrico fuori dal piano) [10].

Spettrofotometria FTIR in Riflettanza Totale Attenuata (ATR)

La spettroscopia FTIR in Riflettanza Totale Attenuata (ATR) è usata per l'analisi superficiale dei materiali e per la caratterizzazione di materiali con alto spessore o fortemente assorbenti da poter essere analizzati in spettroscopia IR in trasmissione. Per materiali solidi o film spessi non si richiede nessuna preparazione del campione. Nella spettroscopia ATR-IR la radiazione infrarossa passa attraverso un cristallo

trasparente all'IR con alto indice di rifrazione che permette alla radiazione di essere riflessa all'interno molteplici volte.

La superficie di campionamento è pressata sulla superficie superiore del cristallo, quindi la radiazione IR dallo spettrometro entra nel cristallo, si riflette attraverso di esso e penetra all'interno del campione. L'intensità dell'onda viene raccolta all'uscita dal cristallo in direzione opposta al fascio incidente ed analizzata.

Il cristallo più in uso è il diamante in quanto ha la migliore durata e inerzia chimica e produce un basso rumore di fondo.

Strumento e condizioni di misura

In questo lavoro di tesi l'analisi ATR ha permesso la caratterizzazione di prodotti dell'invecchiamento delle stesure di oli siccativi, quali acidi grassi liberi, saponi metallici, e composti a basso peso molecolare quali aldeidi e chetoni.

Lo strumento utilizzato è un FTIR Nicolet Nexus 750 ($5400\text{-}350\text{ cm}^{-1}$) in modalità ATR, con cristallo di diamante, capacità 0.75 mm e profondità di circa $1\text{ }\mu\text{m}$. Il software utilizzato per elaborare gli spettri è stato Origin 10.

2.2.3 Analisi termiche: analisi termogravimetrica (TGA) e Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

Le analisi termiche riuniscono un gruppo di tecniche che misurano le variazioni fisiche e chimiche di un materiale sottoposto ad un programma di temperatura controllata [13]. Questi cambiamenti possono includere un assorbimento o un rilascio di energia, Analisi Termica Differenziale (DTA), una perdita o un guadagno di massa, Termogravimetria (TG) e più raramente variazioni dimensionali, Dilatrometria (TDA) [4]. I metodi termici differiscono oltre che per le proprietà misurate anche per i programmi di temperatura applicati.

L'analisi termogravimetrica (TGA) misura le variazioni di peso di un materiale all'aumentare della temperatura e consente, ove possibile, la quantificazione della sostanza riconosciuta. Nel settore dei beni culturali le analisi termiche trovano il loro ideale impiego nell'analisi di materiali lapidei prevalentemente artificiali, quali malte, stucchi e ceramiche. Il campione non ha bisogno di preparazione particolare, ma deve pesare al massimo poche centinaia di milligrammi. Per questo è una tecnica soggetta alle variazioni eventuali di omogeneità dei campioni.

Gli strumenti impiegati in Termogravimetria sono composti da: una termobilancia, un forno, un sistema di gorgogliamento dei gas per garantire un'atmosfera inerte (azoto) o reattiva (aria/ossigeno) e un sistema computerizzato per il controllo dello strumento, l'acquisizione e l'elaborazione dei dati.

In Fig.2.3: sono riportati schematicamente i componenti appena descritti di un Termogravimetro.

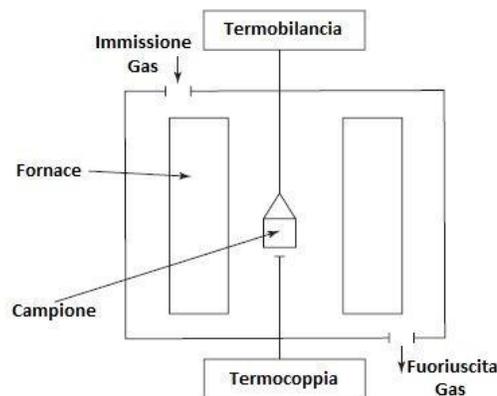


Fig.2.3: Rappresentazione schematico del Termogravimetro

Dall'analisi si ottiene un diagramma dove è riportata la variazione in peso percentuale in funzione della temperatura (termogramma), o la curva di decomposizione termica. I termogrammi forniscono informazioni sui meccanismi e sulle cinetiche di degrado delle molecole.

Effettuando la derivata prima del termogramma si ottiene la curva DTG, la quale mostra i picchi associati ad ogni perdita o acquisizione di massa.

La calorimetria a scansione differenziale consente l'analisi delle transizioni termiche di fase di un campione sia in maniera qualitativa (dall'analisi della temperatura alla quale avviene la transizione) sia quantitativa (dall'analisi dell'area del picco di transizione). Il campione deve generalmente pesare poche decine di milligrammi e quindi anche questa è un'analisi che può essere particolarmente soggetta ad eventuali disomogeneità nei campioni. È tipico l'utilizzo della calorimetria per misurare la fusione di una parte cristallina o la transizione vetrosa di un polimero. Per questo rappresenta un valido aiuto per il riconoscimento di sostanze, anche se, come per la termogravimetria, una sola analisi DSC non consente l'identificazione certa, ma semmai l'esclusione della presenza di altre componenti.

È una tecnica sperimentale dinamica che permette di determinare la quantità di calore che viene assorbita o liberata da una sostanza quando è mantenuta a temperatura costante durante un periodo di tempo determinato, o quando è riscaldata/raffreddata a velocità costante, in un determinato intervallo di temperatura.[14]

La differenza sostanziale tra DSC e DTA è che, mentre la prima è un metodo calorimetrico nel quale vengono misurate le differenze di energia, nella seconda, vengono registrate le differenze di temperatura. I programmi di temperatura dei due metodi sono analoghi.

In Fig.2.4 si riportano schematicamente i componenti di uno strumento DSC.

Ogni crogiolo è equipaggiato con una termocoppia ad alta sensibilità per la misurazione della temperatura e con una resistenza che si occupa di mantenere il crogiolo alla temperatura programmata (T_p)

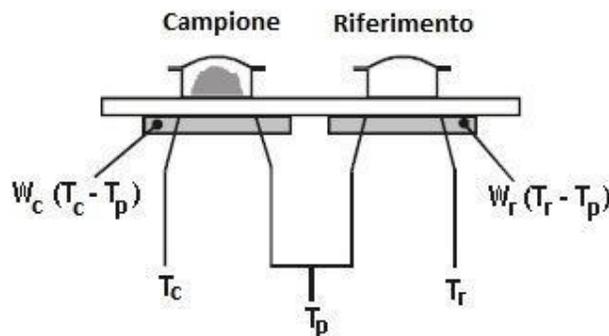


Fig.2.4: Rappresentazione basica di uno strumento DSC

Le temperature istantanee del crogiolo del campione (T_c) e del riferimento (T_r) vengono misurate e confrontate con il valore della temperatura programmata (T_p)

L'energia somministrata dal sistema ad ogni crogiolo è una funzione lineare della differenza tra la temperatura istantanea e quella programmata:

$$E_c = W_c (T_c - T_p) \quad (\text{eq. 3})$$

$$E_r = W_r (T_r - T_p) \quad (\text{eq. 4})$$

E_c e E_r sono le energie elettriche fornite dalle resistenze corrispondenti, mentre W_c e W_r sono costanti del sistema che dipendono dalle caratteristiche del materiale, dalla massa e dalla sua capacità termica.

Strumento e condizioni di misura

L'analisi TGA-DSC effettuata sui pigmenti e sui campioni prelevati dalle stesure pittoriche è stata eseguita utilizzando un apparato Netzsch409/C ubicato nel Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica (DAIS) dell'Università Ca' Foscari. I dati sono stati acquisiti con il software STA Netsch e successivamente elaborati con il programma Origin 10. Il programma di temperatura è stato impostato con una rampa da 25°C a 950°C e con una velocità di riscaldamento di 10°C al minuto. Le analisi sono state eseguite in atmosfera di aria e azoto, con una velocità di flusso di 80 e 40 ml/min rispettivamente. I campioni analizzati hanno un peso che rientra in un range di 4-6 mg e sono stati posti in un crogiolo di platino-rodio mentre come riferimento è stata utilizzata allumina (Al_2O_3).

Bibliografia

- [1] Haschke M., *Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy: Instrumentation and Applications*, Springer, Londra, 2014
- [2] Izzo F. C., *20th century artists' oil paints: a chemical-physical survey*, 2010
- [3] Seccaroni C., Moioli P., *Fluorescenza X, Prontuario per l'analisi XRF portatile applicata a superfici policrome*, Nardini Editore, Firenze, 2004
- [4] Stuart B., *Analytical Techniques in Material Conservation*, John Wiley & Sons, University of Technology, Sydney, 2007
- [5] Hall E. T., *X-Ray Fluorescence Analysis of Museum Object: a new instrument*, *Archaeometry* 15, pag. 53-78, 1973
- [6] Longoni A., et al., *A portable XRF spectrometer for non-destructive analyses in archaeometry*, Politecnico di Milano, 1998
- [7] Schwedt G., *The essential guide to analytical chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 1997
- [8] Osborne B.G. et al., *Practical NIR spectroscopy with applications in food and beverage analysis*, Longman Scientific & Technical, seconda edizione, Harlow, 2005
- [9] Hollas J.M., *Modern Spectroscopy*, John Wiley & Sons, seconda edizione, Chichester, 1992
- [10] Silverstein R.M., Webster F.X., *Spectrometric Identification Of Organic Compounds*, sesta edizione, John Wiley & Sons, New York, 1998
- [11] Griffiths P.R., Haseth J.A., *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, seconda edizione, Wiley, 2007
- [12] Rubinson K, Rubinson J.F., *Analisis instrumental*, Prentice Hall, Madrid, 2001
- [13] Charsley E.L., Warrington S.B., *Thermal Analysis: Techniques and Applications*, Royal Society of Chemistry, 1992
- [14] Surinach S., et al., *La calorimetria diferencial de barrido y su aplicacion a la Ciencia de Materiales*
- [15] Odlyha M., Scott R. P. W., *The "enthalpic" value of paintings*, *Thermochimica Acta*, 234, 165-178, 1994
- [16] Prati S. et al., *DSC application in the conservation field*, *J. Therm. Anal. Calorim.* 66, 315-327, 2001
- [17] Pires J., Cruz A. J., *Techniques of Thermal Analysis Applied to the Study of Cultural Heritage*, *J. Therm. Anal. Calorim.* 87, 411-415, 2007
- [18] R. E., et al., *A DSC study of the effect of lead pigments on the drying of cold pressed linseed oil*, *J. Therm. Anal. Calorim.* 80, 237-239, 2005
- [19] Odlyha M., *Characterisation of Aged Paint Films by Differential Scanning Calorimetry*, *Thermochimica Acta*, 134, 85-90, 1988

CAPITOLO 3: RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1. Studio spettroscopico dei pigmenti in polvere e delle stesure di olio giovane facenti parte della collezione

3.1.1. Caratterizzazione dei pigmenti per mezzo dell'analisi XRF e FT-IR in modalità ATR

Le analisi FTIR in modalità ATR e XRF hanno permesso di verificare la composizione dei pigmenti impiegati per la realizzazione delle stesure pittoriche e l'eventuale presenza di additivi. Spesso infatti le case produttrici inseriscono nelle formulazioni riempitivi (CaCO_3 , BaSO_4 , CaSO_4 ecc.) al solo fine di abbattere i costi di produzione.

PW-1

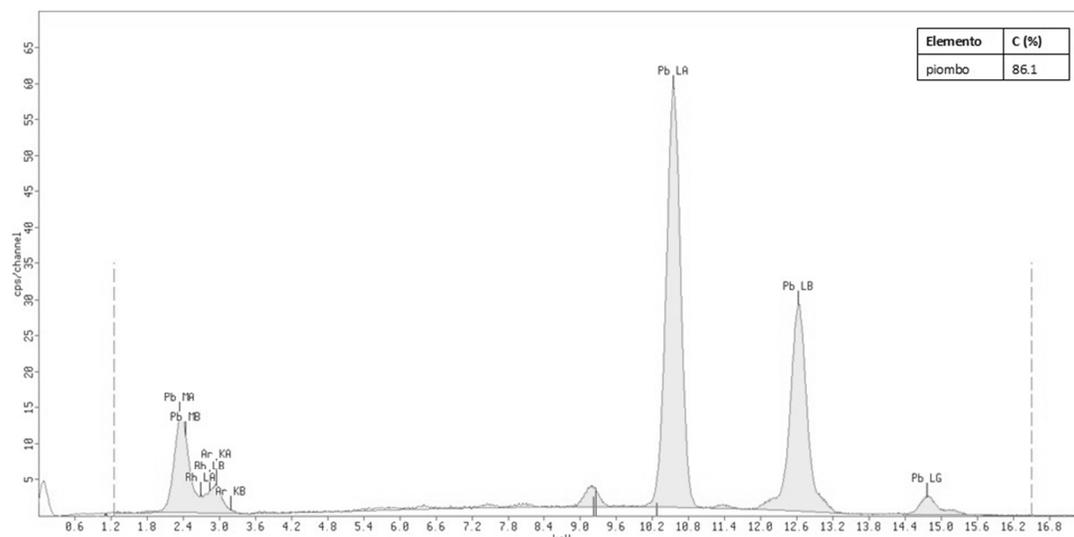


Fig 3.1: Spettro XRF del pigmento bianco PW-1

L'analisi XRF rivela esclusivamente la presenza di piombo (Fig. 3.1).

Lo spettro FTIR-ATR (Fig. 3.2) mostra le bande legate allo stretching dello ione carbonato (CO_3^{2-}) a 1393 cm^{-1} , 1047 cm^{-1} e 681 cm^{-1} . La presenza del picco nella regione ad alta frequenza dovuto alle vibrazioni di stretching del gruppo ossidrilico (O-H) permette di identificare il pigmento a base di piombo come carbonato basico di piombo [$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$] e non carbonato di piombo (PbCO_3) anche se non è possibile escludere attraverso le analisi impiegate la contemporanea presenza dei due pigmenti.

È dunque confermata la composizione dichiarata dal produttore (Maimeri).

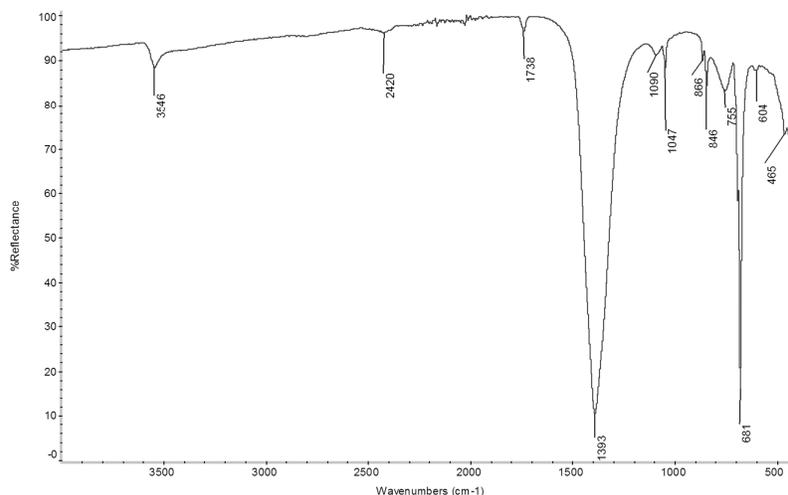


Fig. 3.2: Spettro FTIR-ATR del pigmento bianco PW-1

PY-1

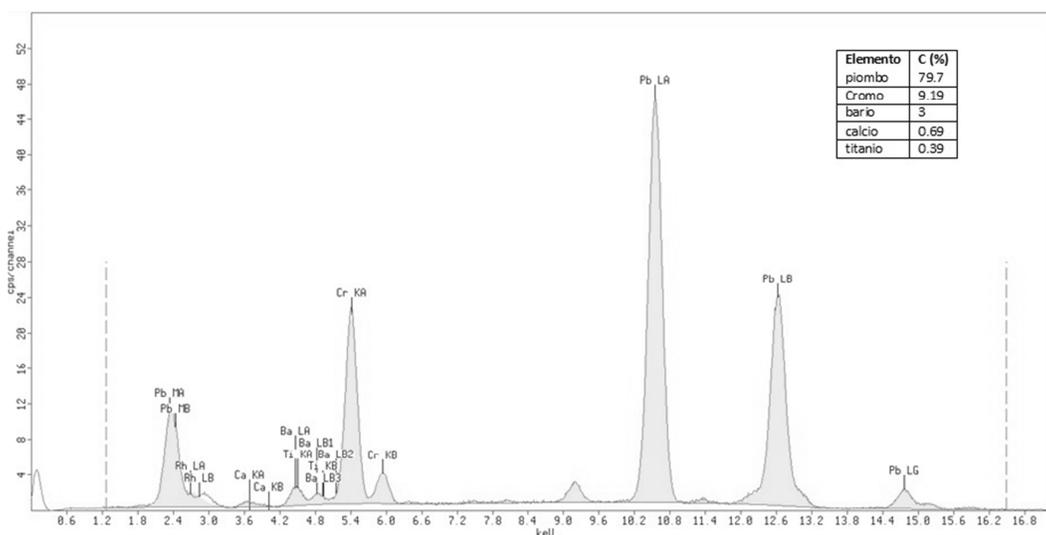


Fig. 3.3: Spettro XRF del pigmento giallo PY-1

Dallo spettro XRF del PY-1 (Fig. 3.2) si evince che i metalli presenti nella formulazione del pigmento sono piombo, cromo, bario e tracce di titanio e calcio.

Lo spettro FTIR-ATR (Fig.3.4) mostra bande associate alle vibrazioni di stretching dello ione cromato (CrO_4^{2-}) a 850 cm^{-1} e 824 cm^{-1} , le quali possono essere attribuite sia al cromato di piombo (PbCrO_4) che al cromato di bario (BaCrO_4). Il picco a 1047 cm^{-1} probabilmente è legato alla presenza di silicati che però non sono stati rivelati dall'analisi elementare. I picchi a 627 cm^{-1} e 596 cm^{-1} sono attribuibili alla presenza di ossidi di cromo.

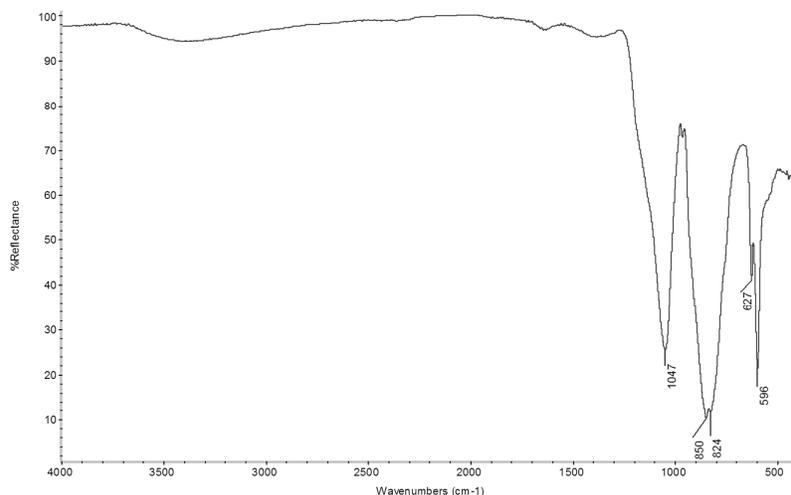


Fig. 3.4: Spettro FTIR-ATR del pigmento giallo PY-1

PY-2

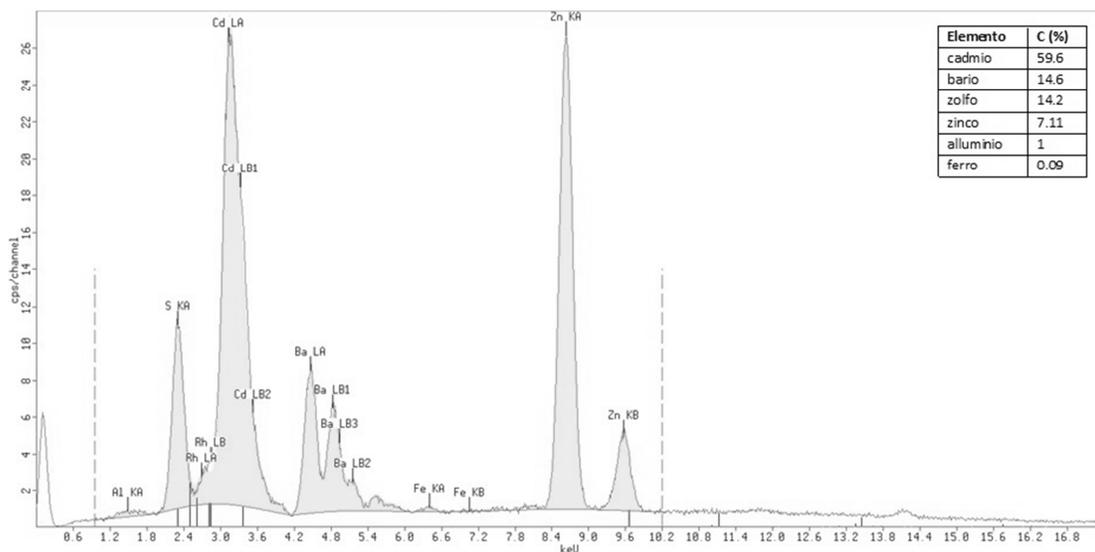


Fig. 3.5: Spettro XRF del pigmento giallo PY-2

Lo spettro XRF (Fig.3.5) evidenzia la presenza di picchi associati al cadmio e allo zolfo, confermando la composizione del pigmento (CdS) dichiarata dalla ditta produttrice Maimeri. La formulazione include anche un riempitivo [Litopone (ZnS + BaSO₄)] non indicato sull'etichetta identificato dalla compresenza di bario e zinco. L'analisi elementare ha inoltre rivelato impurezze di ferro.

L'analisi FTIR-ATR (Fig. 3.6) conferma la presenza di solfato di bario identificabile dagli assorbimenti a 1085 cm⁻¹ e 982 cm⁻¹ dovute alle vibrazioni di stretching dello ione solfato (SO₄²⁻), mentre i picchi a 634 cm⁻¹ e 607 cm⁻¹ sono associabili alle vibrazioni di bending out-of-plan del medesimo ione. Le spalle presenti a 1178 cm⁻¹ e 1720 cm⁻¹ sono invece associabili alle vibrazioni di stretching del legame zolfo-ossigeno (S-O). Non è stato possibile verificare la presenza di solfuro di cadmio e solfuro di zinco perché non presentano assorbimenti nel vicino infrarosso.

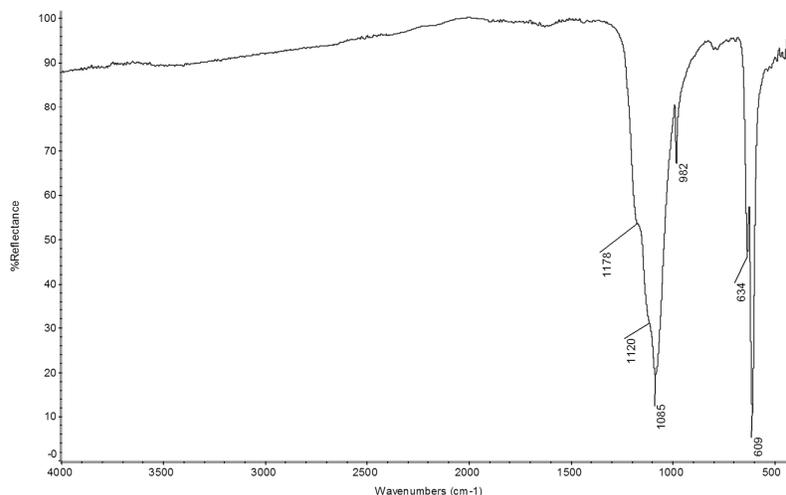


Fig 3.6: Spettro FTIR-ATR del pigmento giallo PY-2

PY-3

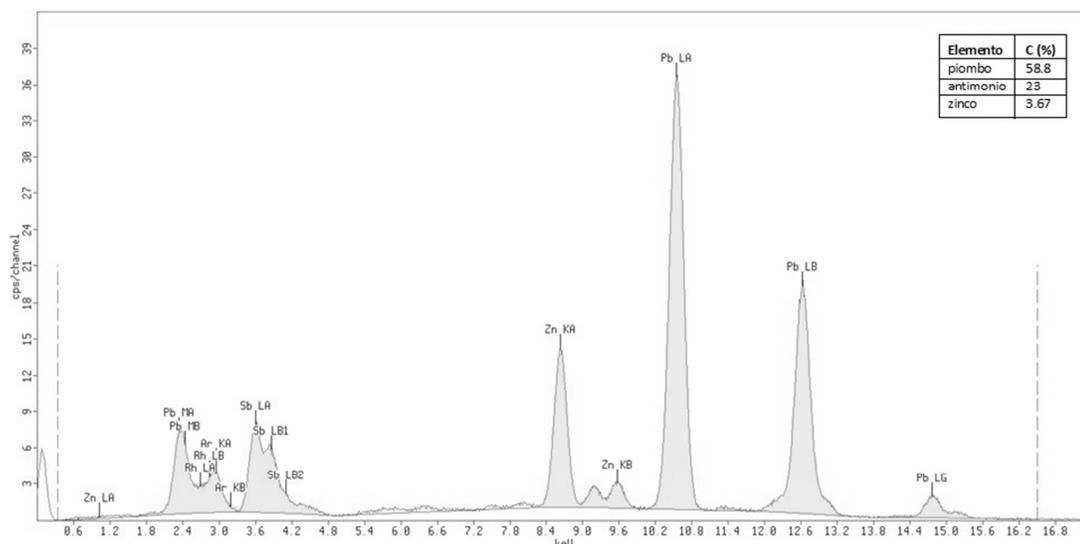


Fig. 3.7: Spettro XRF del pigmento giallo PY-3

La compresenza nello spettro XRF (Fig. 3.7) di picchi associati al piombo e all'antimonio indica l'utilizzo di antimonio di piombo [Pb₃(SbO₄)₂]. L'analisi elementare ha inoltre rilevato la presenza di zinco, riconducibile al bianco di zinco (ZnO), spesso introdotto nelle formulazioni per migliorarne le proprietà fisico-chimiche.

Lo spettro FTIR-ATR (Fig.3.8) conferma la presenza di antimonio di piombo rivelando le bande caratteristiche del giallo di Napoli nella regione dello spettro al di sotto dei 700 cm⁻¹ (654 cm⁻¹, 461 cm⁻¹, 411 cm⁻¹).

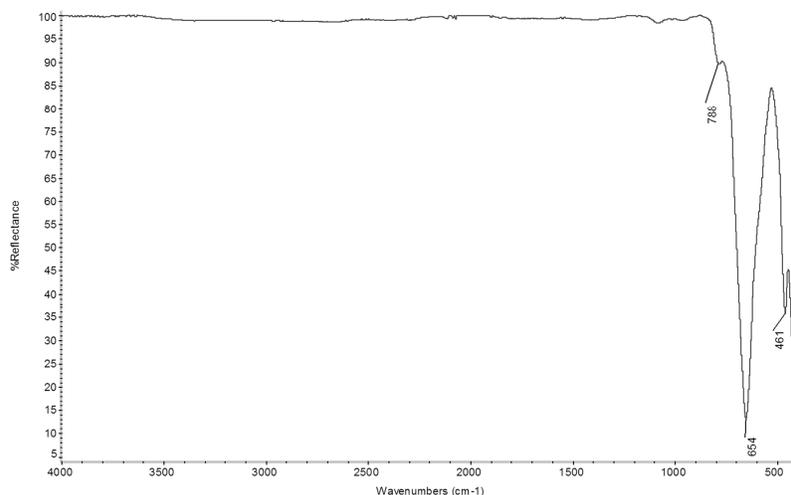


Fig. 3.8: Spettro FTIR-ATR del pigmento giallo PY-3

PY-4

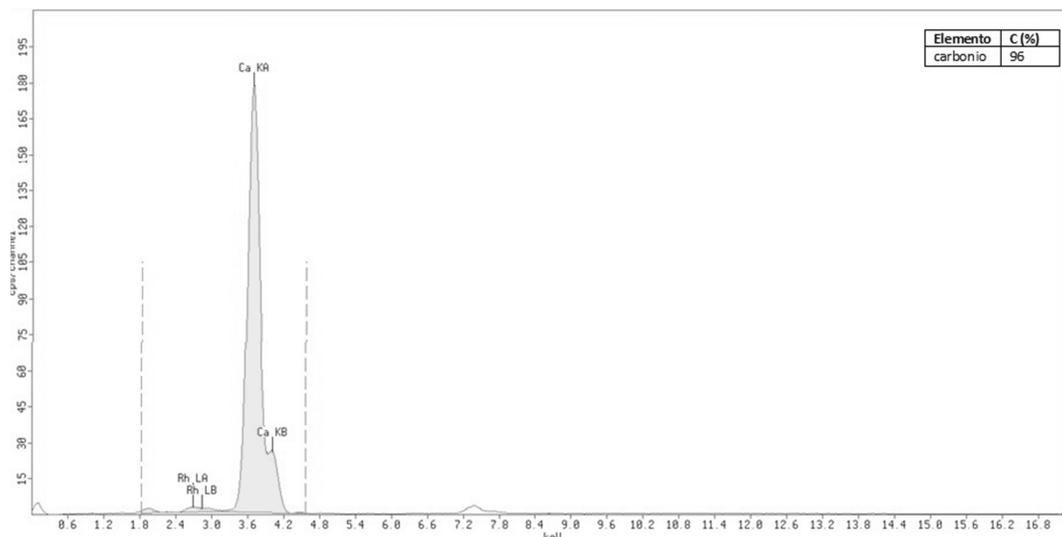


Fig. 3.9: Spettro XRF del pigmento giallo PY-4

Dall'analisi XRF (Fig. 3.9) si evince che, contrariamente a quanto indicato sull'etichetta, il pigmento giallo PY-4 non è composto da cromato basico di zinco e potassio ($ZnCrO_4 + K_2CrO_4$) generalmente individuato dalla presenza congiunta di Zn, Cr e K. L'unico elemento rilevato dall'analisi elementare è il calcio. Non esistendo pigmenti gialli contenenti calcio, la sua presenza è riconducibile esclusivamente al carbonato di calcio in veste di riempitivo e la colorazione gialla potrebbe essere forse legata alla presenza di un colorante di tipo organico.

Nello spettro FTIR-ATR (Fig.3.10) i picchi a 1395 cm^{-1} , 871 cm^{-1} e a 708 cm^{-1} relativi rispettivamente allo stretching asimmetrico, al bending out-of-plan e bending in-plan dello ione carbonato (CO_3^{2-}), confermano la presenza di carbonato di calcio.

Seppur poco intense, sono presenti bande di assorbimento tipiche di materiale organico (stretching CH 2992 cm^{-1} e 2866 cm^{-1}), che possono essere ricondotte alla presenza di un colorante organico responsabile della colorazione gialla.

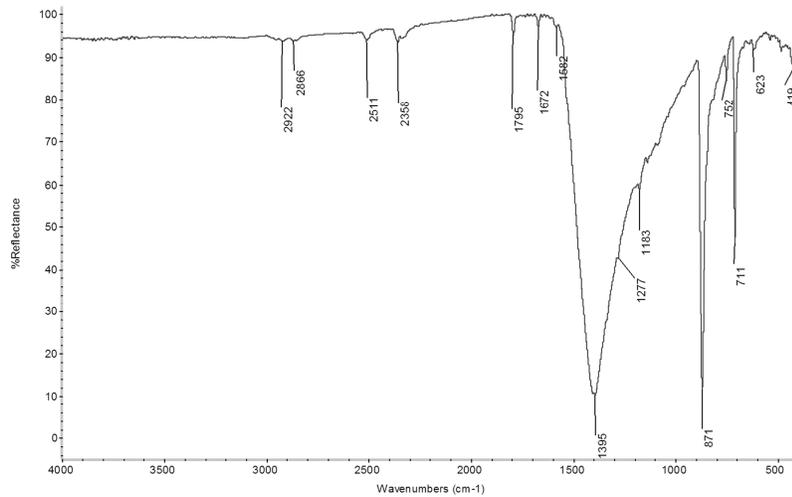


Fig. 3.10: Spettro FTIR-ATR del pigmento giallo PY-4

PY-5

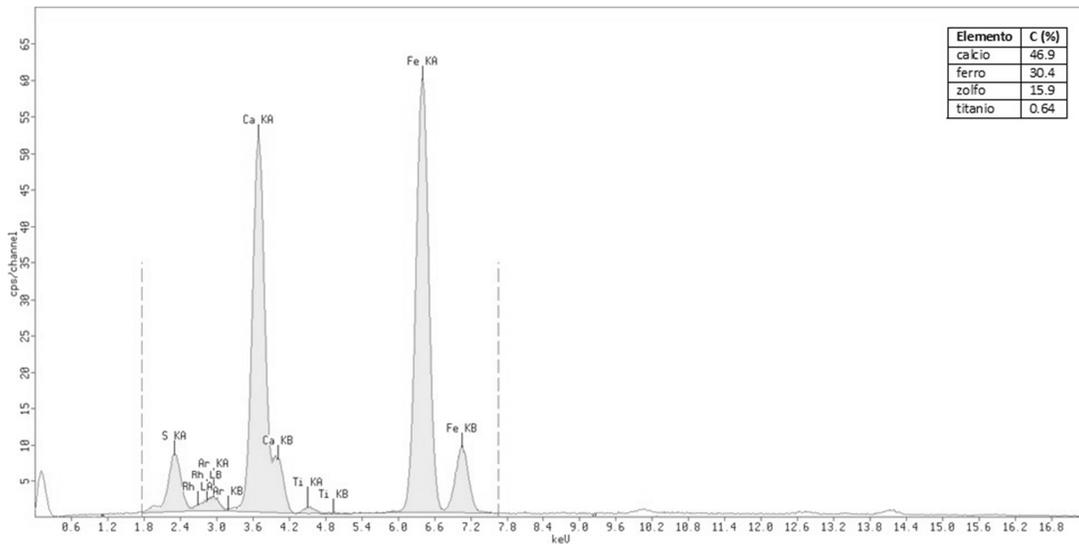


Fig. 3.11: Spettro XRF del pigmento giallo PY-5

Per mezzo dell'analisi XRF effettuata sul pigmento giallo PY-5 è stata riscontrata la presenza di ferro, calcio e zolfo e titanio (quest'ultimo presente a livello di impurezza). Lo spettro XRF (Fig. 3.11) non mostra picchi associati al silicio ed all'alluminio, elementi caratterizzanti la presenza di argille che sono i componenti secondari più comuni delle ocre gialle.

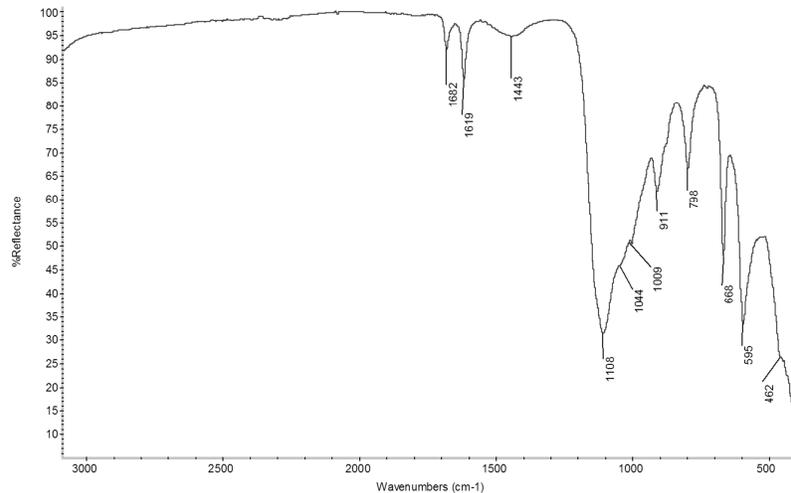


Fig. 3.12: Spettro FTIR-ATR del pigmento giallo PY-5

L'analisi FTIR-ATR rivela esclusivamente i picchi caratteristici del gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) confermando la presenza di calcio e zolfo.

Dalle analisi elementare e molecolare si evince che il pigmento è composto da ossidi di ferro e gesso in veste di riempitivo.

PG-1

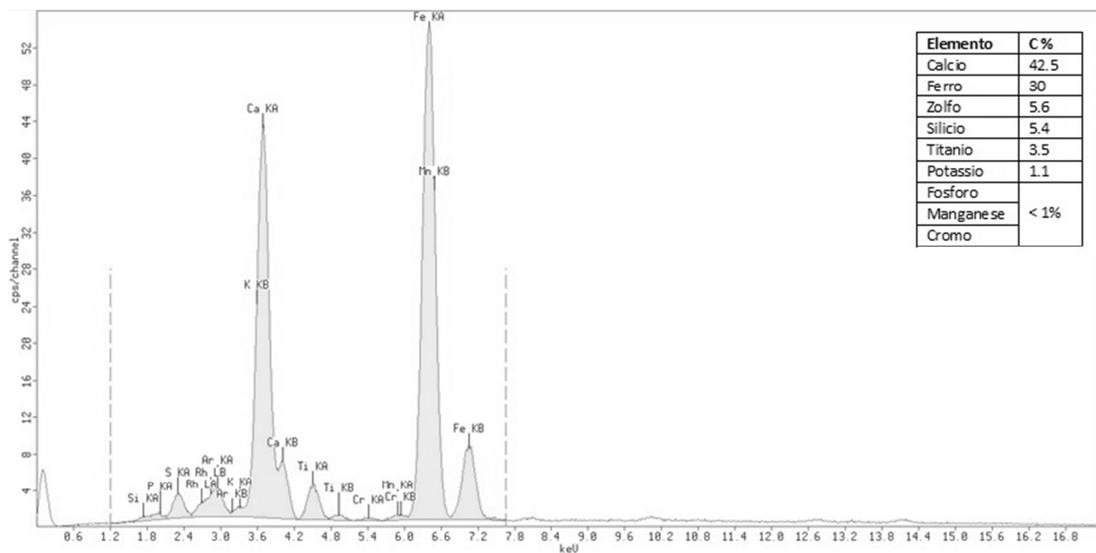


Fig. 3.13: Spettro XRF del pigmento verde PG-1

Dall'analisi XRF risulta che l'elemento più abbondante è il calcio. La bassa concentrazione percentuale di zolfo fa presupporre che nel pigmento siano presenti carbonato di calcio e gesso in veste di riempitivi.

L'assenza di picchi associati all'alluminio esclude la possibilità che si tratti di una terra verde contenente glauconite $(\text{K,Na})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ e Celadonite $\text{K}[(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}), (\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})](\text{AlSi}_3, \text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

I picchi associati al titanio indicano la presenza seppur discreta di bianco di titanio (TiO_2). L'analisi molecolare conferma la presenza di gesso ma non di carbonato di calcio.

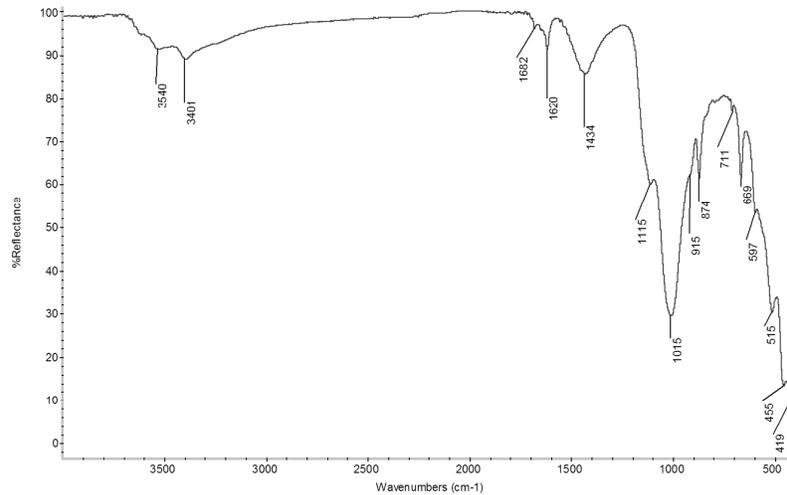


Fig. 3.14: Spettro FTIR-ATR del pigmento verde PG-1

PG-2

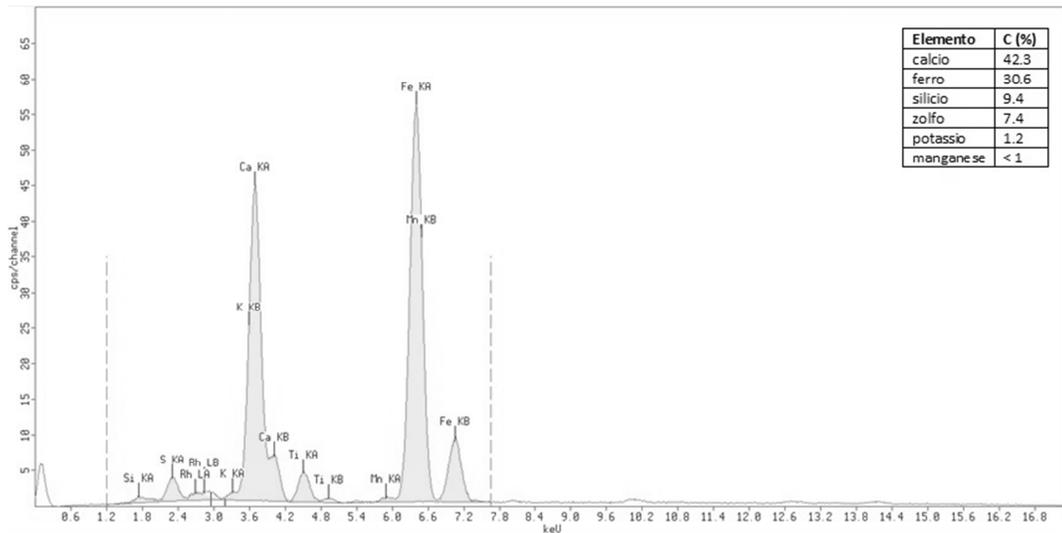


Fig. 3.15: Spettro XRF del pigmento verde PG-2

Nello spettro XRF (Fig. 3.15), l'assenza di picchi relativi al rame e all'arsenico esclude la presenza di arseniato di rame $[\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ nella composizione del pigmento verde. La presenza di ferro, silicio e manganese fa presupporre che il pigmento PG-2 verde sia una terra verde. La presenza di calcio e zolfo è confermata dall'analisi FTIR-ATR che rileva i picchi caratteristici del gesso (Fig. 3.16).

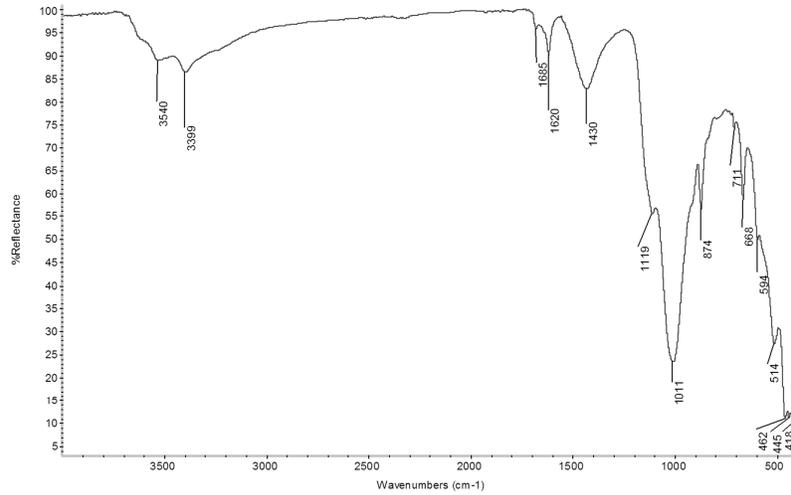


Fig. 3.16: Spettro FTIR-ATR del pigmento verde PG-2

PG-3

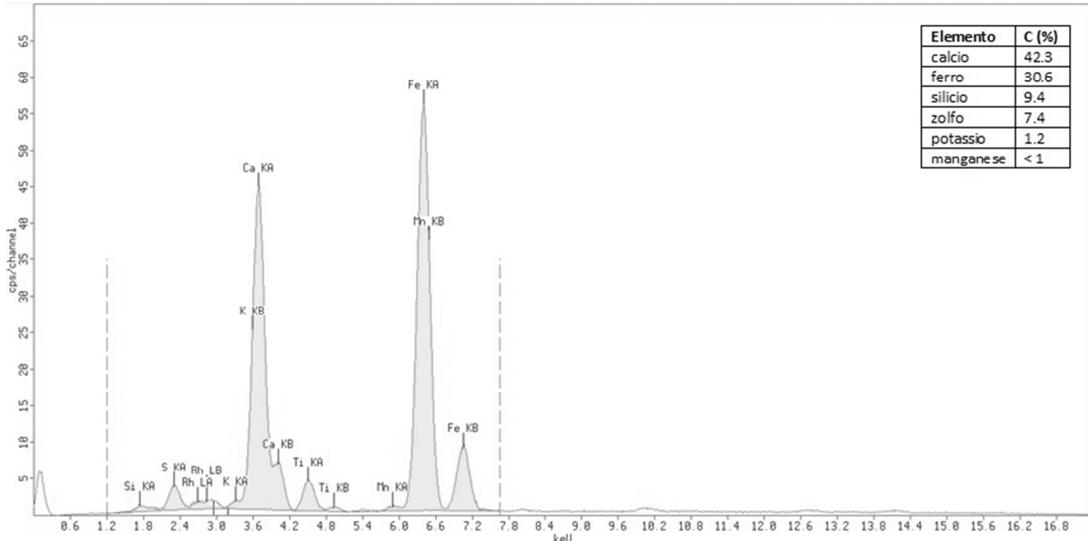


Fig. 3.17: Spettro XRF del pigmento verde PG-3

L'analisi XRF (Fig. 3.17) rileva la presenza di cobalto e titanio confermando la composizione del pigmento riportata sulla confezione. I picchi associati allo zinco probabilmente sono dovuti alla presenza di bianco di zinco (ZnO).

L'analisi FTIR-ATR conferma solo la presenza di ossido di titanio essendo l'unico composto della formulazione avente bande di assorbimento nel medio-infrarosso (1002 cm^{-1} , 529 cm^{-1}) (Fig. 3.18).

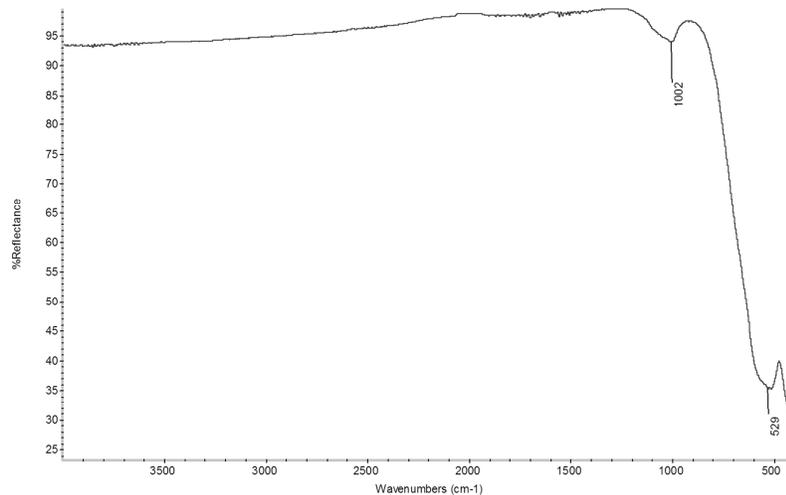


Fig. 3.18: Spettro FTIR-ATR del pigmento verde PG-3

PG-4

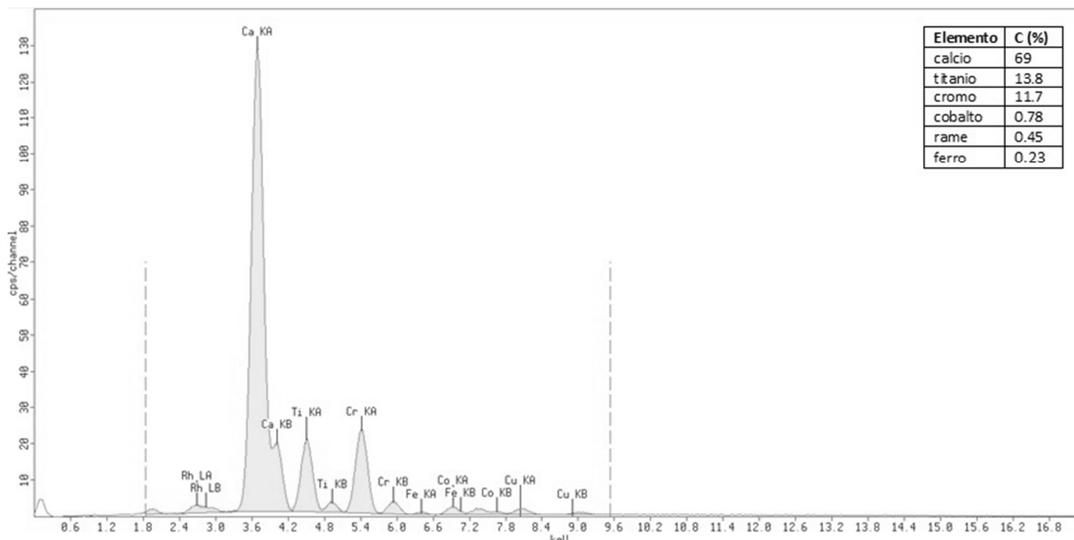


Fig. 3.19: Spettro XRF del pigmento verde PG-4

Dall'analisi XRF (Fig. 3.19) risulta la presenza di calcio, titanio e cromo.

Lo spettro FTIR-ATR (Fig.3.20) conferma la presenza di calcio mostrando i picchi caratteristici del carbonato di calcio a 1414 cm^{-1} , 872 cm^{-1} e 700 cm^{-1} . L'assenza delle bande associate all'acqua di cristallizzazione esclude la presenza di ossido di cromo idrato nella formulazione del pigmento PG-4.

Il pigmento è costituito da ossido di cromo (Cr_2O_3) e bianco di titanio (TiO_2).

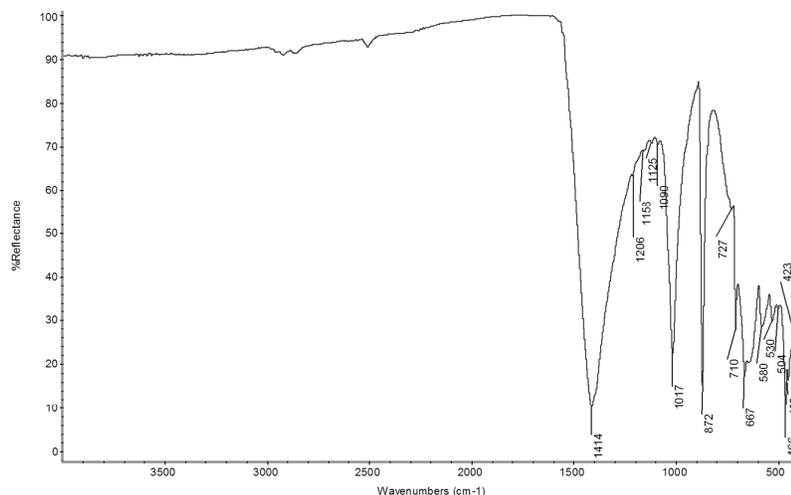


Fig. 3.20: Spettro FTIR-ATR del pigmento verde PG-4

PB-1

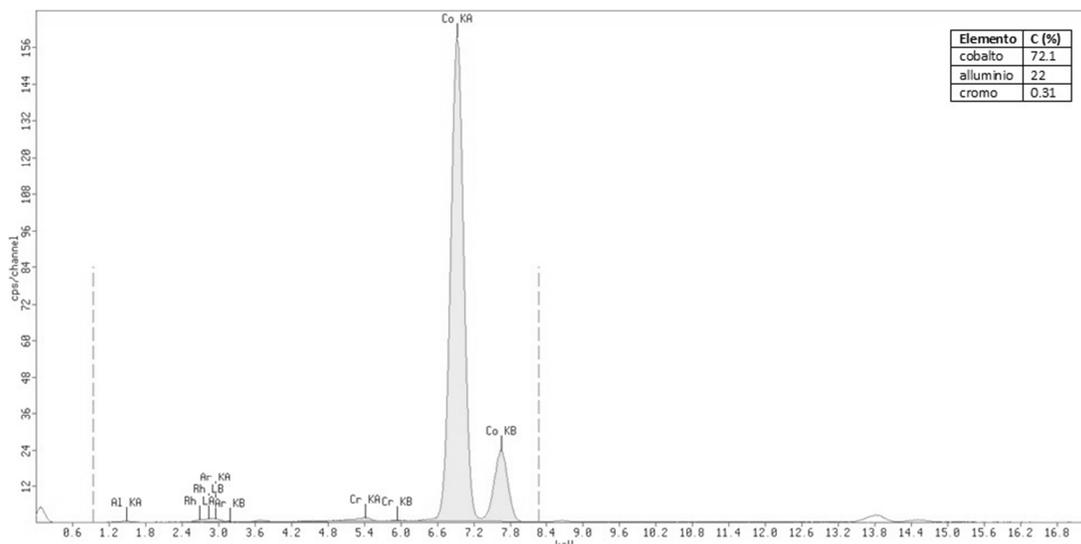


Fig. 3.21: Spettro XRF del pigmento blu PB-1

L'analisi XRF rileva la presenza di cobalto e alluminio.

Lo spettro FTIR (Fig. 3.22) mostra i picchi caratteristici del blu di cobalto (CoAl_2O_4) a 636 cm^{-1} , 566 cm^{-1} e 501 cm^{-1} .

Confermata dunque la formulazione riportata sul tubetto.

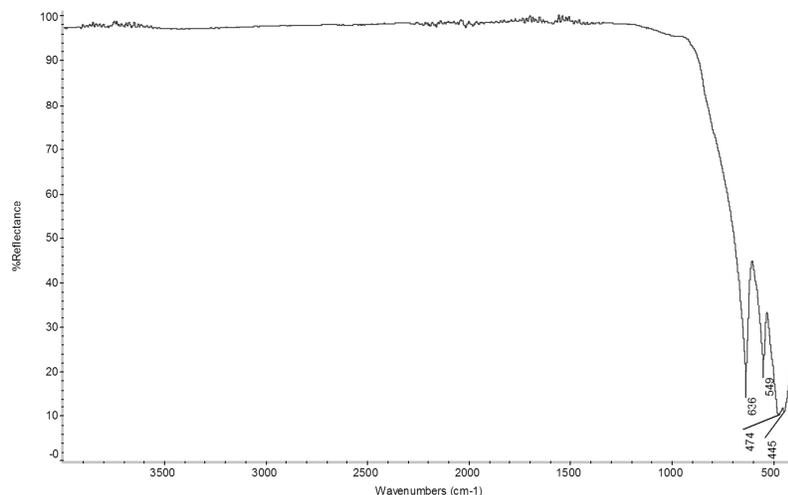


Fig. 3.22: Spettro FTIR-ATR del pigmento blu PB-1

PB-2

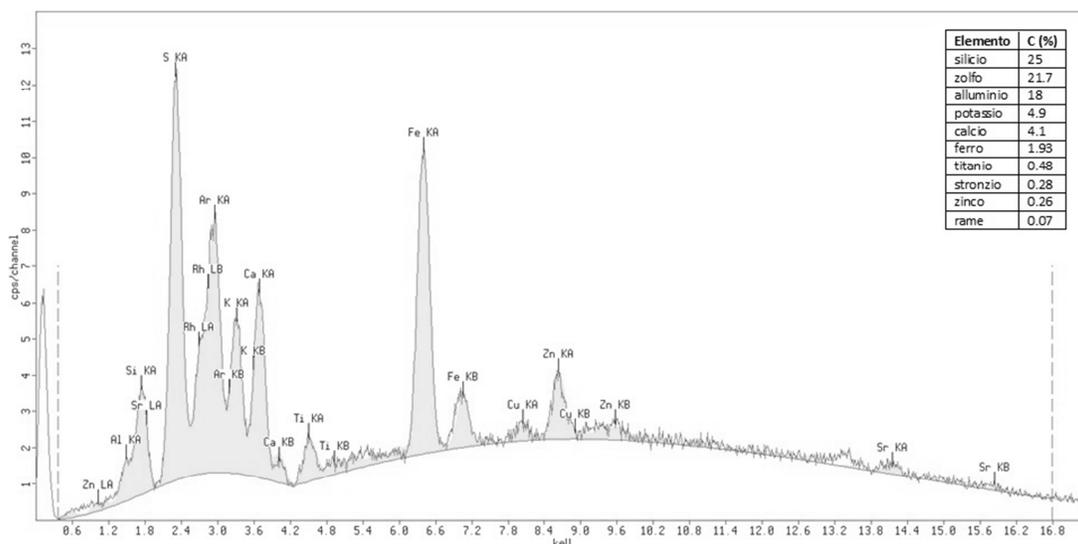


Fig. 3.23: Spettro XRF del pigmento blu PB-2

Dall'analisi elementare XRF (Fig. 3.23) risulta la compresenza di silicio, zolfo ed alluminio, elementi attribuiti al blu Oltremare. La presenza di impurità quali ferro, titanio e zinco è probabilmente legata ai processi di produzione del pigmento il quale viene sintetizzato a partire dal minerale caolino.

Le bande di assorbimento del pigmento analizzato per mezzo dell'analisi FTIR-ATR confermano la presenza di blu Oltremare. Lo spettro (Fig. 3.24) è dominato da un intenso picco a 985 cm^{-1} dovuto alle vibrazioni di stretching del legame Si-O. Gli alluminosilicati $[(\text{Al}_6\text{Si}_{16})\text{O}_{24}]$ presentano le vibrazioni del legame Al-O a 690 cm^{-1} e 659 cm^{-1} mentre i picchi a numero d'onda inferiori a 600 cm^{-1} sono associati alle vibrazioni di bending del legame Si-O.

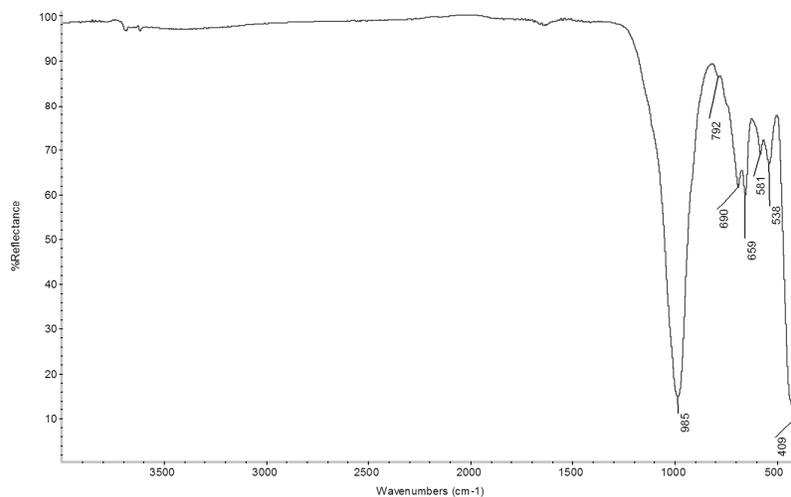


Fig. 3.24: Spettro FTIR-ATR del pigmento blu PB-2

PR-1

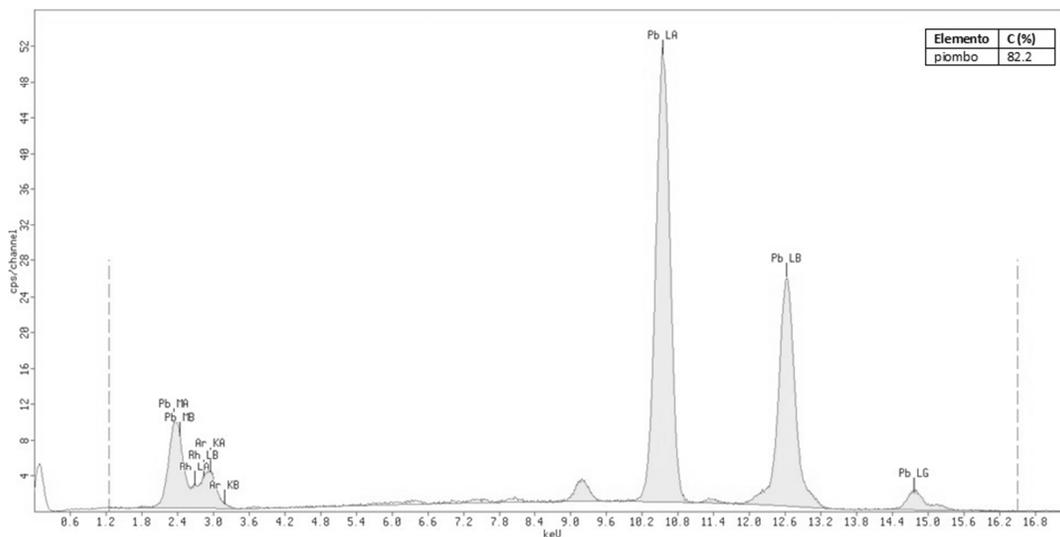


Fig. 3.25: Spettro XRF del pigmento rosso PR-1

L'analisi XRF rileva esclusivamente la presenza di piombo.

L'analisi FTIR-ATR identifica il pigmento rosso PR-1 come minio (Pb_3O_4).

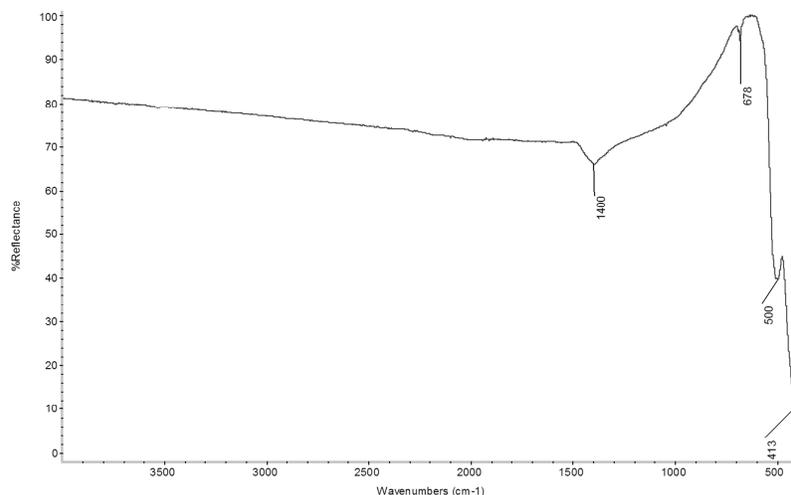


Fig. 3.26: Spettro FTIR-ATR del pigmento rosso PR-1

PR-2

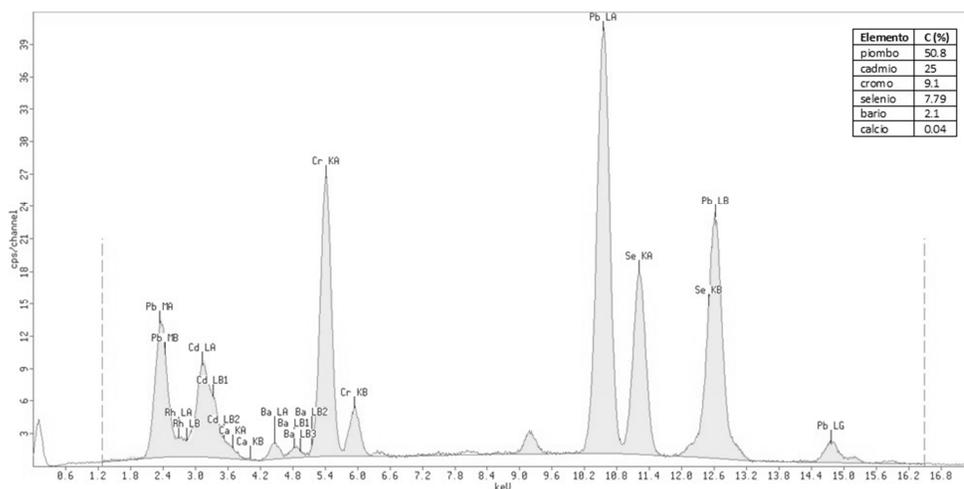


Fig. 3.27: Spettro XRF del pigmento rosso PR-2

Dall'analisi elementare risulta che il pigmento rosso in esame non è costituito da solfuro di mercurio come dichiarato dalla casa produttrice Angeloni, non essendo stata rilevata la presenza di mercurio e zolfo.

Lo spettro XRF (Fig. 3.27) mostra i picchi associati al piombo, cadmio, cromo, selenio e tracce di bario e calcio. E' possibile che il pigmento contenga selenurio di cadmio (CdSe -rosso di cadmio) individuato attraverso il riscontro della presenza congiunta di cadmio e selenio.

L'assenza delle bande di assorbimento del carbonato di calcio nello spettro FTIR-ATR (Fig. 3.28) e la presenza di picchi a 844 cm⁻¹ e 800cm⁻¹ dovuti alle vibrazioni di stretching dello ione cromato (CrO₄²⁻) suggeriscono che la compresenza di piombo e cromo può essere associata al pigmento rosso di cromo (PbO·PbCrO₄).

La presenza di picchi relativi alle vibrazioni del legame C-H (2956 cm^{-1} , 2915 cm^{-1} e 2849 cm^{-1}) fa presumere che nella formulazione sia incluso anche un colorante organico.

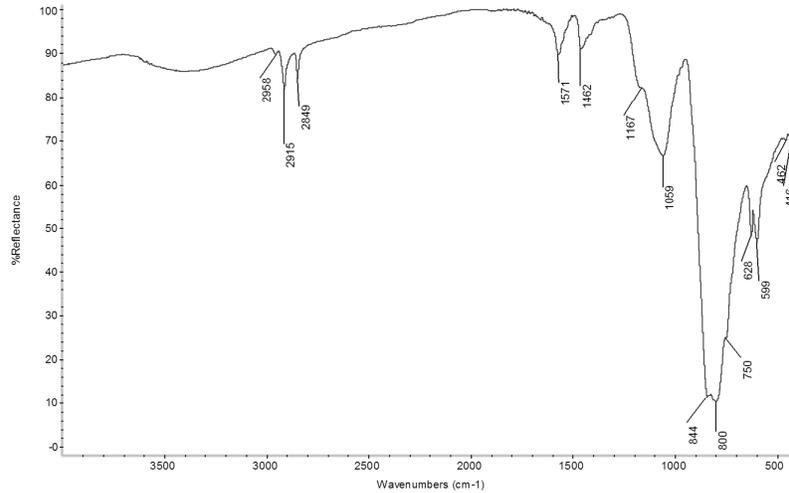


Fig. 3.28: Spettro FTIR-ATR del pigmento rosso PR-2

PBR-1

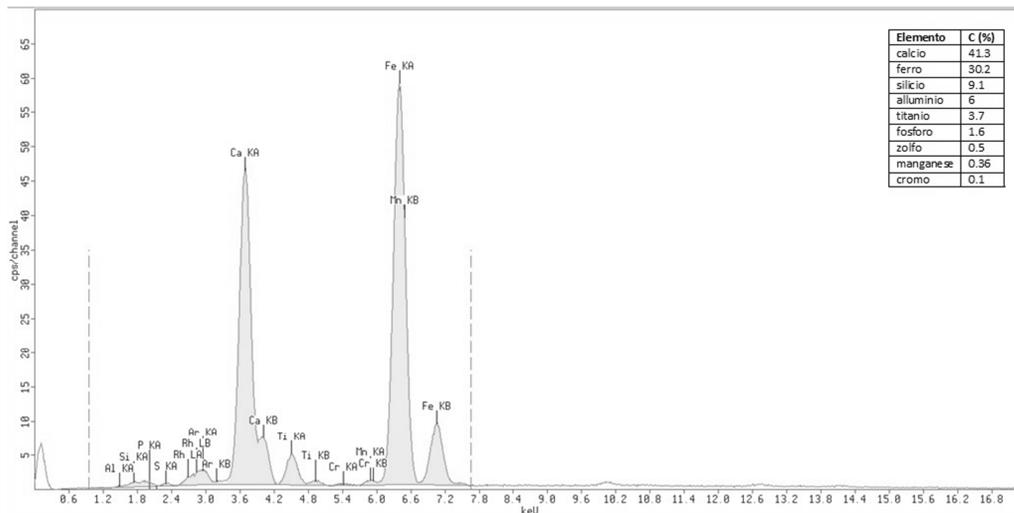


Fig. 3.29: Spettro XRF del pigmento bruno PBR-1

Dall'analisi XRF risulta che l'elemento maggioritario è il calcio. Questo è associato al carbonato di calcio come dimostra l'analisi FT-IR, difatti sono presenti i picchi caratteristici del riempitivo a 1421 cm^{-1} , 872 cm^{-1} e 712 cm^{-1} .

La presenza di elementi quali ferro, silicio e alluminio indicano che il pigmento bruno sia una terra, ma non una terra d'ombra naturale come dichiarato dalla casa produttrice Angeloni, difatti il manganese è presente solo come impurità.

Il titanio e il cromo sono impurezze frequentemente presente in pigmenti naturali a base di ferro (XRF book).

Lo spettro FT-IR rivela inoltre picchi associati a vibrazioni di stretching del legame CH, il che fa presumere che nella formulazione sia presente anche un composto di natura organica.

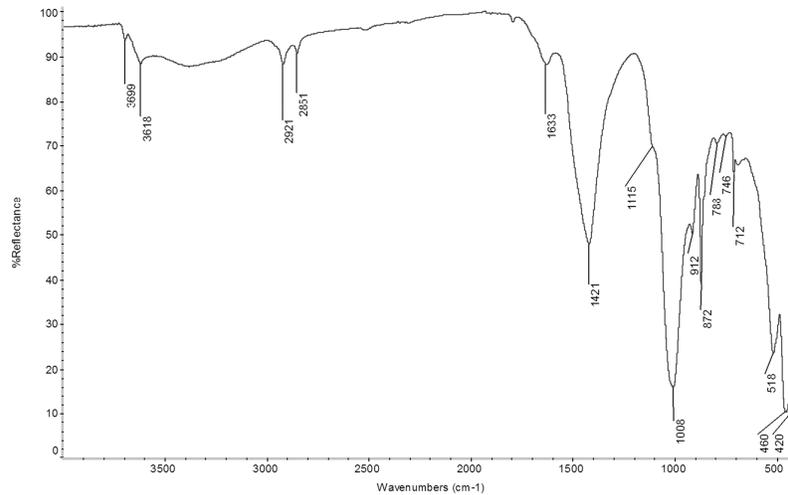


Fig. 3.30: Spettro FTIR-ATR del pigmento bruno PBR-1

PBR-2

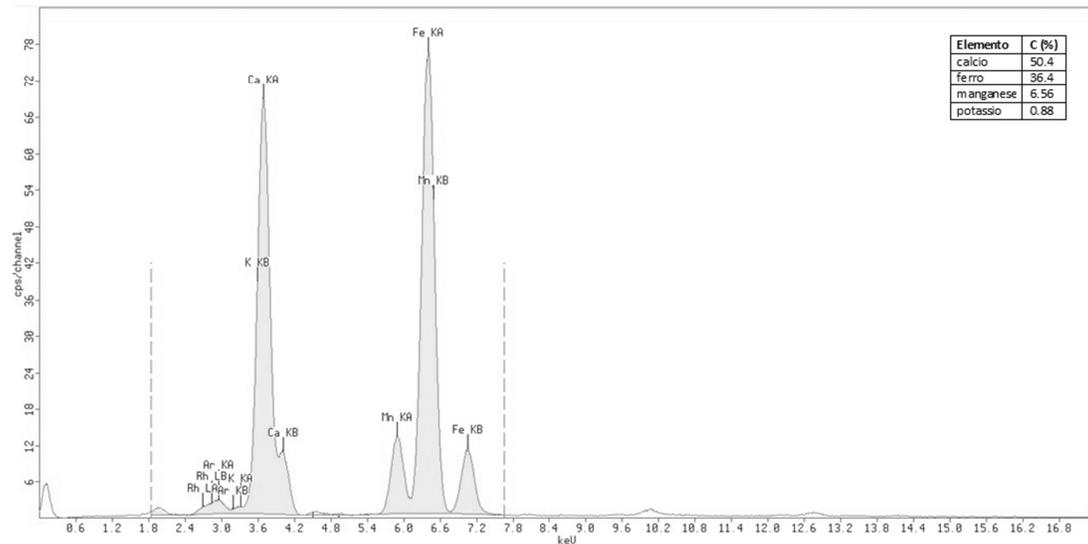


Fig. 3.31: Spettro XRF del pigmento bruno PBR-2

Dall'analisi XRF risulta che l'elemento maggioritario è il calcio presente sotto forma di carbonato di calcio come confermato dai picchi a 1416 cm^{-1} , 873 cm^{-1} e 712 cm^{-1} rilevati dall'analisi FTIR-ATR (Fig. 3.32).

Il pigmento bruno è una terra costituita esclusivamente da ossidi di ferro e manganese, dunque una terra d'ombra bruciata sintetica, priva di composti alluminosilicati.

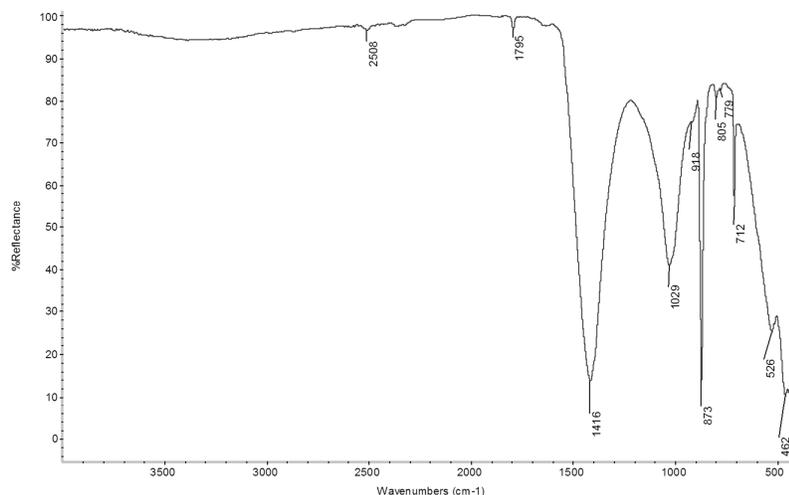


Fig. 3.32: Spettro FTIR-ATR del pigmento bruno PBR-2

PGBR-3

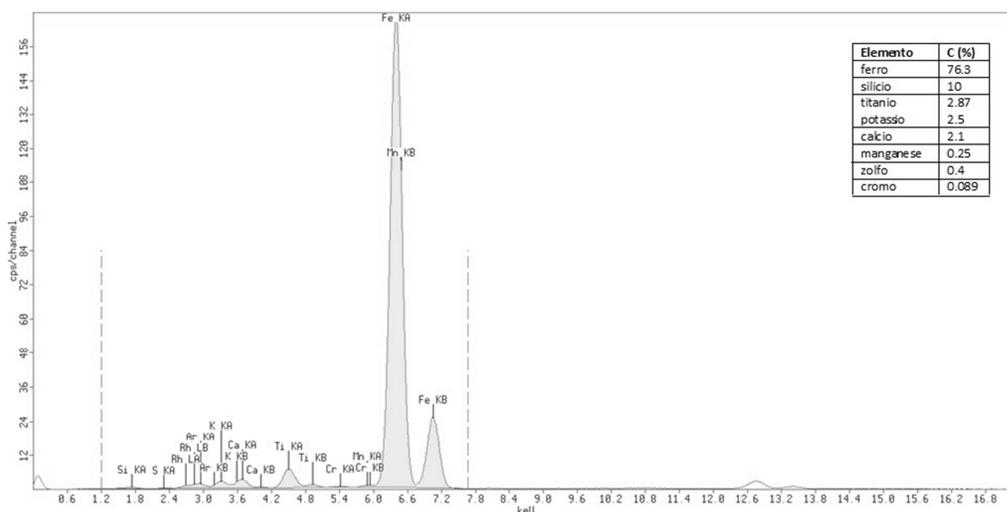


Fig. 3.33: Spettro XRF del pigmento bruno PBR-3

Dall'analisi XRF risulta che il pigmento è una terra contenente prevalentemente composti di ferro e silicati. Titanio, cromo e manganese sono impurezze frequentemente presenti in pigmenti naturali a base di ferro.

Lo spettro FTIR-ATR (Fig.3.34) mostra i picchi associati alle vibrazione di stretching dei silicati a 1031 cm^{-1} e a 1008 cm^{-1} , mentre le bande di assorbimento a numeri d'onda inferiori a 600 cm^{-1} sono dovute alla presenza di ossido ferrico (Fe_2O_3).

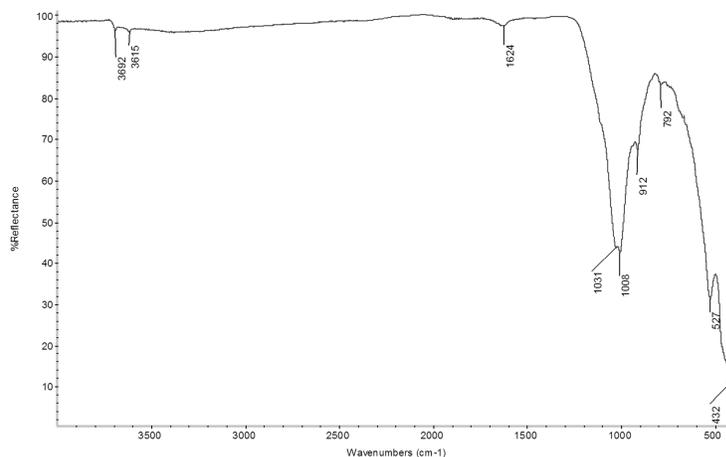


Fig. 3.34: Spettro FTIR-ATR del pigmento bruno PBR-4

PBK-1

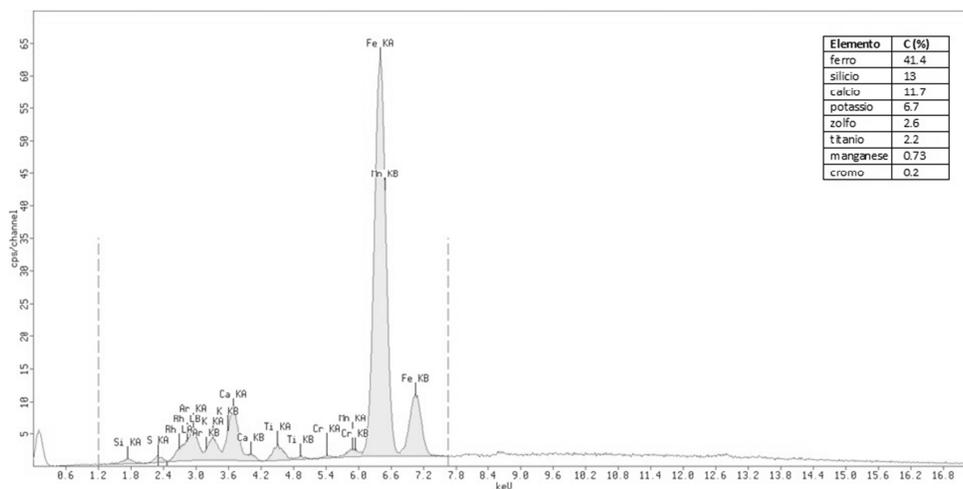


Fig. 3.35: Spettro XRF del pigmento nero PBK-1

Dall'analisi XRF del pigmento nero PBK-1 risulta che l'elemento maggioritario è il ferro. Sono inoltre presenti alti quantitativi di silicio e calcio. Lo spettro FTIR-ATR (Fig.3.36) mostra assorbimenti esclusivamente nella regione a basse frequenze probabilmente dovute alla presenza di ossidi metallici.

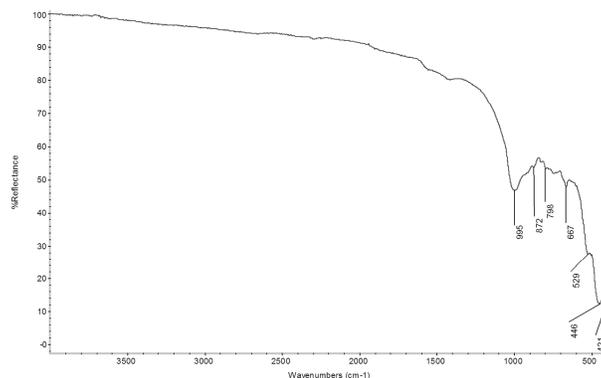


Fig. 3.36: Spettro FTIR-ATR del pigmento nero PBK-1

Tabella 3.1: Tabella riassuntiva dei risultati ottenuti dalle analisi XRF e FTIR-ATR svolte sui pigmenti in polvere

Pigmento	Casa produttrice	Nome commerciale	Composizione dichiarata	Analisi XRF		Composizione reale	Additivi presenti
				Elementi rivelati	Impurità (< 1%)		
PW-1	Maimeri	bianco d'argento	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	Pb	-	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	-
PY-1	-	giallo di cromo limone	PbCrO_4	Pb, Cr, Ba,	Ti, Ca	PbCrO_4	-
PY-2	Maimeri	giallo di cadmio	CdS	Cd, Ba, S, Zn	Fe	CdS	ZnS + BaSO_4 (litopone)
PY-3	-	giallo di Napoli	$\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$	Pb, Sb, Zn	-	$\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$	
PY-4	-	giallo di zinco	-	Ca	-	colorante organico	CaCO_3
PY-5	-	ocra gialla	-	Ca, Fe, S	Ti	ossido di Fe	CaSO_4
PG-1	Maimeri	terra verde	-	Ca, Fe, S	P, Mn, Cr	ossidi di Fe + silicati	CaSO_4
PG-2	Angeloni	verde Veronese	-	Ca, Fe, Si, S, k	Mn	ossidi di Fe + silicati	CaSO_4
PG-3	-	verde ossido chiaro di cobalto e titanio	$\text{CoO} + \text{TiO}_2$	Ti, Ni, Zn, Co	Ca, Cr	$\text{CoO} + \text{TiO}_2 + (\text{ZnO})$	-
PG-4	-	verde idrato	-	Ca, Ti, Cr	Co, Cu, Fe	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	CaCO_3
PB-1	Maimeri	Oltremare celeste	$2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{S}_2$	Si, S, Al, K, Ca, Fe	Ti, Sr, Zn, Cu	$2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{S}_2$	-
PB-2	-	blu di cobalto	CoAl_2O_4	Co, Al	Cr	CoAl_2O_4	-
PR-1	-	minio	Pb_3O_4	Pb	-	Pb_3O_4	-
PR-2	Angeloni	vermiglione	HgS	Pb, Cd, Cr, Se, Ba	Ca	$\text{CdSe} + \text{PbO} \cdot \text{PbCrO}_4$	-
PBR-1	Angeloni	terra d'ombra naturale	-	Ca, Fe, Si, Al, Ti, P	S, Mn, Cr	ossidi di Fe + alluminosilicati + colorante organico	CaCO_3
PBR-2	Angeloni	terra d'ombra bruciata	-	Ca, Fe, Mn	K	ossidi di Fe e Mn	CaCO_3
PBR-3	Angeloni	terra di Siena bruciata	-	Fe, Si, Ti, K, Ca	Mn, S, Cr	ossidi di Fe+ silicati	-
PBK-1	-	nero grafite	-	Fe, Si, Ca, K, S, Ti	Mn, Cr	C+	-

3.1.2 Analisi FTIR-ATR degli oli giovani non pigmentati

Oltre ai pigmenti in polvere, anche gli oli (lino, noce e papavero) freschi utilizzati per l'esecuzione delle stesure sono stati analizzati. L'analisi FTIR-ATR è servita per una precisa identificazione degli stessi, funzionale non solo per le successive analisi delle stesure, ma anche per verificarne l'effettiva composizione chimica ed escludere la presenza di eventuali aditivi o edulcoranti. A tale scopo gli oli sono stati stesi su dei vetrini da microscopio e lasciati ad asciugare per 15 giorni, allo scopo di vedere le possibili differenze tra gli oli già nei primi giorni.

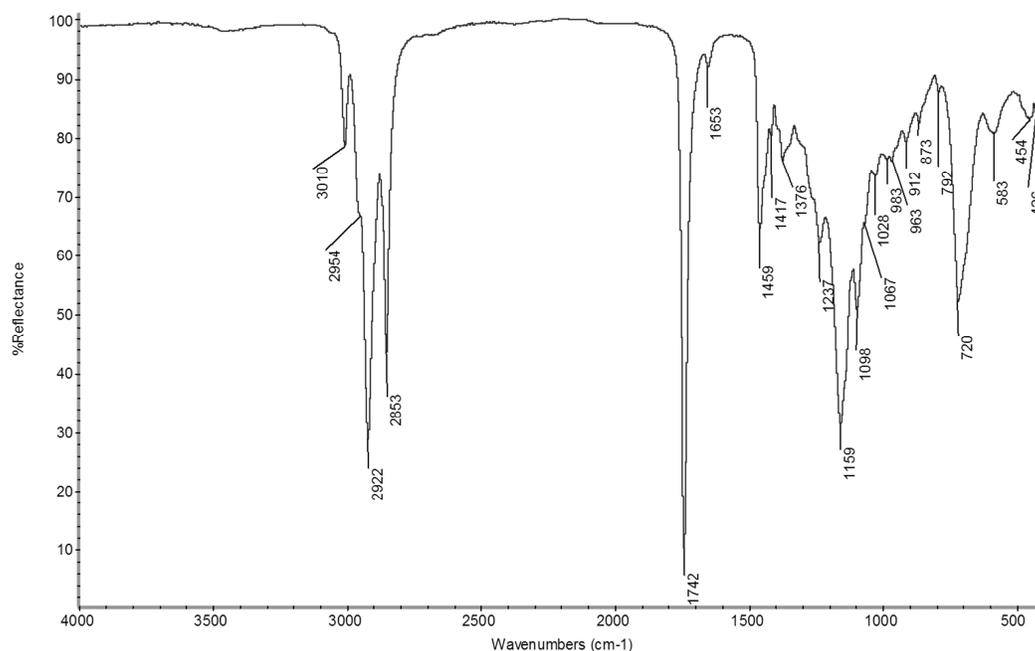


Fig.3.37: Spettro FTIR-ATR del campione di olio di lino giovane

Tabella 3.2: Assorbimenti osservati in Fig.3.37

Numero d'onda (cm ⁻¹)	Intensità	Gruppi funzionali / vibrazione		Origine
3010	medium	C-H stretching di C=C-H (cis)		acidi grassi
2954	shoulder	C-H stretching del CH ₃		acidi grassi
2922	strong	C-H stretching del CH ₂		acidi grassi
2853	strong	C-H stretching del CH ₂		acidi grassi
1742	strong	C=O stretching degli esteri		legame estere
1653	weak	C=C stretching di cis -CH=CH-		acidi grassi
1459	strong	C-H asymm. bending del CH ₃	C-H scissoring del CH ₂	acidi grassi
1376	medium	CH ₃ wagging		acidi grassi
1237	medium	C-O asymm. stretching		legame estere
1159	strong	C-O stretching		legame estere
1098	medium	C-O asymm. stretching		legame estere
720	strong	C=C-H bending (cis)		acidi grassi

Nella regione ad alta frequenza vi sono quattro picchi a 3010, 2954, 2922 e 2953 cm^{-1} relativi alle vibrazioni di stretching del legame C-H. Queste vibrazioni alifatiche sono dovute all'abbondante presenza di gruppi metilenici e metilici negli acidi carbossilici.

A 1742 cm^{-1} si osserva il picco più intenso dello spettro, associato alle vibrazioni di stretching del gruppo carbonilico dell'estere del glicerolo. La debole banda a 1653 cm^{-1} è dovuta alla presenza dei doppi legami C=C negli acidi grassi presenti nell'olio fresco. La presenza di legami insaturi negli acidi grassi è inoltre responsabile del forte assorbimento a 720 cm^{-1} , dovuto alle vibrazioni di bending del gruppo C=C-H (cis).

La tripletta a 1237, 1159 e 1098 cm^{-1} è associata alle vibrazioni del gruppo C-O dei legami esteri. Il picco a 3010 cm^{-1} , relativo alle vibrazioni di stretching del legame C=C-H (cis), diversamente da quanto riportato da Weerd et al.[1] e Izzo[2], è ancora fortemente visibile sebbene l'analisi IR sia stata effettuata dopo una ventina di giorni dalla stesura su vetrino.

Il picco di debole intensità a 1417 cm^{-1} è associato alla formazione di acidi carbossilici liberi [2].

Mettendo a confronto lo spettro FTIR-ATR dell'olio di lino con quelli di noce e papavero (Fig.3.38), è stato possibile valutare come l'avviamento dei processi ossidativi sia più lento nel caso dell'olio di lino.

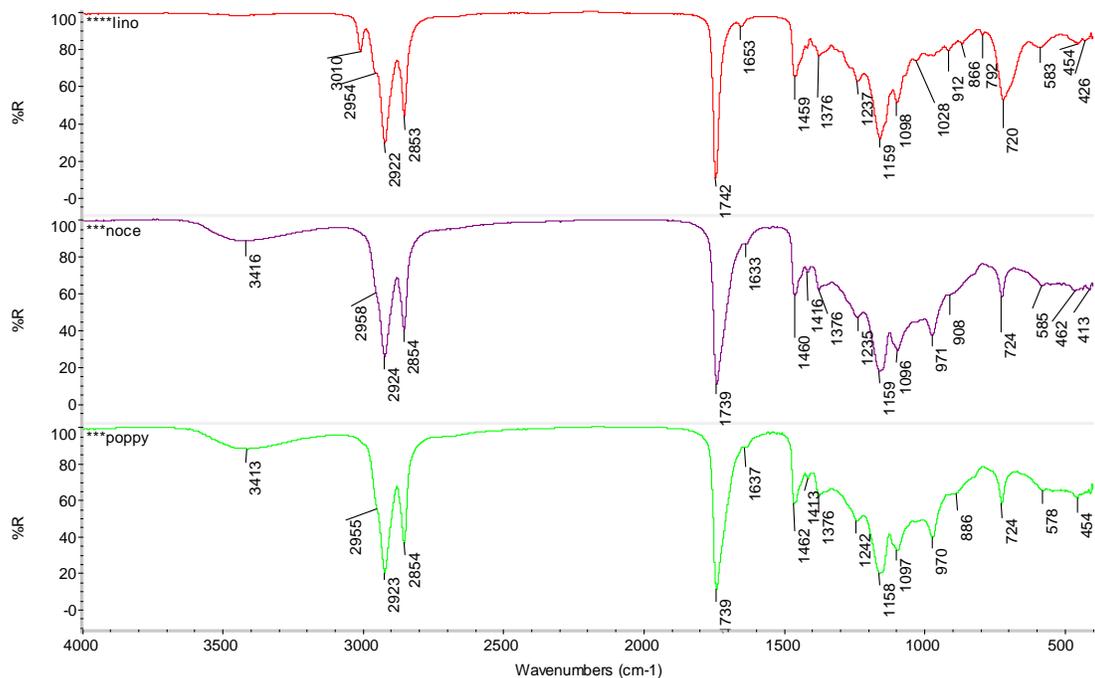


Fig.3.38: Spettri FTIR-ATR dei campioni di olio di lino, noce e papavero a confronto

Gli spettri FTIR-ATR dell'olio di noce e di papavero presentano inoltre una banda allargata a 3400 cm^{-1} che è però assente nel caso dell'olio di lino, nonostante questo

abbia in genere un processo siccativo più veloce. Tale banda è di solito legata alle vibrazioni di stretching del gruppo ossidrilico di alcoli e /o idroperossidi, che si formano in seguito ai processi ossidativi degli oli stessi. L'olio di noce e papavero si differenziano ulteriormente dal lino per la scomparsa del picco a 3010 cm^{-1} e la riduzione dell'intensità del picco a 720 cm^{-1} entrambi associati alle vibrazioni di stretching dei legami insaturi C=C-H. La presenza nell'olio di lino di queste intense bande d'assorbimento significa che dopo 15 giorni la percentuale di legami insaturi nell'olio di lino è ancora alta.

Malgrado i vantaggi dell'analisi FT-IR nello studio dei meccanismi di invecchiamento degli oli essiccativi, è praticamente impossibile, per mezzo di questa tecnica spettroscopica, distinguere gli oli di diversa natura.

Infatti, appartenendo tutti alla famiglia dei lipidi vegetali, presentano le medesime bande di assorbimento ad esclusione di quelle riscontrate nella regione del finger print la cui lettura però è spesso compromessa dalla presenza dei picchi dei pigmenti o di additivi.

3.2. Studio analitico delle pitture ad olio

3.2.1. Analisi FTIR-ATR

PW-1

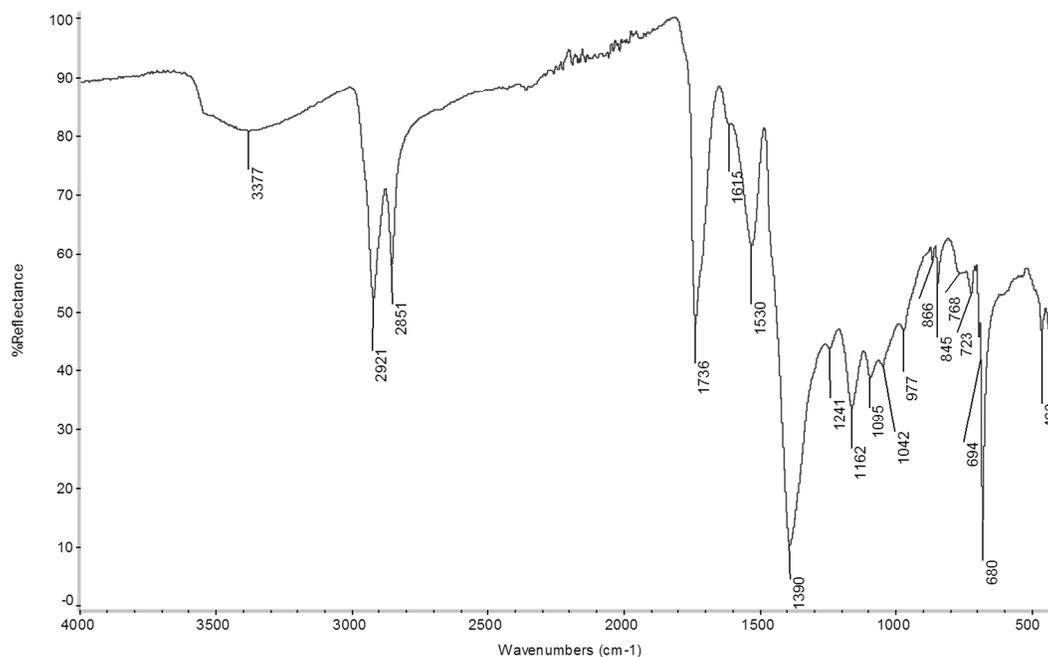


Fig.3.39: Si riporta lo spettro FTIR-ATR del campione 17F

Lo spettro FTIR-ATR (Fig. 3.39) del campione prelevato dal fronte della stesura di olio di lino (17F) mostra nella regione del carbonile un picco a 1736 cm^{-1} attribuito alle vibrazioni di stretching del gruppo carbonilico degli esteri. La forma definita del picco suggerisce che non siano presenti prodotti di degrado formati a seguito dell'idrolisi dei trigliceridi quali aldeidi ($1730\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$), chetoni ($\approx 1715\text{ cm}^{-1}$) e acidi grassi liberi ($1712\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$) i cui assorbimenti provocano un allargamento del picco degli esteri. Tuttavia la derivata seconda della suddetta regione rivela dei deboli assorbimenti a 1712 cm^{-1} e 1704 cm^{-1} associati alla presenza di acidi grassi liberi e un picco a 1780 cm^{-1} riconducibile a lattoni e/o anidridi, il quale si ritiene sia un assorbimento specifico per gli oli essiccativi.

Il picco a 1530 cm^{-1} dovuto allo stretching asimmetrico del gruppo carbossilico (COO^-) è probabilmente legato alla presenza di saponi metallici. La derivata seconda della curva spettrale rivela la presenza di vari assorbimenti tra 1540 cm^{-1} e 1510 cm^{-1} . Fonti bibliografiche riportano che lo stretch asimmetrico del gruppo carbossilico dei saponi metallici del piombo consista in un doppietto intorno a 1540 cm^{-1} e 1510 cm^{-1} . Dunque la compresenza di molteplici picchi è forse dovuta a diverse tipologie di strutture di coordinazione dei saponi metallici.

La formazione di un sapone metallico è inoltre intuibile dalla diminuzione dei picchi associati alle vibrazioni dei legami C=O (1736 cm^{-1}) e C-O (1241 cm^{-1} , 1162 cm^{-1} e 1241 cm^{-1}) degli esteri. La presenza di alti quantitativi di saponi metallici giustifica bassi valori di acidi grassi liberi.

L'ampia banda di assorbimento intorno a 3400 cm^{-1} dovuta allo stretching del gruppo O-H, si ritiene possa essere attribuita alle vibrazioni di alcoli e/o idroperossidi, entrambi prodotti di ossidazione. Non è possibile effettuare, per mezzo dell'analisi spettroscopica, una distinzione tra i due composti essendo caratterizzati da picchi di assorbimento molto simili.

Lo spettro del retro (17R) presenta oltre che le medesime bande attribuite ai composti prodotti da reazioni ossidative, anche le stesse intensità. Difatti il piombo è considerato un siccativo secondario il quale promuove la polimerizzazione all'interno del bulk permettendo una reticolazione omogenea del film pittorico.

L'analisi FTIR-ATR dei campioni di olio di noce (36F, 36R) e papavero (75F e 75R) ha rivelato la presenza di bande di assorbimento riconducibili ai medesimi prodotti di degrado riscontrati nelle stesure di olio di lino.

PY-1

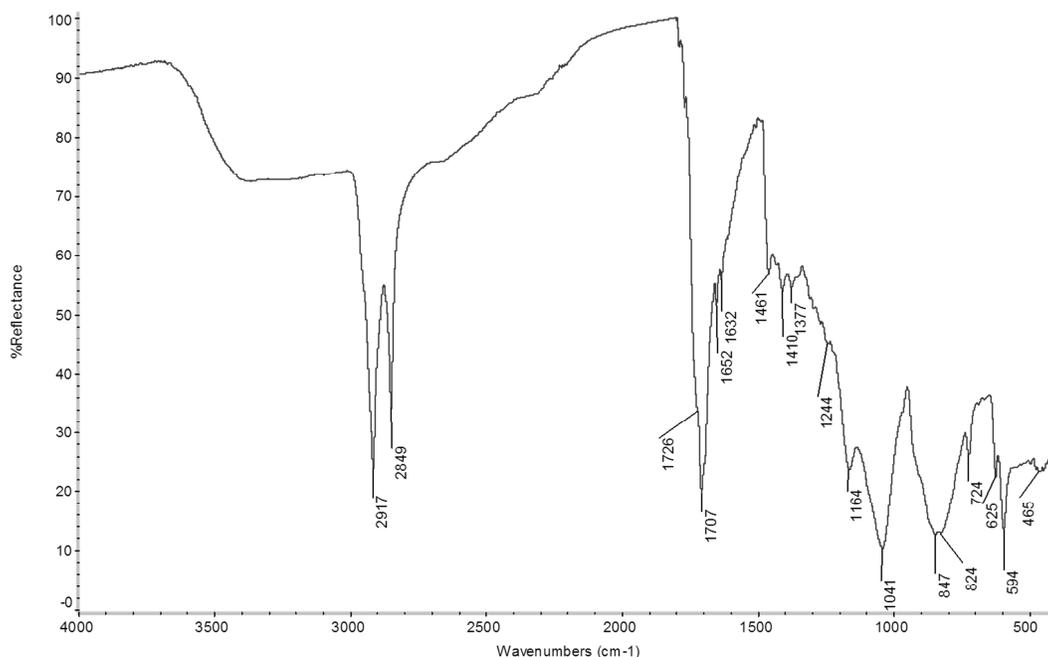


Fig.3.40: Spettro FTIR-ATR del campione 7F

L'analisi FTIR-ATR non ha registrato differenze negli spettri delle stesure di olio di lino (7F, 7R), noce (27F, 27R) e papavero (66F, 66R) contenenti il pigmento PY-1.

L'intensità dei picchi a 2917 cm^{-1} e 2849 cm^{-1} (Fig3.40) associati alle vibrazioni di stretching del legame CH, suggerisce che la componente organica ha subito una modesta diminuzione dei gruppi alifatici a causa della perdita di prodotti volatili formati a seguito dell'idrolisi degli esteri del glicerolo.

La regione del carbonile è dominata da un picco molto intenso intorno a 1700 cm^{-1} associato alla presenza di acidi grassi liberi.

Sebbene il pigmento contenga piombo, gli spettri non mostrano bande riconducibili alla presenza di saponi metallici.

La derivata seconda della regione carbonilica delle curve spettrali rivela assorbimenti associati alla presenza di lattoni e anidridi (1770 cm^{-1}), aldeidi (1723 cm^{-1}) e carbossilati coniugati ($1690-1650\text{ cm}^{-1}$).

PY-2

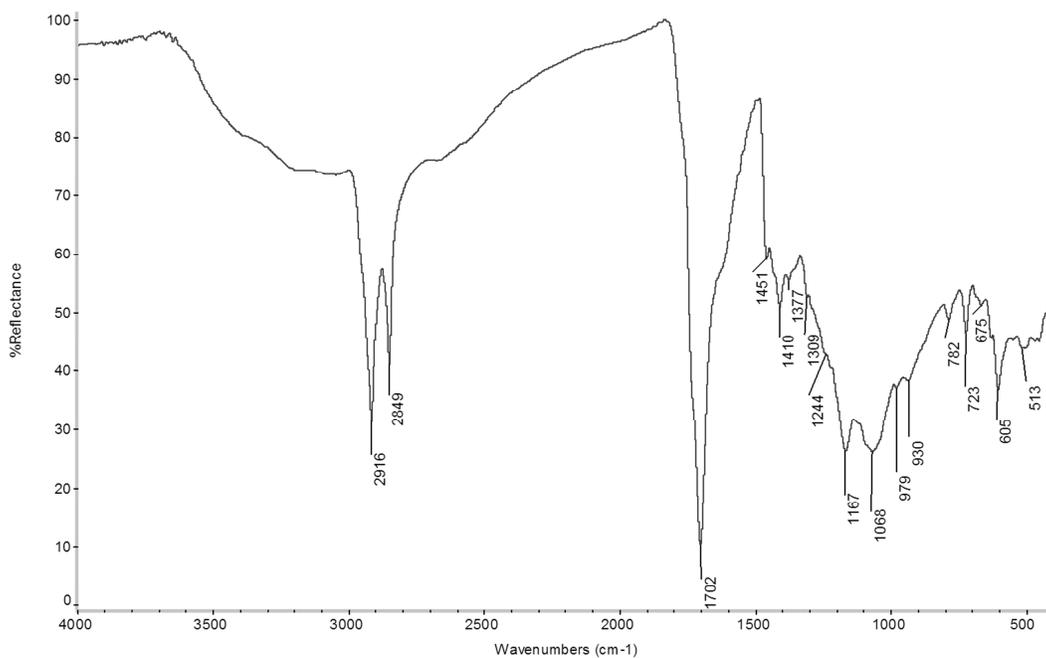


Fig.3.41: Spettro FTIR-ATR del campione 8F

In tutti i campioni analizzati di stesure del pigmento PY-2, lo spettro FTIR-ATR (Fig.3.41) è dominato da un picco intorno a 1700 cm^{-1} attribuito alla presenza di acidi grassi liberi. Il debole picco a 1736 cm^{-1} (rivelato in derivata seconda) associato alla presenza di esteri del glicerolo è meno intenso rispetto ai picchi dovuti alle vibrazioni di stretching del legame CH indicando che il quantitativo di trigliceridi integri è relativamente basso. Benché la formulazione del pigmento comprenda zinco e cadmio, non sono presenti picchi attribuibili alla presenza di saponi metallici.

PY-3

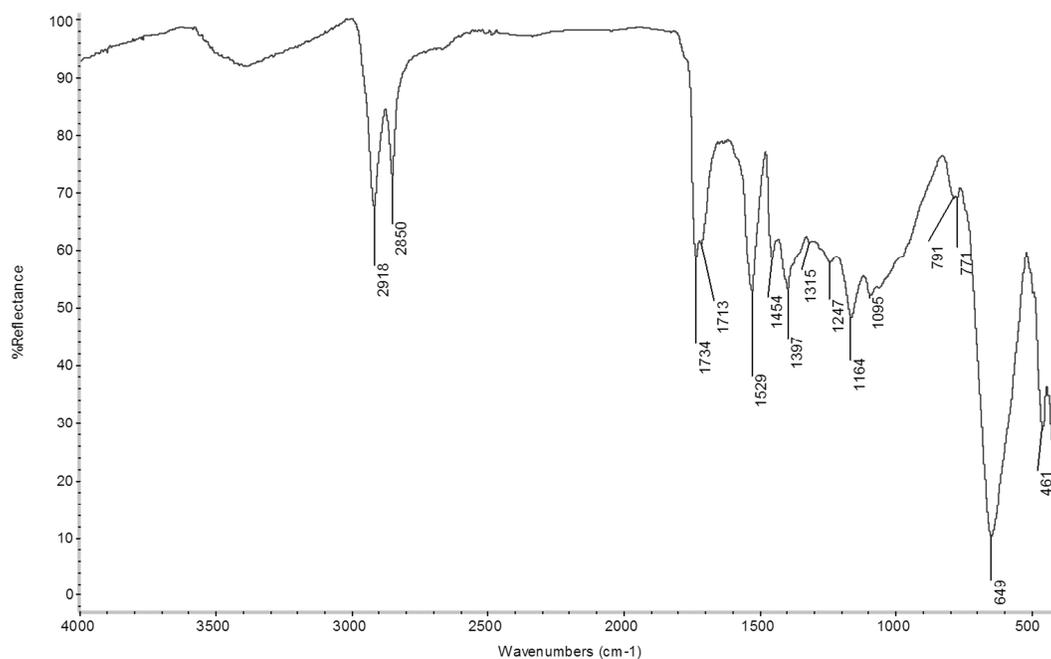


Fig.3.42: Spettro FTIR-ATR del campione 9F

Nello spettro del campione 9F (Fig.3.42) il picco a 1734 cm^{-1} associato alle vibrazioni di stretching del carbonile ($\text{C}=\text{O}$ esteri) e la tripletta a 1247 cm^{-1} , 1164 cm^{-1} e a 1095 cm^{-1} legata alle vibrazioni dei legami C-O degli esteri indicano la presenza di trigliceridi integri.

Il picco associato al carbonile degli esteri presenta una spalla a 1712 cm^{-1} attribuita agli acidi grassi liberi. Il picco a 1529 cm^{-1} è attribuito alle vibrazioni di stretching del gruppo carbossilico (COO^-) dei saponi metallici formati a seguito dell'idrolisi dei trigliceridi.

La compresenza di picchi intensi relativi ai saponi metallici e picchi deboli associati ad acidi grassi liberi è giustificata dal fatto che nelle stesure pittoriche in cui i pigmenti mediano la formazione di carbossilati metallici, simultaneamente viene ridotto il numero di acidi carbossilici liberi.

Non si registra alcuna differenza fra lo spettro del fronte (9F) e del retro (9F).

Lo spettro del campione 25F (olio di noce), presenta un'ampia banda nella regione dominata dai carbossilati metallici. La derivata seconda della suddetta regione ha permesso di individuare una serie di picchi compresi tra 1550 cm^{-1} e 1530 cm^{-1} probabilmente dovuti alla compresenza di diverse tipologie di strutture di coordinazione dei saponi metallici. Diversamente lo spettro del campione prelevato dal retro (25R) presenta due picchi definiti a 1545 e 1527 cm^{-1} (Fig.3.43).

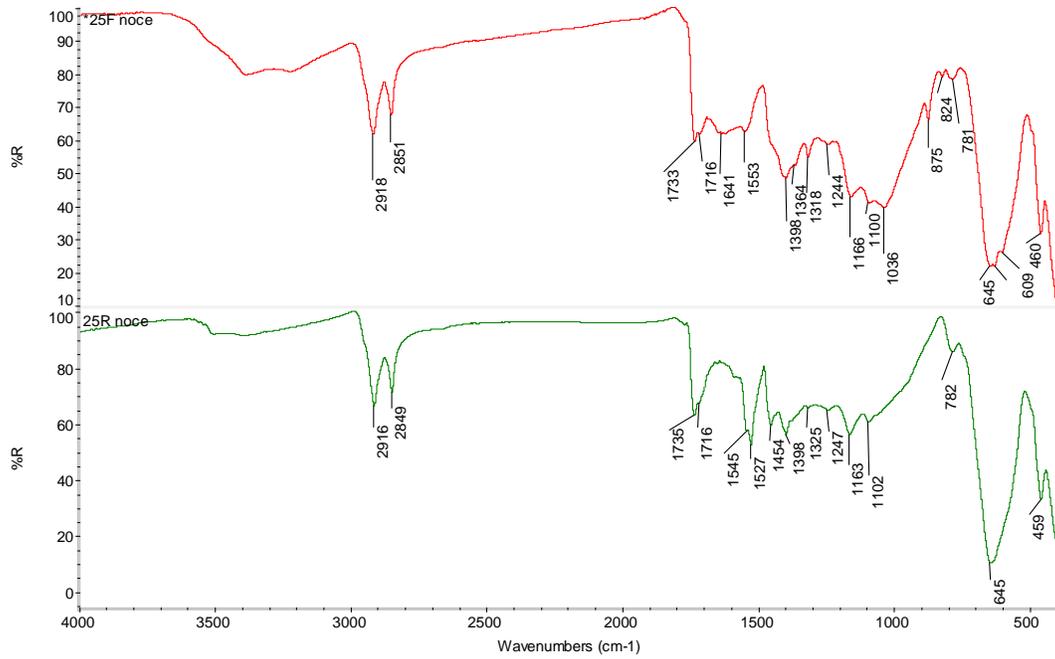


Fig.3.43:Spettri FTIR-ATR dei campioni 25F e 25R a confronto

PY-4

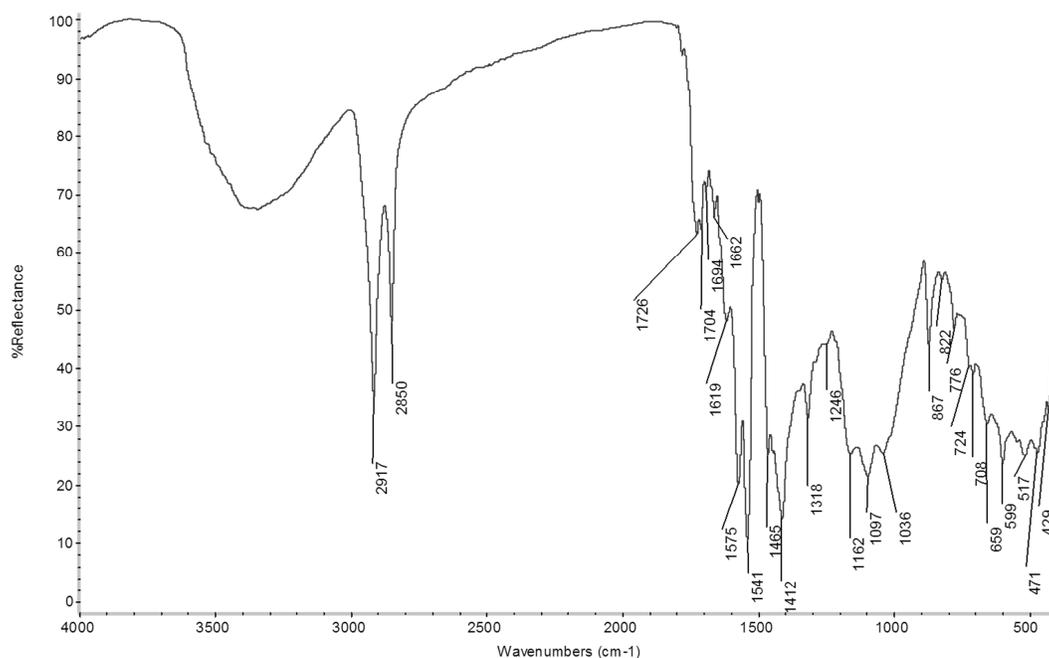


Fig.3.44: Spettro FTIR-ATR del campione 79F

Lo spettro FTIR-ATR del pigmento giallo utilizzato nelle stesure ha rivelato la presenza di un colorante di natura organica e di carbonato di calcio (1412 cm^{-1} , 867 cm^{-1} e 708 cm^{-1}) utilizzato come riempitivo.

Lo spettro del campione 79F (Fig: 3.44) mostra nella regione a maggior frequenza un intensa banda di assorbimento associata alla presenza di alcoli e/o idroperossidi entrambi prodotti dai processi ossidativi degli oli seccativi.

L'intensità dei picchi a 2917 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} associati alle vibrazioni del legame CH dipende, sia dal contenuto di olio presente, che dal quantitativo di composto organico impiegato come colorante; dunque non è possibile per mezzo di questo parametro, valutare la perdita di sostanze volatili.

Il picco a 1742 cm^{-1} (rivelato in derivata seconda) indica la presenza di esteri, ma la bassa intensità del picco fa presupporre che nell'olio vi sia una bassa percentuale di trigliceridi integri sebbene siano ancora visibili i picchi associati alla tripletta del legame C-O (1246 cm^{-1} , 1162 cm^{-1} e 1097 cm^{-1}).

Sempre nella regione del carbonile è presente un picco a 1726 cm^{-1} , il quale si crede sia dovuto a vibrazioni di stretching del legame C=O degli aldeidi, prodotto risultante dall'idrolisi dei trigliceridi, mentre il picco a 1704 cm^{-1} è associato alla presenza di acidi grassi liberi.

La modesta intensità del picco associato agli acidi grassi liberi e la presenza di bande molto intense a 1575 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} suggeriscono la presenza di alti quantitativi di carbossilati metallici. Anche gli spettri delle stesure eseguite con olio di noce (86F, 86R) e papavero (93F, 93R) mostrano le medesime bande di assorbimento associabili alla presenza di saponi metallici. Dato che l'analisi XRF eseguita sul pigmento non ha

rivelato metalli che possano reagire con gli acidi grassi liberi per originare saponi, è possibile che le stesure siano state contaminate durante il lungo periodo di stoccaggio. Nei campioni prelevati dal fronte (79F, 86F e 93F), la banda associata agli idroperossidi (3400 cm^{-1}) risulta più intensa rispetto ai campioni prelevati dal retro delle stesure (79R, 86R, 93R) probabilmente perché gli strati superficiali, stando a contatto diretto con l'ossigeno atmosferico, avviano i processi di autossidazione più rapidamente. Anche i picchi dovuti alle vibrazioni di stretching del gruppo carbossilico (COO^-) dei saponi metallici sono più intensi nei campioni frontali presumibilmente perché i saponi metallici hanno la tendenza a migrare in superficie.

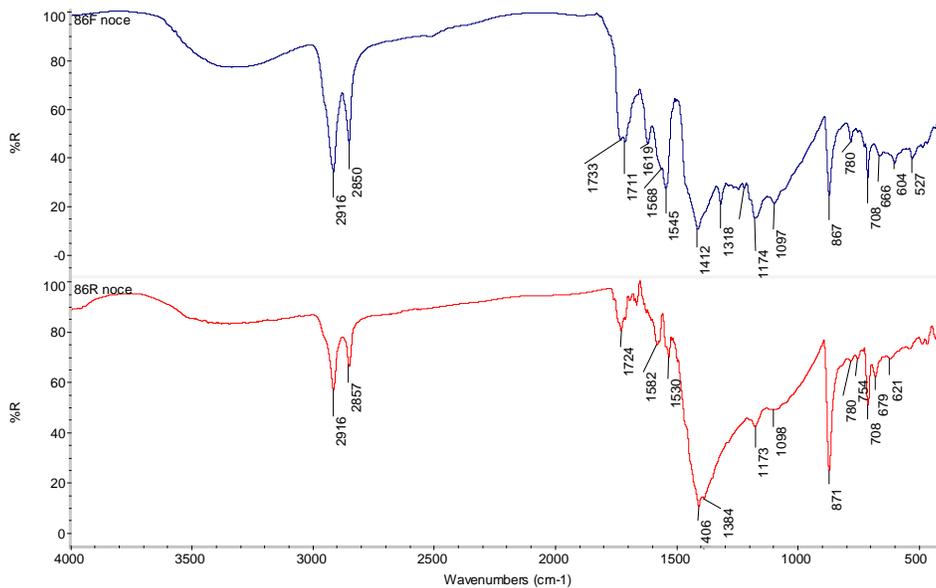


Fig.3.45: Spettri FTIR-ATR dei campioni prelevati dal fronte (86F) e dal retro (86R) della stesura di olio di noce

PY-5

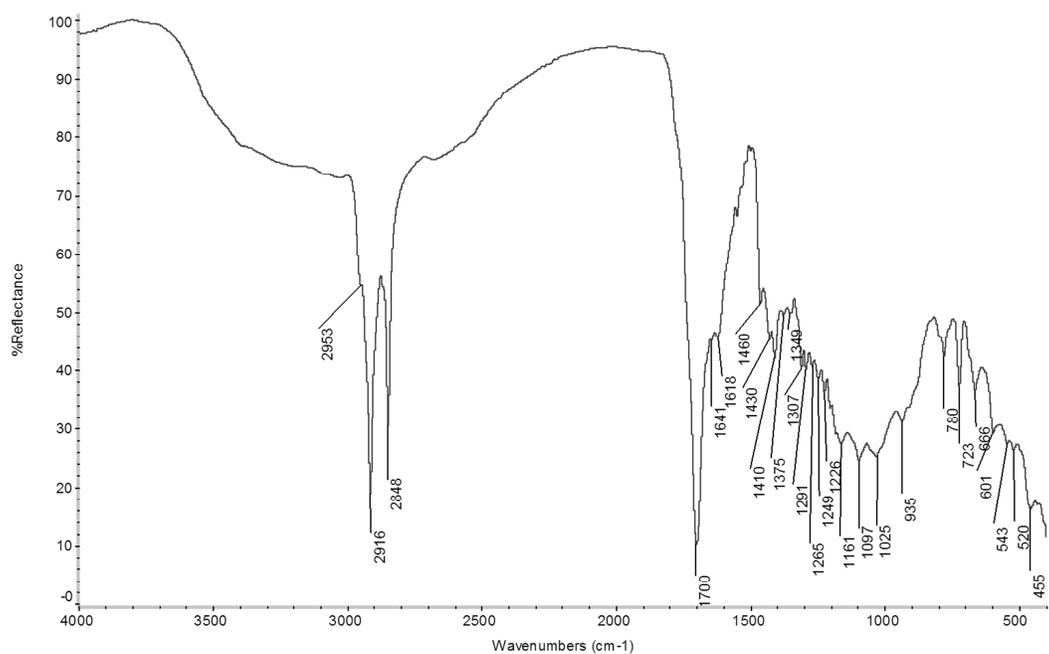


Fig.3.46: Spettro FTIR-ATR del campione 10F

In tutti i campioni analizzati lo spettro FTIR-ATR è dominato da un intenso picco intorno a 1700 cm^{-1} attribuito alla presenza di acidi grassi liberi formati a seguito di processi di idrolisi dei trigliceridi.

La debole intensità dei picchi associati agli esteri del glicerolo intorno a 1736 cm^{-1} (derivata seconda) indica un basso quantitativo di trigliceridi integri nell'olio.

La debole intensità dei picchi dovuti alle vibrazioni di stretching del legame CH è associata alla diminuzione di gruppi alifatici a causa della perdita di prodotti volatili formati a seguito dell'idrolisi dei trigliceridi.

PG-1

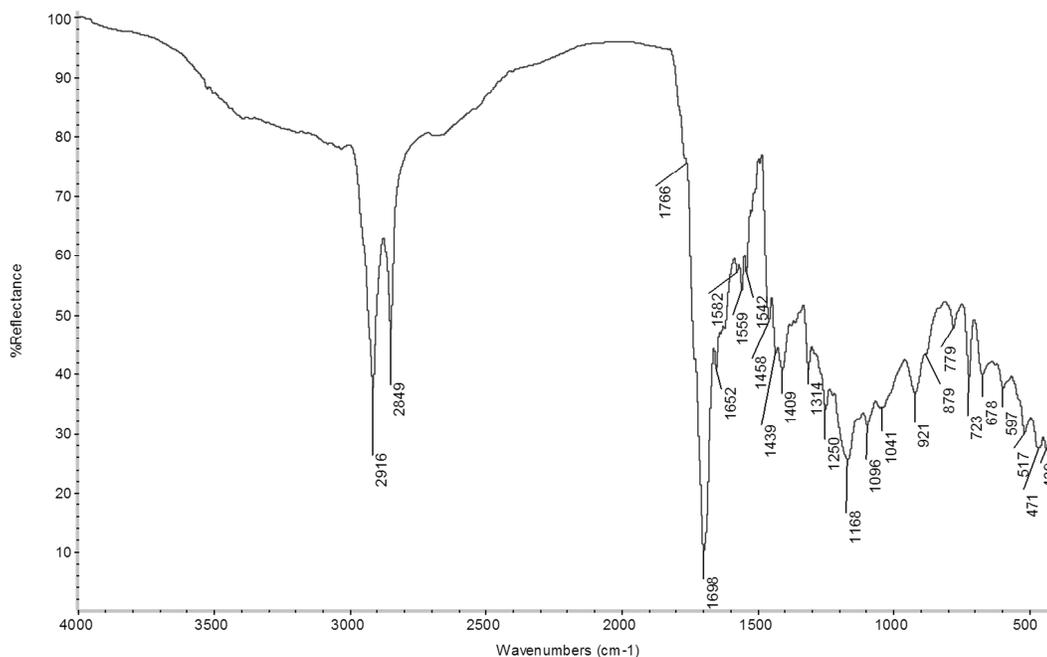


Fig3.47: Spettro FTIR-ATR del campione 11F

Tutte le stesure analizzate contenenti il pigmento PG-1 mostrano picchi associati alla presenza di saponi metallici.

I campioni 11F e 11R (olio di lino) presentano la regione del carbonile dominata da un picco molto intenso a 1698 cm^{-1} attribuito alle vibrazioni di stretching del gruppo carbonilico degli acidi grassi liberi. La presenza di alti quantitativi di acidi grassi liberi giustifica i deboli assorbimenti a 1582 cm^{-1} , 1559 cm^{-1} e 1542 cm^{-1} dovuti alle vibrazioni del gruppo carbossilico dei saponi metallici.

I campioni di olio di noce (30F, 30R) e papavero (71F, 71R) mostrano quantitativi maggiori di saponi metallici e di conseguenza meno acidi grassi liberi.

Il pigmento in esame, secondo i risultati dell'analisi elementare XRF e molecolare FTIR-ATR è costituito da ossidi di ferro e silicati. L'analisi XRF ha rivelato anche la presenza di tracce di manganese, ma il basso quantitativo del metallo esclude la possibilità che sia il responsabile della formazione di saponi.

E' probabile che le stesure siano state contaminate da sostanze che hanno apportato metalli (piombo, zinco, cadmio, rame, etc.) in grado di reagire con gli acidi carbossilici liberi.

PG-2

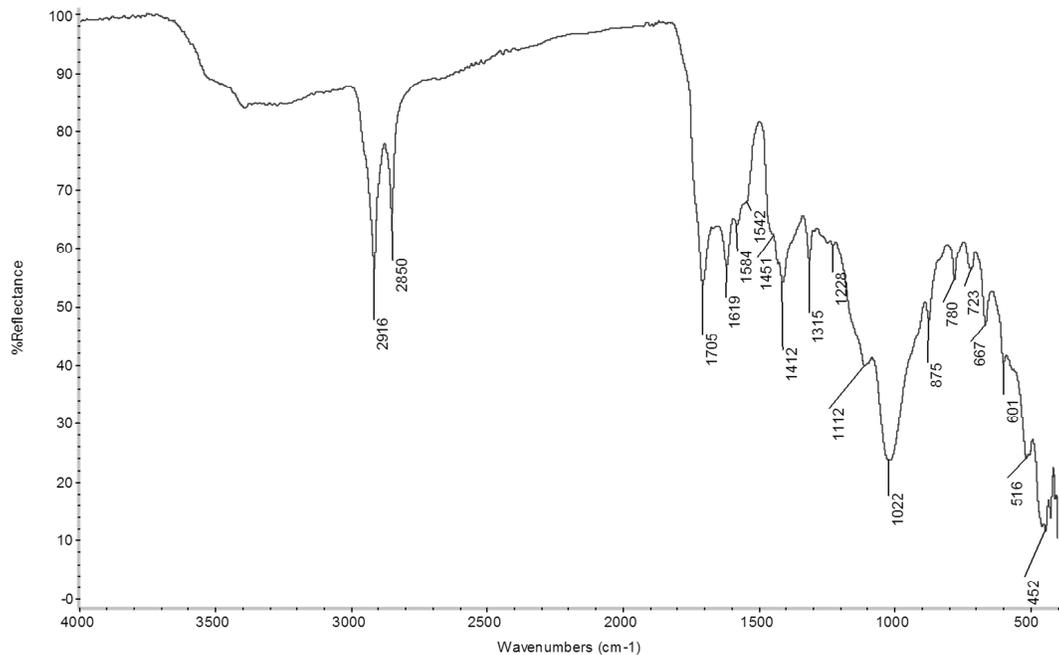


Fig3.48: Spettro FTIR-ATR del campione 12F

L'analisi preliminare effettuata sul pigmento PG-2 ha rivelato che presenta la medesima composizione del pigmento denominato PG-1.

Analogamente alle pitture contenenti il pigmento PG-1, le stesure in esame presentano bande d'assorbimento intorno a 1580 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} associate alle vibrazioni di stretching del gruppo carbossilico di saponi metallici.

E' possibile che anche le stesure del pigmento PG-2 siano state contaminate durante il lungo periodo di stoccaggio.

PG-3

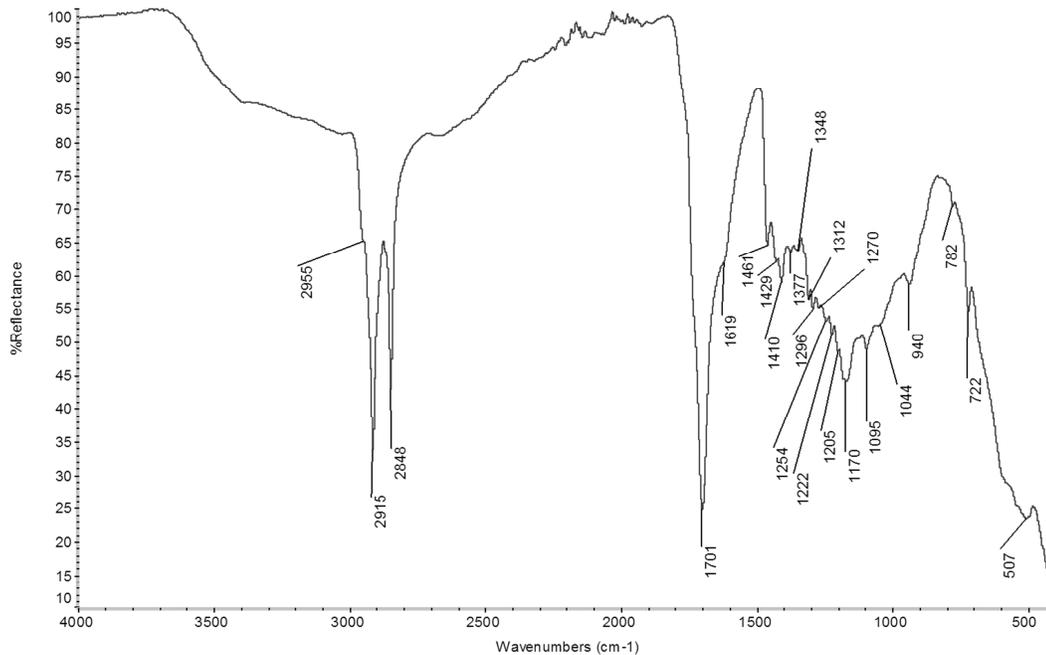


Fig.3.49: Spettro FTIR-ATR del campione 14F

Negli spettri FTIR-ATR dei campioni prelevati dalla stesura di verde PG-3 di olio di lino (14F, 14R) e papavero (70F, 70R) la componente inorganica legata alla presenza degli ossidi di cobalto e titanio è messa in evidenza esclusivamente dalla banda allargata intorno ai 500 cm^{-1} associata al biossido di titanio essendo l'unico composto della formulazione del pigmento avente bande di assorbimento nel medio-infrarosso (1002 cm^{-1} , 529 cm^{-1}).

Lo spettro presentato in figura (Fig.3.49) mostra il picco più intenso dello spettro a 1701 cm^{-1} , attribuito alla presenza di acidi grassi liberi, il quale scherma completamente la banda carbonilica degli esteri, rendendola visibile esclusivamente per mezzo della derivata seconda.

L'ipotesi del contributo spettrale associato agli acidi carbossilici liberi è rafforzato dalla presenza di una serie di picchi nella regione compresa fra $1500\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ attribuibili all'acido palmitico. Generalmente per mezzo dell'analisi FT-IR è difficile poter distinguere in una miscela eterogenea l'acido palmitico dall'acido stearico, essendo caratterizzati da bande di assorbimenti praticamente identiche. La differenza sta nel fatto che l'acido palmitico presenta 7 picchi nella regione compresa tra $1310\text{ e }1185\text{ cm}^{-1}$, mentre l'acido stearico otto³. La derivata seconda della suddetta regione ha permesso di rivelare i 7 assorbimenti tutti associati al bending del legame C-H del metilene (1311 , 1296 , 1272 , 1246 , 1225 , 1203 e 1184 cm^{-1}).

PG-4

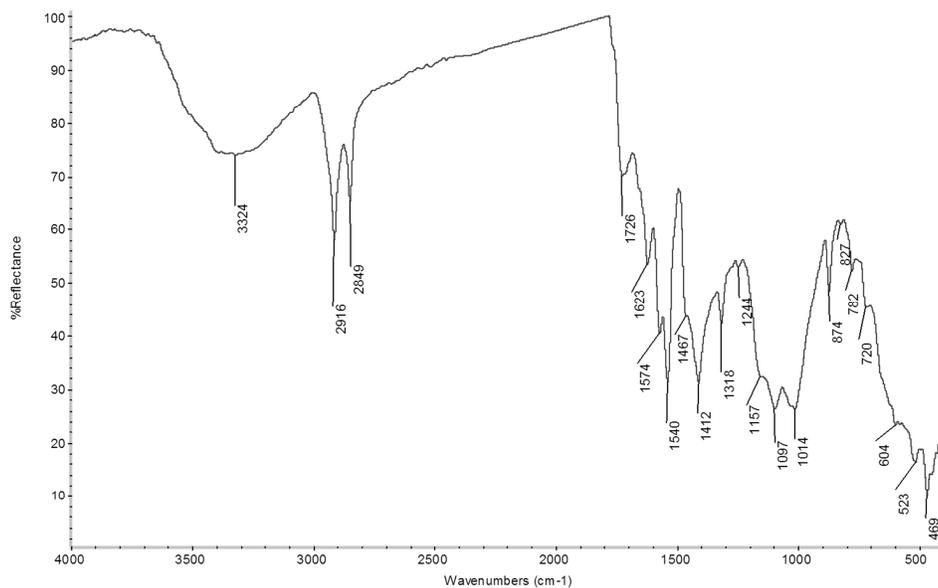


Fig.3.50: Spettro FTIR-ATR del campione 80F

Nello spettro riportato in Fig.3.50 la regione ad alta frequenza è dominata da una ampia banda compresa tra 3600- 3100 cm^{-1} associata alle vibrazioni di stretching del legame ossidrilico di prodotti del degrado quali alcoli e idroperossidi.

La diminuzione dell'intensità delle bande dovute alle vibrazioni di stretching del metile e metilene, è interpretata come una diminuzione dei gruppi alifatici in seguito alla perdita di sostanze volatili prodotte durante i processi di degrado¹.

L'intensità del picco degli esteri a 1735 cm^{-1} (visibile esclusivamente nello spettro in derivata seconda) è stata fortemente ridotta a seguito dell'idrolisi dei trigliceridi.

La quasi totale assenza di acidi grassi liberi (il picco molto debole a 1710 cm^{-1} visibile in derivata seconda) è dovuta alla presenza di alti quantitativi di saponi metallici come si evince dalla presenza di forte bande di assorbimento associate a 1540 cm^{-1} e 1575 cm^{-1} .

Dato che l'analisi XRF eseguita sul pigmento non ha rivelato metalli che possano reagire con gli acidi grassi liberi per originare saponi, è possibile che le stesure siano state contaminate durante il lungo periodo di stoccaggio.

PB-1

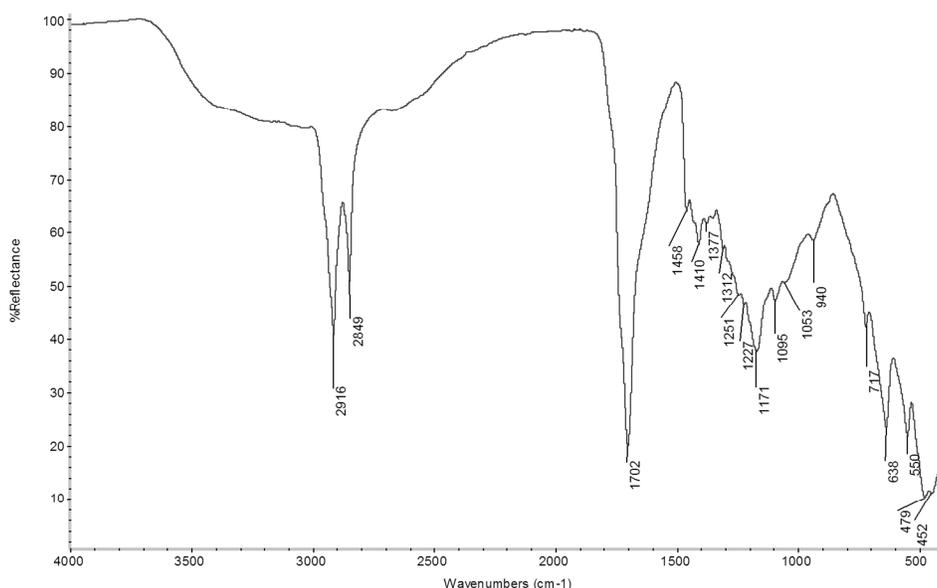


Fig.3.51: Spettro FTIR-ATR del campione 16F

La regione associata alle vibrazioni del carbonile è dominata da un intenso picco a 1702 cm^{-1} legato alla presenza di acidi grassi liberi (Fig.3.51).

Lo spettro in derivata (Fig.3.52) seconda rivela il picco a 1736 cm^{-1} relativo alle vibrazioni del carbonile degli esteri del glicerolo e un picco a 1691 cm^{-1} associato probabilmente a composti carbossilati coniugati. La coniugazione delocalizza, e quindi indebolisce il legame C=O diminuendo in tal modo la frequenza di assorbimento.

Ben visibile nello spettro originale la tripletta a 1251 cm^{-1} , 1171 cm^{-1} e 1095 cm^{-1} associata alle vibrazioni del gruppo C-O dei legami esteri.

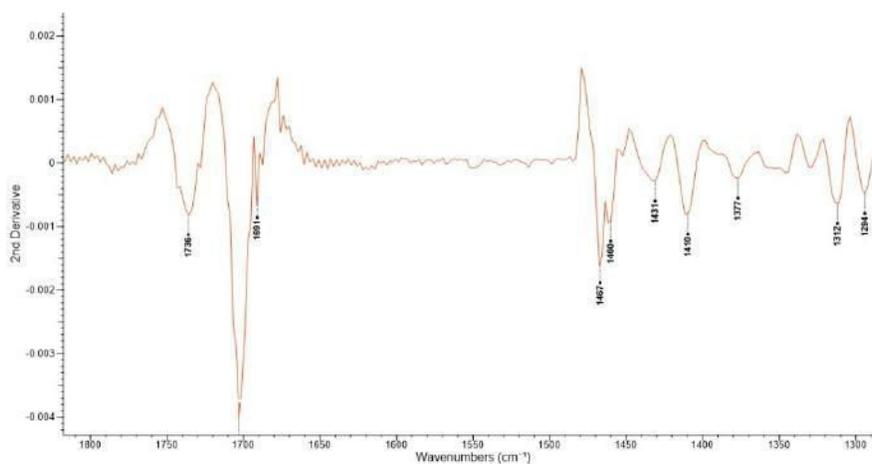


Fig.3.52: Spettro FTIR in derivata seconda della stesura di olio di lino e blu di cobalto (16 F)

I campioni prelevati dal retro (16R), dalle stesure miscelate con oli di noce (32F, 32R) e papavero (95F, 95R) presentano le medesime bande di assorbimento.

PB-2

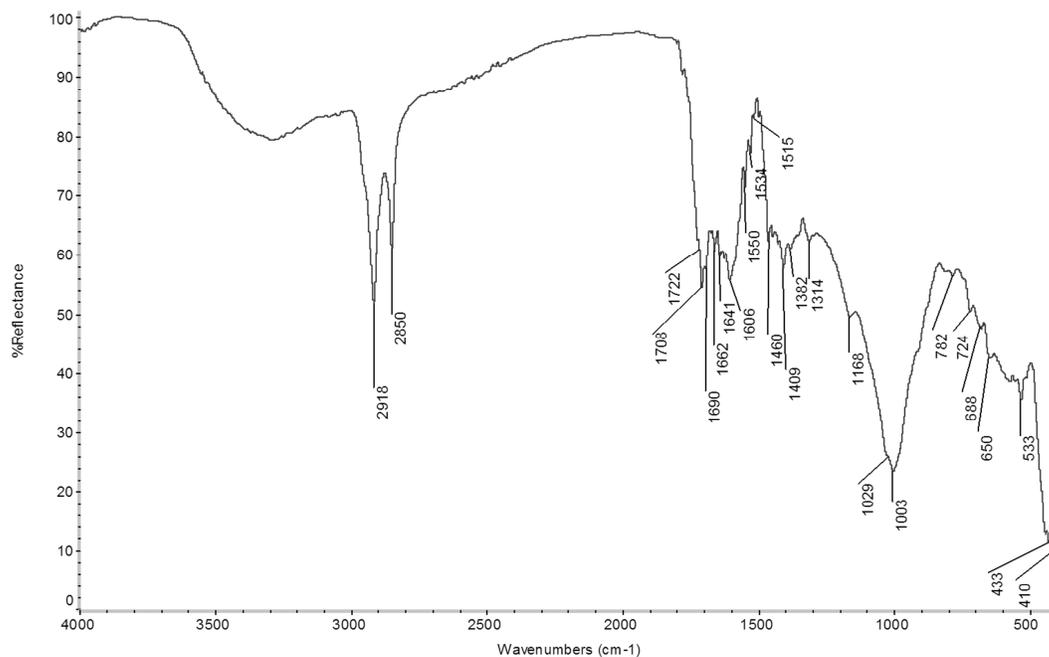


Fig.3.53: Spettro FTIR-ATR del campione 15F

Nei campioni delle stesure contenenti il pigmento PB-2 il picco più intenso, che troviamo a 1003 cm^{-1} con una spalla a 1029 cm^{-1} , indica la presenza dei silicati costituenti il pigmento azzurro in esame.

Altri assorbimenti relativi alla componente inorganica sono a 410 cm^{-1} , 433 cm^{-1} , 533 cm^{-1} , 650 cm^{-1} , 688 cm^{-1} e a 724 cm^{-1} . Il picco intenso dei carbonili, normalmente a $1730\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ nel caso degli oli siccativi, in questo caso si presenta a lunghezze d'onda minori (1722 cm^{-1}) e come spalla di un forte picco a 1708 cm^{-1} attribuibile agli acidi grassi liberi.

La derivata seconda dello spettro ha permesso di isolare i picchi che nella regione di interesse non venivano risolti a causa di una forte sovrapposizione di bande. Lo spettro in seconda derivata mostra un picco debole a 1743 cm^{-1} degli esteri del trigliceride, e un intenso assorbimento a 1708 cm^{-1} dovuto alla presenza di acidi carbossilici. E' inoltre presente un picco a 1780 cm^{-1} , osservabile in quasi tutti gli spettri analizzati, la cui origine è attribuibile a lattoni o anidridi. Si crede che questi assorbimenti siano specifici per gli oli siccativi³⁷.

I picchi a 1693 cm^{-1} , 1662 cm^{-1} probabilmente sono bande di assorbimento dovute alle vibrazioni del carbonile associate a gruppi carbonilici coniugati. Presumibilmente la banda a 1642 cm^{-1} corrisponde a vibrazioni di stretching del doppio legame carbonilico. La tripletta dovuta alle vibrazioni del C-O, rpresenta intensità molto deboli. Ciò induce a pensare che vi sia un basso quantitativo di esteri del glicerolo integri.

PR-1

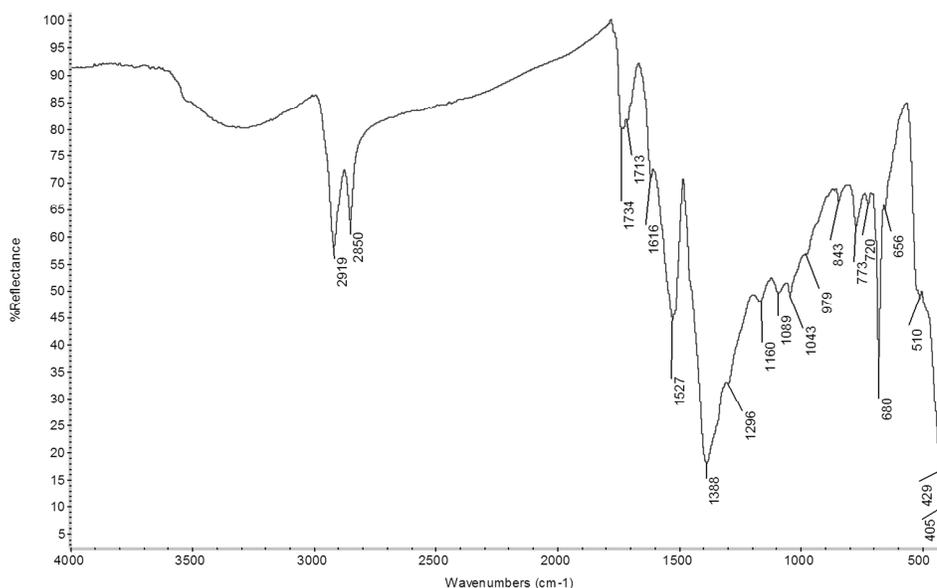


Fig.3.54: Spettro FTIR-ATR del campione 6F

Gli spettri FTIR-ATR mostrano le bande di assorbimento caratteristiche del Minio a 1392 cm^{-1} , 671 cm^{-1} , 500 cm^{-1} e 419 cm^{-1} .

Lo spettro del campione 6F (Fig 3.54) mostra nella regione a maggior frequenza un'ampia banda d'assorbimento intorno a 3450 cm^{-1} provocata dalle vibrazioni del legame ossidrilico di alcoli e/o idroperossidi.

La bassa intensità delle bande associate al legame CH può dipendere dalla diminuzione dei gruppi alifatici a causa della perdita di sostanze volatili formatesi durante il processo ossidativo. La bassa intensità del picco relativo allo stretching del gruppo carbonilico e della tripletta del legame C-O degli esteri del glicerolo fa presumere che nell'olio siano presenti pochi trigliceridi integri.

La bassa percentuale di acidi grassi liberi e il basso quantitativo di trigliceridi integri sono giustificati dal fatto che nello spettro vi è un picco molto intenso associato ai carbossilati metallici (1527 cm^{-1}). Ciò sta ad indicare che un'alta percentuale di acidi grassi liberi precedentemente formati hanno reagito con il piombo del pigmento per formare un sapone. L'analisi del campione prelevato dal retro della stesura (6 R) contrariamente al fronte rivela solo tracce di carbossilati metallici e alti quantitativi di acidi grassi liberi (Fig.3.55). Ciò può derivare dal fatto che i saponi metallici tendono a migrare sulla superficie pittorica e di conseguenza un campione prelevato dalla superficie avrà un quantitativo superiore di carbossilati metallici rispetto ad uno prelevato dal retro. Gli stessi fenomeni caratterizzano anche i campioni provenienti dalle stesure di olio di noce (24F e 24R).

Gli spettri ottenuti dai campioni prelevati sul fronte e sul retro delle stesure di olio di papavero (64F e 64R) invece risultano identici.

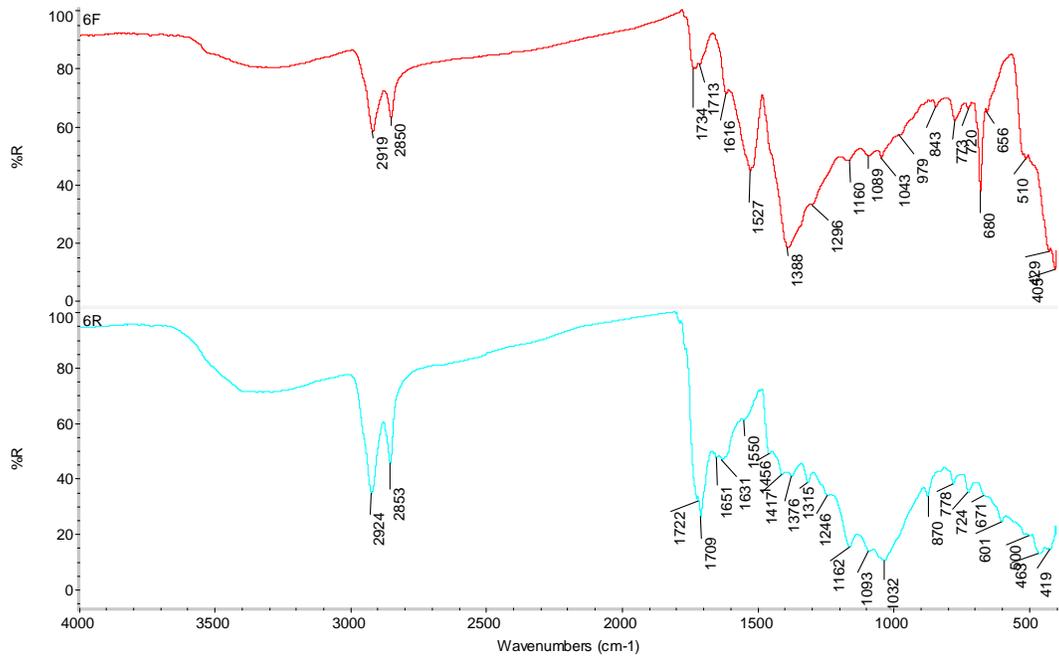


Fig.3.55: Spettri FTIR-ATR dei campioni prelevati dal fronte (6F) e dal retro (6R) della stesura di olio di lino

PR-2

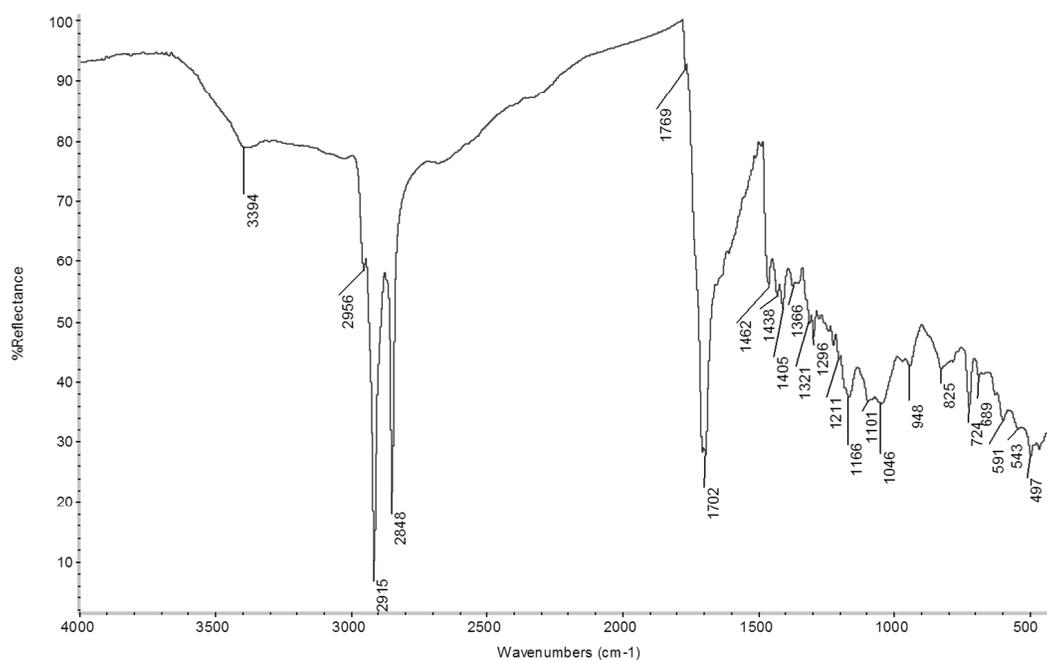


Fig.3.56: Spettro FTIR-ATR del campione 5F

Tutti i campioni di stesure contenenti il pigmento rosso PR-2 presentano le medesime bande di assorbimento. Confrontando lo spettro delle stesure con quello degli oli giovani, le intensità dei picchi associati alle vibrazioni del legame CH risultano invariate, indicando che il quantitativo di gruppi alifatici non è diminuito nel tempo a seguito della perdita di prodotti volatili formati a seguito dell'idrolisi degli esteri. Inoltre sono ancora visibili i picchi associati alle vibrazioni di bending del gruppo C=C-H indicando la presenza di alti quantitativi di legami insaturi.

I picchi associati alle vibrazioni di stretching del gruppo carbonilico dei trigliceridi risultano molto deboli, indicando un alto grado di idrolisi che giustifica i picchi molto intensi attribuiti alla presenza di acidi grassi liberi (1706 cm^{-1}).

La derivata seconda curve spettrali nella regione del carbonile rivela una serie di picchi molto deboli attribuibili alle vibrazioni di stretching del gruppo carbossilico di saponi metallici. La formazione di saponi metallici è attribuibile alla presenza di piombo e cadmio nella formulazione del pigmento.

PBR-1

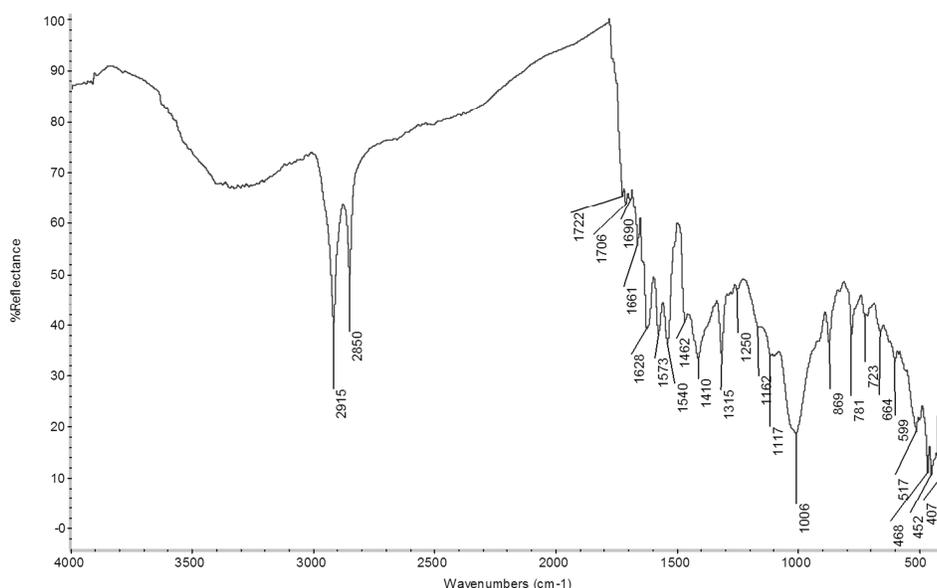


Fig.3.57: Spettro FTIR-ATR del campione 6F

Lo spettro FTIR-ATR del campione 2F (Fig.3.57) prelevato dal fronte delle stesura di olio di lino miscelata con il pigmento terra d'ombra bruciata, mostra nella regione a maggior frequenza un'ampia banda d'assorbimento intorno ai 3400 cm^{-1} associata alle vibrazioni del legame ossidrilico di alcoli e/o idroperossidi, entrambi prodotti durante i processi ossidativi. La zona soggetta agli assorbimenti del gruppo carbonilico mostra tre picchi a 1722 cm^{-1} , 1708 cm^{-1} e 1690 cm^{-1} associati rispettivamente alla presenza di aldeidi, acidi grassi liberi e carbossilati coniugati, prodotti a seguito dei processi di idrolisi dei trigliceridi.

Gli assorbimenti a 1540 cm^{-1} e a 1573 cm^{-1} sono dovuti alle vibrazioni di stretching del gruppo carbossilico (COO^-) di saponi metallici.

L'analisi elementare XRF ha rivelato solo tracce di manganese ($< 1\%$). Pare dunque inverosimile che quantitativi così elevati di saponi siano associati alla presenza di manganese nella formulazione.

E' possibile che la stesura sia stata contaminata durante il lungo periodo di stoccaggio.

Il medesimo fenomeno è osservato anche nei campioni di olio di papavero (61F, 61R), i quali presentano anch'essi intensi picchi a 1540 e 1573 cm^{-1} .

Gli spettri FTIR-ATR delle stesure di olio di noce (19F, 19R) rivelano solo un picco poco a 1549 cm^{-1} , che secondo fonti bibliografiche [mazzeo prati] è caratteristico dei saponi metallici nelle terre d'ombra.

PBR-2

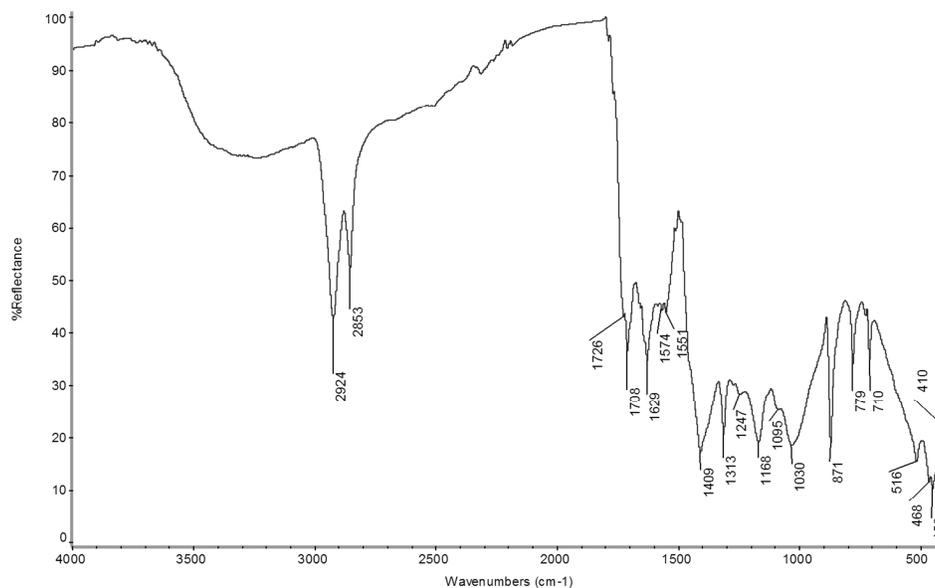


Fig.3.58: Spettro FTIR-ATR del campione 3F

Come si evince dai risultati dell' analisi XRF, la formulazione presenta anche carbonato di calcio, spesso utilizzato come riempitivo per ottimizzare i costi di produzione. Ben visibili infatti sono le bande associate allo ione carbonato a 1410 cm^{-1} , 871 cm^{-1} e 710 cm^{-1} . Nella regione a maggior frequenza vi è un' ampia banda d'assorbimento intorno ai 3400 cm^{-1} associata alle vibrazioni del legame ossidrilico di alcoli o idroperossidi, entrambi prodotti durante i processi ossidativi.

La zona dello spettro infrarosso dominata dagli assorbimenti del gruppo carbonilico mostra picchi associati alla presenza di aldeidi (1726 cm^{-1}) e acidi grassi liberi (1708 cm^{-1}). Il picco dovuto alle vibrazioni di stretching del carbonile degli esteri del glicerolo è rivelato esclusivamente nello spettro in derivata seconda essendo schermato dalla presenza di bande a 1726 cm^{-1} e 1708 cm^{-1} attribuite rispettivamente ad aldeidi ed acidi grassi liberi. I picchi a 1567 cm^{-1} e 1551 cm^{-1} sono attribuiti alla presenza di saponi metallici, nello specifico, secondo quanto riportato da [Mazzeo R. et al. \(2008\)](#) a saponi carbossilati del manganese.

Non si registra alcuna differenza fra lo spettro del fronte e del retro (3R).

Contrariamente ai campioni di olio di lino (3F/R) e papavero (20F/R), negli spettri del campione di olio di noce (20F e 20R), i picchi associati alle vibrazioni di stretching del legame carbossilico (COO^-) sono più intensi rispetto a quelli dovuti alle vibrazioni del carbonile degli acidi grassi liberi. Ciò fa presumere che l'idrolisi dei trigliceridi e la conseguente formazione di acidi grassi liberi avvengano più velocemente nelle stesure contenente olio di noce.

Inoltre nei campioni di olio di noce i picchi associati alle vibrazioni dei legami C-H dei gruppi metilici e metilenici presenti negli acidi grassi che costituiscono i trigliceridi, risultano ancora molto intensi e dunque è possibile che non sia ancora avvenuta una considerevole perdita di prodotti volatili.

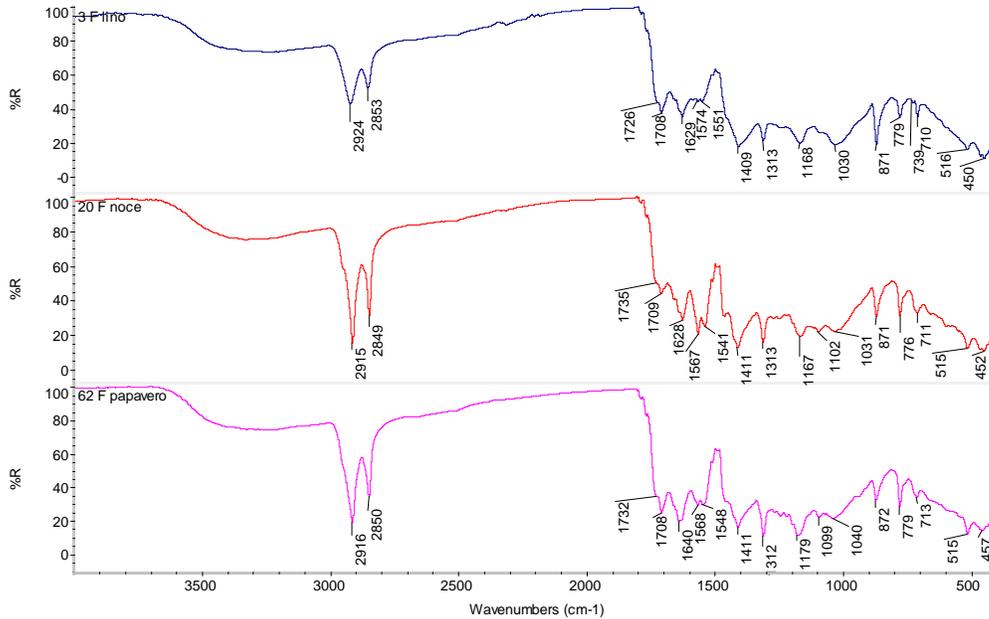


Fig.3.59: Spettri FTIR-ATR dei campioni 3F, 20F e 62F a confronto

PBR-3

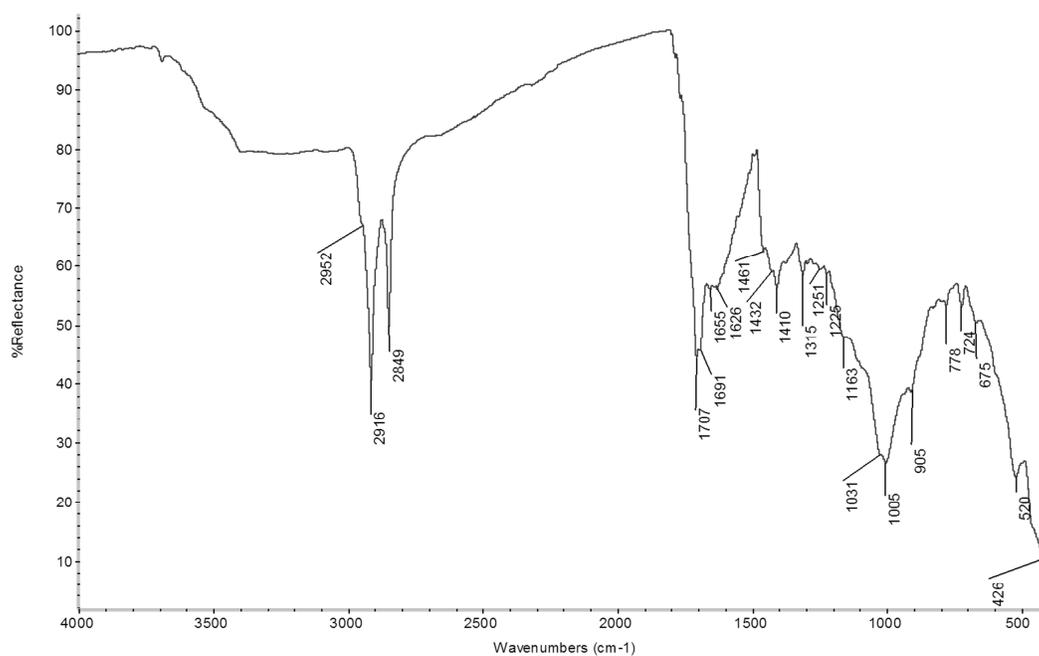


Fig.3.60: Spettro FTIR-ATR del campione 4F

L'analisi FTIR-ATR dei campioni di stesure contenenti il pigmento PBR-3 non rileva la presenza di saponi metallici sebbene il pigmento presenti quantitativi di manganese paragonabili al pigmento PBR-1.

Lo spettro del campione prelevato dal fronte di olio di lino (4F) (Fig3.60) mostra nella regione degli assorbimenti del carbonile una banda molto allargata che presenta il massimo a 1707 cm^{-1} . La derivata seconda della curva spettrale ha rivelato picchi nel range 1600-1700 cm^{-1} associati a composti carbossilici coniugati.

PBK-1

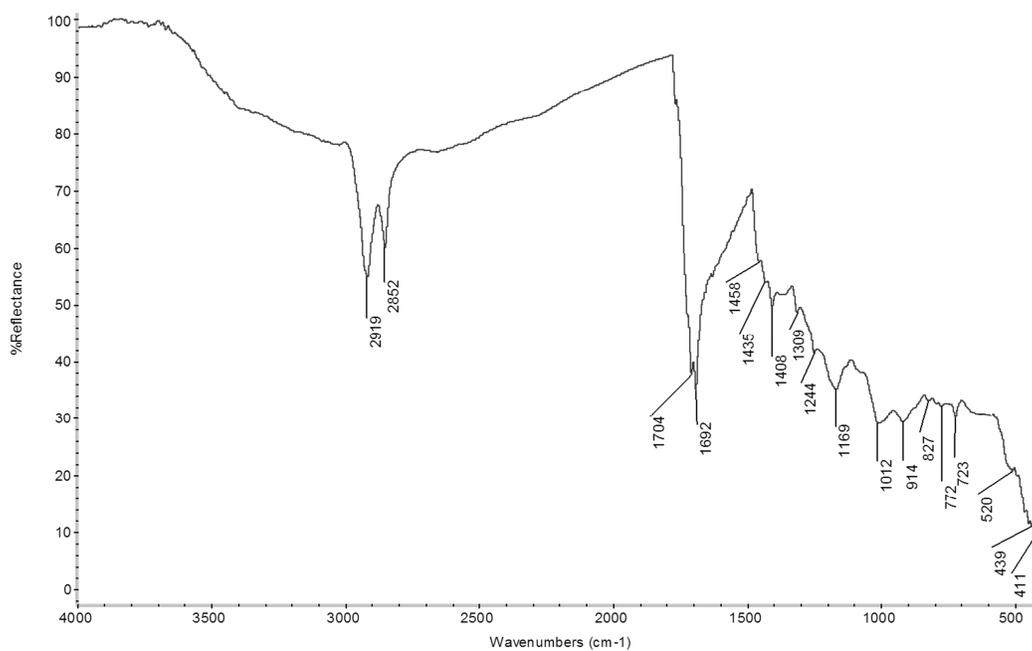


Fig.3.61: Spettro FTIR-ATR del campione 1F

Tutti i campioni di stesure contenenti il pigmento nero PBK-2 presentano le medesime bande di assorbimento. Come si evince dallo spettro in Fig.3.61, sono presenti alti quantitativi di acidi grassi liberi. In accordo con il fatto che non sono presenti nelle formulazione metalli in grado di reagire con gli acidi grassi per dare origine a carbossilati metallici, lo spettro non rivela picchi nella range 1580-1500 cm⁻¹.

Discussione

L'analisi FTIR-ATR ha permesso di identificare gli effetti che esercitano i differenti pigmenti sui processi di invecchiamento degli oli siccativi. Il più evidente è la formazione di saponi metallici. Non avendo a disposizione stesure di oli puri invecchiati non è stato possibile valutare a pieno l'influenza esercitata sui processi di idrolisi dei trigliceridi da parte di quei pigmenti che non presentano metalli in grado di reagire con gli acidi grassi liberi. Altri effetti, analizzati di seguito, comportano variazioni delle bande associate alle vibrazioni dei gruppi alifatici e al carbonile degli esteri.

L'intensità dei picchi associati alle vibrazioni del legame C-H è comunemente impiegata per valutare il contenuto di olio presente nel campione. La decrescita di questo parametro è interpretata come la diminuzione del quantitativo di gruppi alifatici presenti a causa della perdita di prodotti volatili formati a seguito dell'idrolisi dei trigliceridi (FTIR solito). Non essendo pervenute informazioni riguardo la preparazione delle stesure, non è possibile trarre conclusioni esaustive e assolute confrontando le intensità riscontrate nei differenti campioni. E' però possibile ottenere informazioni sul quantitativo di trigliceridi integri confrontando i picchi del CH con la banda carbonilica degli esteri ($\approx 1740 \text{ cm}^{-1}$).

Contrariamente a quanto riportato da Mallegon et al., l'analisi FTIR-ATR non ha registrato, in combinazione con la diminuzione dell'intensità dei picchi, uno shift delle vibrazioni del CH a numeri d'onda maggiori in nessuna delle stesure pittoriche analizzate.

In tutti i campioni sono stati osservati fenomeni di *broadening* e *shift* della banda carbonilica degli esteri ($\approx 1740 \text{ cm}^{-1}$). Questi effetti sono dovuti alla formazione di nuovi picchi a $\approx 1780 \text{ cm}^{-1}$, $1710\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$ e a $1650\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$ associati rispettivamente alla presenza di aldeidi, acidi grassi liberi e gruppi carbossilici coniugati.

La presenza di trigliceridi integri è verificata dalla compresenza dell'assorbimento a 1740 cm^{-1} del gruppo carbonilico e dei picchi a 1170 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} e 1110 cm^{-1} associati alle vibrazioni del legame C-O degli esteri.

La formazione di saponi metallici porta alla diminuzione della banda associata alle vibrazioni del gruppo ossidrilico e la sostituzione delle bande assegnate al C=O e C-O stretch con i picchi attribuiti allo stretch asimmetrico e simmetrico del gruppo carbossilico (COO^-) a $1580\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ e a $\approx 1400 \text{ cm}^{-1}$.

E' noto che saponi ottenuti da differenti acidi grassi ma medesimi metalli mostrano differenze nel range spettrale $1300\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ in cui avvengono gli assorbimenti dei gruppi metilenici ($-\text{CH}_2$), mentre saponi ottenuti dallo stesso acido carbossilico ma differenti ioni metallici possono essere identificati in base alle bande associate al gruppo carbossilico. Considerando che il range spettrale compreso fra 1300 e 1000 cm^{-1} è coperto dagli assorbimenti di molti dei riempitivi e pigmenti tradizionali impiegati in pittura e che nelle pitture solitamente sono presenti miscele di carbossilati del medesimo metallo, nella pratica risulta praticamente impossibile caratterizzare i saponi per mezzo dell'analisi FT-IR.

In Tabella 3.2 si riassumono i risultati ottenuti dall'analisi FTIR-ATR in termini di formazione di saponi metallici.

Tabella 3.2: Tabella riassuntiva dei risultati ottenuti

PIGMENTO	METALLI COINVOLTI	IMPURITÀ	FORMAZIONE SAPONI METALLICI	SOSPETTA CONTAMINAZIONE DELLE STESURE
PW-1	Pb	-	X	-
PY-1	Pb, Cr, Ba	Ti, Ca	-	-
PY-2	Cd, Ba, Zn	Fe	-	-
PY-3	Pb, Sb, Zn	-	X	-
PY-4	Ca	-	X	X
PY-5	Ca, Fe	Ti	-	-
PG-1	Ca, Fe	Mn, Cr	X	X
PG-2	Ca, Fe, Si, K	Mn	X	X
PG-3	Ti, Ni, Zn, Co	Ca, Cr	-	-
PG-4	Ca, Ti, Cr	Co, Cu, Fe	X	X
PB-1	Si, Al, K, Ca, Fe	Ti, Sr, Zn, Cu	-	-
PB-2	Co, Al	Cr	-	-
PR-1	Pb	-	X	-
PR-2	Pb, Cd, Cr, Se, Ba	Ca	X	-
PBR-1	Ca, Fe, Si, Al, Ti	Mn, Cr	X	X
PBR-2	Ca, Fe, Mn	K	X	-
PBR-3	Fe, Si, Ti, K, Ca	Mn, Cr	X	-
PBK-1	Fe, Si, Ca, K, Ti	Mn, Cr	-	-

L'analisi FTIR-ATR delle pitture a base di piombo ha evidenziato che indipendentemente dal fatto che tutte presentino il medesimo metallo, il grado di conversione in saponi metallici degli acidi grassi liberi prodotti a seguito dell'idrolisi dei trigliceridi non occorre con la stessa entità in tutte le formulazioni.

Dall'analisi molecolare si evince che i campioni contenenti il pigmento rosso PR-1 (minio), presentano quantitativi di saponi metallici superiori rispetto alle stesure contenenti i pigmenti PY-3 (giallo di Napoli) e PW-1 (biacca) e conseguentemente minori assorbimenti relativi alla presenza di trigliceridi e acidi grassi liberi.

Le stesure contenenti il pigmento PR-2 costituito da rosso di cadmio e rosso di cromo ($\text{CdSe} + \text{PbO} \cdot \text{PbCrO}_4$) pur contenendo piombo e cadmio, presentano solo una parziale formazione di saponi metallici, mentre gli spettri delle stesure contenenti il pigmento PY-1 (PbCrO_4) rivelano intense bande associate alla formazione di acidi grassi liberi ma nessuna legata alla presenza di saponi. Ciò probabilmente è legato al fatto che gli anioni a cui i metalli sono legati influenzano la stabilità del pigmento e conseguentemente la facilità con cui questo degrada originando ioni metallici in grado di reagire con gli acidi grassi liberi.

Le stesure pittoriche contenenti PY-4 (colorante organico), pur non presentando nella composizione metalli in grado di reagire con gli acidi grassi liberi, presentano altissimi quantitativi di saponi metallici. E' presumibile che le stesure siano state contaminate

durante il trasporto o durante il lungo periodo di stoccaggio. Anche le stesure dei pigmenti verdi PG-1 e PG-2, costituiti da ossidi di ferro e silicati, PG-4 (Cr_2O_3) e PBR-1 (ossidi di ferro e alluminosilicati) mostrano i medesimi assorbimenti a 1570 e 1540 cm^{-1} . In queste pitture, gli unici metalli in grado di legarsi con gli acidi grassi liberi sono il manganese nelle stesure contenenti PG-1, PG-2 e PBR-1, e il rame in quelle contenenti PG-4. L'analisi semiquantitativa XRF dei pigmenti standard ha rivelato quantitativi di metallo riconducibili solo a impurezze, risultando inverosimile che possano essersi formati così alti quantitativi di saponi solo con il contributo di manganese o rame. È più plausibile che anche in questo caso le stesure siano state contaminate. Contrariamente a quanto riportato in letteratura non si ha formazione di saponi nelle stesure contenenti cadmio e zinco (PY-2 e PG-3).

3.2.2. Analisi Termica

La Termogravimetria (TG) e la Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC) sono state eseguite sui campioni di stesure pittoriche contenenti i pigmenti PB-1, PY-3, PY-5 e PBR-3. In tabella 3.3 si riportano i risultati dell'analisi TG, indicando le perdite di massa % totali e quelle relative ai range di temperatura soggetti alle maggiori perdite di peso per le varie stesure; e i picchi esotermici ed endotermici ottenuti dall'analisi DSC.

Tabella 3.3: Tabella riassuntiva dei risultati ottenuti dall'analisi TG-DSC

	Risultati TG			Risultati DSC	
	Regioni di perdite di massa	Perdita di massa (%)	Perdita di massa totale (%)	Picchi esotermici	Picchi endotermici
PY-3 L	100-250°C	2.91	27.45		
	250-400°C	10,01		265°C	
	400-600°C	10,18		519°C	
	>600°C	4.3			
PY-3 N	100-250°C	0.85	18		
	250-400°C	6.95		274°C	
	400-600°C	5		464°C; 486°C	
	>600°C	5.2			
PBR-2 L	100-250°C	9.02	66.5		
	250-400°C	15.7			
	400-600°C	28.96		456°C; 462°C; 490°C	468°C
	>600°C	11.94			707°C
PBR-2 N	100-250°C	6.91	58.53		
	250-400°C	13.72			
	400-600°C	24.52		460°C; 496°C	476°C
	>600°C	13.38			690°C
PBR-2 P	100-250°C	8.27	58.72		
	250-400°C	13.95		272°C	
	400-600°C	23.2		456°C; 465°C; 482°C	
	>600°C	13.3			707°C
PB-1 L	100-250°C	7.12	45.07	179°C	
	250-400°C	17.68			
	400-600°C	20.27		414(sh)°C; 450°C; 462°C; 467°C; 496°C	460°C; 465°C; 471°C
PB-1 N	100-250°C	11.76	47.73	169°C	216°C
	250-400°C	18.14			344°C
	400-600°C	17.5		408°C; 453(sh)°C; 458°C; 464°C; 488°C	424°C; 462°C; 467°C
PB-1 P	100-250°C	13.01	34.98	164°C	216°C
	250-400°C	13.39		384°C	
	400-600°C	8.58		445°C	
PY-5 L	100-250°C	16.38	47.8		195°C
	250-400°C	11.55			
	400-600°C	18.25		418(sh)°C; 470°C	
	>600°C	1.63			
PY-5 N	100-250°C	15	40.1		200°C
	250-400°C	10			
	400-600°C	13.88		463°C	
	>600°C	1.22			
PY-5 P	100-250°C	17.77	42.03		206°C
	250-400°C	11.53			
	400-600°C	11.41		423°C	
	>600°C	1.32			

Tutti i campioni di stesure pittoriche hanno subito perdite di massa, la quale risulta essere di maggiore entità in quelle contenenti il pigmento PBR-2. Ciò è dovuto al fatto

che nella composizione del pigmento, come confermato dall'analisi FTIR-ATR e XRF, è presente carbonato di calcio, il quale si decompone a temperature inferiori a 1000°C. Sono stati condotti studi [3] sul comportamento del carbonato di calcio in matrice oleosa. Risulta che non influisca sui processi di autossidazione degli oli siccativi. Il termogramma del pigmento mostra una singola variazione di massa del 30% nell'intervallo 600-700°C (Fig. 3.62).

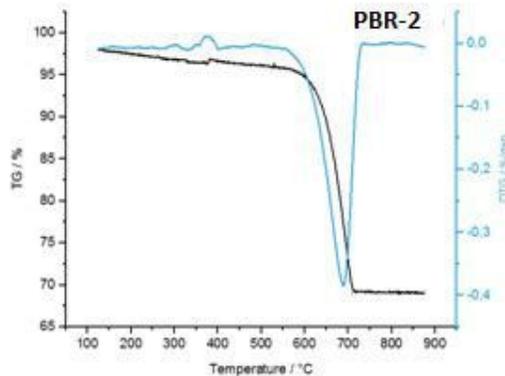


Fig.3.62: Curve TG-DTG del pigmento PBR-2

Anche le stesure contenenti il pigmento giallo PY-5 subiscono notevoli perdite di massa dovuto alla presenza di materiale inorganico che si decompone nel range termico in cui è stata effettuata l'analisi; in questo caso gesso. L'analisi TG mostra una variazione di massa del 20% dovuta alla perdita di acqua del solfato di calcio diidrato. In Fig. 3.63 si riportano le curve TG-DTG del pigmento PY-5.

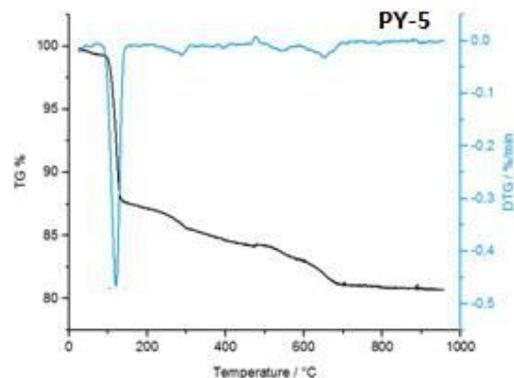


Fig.3.62: Curve TG-DTG del pigmento PY-5

Le perdite di massa variano inoltre fortemente a seconda della natura del legante oleoso. Però, non essendo pervenute informazioni sulla preparazione delle stesure, nello specifico se siano state preparate con il medesimo rapporto di pigmento e legante, non è possibile trarre conclusioni analiticamente valide.

L'analisi TGA-DSC delle stesure ha permesso di ottenere informazioni sul grado di cross-linking dei film pittorici.

La presenza di perossidi e idroperossidi indirettamente, è un indicatore dell'avanzamento della reticolazione polimerica, dunque del grado di asciugatura dell'olio.

Difatti, i perossidi dialchilici ROOR, e gli idroperossidi ROOH si decompongono facilmente a causa della loro alta instabilità originando radicali, diretti responsabili del processo di cross-linking degli oli siccativi [4].

In sintesi, la loro presenza è indice di un film ancora giovane, dato che la loro concentrazione cresce esponenzialmente quando l'autossidazione ha inizio, per poi decrescere sino quasi a scomparire con l'età a causa della formazione di nuovi legami e la reticolazione del film formatosi [1].

La decomposizione degli idroperossidi è associata ad un evento esotermico fra i 100-200°C, normalmente accompagnato da una leggera perdita di massa, probabilmente dovuta a processi secondari di frammentazione [5].

Izzo [6] riporta che quando il processo di cross-linking raggiunge uno stadio avanzato, il picco degli idroperossidi, che inizialmente è ben definito, cambia di forma, divenendo più ampio.

Questo evento esotermico è presente nelle curve DSC di tutte le stesure, ad esclusione di quelle contenenti il pigmento PBR-2.

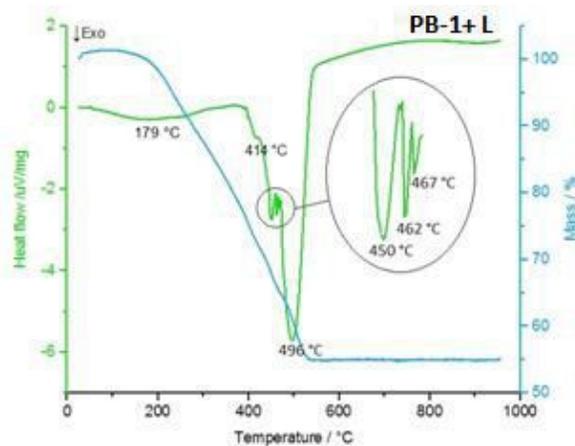


Fig.3.63: Curve TG-DSC della stesura di olio di lino e PB-1

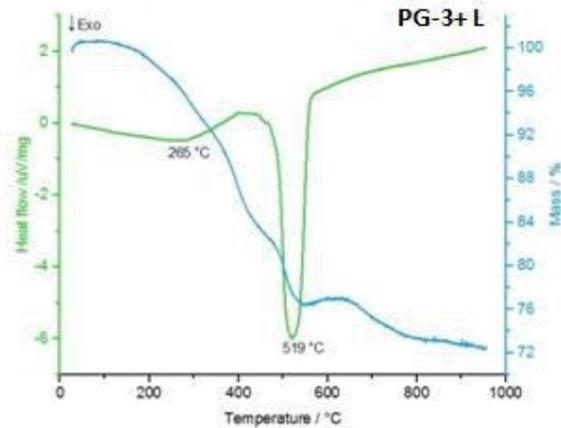


Fig.3.64: Curve TG-DSC della stesura di olio di lino e PG-3

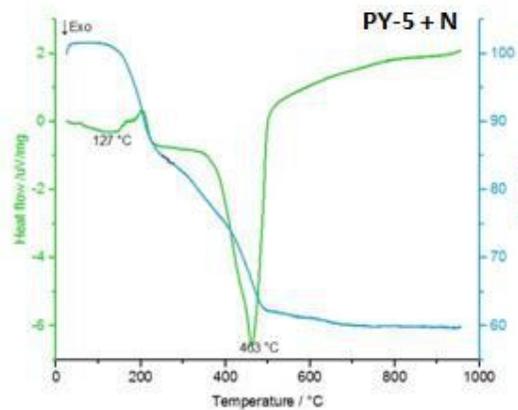


Fig.3.65: Curve TG-DSC della stesura di olio di noce e PY-5

In entrambe le curve DSC delle stesure contenenti il pigmento PY-3, l'evento esotermico associato alla degradazione degli idroperossidi presenta il massimo del picco a temperature superiori ai 200°C. Nello specifico a 265°C nel caso dell'olio di lino e 275°C per l'olio di noce. È possibile che l'innalzamento a maggiori temperature sia dovuto a reazioni di decomposizione sinergiche.

Oltre al picco esotermico relativo alla decomposizione dei perossidi ed idroperossidi, vi è un altro evento esotermico, che ci dà informazioni sul grado di reticolazione del film pittorico.

Tale picco è caratteristico degli oli siccativi [7], ed è associato ai processi di decomposizione (combustione) della struttura polimerizzata [5].

Nel caso del CPLO fresco, questo picco esotermico avviene a 422°C e a 472°C nel caso del CPLO invecchiato naturalmente per un anno [5, 1].

Uno spostamento a temperature maggiori è indice di film pittorici che hanno acquisito una struttura reticolare complessa, di conseguenza è segnale di un buon avanzamento del processo di asciugatura [8].

Non è stato possibile verificare la stabilità termica degli oli puri invecchiati perché non pervenuti nella collezione.

Dunque è sorta l'esigenza di confrontare le curve TG-DSC delle stesure in esame con quelle di oli giovani riportate largamente in letteratura [1, 5, 6].

Questo fatto ha costituito una grande restrizione, difatti non è stato possibile valutare la sola influenza del pigmento sui processi di invecchiamento degli oli, senza poter escludere tutti i possibili cambiamenti naturali che hanno luogo durante l' invecchiamento.

E' stato quindi necessario effettuare un confronto fra le stesure contenenti pigmenti già largamente studiati, in questo caso il blu di cobalto, e quelli la cui azione catalitica/inibitoria non sia ancora stata analizzata.

Il blu di cobalto è un noto catalizzatore dei processi di polimerizzazione del film pittorico; infatti, può influenzare i processi di essiccamento grazie a meccanismi di ossido-riduzione i quali promuovono la polimerizzazione [9].

Nel campione PB-1 L, l'evento esotermico relativo alla decomposizione della struttura reticolata avviene a 496°C (Fig.3.63).

Confrontando questo parametro possiamo affermare che le stesure contenenti PY-3 e PBR-3 hanno raggiunto un grado di essiccamento simile alle stesure contenenti blu di cobalto, presentando tale picco esotermico rispettivamente a 519°C e 496°C (olio di lino).

Questa osservazione è in accordo con i lavori presenti in letteratura, condotti precedentemente sugli oli siccativi pigmentati, in cui si è dimostrato che il piombo, così come altri metalli e sali, accelera i processi di asciugatura degli oli [10, 3, 11].

Mentre per quanto riguarda la terra, solamente Bonaduce et al. [12] ipotizzarono una possibile azione catalitica del manganese, rimandando però delucidazioni e conferme a indagini future.

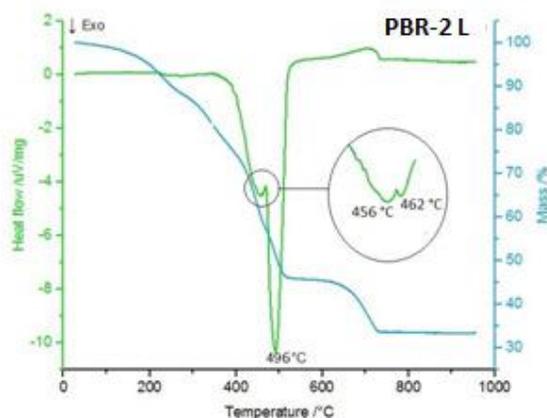


Fig.3.66: Curve TG-DSC della stesura di olio di lino e PBR-2

La curva DSC del campione del pigmento PY-5 miscelato con olio di lino mostra temperature molto simili a quelle del CPLO di un anno, mostrando il picco esotermico di maggiore entità a 470°C (Fig.3.67).

In questo caso pare che l'effetto del pigmento e dell'età non abbia influito sulle velocità di reazione, anzi è probabile che abbia un effetto inibitore, come avviene per il pigmento bianco di zinco [13].

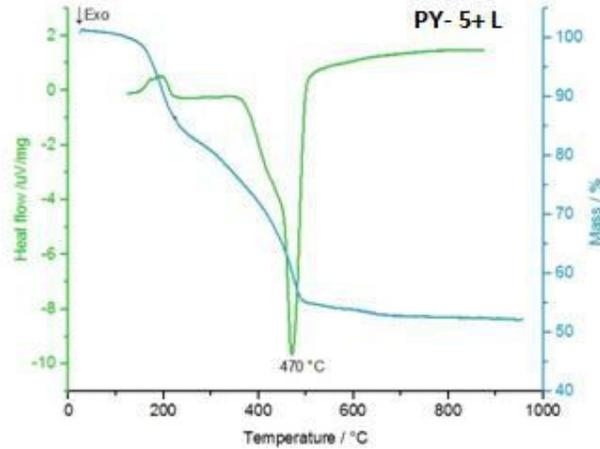


Fig.3.67: Curve TG-DTG della stesura di olio di lino e PY-5

La temperatura a cui avviene tale evento esotermico è sempre maggiore nei campioni di stesure di olio di lino , e decresce in quelle di noce e papavero.

Ciò è spiegabile dal fatto che, questo evento esotermico, essendo relazionato alla capacità siccativa del film, da un punto di vista chimico , è associato al contenuto di acido linolenico e linoleico presente nelle catene laterali della struttura dei trigliceridi [7]. Di conseguenza, le pitture contenenti olio di lino, avendo alte concentrazioni di acidi grassi polinsaturi, a parità di invecchiamento, raggiungono un livello di reticolazione più alto rispetto all'olio di noce e papavero, evento che rende la struttura termicamente più stabile.

CONCLUSIONI

Il lavoro della presente tesi si è focalizzato sullo studio dell'influenza dei pigmenti sui processi di invecchiamento dell'olio di lino, noce e papavero. I campioni provengono da una collezione di stesure pittoriche invecchiate naturalmente e conservate in ambiente controllato dal 1992. La collezione comprende anche i pigmenti in polvere e gli oli impiegati nella preparazione delle stesure.

I pigmenti denominati giallo di cadmio, terra verde, oltremare celeste e bianco d'argento sono stati prodotti dalla casa produttrice Maimeri, la quale oltre a riportare il nome commerciale ha riportato anche la composizione chimica dei pigmenti. I pigmenti terra d'ombra naturale, terra d'ombra bruciata, terra di Siena bruciata, terra verde e vermiglione provengono da una bottega mestrina (Angeloni Fine Arts) che ha fornito le confezioni riportando esclusivamente la denominazione commerciale. Sono inoltre presenti pigmenti di provenienza ignota, contenuti in confezioni che riportano o il nome commerciale o il metallo contenuto nella formulazione.

Con l'ausilio della spettroscopia XRF e FT-IR in modalità ATR è stato possibile caratterizzare i pigmenti, verificandone la composizione dichiarata e l'eventuale presenza di additivi. Dall'analisi si evince che la composizione reale spesso non coincide con quella riportata sulle confezioni. Ad esempio, il pigmento commercializzato col nome vermiglione dalla Angeloni Fine Arts non contiene solfuro di cadmio (HgS) ma è composto esclusivamente da rosso di cadmio (CdSe) e rosso di cromo ($\text{PbO}\cdot\text{PbCrO}_4$). Il pigmento denominato giallo di zinco è risultato essere un colorante organico.

L'analisi FTIR-ATR delle stesure pittoriche ha permesso di identificare gli effetti che esercitano i differenti pigmenti sui processi di invecchiamento degli oli siccativi. L'effetto più evidente è la formazione di saponi metallici.

E' stata verificata la capacità dei pigmenti a base di piombo di formare carbossilati metallici. L'analisi FTIR-ATR delle pitture a base di piombo ha evidenziato che, indipendentemente dal fatto che tutte presentino il medesimo metallo, il grado di conversione in saponi metallici degli acidi grassi liberi prodotti a seguito dell'idrolisi dei trigliceridi non occorre con la stessa entità in tutte le formulazioni. Dal confronto degli spettri IR si è evinto che le stesure contenenti il pigmento minio presentano quantitativi di saponi metallici superiori rispetto alle stesure contenenti i pigmenti giallo di Napoli e biacca. Le stesure di rosso di cadmio e rosso di cromo ($\text{CdSe} + \text{PbO}\cdot\text{PbCrO}_4$) pur contenendo piombo e cadmio, presentano solo una parziale formazione di saponi metallici. Gli spettri delle stesure contenenti il pigmento giallo di cromo (PbCrO_4) presentano intense bande associate alla formazione di acidi grassi liberi ma nessuna legata alla presenza di saponi. Ciò probabilmente è legato al fatto che gli anioni a cui i metalli sono legati influenzano la stabilità del pigmento e conseguentemente la facilità con cui questo degrada originando ioni metallici in grado di reagire con gli acidi grassi liberi. Contrariamente a quanto riportato in letteratura non si ha formazione di saponi nelle stesure contenenti cadmio e zinco.

Le stesure contenenti pigmenti composti da ossidi di ferro e alluminosilicati presentano alti quantitativi di saponi metallici pur non presentando nella formulazione metalli in grado di reagire con gli acidi grassi liberi. E' presumibile che le stesure siano state contaminate durante il trasporto o durante il lungo periodo di stoccaggio.

L'analisi FTIR-ATR ha permesso inoltre, la caratterizzazione di prodotti di degrado come aldeidi, chetoni, lattoni, idroperossidi, acidi grassi liberi e composti carbossilici coniugati.

Non avendo a disposizione stesure di oli puri invecchiati non è stato possibile valutare a pieno l'influenza esercitata sui processi di idrolisi dei trigliceridi da parte di quei pigmenti che non presentano metalli in grado di reagire con gli acidi grassi liberi.

Lo studio ha previsto l'analisi sia del fronte che del retro delle stesure pittoriche in modo tale da verificare se il differente apporto di ossigeno e il contatto con l'ambiente esterno, influenzassero i processi degradativi nel tempo. L'analisi ha registrato differenze solo per quanto riguarda la presenza di saponi metallici. E' difatti noto che i carbossilati metallici tendono a migrare in superficie.

Non sono state registrate differenze fra i diversi oli che possano essere ricondotte alla diversa composizione del legante lipidico.

L'analisi TGA-DSC delle stesure ha permesso di ottenere informazioni sul grado di cross-linking dei film pittorici. Il rilevamento di eventi esotermici associati alla presenza di perossidi ed idroperossidi ha permesso di verificare il grado di reticolazione polimerica, dunque del grado di asciugatura dell'olio.

Non è stato possibile verificare la stabilità termica degli oli puri invecchiati perché non pervenuti nella collezione. Questo fatto ha costituito una grande restrizione, difatti non è stato possibile valutare la sola influenza del pigmento sui processi di invecchiamento degli oli, senza poter escludere tutti i possibili cambiamenti naturali che hanno luogo durante l'invecchiamento.

Bibliografia generale

Barnett J.R., et al., *Optics and Laser Technology Colours and Design in the natural and man-made worlds* 38, 445-453, 2006

Bonaduce I. et al., *New insights into the Ageing of Linseed Oil Paint Binder: A Qualitative and Quantitative Analytical Study*, 2012

Bruquetas P., *Tecnicas y materiales de la pintura española en los siglos de oro*, Fundación de Apoyo a la Historia del Arte Hispanico, Madrid , 2000

Campanella L. et al., *Chimica per l'arte*, Zanichelli, 2007

Cennini C., *Il libro dell'arte*, Neri Pozza Editori, Vicenza, 2009

Charsley E.L., Warrington S.B., *Thermal Analysis: Techniques and Applications*, Royal Society of Chemistry, 1992

Colombini M.P., et al., *A GC-MS study on the deterioration of lipidic paint binders*, *Microchemical Journal* 73, pp. 175-185, 2002

Damato V., *Pitture ad olio commerciali a base di Blu di cobalto: studio delle proprietà chimiche, fisiche e meccaniche, atto alla comprensione del loro potenziale degrado e delle conseguenti implicazioni nella loro conservazione*, tesi di laurea, Università Ca' Foscari di Venezia, anno accademico 2013-2014

Dik J., et al., *Early production recipes for lead antimonite yellow in Italian art*, *Archaeometry* 47, pag. 593-607, 2005

Dornheim S.F et al., *Processing Aic Colours 05, part 2*, pag 1437-1440, 2005

Erhardt, D., et al., *Long-Term Chemical and Physical Processes in Oil Paint Films*, *Studies in Conservation* 50, pp. 143-150, 2005

Fjällström P. et al., *Drying of linseed oil paints: a laboratory study of aldehyde emissions*, *Industrial Crops and Production* 16, pp. 173-184, 2002

Formo M.W., *Paints, varnishes and related products: discoloration in "Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Ed. John Wiley, Chichester, UK, 1979

Gorkum R.V., *Manganese Complexes as Drying Catalysts for Alkyd Paints*, Leiden University, 2005

Goss C.J., *The Kinetics and reaction mechanism of goethite to hematite transformation*, University of Cambridge, 1987

Griffiths P.R., Haseth J.A., *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, seconda edizione, Wiley, 2007

Hall E. T., *X-Ray Fluorescence Analysis of Museum Object: a new instrument*, *Archaeometry* 15, pag. 53-78, 1973

Harley R.D., *Artists pigments C. 1600-1835: A Study in English Documentary Sources*, Butterworth-Heinemann, seconda edizione, 1982

- Haschke M., *Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy: Instrumentation and Applications*, Springer, Londra, 2014
- Heck M., et al., The production of lead-tin yellow at Merovingian Scheleitheim, *Archaeometry* 45, pag 33-44, 2003
- Hollas J.M., *Modern Spectroscopy*, John Wiley & Sons, seconda edizione, Chichester, 1992
- Izzo F. C., *20th century artists' oil paints: a chemical-physical survey*, 2010
- Izzo F.C. et al., TG-DSC analysis applied to contemporary oil paints, *J. Therm. Anal. Calorim.* 541-546, 2011
- Izzo F.C., *20th century artists' oil paints: a chemical-physical survey*, 2010
- Izzo F.C., *20th century artists' oil paints: a chemical-physical survey*, 2010
- Klebsattel, C.A., *Paint driers*, *Protective and Decorative Coatings Vol. 1*, ed. Mattiello J.J, John Wiley & Sons, New York, pp. 499–534, 1941
- Lazzari M., Chiantone O., *Drying and oxidative degradation of linseed oil*, *Polymer Degradation and Stability* 65, 303-313, 1999
- Lazzari M., Chiantore O., *Drying and oxidative of linseed oil*, *Polymer Dedradation Stability* 65, pp. 303-313, 1999
- Longoni A., et al., *A portable XRFspectrometer for non-desctructive analyses an archaeometry*, Politecnico di Milano, 1998
- Mallégol J., et al., *Drier influence on the curing of linseed oil*, *Progress in Organic Coating* 39, pp. 107-113, 2000
- Mallégol J., et al., *Yellowing of oil-based paints*, *Studies in Conservation* 46, pp. 121-131, 2001
- Mallégon et al., *Drier influence on the curing of linseed oil*, *Progress in Organic Coating* 39, 107-113, 2000
- Mayumi I., Koyano M., *Fungal Contamination of oil Paints in Japan*, *International Biodeterioration* 28, pp. 23-35, 1991
- McGlinchey C. W., et al., *Materials Issues in Art and Archaeology II*, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 185, Materials Research Society Pittsburgh, PA93P. B. Vandiver, J. R. Druzik and G. S. Wheeler, Eds, 1991
- Meneghetti S.M.P., et al, *Substitution of lead catalysts by zirconium in the oxidative polymerization of linseed oil*, *Progress in Organic Coatings* 33, pp.219–224, 1993
- Middlemiss R.G., Olszanski D.J., *New Catalysts for Highsolids Coatings, Part 1.*, *Am. Paint Coat. J.*, 78, pp. 35–43, 1993
- Mills J.S., White. R, *The Organic Chemistry of Museum Objects*, 2nd Ed., Butterworths, Oxford, 1994
- Mueller E.R., *Mechanism of drier action*, *Industrial & Engineering Chemistry* 46, pag. 562-569, 1954
- O' Neill L.A., et al., *Yellowing of drying films*, *Chemestry & Industry*, pp. 1796-1797, 1962

- Odlyha M, Characterisation of Aged Paint Films by Differential Scanning Calorimetry, *Thermochimica Acta*, 134, 85-90, 1988
- Odlyha M, Characterisation of Aged Paint Films by Differential Scanning Calorimetry, *Thermochimica Acta*, 134, 85-90, 1988
- Odlyha M., Scott R. P. W., The "enthalpic" value of paintings, *Thermochimica Acta*, 234, 165-178, 1994
- Odlyha M., Scott R. P. W., The "enthalpic" value of paintings, *Thermochimica Acta*, 234, 165-178, 1994
- Osawa Z., Role of Metals-Deactivators in Polymer Degradation, *Polymer Degradation and Stability* 20, pp.203-236, 1988
- Osborne B.G. et al., *Practical NIR spectroscopy with applications in food and beverage analysis*, Longman Scientific & Technical, seconda edizione, Harlow, 2005
- Palet A., *Tratado de Pintura: Color, Pigmento y Ensayo*, Edicions de la Universitat de Barcelona, 2002
- Pinton F., *Studio del comportamento di film pittorici dell'arte moderna e contemporanea in ambiente Indoor*, 2012
- Pires J., Cruz A. J., *Techniques of Thermal Analysis Applied to the Study of Cultural Heritage*, *J. Therm. Anal. Calorim.* 87, 411-415, 2007
- Pires J., Cruz A. J., *Techniques of Thermal Analysis Applied to the Study of Cultural Heritage*, *J. Therm. Anal. Calorim.* 87, 411-415, 2007
- Pizzini S., *Indagine sul comportamento ossidativo di film pittorici ad olio di produzione industriale mediante ozonizzazione e caratterizzazione GC/MS*, tesi di Laurea, Università Ca' Foscari di Venezia, anno accademico 2011-2012
- Prati S. et al., DSC application in the conservation field, *J. Therm. Anal. Calorim.* 66, 315-327, 2001
- Prati S. et al., DSC application in the conservation field, *J. Therm. Anal. Calorim.* 66, 315-327, 2001
- Primo Yúfera E., *Química orgánica básica y aplicada. De la molécula a la industria*, volume II, Ed. Reverté, Università Politecnico di Valencia, Valencia, 1980
- R. E., et al., A DSC study of the effect of lead pigments on the drying of cold pressed linseed oil, *J. Therm. Anal. Calorim.* 80, 237-239, 2005
- René de la Rie E., *Photochemical and Thermal Degradation of Films of Dammar Resin*, *Studies in Conservation* 33, pp.53-70, 1988
- Rinaldi S., *La fabbrica dei colori: i pigmenti e i coloranti nella pittura e nella tintoria*, Il Bagatto, Roma, 1986
- Roy A., *Artists' pigments: A handbook of their history and characteristics*, vol. 2, Oxford University, 1994
- Rubinson K, Rubinson J.F., *Analisis instrumental*, Prentice Hall, Madrid, 2001
- San Andrés Moya M., Baéz Aglio M., *la practica de la pintura a través de las antiguas fuentes documentales*, PH: Boletín del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico, anno IX, pag.64-77, 2001

- Scalarone D., et al., Thermally assisted hydrolysis and methylation-pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of light-aged linseed oil, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58-59, 2001
- Schwedt G., *The essential guide to analytical chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 1997
- Scott A.I., *Interpretation of the ultraviolet spectra of natural products*, Vol. 7, Pergamon Press, Oxford, 1964
- Seccaroni C., Moiola P., *Fluorescenza X, Prontuario per l'analisi XRF portatile applicata a superfici policrome*, Nardini Editore, Firenze, 2004
- Shortland A.J., The use and origin of antimonite colorants in early Egyptian glass, *Archaeometry* 44, pag. 517-530, 2002
- Silverstein R.M., Webster F.X., *Spectrometric Identification Of Organic Compounds*, sesta edizione, John Wiley & Sons, New York, 1998
- Soucek M.D., et al., Review of autoxidation and driers, *Progress in Organic Coating* 73, pp.435-454, 2012
- Stemberg C. et al., A study of the drying of linseed oils with different fatty acid patterns using RTIR-spectroscopy and chemiluminescence (CL), *Industrial Crops and Production* 21, pp. 263-272, 2005
- Stuart B., *Analytical Techniques in Material Conservation*, John Wiley & Sons, University of Technology, Sydney, 2007
- Surinach S., et al., *La calorimetria diferencial de barrido y su aplicacion a la Ciencia de Materiales*
- Tuman S. J. et al., Differential scanning calorimetry study of linseed oil cured with metal catalyst, *Progress in Organic Coating* 28, 251-258, 1996
- Turri B. et al., Calorimetric Analysis of the Polymerisation Process of Linseed Oil, *J. Therm. Anal. Calorim.* 66, 343-348, 2001
- Tusuma C.S., Mecklenburg M.F., The influence of lead ions on the drying oils, *Reviews in Conservation*, number 6, 2005
- Van den Berg J.D.J. et al., Determination of the degree of hydrolysis of oil paint samples using a two-step derivatisation method and on-column GC/MS, *Progress in Organic Coatings* 41, pp. 143-155, 2001
- Van der Doelen G.A., *Thesis: Molecular Studies of fresh and aged triterpenoid varnishes*, 1999
- Waldie J.M. *Surface coatings Vol 1: Raw materials and their usage*, Springer, 1983
- White R. E., et al., A DSC study of the effect of lead pigments on the drying of cold pressed linseed oil, *J. Therm. Anal. Calorim.* 80, 237-239, 2005
- Ziolkowski T., *The alchemist in Literature, from Dante to the present*, Oxford, 2015
- Zollinger H., *colour chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*, VCH, Weinheim, 1991

