

Le analisi chimiche come ausilio per lo studio dei manufatti pittorici

I Martedì de “A Compagna”

Palazzo Ducale – Sala Borlandi – Martedì 5 Febbraio 2013

A cura di Silvia Vicini

**Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Genova
Via Dodecaneso 31, 16146 Genova**

I problemi fondamentali che lo storico dell'arte deve affrontare nell'analisi di un dipinto sono molteplici e fra questi vi è la datazione del quadro. In questo senso deve essere intesa l'attribuzione di una pittura ad un certo periodo storico o addirittura ad un ben determinato autore, individuandone in via preliminare l'autenticità ed escludendo che si tratti di una copia o addirittura di un falso.

Il caso delle copie e dei falsi è particolarmente delicato in quanto la differenza tra copia e falso è puramente filosofica e si traduce semplicemente nella commercializzazione del manufatto che può non essere o essere truffaldina. Le copie, inoltre, possono essere opera dello stesso autore o coeve con l'autore stesso per cui il loro riconoscimento non è cosa semplice.

In fase di restauro, invece, si pone il problema di individuare eventuali ridipinture, che derivano da restauri precedenti mal eseguiti o da cambiamenti nel gusto che talvolta determinano lo stravolgimento dell'iconografia originale: in ogni caso si hanno apporti all'opera che non sono omogenei con il periodo storico o con l'area geografica a cui il quadro appartiene o dovrebbe appartenere.

Lo storico dell'arte, in questo suo lavoro, deve basare la sua analisi su un'interpretazione personale eminentemente stilistica e, nel migliore dei casi, di tecnica pittorica. Oggi è possibile avere un grande aiuto dalle analisi tecniche sul dipinto ed in particolare dalle analisi chimiche sui pigmenti e sui leganti.

I pigmenti ed i leganti quali indicatori cronologici

Il pigmento ed il legante sono i due componenti della miscela che costituisce lo strato pittorico di un dipinto, sia su tavola che su tela.

I pigmenti hanno lo scopo di dare colore al manufatto e sono sostanze inorganiche, sia naturali che preparate mediante sintesi chimica; si presentano ordinariamente sotto forma di polveri fini e sono insolubili in acqua e nei più comuni solventi organici (alcol, acetone, trementina ecc.). I leganti sono sostanze organiche, naturali o di sintesi, che hanno molteplici funzioni: innanzi tutto devono trasformare il pigmento, inizialmente polveroso, in una pasta che possa essere stesa dal

maestro, a pennello o a spatola al di sopra della preparazione; inoltre devono tenere separate le singole particelle del pigmento le une dalle altre, in modo da fornire al pigmento stesso un buon potere coprente; infine devono garantire l'adesione della pasta alla preparazione, che viene stesa sul supporto (tavola o tela) per avere una superficie uniforme.

Pigmenti e leganti sono preziosi indicatori cronologici nel senso che sia gli uni che gli altri sono cambiati nel corso dei secoli e nelle diverse aree geografiche. Ciò si può attribuire a diverse ragioni.

Il principale fattore da prendere in considerazione è la disponibilità, che può essere variata a seguito di cause naturali o accidentali: ad esempio l'esaurirsi di una certa cava, può aver fatto sì che il pigmento proveniente da essa non fosse più disponibile; oppure l'interrompersi o l'aprirsi di flussi commerciali particolari può aver fatto scomparire o comparire un dato pigmento sul mercato dei colori. Inoltre si tenga presente che la tossicità e il costo di certe sostanze può averne suggerito un impiego sempre più limitato. Infine bisogna prendere in considerazione anche lo sviluppo delle conoscenze, tecniche e scientifiche, relative alla produzione di questi materiali.

E' esemplare il caso dei pigmenti azzurri. Il primo azzurro che si conosce è il blu egizio, che chimicamente è un silicato di rame e che è stato l'unico pigmento azzurro utilizzato nel mondo classico: diffusissimo a Creta e in Egitto, e poi in epoca etrusca, greca e romana, scompare intorno al IX secolo D.C. per cause tuttora non chiarite: si può presumere che con la caduta del impero romano fosse venuta a mancare la tecnologia sofisticata necessaria per produrlo.

Intorno al X secolo arriva all'Afganistan, attraverso gli arabi ed i turchi, il lapislazzuli o blu oltremare, che chimicamente è un silicoalluminato di sodio contenente una piccola percentuale di zolfo. E' bellissimo ma costosissimo, per cui poco più tardi (XI – XII secolo) si sviluppa l'uso dell'azzurrite (carbonato basico di rame) proveniente da miniere europee (Ungheria, Macedonia, Germania, Spagna). Questi due pigmenti si contendono il primato per secoli, sino al '700.

All'inizio del '700, ed esattamente nel 1710, viene sintetizzato in Germania il ferrocianuro ferrico, che si impone in quanto il pigmento corrispondente (blu di Prussia) costa molto poco.

Nel 1800 si hanno grosse innovazioni: in primo luogo la produzione di due azzurri a base di cobalto rispettivamente il blu cobalto e il blu ceruleo (alluminato e stannato di cobalto) che hanno un grande successo in quanto stabili e sufficientemente coprenti; in secondo luogo la preparazione, per via sintetica, dell'oltremare (oltremare artificiale) che costa molto meno dei lapislazzuli e che si afferma rapidamente sul mercato.

L'oltremare artificiale ha ovviamente la stessa composizione chimica del prodotto naturale. Può essere identificato solamente in base alla forma dei granuli in quanto il lapislazzuli deriva dalla frantumazione di un minerale e quindi si presenta sotto forma di particelle disuguali dai bordi

irregolari mentre l'oltremare artificiale, essendo un prodotto di sintesi preparato attraverso un processo chimico ben preciso, è costituito da particelle che hanno dimensioni molto simili tra di loro e che sono di forma arrotondata.

E' emblematico anche il caso dei leganti, che si sono succeduti nei secoli con scansione precisa. Inizialmente venivano utilizzate le proteine dell'uovo e del latte, nella pittura che viene chiamata "a tempera"; successivamente a partire dalla seconda metà del '400, in corrispondenza della sostituzione della tavola da parte della tela, e sotto l'influsso dei maestri fiamminghi, vennero usati gli oli siccativi (di lino, di noce, di papavero) nella pittura ad olio e recentemente, dalla metà del secolo scorso, si è passati ai leganti polimerici acrilici.

Pigmenti e leganti hanno conosciuto una diversa fortuna nelle diverse epoche storiche e si può aggiungere anche nelle diverse aree geografiche, dove erano più disponibili o semplicemente più apprezzati.

Quanto si è detto costituisce la premessa per chiarire l'importanza dell'analisi chimica dei pigmenti e dei leganti che costituiscono lo strato pittorico di un dipinto, il cui riconoscimento può permettere di acquisire alcune conoscenze fondamentali.

In primo luogo attraverso lo studio della tavolozza degli artisti e cioè dalle indagini sui pigmenti e sui leganti utilizzati dai diversi maestri, è possibile verificare l'effettivo impiego dei vari materiali nei periodi storici e nelle aree geografiche degli artisti stessi. Da questo panorama, il più possibile ampio e documentato, si possono elaborare ipotesi sui fattori, citati in precedenza, che hanno determinato la comparsa o la scomparsa dei diversi pigmenti e dei singoli leganti sul mercato della pittura, anche al di là delle pur preziose notizie storiche. E' possibile raccogliere questi dati analitici in banche dati tecniche che divengono uno strumento fondamentale per affiancare lo storico e lo storico dell'arte nell'interpretazione dei fenomeni artistici.

Inoltre sulla base delle conoscenze di cui sopra ed in virtù delle notizie storiche in nostro possesso (a cui si è accennato in precedenza) è possibile, attraverso le analisi chimiche dei pigmenti e dei leganti, coadiuvare il lavoro dello storico dell'arte e del restauratore nella datazione dei dipinti, nella scoperta di falsi e, infine, nell'individuazione di ridipinture.

La datazione dei dipinti e la scoperta di falsi si basa evidentemente sull'impiego di pigmenti e leganti particolari nelle diverse epoche storiche. Come si è detto dei pigmenti azzurri, l'individuazione del blu di Prussia in un'opera di datazione incerta pone questa al di là del 1710, anno della preparazione di questo prodotto; è ovvio che un'opera in cui compare tale pigmento ma che viene commercializzata come un originale del seicento o del cinquecento è chiaramente un falso.

Da questo punto di vista i pigmenti più significativi sono, oltre agli azzurri, i bianchi ed i gialli, che presentano una scansione cronologica precisa. In particolare la biacca (il pigmento bianco a base di piombo più usato nell'antichità), il bianco di zinco e il bianco di titanio (questo entrato in commercio dal 1920) si sono succeduti in modo molto preciso. Altri pigmenti invece, come le terre, utilizzate dall'antichità ai giorni nostri, non sono assolutamente utili ai fini della datazione dell'opera.

Interessante è il problema delle ridipinture, in quanto richiede l'analisi degli strati sovrapposti di colore: è necessario procedere a quella che in gergo tecnico si chiama analisi stratigrafica; essa non è semplice e richiede una grande esperienza ed attrezzature analitiche adeguate. E' necessario, infatti, ottenere una stratigrafia mediante l'inglobamento del campione in una resina e successivamente tagliare il campione inglobato trasversalmente (*cross-section*).

Le analisi chimiche sono microdistruttive, nel senso che richiedono il prelievo di un piccolo campione dalla superficie del dipinto, le cui dimensioni sono comunque molto ridotte e tali da non alterare l'iconografia della tela. Su questa piccolissima quantità di sostanza è possibile effettuare analisi strumentali.

La prima osservazione viene effettuata sui pigmenti al microscopio ottico; è evidente che l'osservazione del campione al microscopio facilita il lavoro dell'analista in quanto egli acquisisce immediatamente la cognizione della colorazione dei pigmenti presenti nei vari strati in esame, al di là di quello che può essere lo strato di colore da cui il prelievo è stato effettuato; si tenga infatti presente che non sempre le colorazioni volute dall'artista sono ottenute con un pigmento unico, ma spesso si tratta di miscele di materiali diversi: è tipico il caso degli incarnati che sono quasi sempre una miscela di rosso e di bianco, generalmente applicato su uno strato di verdaccio.

Le analisi strumentali sono molteplici e utilizzano apparecchiature sofisticate e costose. Per i pigmenti possiamo citare la microsonda analitica a dispersione di energia EDS abbinata al microscopio elettronico a scansione, la diffrattometria dei raggi X e la spettrofotometria infrarossa e Raman. In tutti i casi la risposta strumentale si concretizza in uno spettro la cui interpretazione non sempre è immediata anche per lo specialista.

La relativa semplicità di risposta della microsonda EDS ha contribuito alla sua rapida affermazione per la soluzione di problemi analitici in generale e specificatamente per l'analisi dei pigmenti. La microsonda fornisce l'analisi chimica elementare del campione, nel senso che lo spettro che si ottiene contiene i segnali forniti da tutti gli elementi chimici presenti nel composto, permettendo di riconoscerlo.

Si è detto che il blu egizio è un silicato di rame e, di fatto, nello spettro EDS (ottenuto da un piccolo deposito di pigmento rinvenuto intatto a Pompei) si possono individuare i segnali

caratteristici del silicio (Si) e del rame (Cu). È evidente che un pigmento azzurro incognito che dia uno spettro simile può essere individuato come blu egizio.

Nello spettro ai raggi X del cinabro, uno splendido rosso che è costituito chimicamente da solfuro di mercurio la risposta strumentale riflette non la composizione elementare (come nel caso della microsonda) ma la natura cristallina del composto nella sua interezza molecolare: nel caso specifico il tracciato è particolarmente semplice da interpretare.

Più complessi sono gli spettri infrarossi e Raman, per cui in questi casi si preferisce ricorrere al confronto con spettri di composti standard contenuti in banche dati.

Riferimenti bibliografici

- M. Matteini, A. Moles, *La chimica nel restauro: i materiali nell'arte pittorica*. Nardini, Firenze, 1989.
- G. Montagna, *I Pigmenti. Prontuario per l'arte e il restauro*. Nardini, Firenze, 1993.
- M. Matteini, A. Moles, *Scienza e restauro. Metodi d'indagine*. Nardini, Firenze, 1984.
- J. Plesters, *Cross-sections and Chemical Analysis of Paint Sample*. *Studies in Conservation* 2 (1956) 110.