

Workshop proceedings
La microscopia elettronica applicata
allo studio dei beni culturali

28-29 Settembre 2015, Università di Urbino

LE NANOPARTICELLE DI $\text{Ca}(\text{OH})_2$ E $\text{Mg}(\text{OH})_2$ NELLA CONSERVAZIONE DEI BENI CULTURALI. PROCEDURA INNOVATIVA DI SINTESI E VALUTAZIONE PRELIMINARE DELLE POTENZIALITÀ APPLICATIVE

Lorenzo Arrizza¹, Giuliana Taglieri²

¹Centro di Microscopia, Università degli Studi dell'Aquila,
²Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell'Informazione e di Economia, DIIE, Università degli Studi dell'Aquila, L'Aquila (Italia)

E-mail: lorenzo.arrizza@univaq.it
giuliana.taglieri@univaq.it

Dispersioni idro-alcoliche di nanoparticelle di idrossido di calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, comunemente chiamate nanocalce, stanno suscitando sempre maggiore interesse nel settore dei Beni Culturali come materiale eco-compatibile per la conservazione e la protezione di materiali lapidei, malte, stucchi, affreschi e, in generale, per tutti i substrati a matrice carbonatica.¹⁻³ La nanocalce, inoltre, insieme a sospensioni di nanoparticelle di $\text{Mg}(\text{OH})_2$, presenta interessi applicativi nella deacidificazione della carta e del legno, grazie alla loro elevata capacità di penetrazione.⁴

Tuttavia, tali dispersioni sono attualmente prodotte con metodi di sintesi che presentano diversi inconvenienti, quali lunghi tempi di produzione, alte temperature, elevato costo dei reagenti, impiego di solventi organici, passaggi complessi a più fasi, ed una resa finale di produzione bassa che porta a limitare le applicazioni a larga scala.

Nel Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università dell'Aquila è stato brevettato (PCT/IB2013/056195,^{5,6}) un processo di sintesi innovativo, che consente di produrre a temperatu-

ra ambiente, a partire da reagenti economici o rinnovabili e senza passaggi intermedi di lavaggio o procedure particolari, sospensioni pure di nanoparticelle di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$. In tal senso, il metodo di sintesi brevettato presenta grandi vantaggi in termini di versatilità, abbattimento dei costi, ridotto impatto ambientale e, soprattutto, nella capacità di poter aumentare la produzione di nanoparticelle secondo una procedura ciclica. L'aumento nella produzione permetterebbe di definire, ottimizzare e testare nuovi protocolli per applicazioni di tipo estensivo nell'ambito dei Beni Culturali.

Bibliografia

1. Salvadori B, Dei L. Synthesis of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Nanoparticles from Diols. *Langmuir* 2001;17:2371-4
2. Rodriguez-Navarro C, Ruiz-Agudo E, Ortega-Huertas M, Hansen E, Nanostructure and Colloidal Behavior of $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Implications for the Conservation of Cultural Heritage. *Langmuir* 2005;21:10948-57
3. Daniele V, Taglieri G. Synthesis of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles with the addition of Triton X-100. Protective treatments on natural stones: Preliminary result., *J Cult Herit* 2012;13:40-6
4. Giorgi R, Bozzi C, Dei L, Gabbiani C, Ninham BW, Baglioni P. Nanoparticles of $\text{Mg}(\text{OH})_2$: synthesis and application to paper conservation. *Langmuir* 2005;21:8495-501
5. Volpe R, Taglieri G, Daniele V, Del Re G. A process for the synthesis of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles by means of ionic exchange resin. Patent: Priority RM2011A000370, PCT/IB2013/056195
6. Taglieri G, Felice B, Daniele V, Volpe R, Mondelli C. Analysis of the carbonatation process of nanosized $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles synthesized by exchange ion process. *J Nanoeng Nanosyst* 2014;230:25-31

LA MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE (SEM) E A TRASMISSIONE (TEM) APPLICATA ALLO STUDIO DI CAMPIONI DA FILATI E LEGNO

Sabrina Burattini

Dipartimento di Scienze Biomolecolari (DiSB), Università degli Studi di Urbino Carlo Bo, Urbino (Italia)

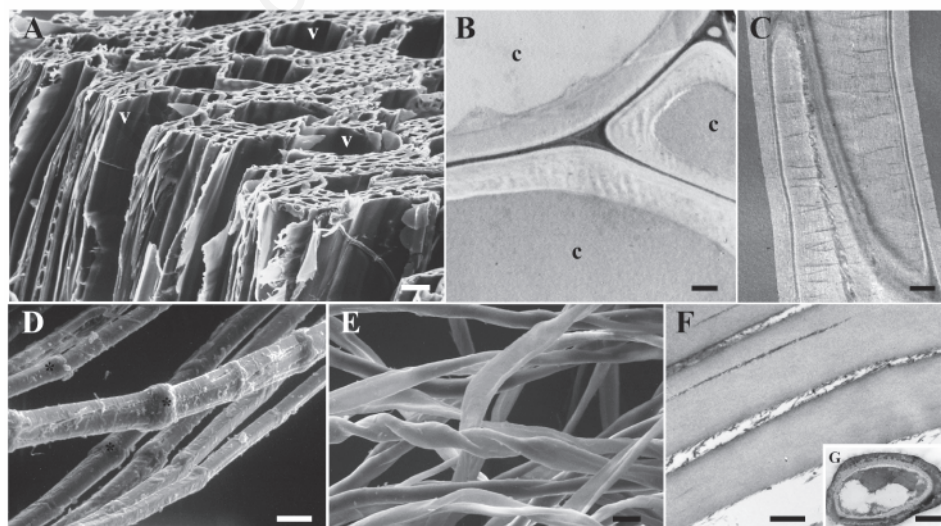
E-mail: sabrina.burattini@uniurb.it

La microscopia elettronica si è dimostrata negli anni parte integrante dei programmi di tutela e valorizzazione del patrimonio dei Beni Culturali, perché fornisce informazioni sulla morfologia ultrastrutturale e sulla composizione chimica elementare degli oggetti d'arte, oltre che sui processi di lavorazione dei materiali, che si rivelano preziose per la programmazione e la realizzazione degli interventi di conservazione e restauro. Lo studio al SEM, attraverso la rapidità di preparazione del campione, l'elevata risoluzione, e la profondità di campo, ci fornisce informazioni sugli aspetti morfologici, sulla natura e sulle proprietà di superficie, sulle modificazioni indotte sia da trattamenti tecnologici che provocate da cause accidentali, per azione di agenti chimici, fisici, meccanici o per esposizione ad agenti naturali. Nel caso di reperti tessili e lignei di interesse storico-artistico, ad esempio, il SEM può essere utilizzato a vari livelli

dell'intervento di conservazione, come l'identificazione della natura del campione attraverso lo studio della morfologia di superficie e l'alterazione della stessa, la caratterizzazione preliminare dello stato di degradazione del substrato, la valutazione dell'efficacia dell'intervento conservativo e lo studio del substrato restaurato al fine di verificare periodicamente lo stato di conservazione (A,D,E).¹⁻³ Invece l'osservazione al TEM, dopo un'opportuna preparazione del campione, grazie all'elevato potere risolutivo, permette l'analisi ultrastrutturale delle strutture interne di cellule e/o tessuti e consente un'indagine qualitativa dello stato di conservazione della struttura dei campioni provenienti da reperti che afferiscono ai più diversi contesti. Inoltre, rappresenta uno strumento particolarmente utile nell'individuazione degli agenti biotici del degrado (ife fungine, spore o altri microrganismi), permettendo di capire/ricostruire la storia del manufatto e aiutando ad impostare un corretto progetto di restauro e musealizzazione (B,C,F).⁴⁻⁶

Bibliografia

1. Jansen S, Baas P, Gasson P, Lens F, Smets E. Variation in xylem structure from tropics to tundra: evidence from vestured pits. Proc Natl Acad Sci



Osservazione al SEM (A, D,E) e al TEM (B,C,F,G) di legno (A-C) e filati (D-G). A, frammento di legno. Sono visibili numerosi vasi (v). B, legno in sezione trasversale, c = citoplasma. C, sezione longitudinale di legno di una tracheide. D, fibre di lino. Sono visibili numerosi nodi (*). E, fibre di cotone. F, cotone in sezione longitudinale. G, cotone in sezione trasversale.

- USA 2004;101:8833-7.
2. Axsmith BJ, Andrews FM, Fraser NC. The structure and phylogenetic significance of the conifer *Pseudohirmerella delawarensis* nov. comb. from the Upper Triassic of North America. *Rev Palaeobot Palynol* 2004;129:251-63.
 3. Long RL, Bange MP. Consequences of immature fiber on the processing performance of Upland cotton. *Field Crops Res* 2011;121:401-7.
 4. Hellgren JM, Olofsson K, Sundberg B. Patterns of auxin distribution during gravitational induction of reaction wood in poplar and pine. *Plant Physiol* 2004;135:212-20.
 5. Zhong R, Ye Z-H. Transcriptional regulation of wood formation in tree species. In *Cellular Aspects of Wood Formation*, vol 20, Fromm J ed (Heidelberg, Germany: Springer Berlin), 2013, pp. 141-58.
 6. Pedersen NB, Schmitt U, Koch G, Felby C, Thygesen LG. Lignin distribution in waterlogged archaeological *Picea abies* (L.) Karst degraded by erosion bacteria. *Holzforschung* 2014;68:791-8.

SIMULAZIONE TIPO MONTECARLO APPLICATA AI BENI CULTURALI

Alberto Conventi

Laboratorio Analisi Materiali Antichi, Sistema dei Laboratori, Università IUAV di Venezia, Venezia (Italia)

E-mail: alberto.conventi@iuav.it

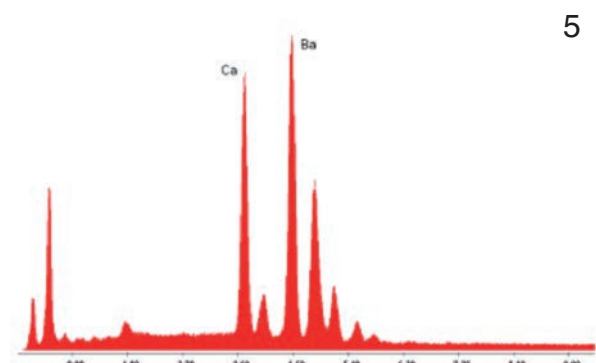
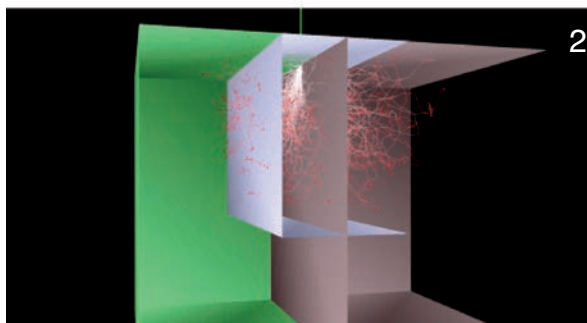
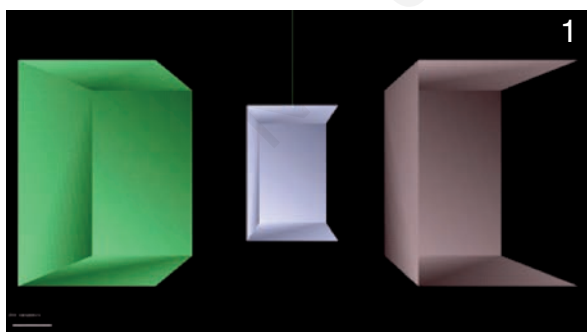
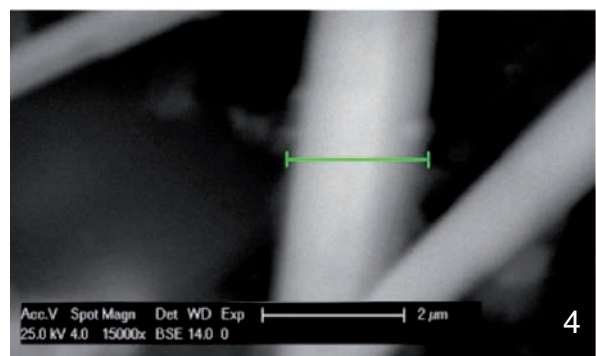
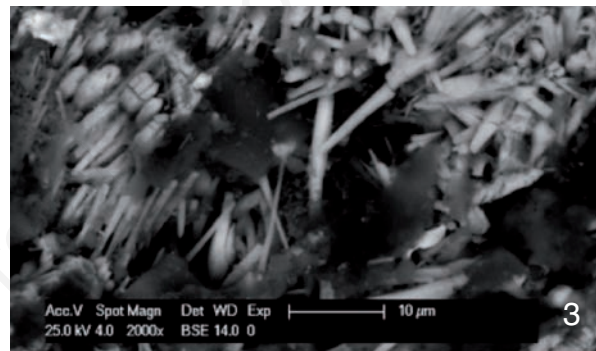
È stata sviluppata una simulazione del microscopio elettronico che permette di visualizzare il

comportamento degli elettroni in un campione costituito da fasi diverse. Si è poi verificata, con successo, la possibilità di utilizzare la simulazione per ottimizzare le condizioni sperimentali reali.

Descrizione del software sviluppato

Il software è stato sviluppato utilizzando il linguaggio di programmazione C++ e l'interfaccia di programmazione OpenGL con le librerie freeGLut.

È possibile assemblare un campione costituito da tre parallelepipedi (Figura 1) di dimensione e composizione diversa. Il fascio di elettroni a ener-



gia variabile è visualizzato in tre dimensioni e con colore variabile dal bianco, quando ha energia massima pari all'energia del fascio incidente, al rosso intenso quando ha energia vicina a zero. Il campione può essere ruotato e ingrandito (Figura 2). Il software è stato poi testato su casi noti, confrontando i risultati della simulazione sia con dati sperimentali su lamine sottili, sia con dati di bibliografia.

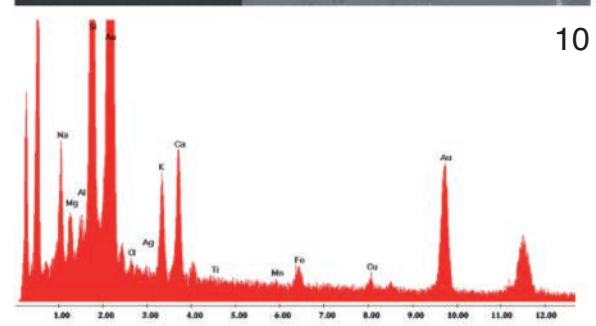
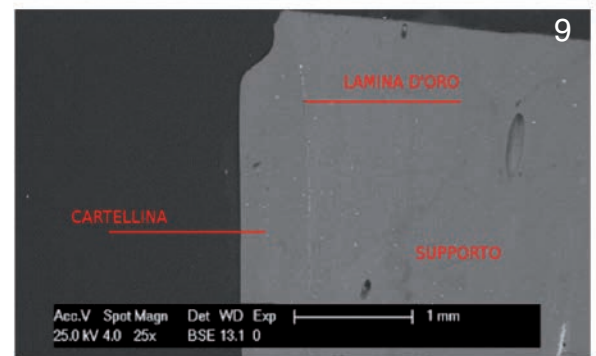
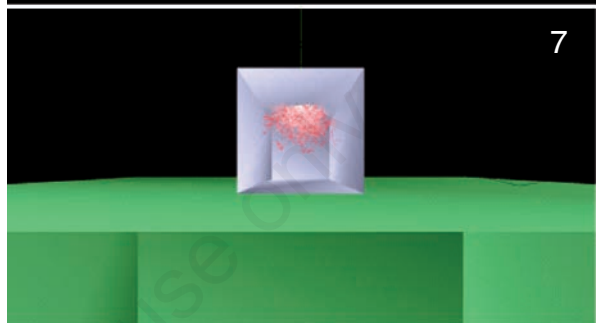
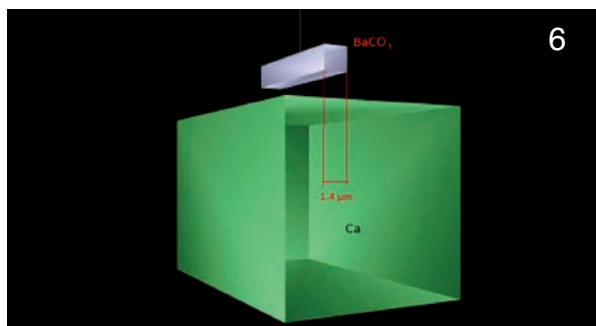
Applicazioni pratiche

Studio di un trattamento con idrossido di bario su pietra di Vicenza. Un primo caso in cui il software ha dato informazioni utili è stato quello dello studio di un trattamento protettivo all'idrossido di bario applicato su un campione di pietra di Vicenza. L'osservazione al microscopio elettronico ha evidenziato la presenza di bario sulla superficie ma anche la penetrazione dello stesso nelle zone più porose e lungo le fessurazioni del supporto lapideo. Una osservazione ad ingrandimenti più alti ha evidenziato la presenza di cristalli aghiformi (Figure 3-4) che analizzati hanno mostrato una composizione mista con la presenza di bario e calcio (Figure 4-5).

L'analisi è stata effettuata a 25 keV e quindi parte del segnale del calcio proveniva certamente dalla matrice della pietra. In questo caso la simulazione ci ha indicato l'energia da utilizzare per misurare solamente la composizione del cristallo. A questo scopo si è costruito un campione virtuale che assomigliasse il più possibile a quello reale su cui erano state fatte le misure.

Un parallelepipedo di carbonato di bario (con le stesse dimensioni del cristallo aghiforme, Figura 6) è stato appoggiato su una matrice di calcio e si è studiato il comportamento a energie diverse. Si è visto che utilizzando l'energia di 15 keV (Figura 7) gli elettroni non escono dal parallelepipedo. Si sono quindi rifatte le misure a questa energia confermando che il cristallo contiene calcio e di conseguenza c'è stata formazione di un carbonato misto di bario e di calcio.

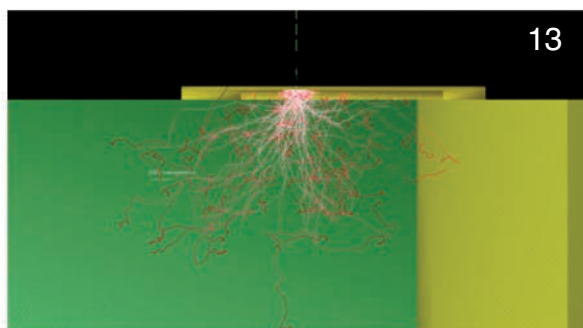
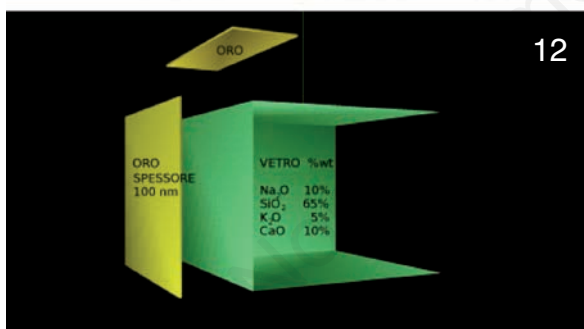
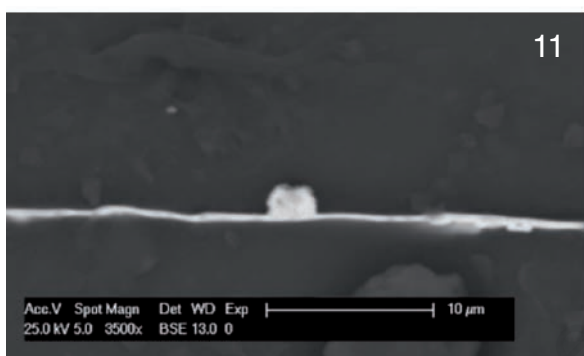
Lamina d'oro di una tessera di mosaico. Un secondo caso in cui la simulazione è tornata utile è lo studio della composizione delle lamine d'oro di mosaici antichi. In particolare la tessera studiata in questo esempio presentava la complicazione che il supporto vetroso conteneva rame e, dato lo spessore della lamina inferiore ai 0,5 micron, il picco del rame era certamente da attribuire alla sua presenza sul supporto; non si poteva però



escludere che fosse presente anche nella lamina.

La sbavatura della lamina, riportata in Figura 11, unitamente all'utilizzo della simulazione è risultata risolutiva.

Anche in questo caso si è costruito un campione che assomigliasse il più possibile alla situazione sperimentale (Figura 12). Si è verificato che per energie intorno ai 16 keV e posizionandosi sulla sbavatura ad una certa distanza dalla lamina verticale (Figura 13), gli elettroni non penetravano né nel supporto né nella lamina. Si sono quindi eseguite le analisi al microscopio elettronico nelle condizioni simulate, verificando così l'assenza del rame nell'oro.



LA MICROSCOPIA ELETTRONICA IN PRESSIONE VARIABILE (VPSEM): UNA TECNICA DI DIAGNOSTICA NON INVASIVA PER LA CONSERVAZIONE DEI BENI CULTURALI

Paola Croveri

Laboratori scientifici, Centro Conservazione e Restauro "La Venaria Reale" e Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Torino, Torino (Italia)

E-mail: paola.croveri@centrorestaurovenaria.it
<http://www.centrorestaurovenaria.it/>

L'approccio metodologico al restauro dei beni culturali in Italia si contraddistingue per il forte aspetto conservativo non solo della componente estetica ma anche di quella materica. Una particolare attenzione da parte dei responsabili della tutela del patrimonio per la conservazione dei materiali antichi originali e dei materiali di restauro impiegati in passato, testimonianze storiche di abilità tecnologiche da preservare per le generazioni future, ha indirizzato la ricerca scientifica verso lo sviluppo e l'applicazione di tecniche di indagine non invasive e non distruttive. Il rispetto dell'integrità dell'opera e l'impiego di tecniche analitiche che permettono di ottenere informazioni senza effettuare campionamenti microdistruttivi sulle opere d'arte sono requisiti sempre più importanti, spesso richiesti nell'ambito di campagne conoscitive finalizzate ad approfondimenti archeometrici o alla conservazione e al restauro.

L'applicazione della microscopia elettronica in pressione variabile (VPSEM) riveste dunque un ruolo importante nell'ambito dei protocolli di indagini diagnostiche sui manufatti, in quanto permette di effettuare analisi morfologiche e composizionali dei materiali in maniera del tutto non invasiva. Le opere di piccole-medie dimensioni, per le quali il campionamento è generalmente limitato e raramente autorizzato, possono essere caratterizzate e studiate con questa tecnica che non provoca nessuna alterazione superficiale indotta dall'apporto di materiale estraneo (metallizzazione con Au, C, Pt...), senza effettuare microcampionamenti. Al requisito di non invasività della tecnica si aggiungono due caratteristiche che ne aumentano l'applicabilità nel settore dei BBCC, la sua intrinseca non distruttività e l'estrema versatilità nell'indagine di ogni tipologia di materiale (conduttivo e non conduttivo, antico e moderno, organico ed inorganico, biologico, naturale e di sintesi...).

Presso i Laboratori Scientifici del Centro

Conservazione e Restauro le potenzialità analitiche del VPSEM-EDX sono usualmente finalizzate al supporto diagnostico per l'intervento conservativo e alla sperimentazione di materiali e metodi innovativi di restauro (tecniche di pulitura di superfici pittoriche, lapidee, ceramiche, metalliche, tessili, a matrice organica; metodologie di consolidamento di substrati porosi, test di materiali consolidanti e protettivi, naturali e polimerici). L'analisi morfologica delle superfici, combinata alle informazioni composizionali puntuali, fornisce indicazioni sulla natura e sullo stato di conservazione dei manufatti, sulla presenza di materiali di restauro apportati nel corso di intervento pregressi: si esaminano patine, depositi e attacchi in atto di natura chimica o biologica. L'osservazione diretta delle aree di pulitura (tasselli test) permette di stimare l'efficacia della rimozione dei materiali sovrammessi, il rispetto dei materiali originali e la non nocività della tecnica fornendo dei dati per una valutazione scientifica oggettiva delle metodologie di intervento impiegata. Un esempio applicativo è riportato in Figura 1 dove si può osservare la superficie di una microscultura in avorio delle dimensioni di pochi

millimetri, la cui porzione di sinistra ha subito un trattamento di pulitura mediante laser Nd:YAG. I depositi superficiali sono stati rimossi e la morfologia superficiale dell'avorio non presenta segni di alterazione, tuttavia la permanenza di ife fungine anche sulla zona pulita con il laser indica che tale trattamento risulta inefficace per la rimozione specifica dei biodeteriogeni e che risulta necessario integrare l'intervento con un trattamento biocida ad hoc.

Bibliografia

Stokes, DJ. Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK. doi: 10.1002/9780470758731.ch2, 2008

Araldi di Balme C, Croveri P, Luciani P, Poli T, Ravera M. Il restauro del "Trofeo militare" di G.M. Bonzanigo (1797-1802): scelte di pulitura con il laser dei materiali tessili e della microscultura (2009) in Atti VII Convegno Nazionale IGIIC Gruppo italiano dell'International Institute for Conservation "Lo stato dell'arte 7", 8-10 Ottobre 2009, Napoli, pagg.245-52

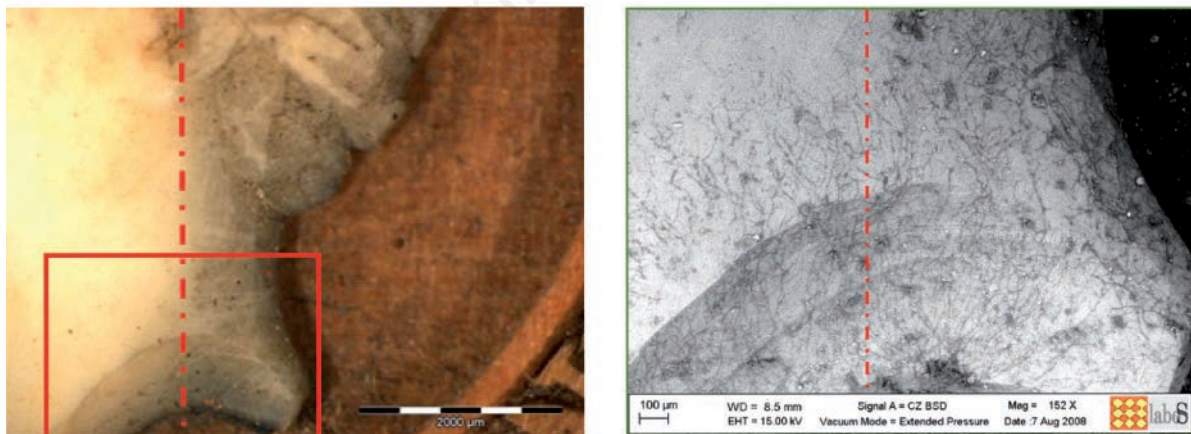


Figura 1. Osservazione in microscopia ottica (MO, a sx) e microscopia elettronica in pressione variabile (SEM-VP a dx, 20 Pa) di una microscultura in avorio, finalizzata alla valutazione degli effetti di pulitura mediante laser Nd:YAG delle superfici. La linea tratteggiata delimita la superficie pulita (a sx) da quella non pulita (a dx). L'immagine SEM-VP evidenzia la presenza di una "ragnatela" di ife fungine estesa sulla superficie di avorio.

IL SEM IMPIEGATO COME “PROVA DEL NOVE” PER IL RICONOSCIMENTO DELLE FIBRE TESSILI

Maria Benedetta Fazi, Maria Paola Salvarani

Scuola di Conservazione e Restauro, DiSBEF, Università degli Studi di Urbino Carlo Bo, Urbino (Italia)

*E-mail: maria.fazi@uniurb.it
mariapaola.salvarani@uniurb.it*

Si definiscono tessili tutti quei prodotti costituiti da fibre che possono essere trasformate in filati e successivamente tessute secondo i diversi sistemi di intreccio. In base alla diversa origine questi filati possono essere considerati naturali, artificiali e sintetici¹. Questo lavoro sottolinea l'importanza del riconoscimento delle fibre tessili in rapporto al loro utilizzo come supporto per le pitture.

Il supporto tessile veniva impiegato già tra il I e il III secolo d.C., si conoscono infatti molti esemplari di ritratti funerari - ritratti del Fayum - dipinti a tempera su tele di lino². Durante tutto il Medioevo, fatta eccezione per gli stendardi (dopo il 1260), il supporto tessile non viene impiegato in modo autonomo ma piccole pezze di tela sono utilizzate per la preparazione delle tavole, principalmente lungo le giunture, così da migliorare le proprietà elastiche del tavolato e preservare gli strati pittorici. Il *Libro dell'Arte* di Cennino Cennini dà indicazioni sui supporti tessili nel capitolo CLXII «*Ora parliamo del modo di lavorare in tela, cioè in panno lino o in zendàdo[...]*». In Italia la comparsa della tela come supporto per i dipinti mobili avviene a metà del XV secolo, ne è un esempio il *S. Giorgio e il drago* di Paolo Uccello del 1460 c.a.; Andrea Mantegna è l'autore dei più antichi dipinti su tela, tra cui la *S. Eufemia* firmata e data al 1454. La pittura su tela si diffonde molto rapi-

damente in ambito veneto, i pittori riconoscono presto vantaggi quali la facilità di trasporto e la possibilità di impiego di nuovi medium pittorici come l'olio. Fino al XIX secolo le fibre maggiormente impiegate per i dipinti su tela sono il lino e la canapa oltre alla seta, principalmente in Oriente. La diffusione di queste fibre, rivelatesi idonee come supporti tessili per pittura dipende comunque anche dall'incremento della loro produzione industriale.

Da fonti ottocentesche relative alla pittura inglese emerge la preferenza per il lino, indicato come la fibra più in uso per la fabbricazione di tele utilizzate per dipingere e ritenuta migliore rispetto alla canapa che viene però apprezzata in ambito francese. Nel *Manuel des jeunes artistes et amateurs en peinture* del 1827, Bouvier la raccomanda infatti per superiore tenacità e, dallo studio delle fonti, si deduce che la tela di canapa è il supporto ricorrente nei dipinti dei secoli XVII e XVIII fino agli inizi del secolo successivo. All'inizio dell'Ottocento la produzione canapiera subisce una leggera flessione favorendo la produzione del lino, che rimarrà il supporto più impiegato per tutto il XIX secolo. La juta fa il suo ingresso a metà del XIX secolo quando gli artisti la prendono in considerazione come possibile supporto per la pittura; Van Gogh, Gauguin e gli espressionisti tedeschi, grazie alla sua economicità e alla peculiare superficie grezza, ne iniziano l'impiego omettendo gli strati preparatori e stendendo, direttamente sul supporto, la pittura.

L'uso di fibre ad elevato contenuto di lignina e l'assenza degli strati preparatori causano però un rapido deterioramento delle opere, ne è prova infatti lo stato precario dei dipinti che utilizzano questa tecnica.

¹I filati e i tessili sono soggetti a normativa merceologica. L'8 maggio 2012 è entrato in vigore il nuovo Regolamento (UE) n. 1007/2011 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 27 settembre 2011 «relativo alle denominazioni delle fibre tessili e all'etichettatura e al contrassegno della composizione fibrosa dei prodotti tessili e che abroga la direttiva 73/44/CEE del Consiglio e le direttive del Parlamento europeo e del Consiglio 96/73/CE e 2008/121/CE.» Svolgono attività di vigilanza, oltre alla Camera di Commercio, anche Polizia Municipale, Guardia di Finanza ecc. Ad oggi le attività di vigilanza dei filati sono legati, ovviamente, al loro commercio. Nell'esercizio dell'attività di vigilanza e di prelievo campioni il controllo può essere di tre tipi: visivo/formale, documentale, materiale sul prodotto, con esecuzione di analisi di laboratorio a seguito di prelievo.

²La scelta del supporto, tessile o ligneo, è determinata dal momento di esecuzione del ritratto, precedente o successivo alla morte.

³I filati prima dell'analisi al Microscopio Elettronico a Scansione, sono stati montati con scotch di carbone biadesivo su stubs e ricoperti d'oro mediante sputtering. L'osservazione è avvenuta con microscopio elettronico a scansione SEM Philips515. Le analisi sono state eseguite dalla dott.ssa Sabrina Burattini, Dipartimento di Scienze della Terra, della Vita e dell'Ambiente (DiSTeVA), Sezione Morfologia e Tecnologie per la Salute, Campus Scientifico "Enrico Mattei", Università degli Studi di Urbino Carlo Bo.

In questa sede si vuole illustrare un metodo alternativo per il riconoscimento del filato e impiegare l'analisi al Microscopio Elettronico a Scansione come prova per l'attendibilità del metodo stesso. La sperimentazione proposta è finalizzata all'individuazione chimica del grado di lignificazione della fibra.

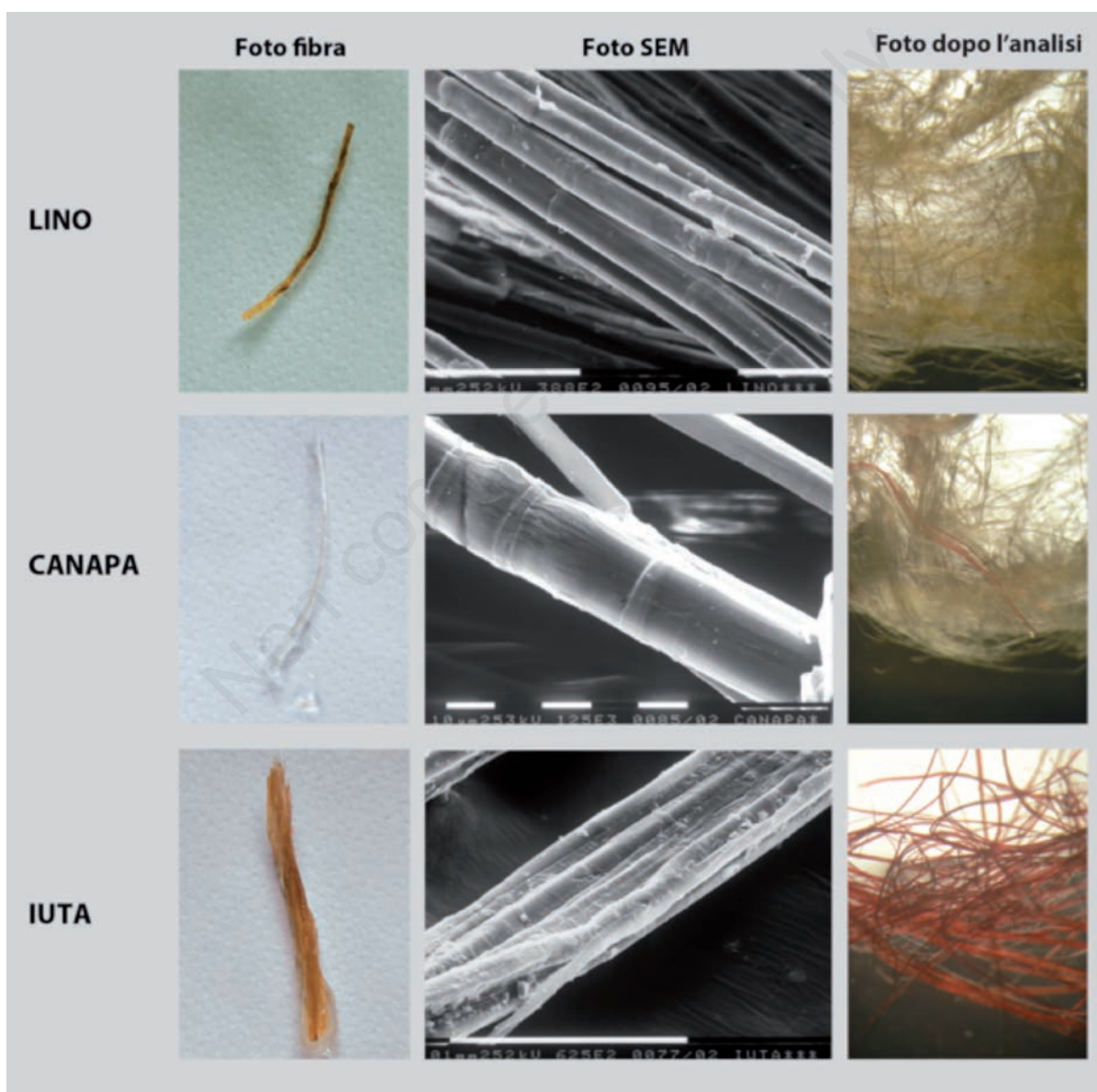
L'analisi è stata eseguita su campioni identificati

di lino, canapa e juta, dapprima osservati al SEM³ e successivamente trattati chimicamente.

L'indagine chimica⁴ è stata effettuata con la seguente procedura:

- I campioni sono stati immersi per qualche ora in alcool denaturato per pulire le fibre da eventuali impurità.
- Dopo il risciacquo con acqua demineralizzata

⁴L'analisi laboratoriale è stata effettuata con la collaborazione del prof. Luca Giorgi, Dipartimento di Scienze di Base e Fondamenti (DISBEF) Laboratorio Istituto di Scienze Chimiche "Prof. Fabrizio Bruner", Università degli Studi di Urbino Carlo Bo.



Prima colonna: Foto delle fibre prima dell'analisi chimica. Seconda colonna: Foto al SEM. Terza colonna: Foto delle fibre dopo l'analisi chimica

sono stati tagliati, sfibrati e cosparsi con qualche goccia di permanganato di potassio (KMnO_4) diluito in acqua all'1% per 1 minuto. Alla fine del trattamento le fibre hanno assunto una colorazione bruno-rossiccia.

- L'eccesso di soluzione è stato rimosso tamponando con carta assorbente e le fibre risciacquate due volte con acqua.
- Per sbiancare le fibre sono state utilizzate alcune gocce di acido cloridrico (HCl) 5M. Eliminato l'eccesso di acido con carta assorbente le fibre, già evidentemente decolorate, sono state lavate due volte con acqua.
- Ogni campione è stato trattato con alcune gocce di ammoniaca (NH_3) concentrata (35%).

Le tre fibre al termine della prova si sono colorate in modo differente: il lino ha mantenuto una colorazione bianco-gialla, alcune fibre della canapa sono diventate di un tono rosato mentre le fibre della iuta si sono colorate di un rosso acceso.

Le medesime indagini sono state eseguite su una fibra sconosciuta di un dipinto del XVII secolo così da poter verificare i dati incrociati e l'attendibilità del metodo. Il campione prelevato dal bordo destro della tela è stato sottoposto alla prova chimica. La fibra non si è colorata al termine della sperimentazione e quindi si è supposto fosse di lino. A conferma è seguita l'osservazione al SEM che ha potuto confermare la specie.

L'analisi qualitativa eseguita, finalizzata alla individuazione del diverso grado di lignificazione delle fibre vegetali, ha dimostrato che, ad una maggiore presenza di lignina, corrisponde una più decisa colorazione rossastra dei campioni.

Come già evidenziato, l'utilizzo dei supporti su

tela in pittura si differenzia nel corso dei secoli e il riconoscimento delle fibre tessili può contribuire a fornire indicazioni sulla datazione e collocazione dei dipinti.

Le fibre contenenti una maggior quantità di lignina risultano più sensibili al degrado, conseguentemente i dipinti eseguiti su supporti in juta e, a seguire, quelli in canapa necessitano una maggiore manutenzione. I supporti in lino, al contrario, sono quelli che meglio si conservano nel tempo.

Bibliografia

- Rinaldi S. Storia tecnica dell'arte. Materiali e metodi della pittura e della scultura (secc. V-XIX). Carocci Editore, 2011
- Cennini C. Il libro dell'arte. A cura di F. Frezzato, Neri Pozza Editore, Vicenza, 2003
- Caramiello R, Arobba D. Analisi di fibre tessili di origine vegetale in Manuale di Archeobotanica. Metodiche di recupero e studio. In F. Angeli, CNR-Progetto finalizzato Beni Culturali, Milano, 2003
- AA.VV. I supporti nelle arti pittoriche. Storia, tecnica, restauro. A cura di C. Maltese, vol. II, Mursia, 1990
- Barbera A, Albertazzi PG. Guida informativa di merceologia e chimica tessile: il mondo delle fibre intavole sinottiche. Zanichelli, Bologna, 1985
- AA.VV. Identification of textile materials, Ed. Textile Institute, Manchester, 1985, Seventh Edition
- Maltese C. Le tecniche artistiche. vol. II, Mursia, 1985
- Gay MC, Monroco R. Identification des fibres textiles naturelles par examen microscopique. Laboratoire de recherche des musées de France, 1972
- Bertoli P. Manuale delle fibre tessili. Etas Kompass, Milano, 1967

NUOVE TECNOLOGIE ED IL SEM-EDS NELLA DIAGNOSTICA NON TRADIZIONALE

Daniela Ferro

Istituto per lo Studio dei Materiali (ISMN) del CNR, Roma (Italia)

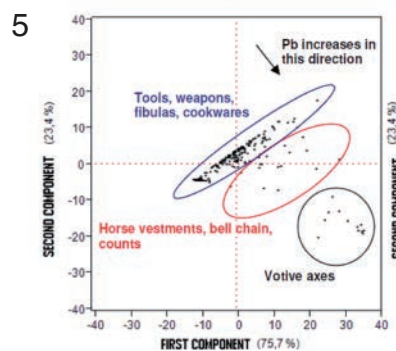
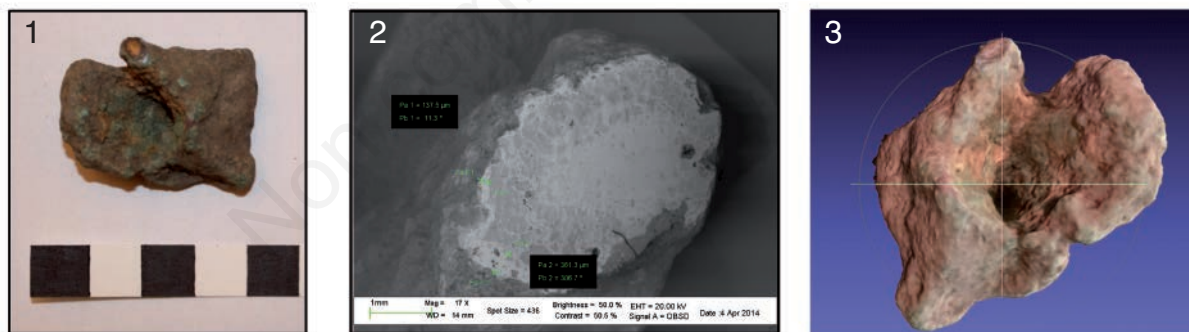
E-mail: daniela.ferro@ismn.cnr.it

Negli ultimi tempi stiamo assistendo, a quella che possiamo esprimere come una “evoluzione” della ricerca per i Beni Culturali, che deve da un lato rispondere a domande sempre più mirate da parte degli esperti in archeologia e storia dell’arte, dall’altro deve soddisfare le esigenze di una leggibilità immediata dei risultati. Non può essere esclusa da questa considerazione la microscopia elettronica a scansione che è diventata onnipresente in ogni determinazione analitica. Allo stato attuale delle richieste è richiesta anche per tale tecnica un adeguamento nell’ “evoluzione” dello studio dei Beni Culturali che si possono riassumere in: a) superamento dei limiti della diagnostica tradizionale, b) gestione di una grande mole di dati da fonti disomogenee, c) creazione di strumenti per conservatori scientifici / archeologi, d) fruizione non banale dei dati scientifici, e) lettura colta dell’oggetto in mostre ed esposizioni museali. Un esempio per ciascun argomento può illustrare meglio il concetto legato ad un utilizzo più attuale

della microscopia elettronica.

Un esempio del primo argomento è lo studio riguarda esemplari di *aes rude* (Figura 1) rinvenuti in contesti votivi e funerari nella zona meridionale del santuario etrusco di Pyrgi, che vanno dal V al III-II secolo a.C. Devono il nome alla loro forma irregolare ed al metallo costituente Cu (o sue leghe). Hanno varie forme e dimensioni ed il loro valore è legato ad un preciso sistema di pesi. La determinazione del loro peso originale, quindi, gioca un ruolo significativo per la definizione del sistema ponderale/pre-monetale. Gli archeologi basano i loro studi su semplici misurazioni con bilance, ma alterazioni del metallo rendono la misurazione improbabile. Lo studio SEM EDS consente di individuare la zona corrosa e le specie metalliche presenti (Figura 2), ma tuttavia, ricorrere alla formula per la densità $d = m/V$ (m, massa, V, volume) per risalire alla massa originaria rimane impossibile per l'impossibilità oggettiva della valutazione del volume. La difficoltà è superabile con l'utilizzo di software sviluppati per le stampanti 3D, (Figura 3) la cui misurazione in voxel ha consentito di passare da un peso in bilancia di 34,46 g a 63,5 g effettivi dell'oggetto nello stato originario.

Per il superamento di una comprensione ed immediatezza delle molteplici analisi EDS, può essere dato considerando i numerosissimi studi



archeometallurgici su manufatti antichi, ad esempio della tarda Età del Bronzo-prima Età del Ferro nelle regioni Sud-Ovest della penisola iberica. Le analisi composizionali riguardano ogni singolo reperto, ma per delle considerazioni sulle produzioni locali o alloctone per la definizione di traffici commerciali o sviluppo culturale basato sulla conoscenza, tra le altre, delle tecniche metallurgiche è necessario un confronto di dati. Un esempio è dato da parte di uno studio per la cronologia, di classi di oggetti (utensili o oggetto decorativo) (Figura 4) e composizione (Cu, Sn, Pb, As, Fe). Sono stati raccolti più di 500 e analizzati statisticamente tramite PCA (Figura 5). Il risultato è evidente e di lettura immediata in quanto si osserva lungo la linea del contenuto di piombo nel bronzo come ci sia una conoscenza delle proprietà meccaniche delle leghe bronzee per l'aggiunta di quantità precise di piombo, passando dalla realizzazione di armi ad oggetti per uso culturali.

Altre combinazioni tra studi SEM-EDS e nuove tecnologie riguardano l'interfacciamento con programmi di analisi di immagine per poter seguire in dettaglio anche le minime variazioni delle dimensioni delle decorazioni artistiche in reperti preziosi, o con programmi che consentano di rendere le immagini ottenute da specifici detector fruibili ad un pubblico che viene così accompagnato verso una lettura più intima dell'oggetto antico, entrando nei segreti della sua realizzazione e della sua materia.

Ringraziamenti

Gli esempi sono tratti da studi condotti con Angela Celauro, Valerio Graziani, Roberta Sulpizio.

STUDIO DI MATERIALI METALLICI DI INTERESSE ARCHEOLOGICO E STORICO-ARTISTICO MEDIANTE MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE

Gian Luca Garagnani, Elefra Fabbri

Dipartimento di Ingegneria, Università di Ferrara (Italia)

E-mail: gian.luca.garagnani@unife.it

Lo studio dei manufatti metallici di interesse archeologico e storico-artistico effettuato per mezzo delle metodologie di indagine chimica e strutturale, sia tradizionali che innovative, può fornire all'archeologo ed allo storico dell'arte un sicuro aiuto di tipo strumentale per la lettura dei reperti. È possibile in questo modo conoscere la struttura cristallina dei metalli e delle leghe, evidenziarne le caratteristiche ed i difetti, e risalire alle tec-

nologie di fabbricazione. In tal modo, analizzando anche la composizione chimica del materiale, si possono ricavare indicazioni riguardanti la provenienza ed altre informazioni utili per l'inquadramento storico e artistico dei manufatti studiati, risalenti alla più remota antichità od a tempi storici relativamente recenti.

Le indagini chimiche e microstrutturali permettono anche di conoscere l'influenza che possono aver avuto le condizioni ambientali sulle alterazioni dei reperti nel corso del tempo. Le indagini archeometriche, come oggi vengono comunemente definite le metodologie analitiche applicate ai Beni Culturali, sono quindi indispensabili per conoscere lo stato di conservazione delle opere d'arte in metallo, per risalire ai meccanismi di degrado e per definire i necessari interventi di restauro, in vista di una migliore conservazione del patrimonio artistico.

Lo studio dei metalli antichi è iniziato in coincidenza con la nascita della chimica moderna: già nel XIX secolo gli antichi reperti hanno suscitato l'interesse dei chimici, i quali analizzavano i manufatti, sia per determinarne la composizione quantitativa, che la datazione e la provenienza. È però solo negli ultimi decenni che l'archeometallurgia è divenuta un argomento di ricerca ufficiale, portato avanti da istituzioni adeguate e con il necessario bagaglio di conoscenza ed esperienza, con regolari contatti tra ricercatori ed educazione formale di studenti. Contemporaneamente è cresciuto l'interesse degli studiosi di formazione umanistica per questo tipo di problematiche e per le informazioni in tal modo raggiungibili. Infatti solo mediante uno studio integrato scientifico-umanistico è possibile raggiungere risultati approfonditi, per una migliore fruizione delle conoscenze acquisite.

Oggi gli studi e le analisi sui manufatti metallici vengono condotti con sempre maggior interesse, ma dovrebbero divenire prassi consolidata, funzionale non solo alla conoscenza, ma anche alla corretta conservazione. Le indagini archeometallurgiche, preliminari e complementari alle operazioni di restauro, vengono oggi impiegate dopo una opportuna messa a punto per quanto riguarda le metodologie operative mediante tecniche sempre più sofisticate, fino ad ora impiegate per i materiali metallici innovativi di interesse industriale.

L'applicazione di queste tecniche su reperti archeologici impone la soluzione preliminare di alcuni problemi. Infatti, data l'unicità dei beni oggetto di studio, è preferibile disporre di "tecniche non distruttive", tali cioè da fornire il maggior numero di dati senza danneggiare il manufatto ed avere indicazioni fondamentali su difetti ed altera-

zioni presenti nel materiale, anche se in modo più qualitativo che quantitativo.

Le tecniche oggi impiegate, grazie anche al loro continuo perfezionamento, richiedono frammenti di sempre minor entità (qualche milligrammo di peso o qualche mm² di superficie). Sono molti i metodi appartenenti a questa categoria (tecniche “paradistruttive”) e tra tutti si possono ricordare le analisi microstrutturali mediante microscopia ottica ed elettronica a scansione, la microanalisi elettronica a raggi X, la microdiffrazione.

Nello studio dei manufatti finiti è necessario porre grande attenzione su un altro aspetto importante quale è la scelta della zona da esaminare e del punto di prelievo del campione. Due sono le esigenze contrastanti da far convergere, o quantomeno da soddisfare nel migliore dei modi e cioè: a) il fatto che talvolta anche l'asportazione di un piccolo campione può causare danno all'oggetto; b) la considerazione che la significatività delle analisi è correlata non solo al numero dei prelievi, ma anche alla localizzazione della zona da studiare che, spesso, deve essere scelta in funzione dalla tecnica di fabbricazione del manufatto.

I risultati che ci si possono attendere dall'uso coordinato delle tecniche di analisi sopra citate nello studio di reperti metallici sono molteplici. Lo studio della composizione chimica delle singole impurezze e degli elementi in tracce, piuttosto che quella dell'intero manufatto, diventa estremamente interessante per avere informazioni sul livello tecnologico raggiunto nelle operazioni di fusione e raffinazione del metallo. Qualsiasi manufatto metallico conserva infatti non solo il ricordo delle tecniche di lavorazione, ma anche, almeno a livello di impurezze, un preciso ricordo del minerale costituente la materia prima: è quindi talvolta possibile individuare le miniere di probabile provenienza (minerale → metallo puro → lega → oggetto finito) e conoscere il ruolo dei vari popoli e civiltà nel commercio dei minerali e dei metalli nel mondo antico. Inoltre, dall'analisi della composizione chimica delle leghe e delle patine superficiali, è possibile stabilire se i reperti sottoposti ad indagine siano originali o falsificazioni più recenti.

L'utilizzo di una vasta gamma di tecniche analitiche consente quindi di valutare al meglio lo stato di conservazione e le cause dell'eventuale degrado dei reperti, permettendo così di ottimizzare la scelta delle strategie di intervento per una più accurata salvaguardia del patrimonio culturale attraverso azioni preventive di conservazione e a tecniche di restauro sempre più innovative.

Bibliografia

- Garagnani GL, Spinedi P, Baffetti A. Caratterizzazione microstrutturale ed analisi chimiche dei reperti metallici. Catalogo della mostra “Vulcano a Mezzano (Insediamento e produzioni artigianali nella media Valle del Fiora nell'età del Bronzo)”, maggio 1993, Comune di Valentano Ed. 1993; pp. 87-95.
- AA VV. La Metallografia nei beni culturali. A cura di Cavallini M. e Montanari R. CNR – Progetto Finalizzato Beni Culturali; AIM - Associazione Italiana di Metallurgia, Milano 2003.
- Scott DA. “Metallography and microstructure of ancient and historic metals” The Getty Conservation Institute. The J. Paul Getty Museum. Archetype Books 1992.
- Garagnani GL, Imbeni V, Martini C. Analisi chimiche e microstrutturali di manufatti in rame e bronzo dalle Terramare. In “Le Terramare - La più antica civiltà padana”, Electa, Milano 1997; pp. 554-66.
- Tylecote RF. A History of Metallurgy. The Institute of Materials, London 1992.
- Acquaro E, Martini C, Prandstraller D, Savio G, DeSandre G, Garagnani GL. Archaeometallurgical studies on Tharros craftsmanship. Proc Int Conference “Archaeometallurgy in Europe”, Milano, 24-26 settembre 2003. AIM, Milano 2003;2:137-46.
- Martini C, Chiavari C, Ospitali F, Grazi F, Scherillo A, Soffritti C, Garagnani GL. Investigations on a brass armour: authentic or forgery? Mater. Chem. Phys 2013;142:229-37.
- Soffritti C, Fabbri E, Merlin M, Garagnani GL, Monticelli C. On the degradation factors of an archaeological bronze bowl belonging to a private collection. Appl. Surf. Sci. 2014;313:762-70.
- Soffritti C, Fabbri E, Fortini A, Merlin M, Garagnani GL. Fakes in African art: study of a reliquary figure (Mbulu-Ngulu) from Gabon. La Metallurgia Italiana (Int J It Ass Metall) 2015;4:9-13.

L'OCCHIO DEL SEM NELLA PITTURA MODERNA E CONTEMPORANEA. CASI STUDIO E CONSIDERAZIONI ANALITICHE

Giancarlo Lanterna

Laboratorio Scientifico MiBACT - Opificio delle Pietre dure, Firenze (Italia)

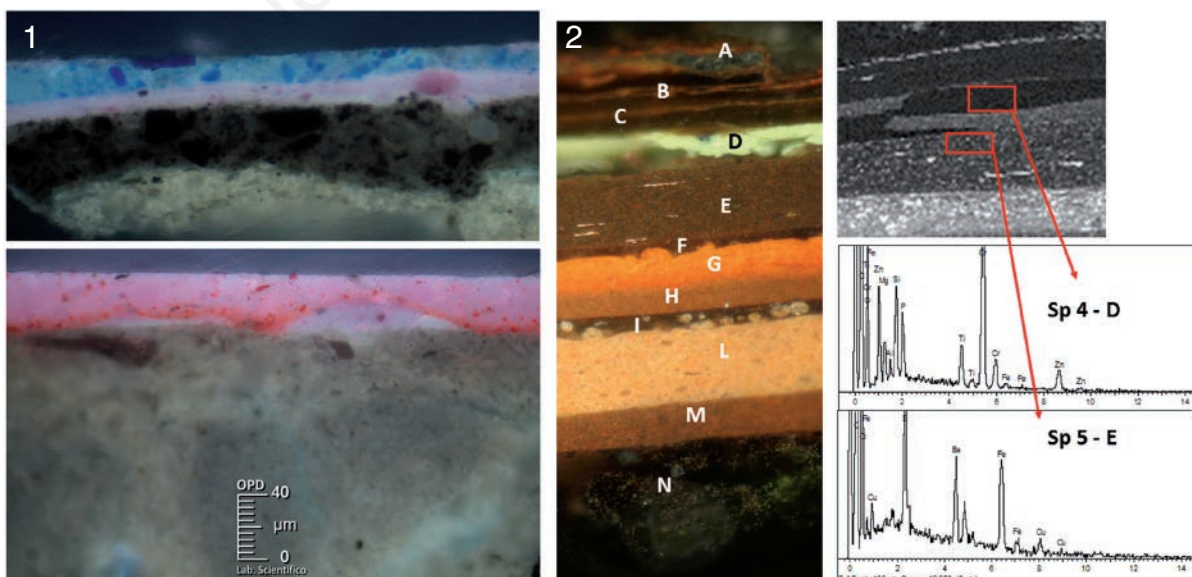
E-mail: giancarlo.lanterna@beniculturali.it

Il valore intrinseco del microscopio elettronico a scansione (SEM) e delle sue possibilità analitiche nel campo dello studio dei materiali artistici, specialmente i dipinti, è indubbio e consolidato. Numerosi protocolli di analisi vedono il SEM come strumento di punta nella delucidazione dei componenti principali degli strati pittorici. In particolare modo le analisi sulle sezioni stratigrafiche (le cross-sections) evidenziano gli elementi costitutivi: è insostituibile specialmente per i pigmenti poiché è capace di individuarne gli elementi distintivi esattamente nei singoli strati della successione di stesure. Numerosissime sono le opere e gli autori di cui l'Opificio si è occupato durante i suoi 40 anni di attività, e molti esempi di analisi al SEM su pitture sono riportati nella pubblicazione annuale "OPD restauro" e su monografie dedicate a singoli restauri importanti (tra gli ultimi "La Muta" di Raffaello, "Venere e Amore" di Tiziano, la "Pala di San Zeno" di Andrea Mantegna.¹

Parlando di materiali e tecniche artistiche, la pittura tradizionale storica ha due connotazioni precise: la prima riguarda il suo "esistenza", cioè la caratteristica di durare nel tempo; per questo scopo i materiali da impiegare, pigmenti e leganti, erano accuratamente selezionati (talvolta dagli artisti stessi piuttosto che dagli "specialisti") e stesi con perizia tecnica e secolare sapienza (Figura 1);

la seconda concerne la maestria degli artisti per rendere esteticamente un risultato estremamente concreto rispecchiante la realtà. Per l'arte contemporanea le connotazioni sono diverse: la selezione dei materiali non passa più direttamente dallo speciale o dall'artista stesso, ma viene demandata all'industria; non solo, ma spesso vengono usati colori derivanti dalla produzione seriale e destinati alla colorazione di oggetti o manufatti (come gli "house paints" di Jackson Pollock). La tecnica o l'uso di materiali totalmente estranei all'arte (materie plastiche e polimeri, metalli e loro protettivi, carta, minerali) porta ulteriori complicazioni nel quadro degli elementi rilevabili in un dipinto contemporaneo e dilata enormemente le combinazioni di alterazione, degrado e interazione tra tutti questi materiali.

Nel primo esempio presentato ("Rampa del neutrino" di Alice Aycock, ferro dipinto, parco di Villa Celle, Santromato, PT) si documenta la complessa struttura di un'opera in ferro conservata in esterno. Il metallo è stato protetto già in origine e successivamente ha subito almeno altri due interventi con protettivi e convertitori di ruggine. Il SEM ha contribuito a determinare la natura degli elementi presenti negli strati messi in evidenza dalla sezione stratigrafica e a delucidare la successione delle stesure tramite l'osservazione in BSE e le analisi di aree e spot condotte su tutta la stratigrafia (Figura 2). La complessità stratigrafica è assolutamente elevata: oltre ai materiali applicati dall'artista si rilevano numerosi altri strati a base di protettivi per i metalli e di pigmenti, stesi probabilmente per ridare un tono omogeneo ad una vernice a smalto di produzione industriale, notevolmente alterata a causa dell'esposizione all'aperto e

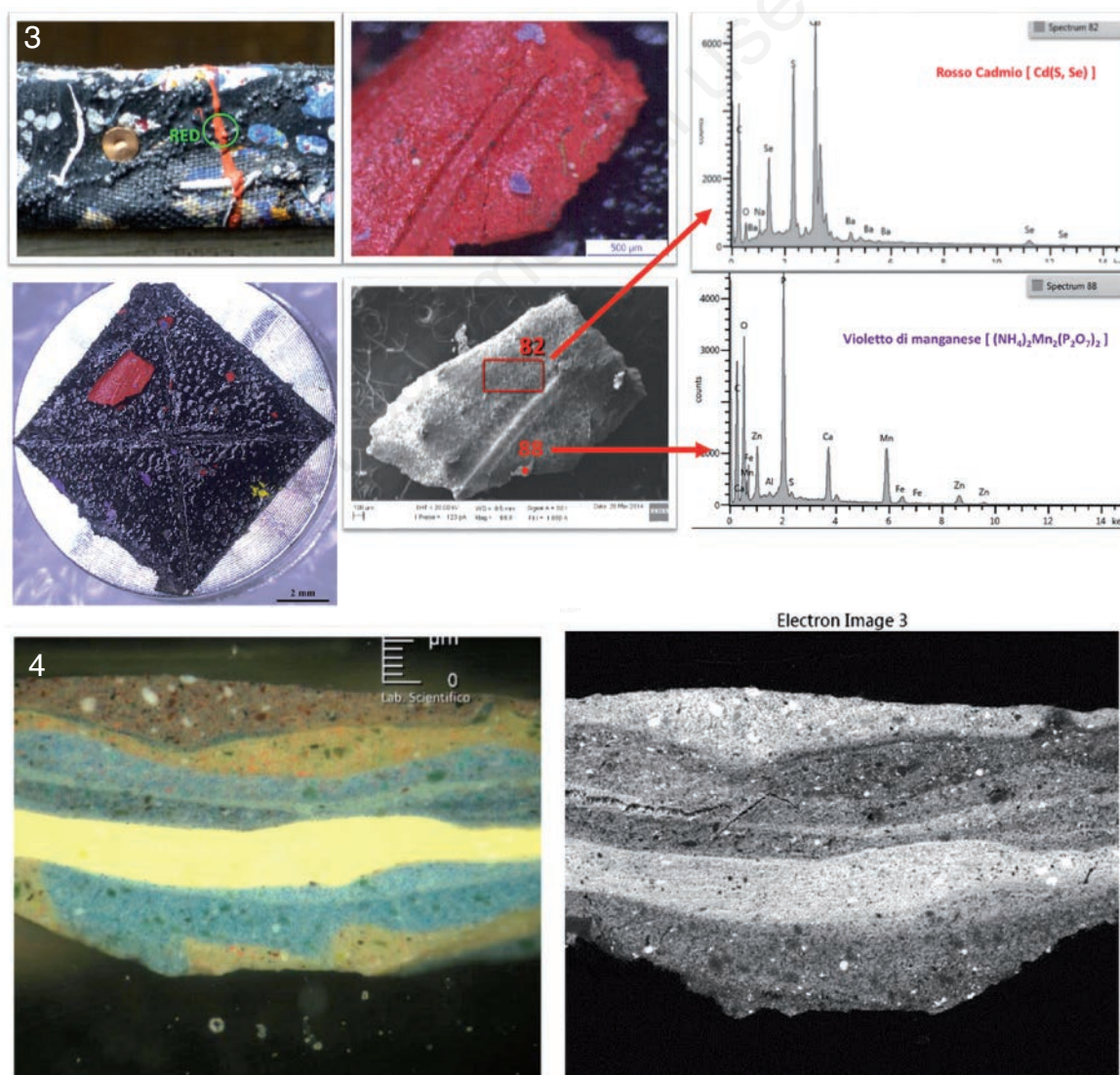


dalle prevedibili variazioni dimensionali della struttura in ferro della scultura (dilatazione/contrazione del metallo) dovuta alle notevoli derive termiche. Da notare l'applicazione pedissequa di strati di protettivi alternati anche quando la superficie originale del metallo resta molto in profondità e i protettivi proteggono solo strati organici (clorocaucciù, colori alchidici).

Nel secondo esempio ("Alchemy" di Jackson Pollock, dripping su tela del 1947, appartenente alla Peggy Guggenheim collection di Venezia), restauro terminato all'inizio del 2015, oltre alla caratterizzazione dei colori, la maggior parte di essi destinati ad applicazioni in campo commerciale o domestico (house paint), il SEM ha contribuito a esplorare a forti ingrandimenti la micro e la nanostruttura del "dripping" che, come in un vortice frattale, all'osservazione a qualsiasi ingrandimento, ottico od elettronico, dei più intimi dettagli della pittura mostra una strutturazione simila-

re. Se un osservatore distingue attentamente ogni singola goccia, o colatura o filamento di colore nei circa due metri quadri del dipinto, l'osservazione con riprese macro consente di apprezzare minuscoli schizzi sulle gocce, con il microscopio ottico si individuano micro gocce sulle precedenti e con il SEM si riescono a caratterizzare delle nanoparticelle di colori diversi sulle microgocce, rassomigliando apparentemente ad una zoomata senza fine che rende questo dipinto ancora più affascinante (Figura 3). Inoltre la caratterizzazione dei materiali costitutivi dei vari strati sovrapposti è stata di ausilio per inquadrare le sovrapposizioni dei materiali radioopachi, in modo da rendere comprensivi i risultati della radiografia del dipinto. Infatti il rilievo dagli spessori estremamente vari, la sovrapposizione e l'alternanza di varie campiture cromatiche deviano l'interpretazione dai canoni usuali della radiografia artistica.

Il terzo caso, la "Maternità", di Gaetano Previati,



grande dipinto ad olio su tela, eseguito nel 1891 con tecnica divisionista, mostra la tremenda stratificazione prodotta da tale tecnica. In questo caso occorre ripensare tutto il protocollo delle analisi non invasive (XRF, tecniche spettroscopiche di superficie, imaging) poiché in casi come questo non si possono ricavare dati utili a chiarificare la composizione e la tecnica del dipinto. Solo un prelievo, ahimè, e gli studi stratigrafici possono tentare di trovare una lettura più oggettiva, sebbene puntuale (Figura 4).

In conclusione, il caso di un dipinto contemporaneo degli anni '60 del novecento, eseguito con colori a olio professionali commerciali. Anche in questo caso ciò che ci si aspetta da un protocollo tradizionale di analisi viene smentito dalle indagini stratigrafiche e le analisi elementali al SEM. Il problema che si pone sempre più stringentemente oggi è quello della natura dei pigmenti. Anche nelle linee più curate e prestigiose dei produttori internazionali di materiali artistici, sono rimaste le denominazioni tradizionali (biacca, rosso cadmio, vermiglione, etc) ed i colori corrispondono effettivamente alle sfumature del "Colour Index" ma la sostanza dei pigmenti e dei colori non è più quella: la legge, la salute e la convenienza, unitamente alla ricerca tecnologica, ha fatto in modo da sostituire la maggior parte dei pigmenti in tubetto (a tempera, a olio) con dei coloranti organici, talvolta precipitati come lacche, tal'altra adsorbiti su bianchi moderni a corpo (Zn, Ti), allo scopo di limitare i costi, eliminare elementi tossici o pericolosi per la salute; pertanto XRF e tecniche di remote sensing non "leggono" più gli elementi dei colori (Pb, Cd, Se, Hg) e la delucidazione dei materiali e della tecnica è fortemente compromessa. Il SEM, insieme a tecniche microspettrofotometriche su sezione, è in grado di discriminare gli elementi relativi al tipo di pittura.

Da questa panoramica sull'arte moderna e contemporanea si avverte che le prossime sfide della scienza della conservazione incroceranno sempre più spesso le strade di questi prodotti, ben diversi da quei materiali, quasi "esclusivi", che gli artisti fino al XVIII sec. erano soliti selezionare, procurarsi e formulare autonomamente.

Uno strumento come il SEM, in mani esperte e fidate, deve contribuire ora più che mai agli studi sulle policromie attuali, un campo certamente irto di difficoltà e nuove sfide diagnostiche.

Bibliografia

1. Collana OPD restauro. CentroDi Ed., Firenze.

ANALISI DI MANUFATTI CARTACEI ATTRAVERSO MICROSCOPIA ELETTRONICA

M. Celeste Leuzzi, Mila Crippa, Giorgio A. Costa

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale (DCCI),
Università degli Studi di Genova, Genova (Italia)

E-mail: costa@chimica.unige.it

Il lavoro, condotto con l'uso della microscopia elettronica, per il riconoscimento dei materiali nei Beni Culturali, dal team dell'Università degli Studi di Genova è stato svolto con lo scopo di identificare i componenti costitutivi di un reliquiario con *paperoles*, ovvero una teca votiva decorata con ricami di carta. Lo studio diagnostico del manufatto si è focalizzato sul materiale cartaceo che ricopre il fondo della teca, al fine di identificarne la tipologia, la qualità e la manifattura. A tal fine, sono state eseguite delle analisi di microscopia ottica ed elettronica su due campioni, l'uno prelevato dal manufatto e l'altro di produzione industriale. L'uso della microscopia elettronica con EDS è stato esteso al pigmento blu prelevato dal fondo del reliquiario, identificato come smaltino.

Il manufatto in analisi è classificato come arte minore, si tratta di un oggetto di devozione destinato a un pubblico ristretto di fedeli e collezionisti. Si caratterizza per la ricchezza delle decorazioni, eseguite con la tecnica dei *paperoles*¹ sottili strisce di carta dorata arrotolate a imitazione della filigrana. Di antica tradizione nordica, i reliquiari con *paperoles* venivano creati soprattutto all'interno di conventi femminili e maschili. L'opera qui trattata fu realizzata, come sottolineato dalle fonti storiche (registri del Convento della Chiesa della Madonnetta), tra la fine del 1650 e la prima metà del 1700, da suore di clausura presenti sul territorio genovese. Nel reliquiario in nostro possesso, il fondo, caratterizzato da uno strato sottile di smaltino, è stato coperto da una velina in origine di colore rosso, che si presenta in cattivo stato di conservazione, dati i numerosi attacchi di agenti xilofagi. Presenta inoltre zone molto sbiadite.

L'analisi SEM su campioni di carta prelevata nelle zone nascoste dell'opera, ha evidenziato la metodologia di lavorazione della carta. Questa presenta un impasto compatto di fibre, identificate come lino e cotone², spezzate (con ogni probabilità dall'azione dell'*olandese*) e ricoperte di collante (possibile colla di coniglio o di graminacee). La carta di fattura contemporanea, invece, presenta fibre "pulite" e lineari indicative della produzione industriale. Questo risultato ha consentito di riconoscere la metodologia di preparazione della carta del reliquiario, in linea col periodo storico dell'opera e presumibilmente di origine antica³. L'analisi con microscopia elettronica

ed EDS, ha rivelato la natura chimica del pigmento che ricopre il fondo ligneo del reliquiario, classificato come smaltino per la presenza di Co, probabilmente contaminato da As, rilevato in grande percentuale, ma l'identificazione è stata accertata anche attraverso la microscopia ottica. La carta mista lino e cotone, ad oggi, non si trova in commercio, ed è stata sostituita da carta in cotone. Quest'ultima, tuttavia, possiede la stessa grammatura della carta mista e anche la medesima colorazione rossa, ottenuta tramite i fiori di *Hibiscus*.⁴

In conclusione la microscopia elettronica ha permesso di identificare le fibre che costituiscono la carta e il pigmento blu presente sul fondo dell'opera. Questa tecnica affiancata ad altre tipologie di strumentazione offre un eccellente panorama analitico di conferma dei risultati.

Bibliografia

1. AA.VV, Meraviglie di carta - Devozioni creative dai monasteri di clausura, Corraini Edizioni, 2012
2. Martuscelli E. Degradazione delle fibre naturali e dei tessuti antichi, PAIDEIA-Firenze, 2006
3. "Scartafascio" di Mele - campionario del 1887 di carte colorate, conservato presso il Comune di Mele (GE)
4. Vankar et al, J Appl Polym Sci 2011;122:3361-8.

APPLICAZIONE DELLA MICROSCOPIA ELETTRONICA ALLO STUDIO DI BRONZI DORATI A FUOCO

Carla Martini

Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università di Bologna, Bologna (Italia)

E-mail: carla.martini@unibo.it

In questo intervento viene presentato lo studio microstrutturale e compositivo di bronzi dorati a fuoco o ad amalgama di mercurio (preparati secondo la procedura descritta da Cellini nel suo trattato sull'oreficeria del 1568¹), prima e dopo l'invecchiamento accelerato in condizioni che simulano l'esposizione a pioggia stagnante o battente.² Lo studio è motivato dalla necessità di una migliore comprensione dei fenomeni di corrosione nei bronzi dorati, dovuti in termini generali ai difetti presenti nello strato d'oro e al conseguente accoppiamento galvanico Cu/Au. Il fenomeno corrosivo, innescato nei difetti intrinseci della doratura, porta alla crescita di prodotti all'interfaccia Au/bronzo, quindi alla rottura o allo sfogliamento dello strato di oro. Inoltre, in questo lavoro è stata valutata la capacità di riprodurre, mediante invecchiamento accelerato, le morfologie e la stratigrafia tipica della corrosione dei bronzi

dorati, in modo da poter disporre di repliche rappresentative dei casi reali, da usare per la messa a punto di efficaci strategie conservative.³

Questo caso di studio è stato scelto per discutere l'applicazione della microscopia elettronica ai beni culturali perché i bronzi dorati pongono diverse sfide, sia dal punto di vista morfologico (la doratura a fuoco è uno strato relativamente sottile (da 1 a 5 μm circa) a base di un metallo molto duttile, quindi facilmente deteriorabile durante la preparativa metallografica convenzionale), sia dal punto di vista analitico (compresenza di elementi come Au, Hg e Pb, i cui segnali EDS sono parzialmente sovrapposti). Per ovviare ai problemi legati allo spessore e alla deformabilità dello strato dorato, si è fatto ricorso alla preparazione mediante Focused Ion Beam (FIB) milling, mentre per gli aspetti legati alla composizione chimica si è adottato un approccio analitico integrato, comprendente tecniche spettroscopiche sia convenzionali (Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy (GD-OES) e X-ray Photoinduced Spectroscopy (XPS)) che a base di radiazione di sincrotrone (High-Resolution Synchrotron Radiation Photo-Emission Spectroscopy (HR-SRPES), per la mappatura della composizione e dello stato chimico degli elementi indagati⁴).

Le analisi mediante microscopia elettronica in scansione, sia convenzionali che combinate (FIB+FEG/SEM, SEM/EDS+ μ Raman) hanno permesso di caratterizzare in modo approfondito gli strati di doratura a fuoco, prima e dopo prove di corrosione accelerata, dimostrando la capacità di riprodurre mediante prove di laboratorio le morfologie di corrosione dei materiali di riferimento e contribuendo ad una maggiore conoscenza riguardo ai fenomeni di corrosione in atto in questo sistema.

Bibliografia

1. Cellini B. I trattati dell'oreficeria e della scultura secondo il codice Marciano. Hoepli, Milano, 1927.
2. Chiavari C, Bernardi E, Balbo A, Monticelli C, Raffo S, Bignozzi MC, Martini C. Atmospheric corrosion of fire-gilded bronze: corrosion and corrosion protection during accelerated ageing tests. Corrosion Science 2015, in stampa. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.013>.
3. Balbo A, Chiavari C, Martini C, Monticelli C. Effectiveness of corrosion inhibitor films for the conservation of bronzes and gilded bronzes. Corrosion Science 2012;59:204-12.
4. Chiavari C, Bernardi E, Robbiola L, Esvan J, Masi G, Bignozzi MC, et al. Fire-gilded bronze: investigation of the corrosion mechanism by synchrotron radiation (nanoscale XRF and XPS). EMRS Spring Meeting, Lille, 1-15 Maggio 2015.

**TRA LE ANTICHE PIETRE PREZIOSE:
IL CONTRIBUTO DELLE INDAGINI SEM-EDX
ALLA CONOSCENZA DEI MATERIALI
E DEL LORO USO**

Pasquino Pallecchi

Soprintendenza Archeologia della Toscana

E-mail: pasquino.pallecchi@beniculturali.it

Nel quattrocento Cosimo il Vecchio inizia una raccolta di gemme antiche a partire, forse, da quelle acquisite dall'eredità dell'amico Niccolò Niccoli morto nel 1437; la raccolta sarà poi incrementata dai figli e dal nipote Lorenzo il Magnifico. L'originaria provenienza di queste gemme è assai varia e spesso incerta: alcune erano state rinvenute nelle sepolture romane, altre provenienti dalla Grecia e dal Medio Oriente per mano dei crociati dopo il sacco di Costantinopoli del 1204 oppure tramite mercanti veneziani o i profughi greci in fuga verso occidente dopo la caduta di Costantinopoli ad opera dei turchi nel 1453. Oltre alla raccolta delle gemme antiche i Medici promuovono anche la produzione glittica a Firenze con nuovi artisti come Giovanni delle Corniole (1470-1516), autore di un ritratto di Lorenzo il Magnifico eseguito in una piccola corniola. Parte delle gemme più antiche di questa collezione nel 1537 furono ereditate da Margherita d'Austria poi confluite nelle raccolte borboniche ora al Museo Nazionale di Napoli. La raccolta medicea comunque sopravvive e si arricchisce anche sotto Ferdinando I il quale continua l'opera di inserimento di cammei e intagli in nuove montature in oro. La realizzazione di alcune di queste ultime

sono riconducibili a Benvenuto Cellini e ad altri artisti dell'epoca che lavorano anche all'integrazione di intagli e cammei frammentari utilizzando lo stesso oro o fantasiose composizioni in vetro e vernici.

La parte più antica di questa collezione, conservata nel Museo Archeologico Nazionale di Firenze, alcuni anni fa è stata oggetto di una vasta campagna diagnostica finalizzata a precisare le caratteristiche materiche delle pietre e delle montature di ciascuna gemma. La metodica analitica utilizzata per queste indagini è la microscopia elettronica a scansione corredata da spettrometro EDS. Tale scelta risponde all'esigenza di osservare le tracce di lavorazione della pietra e nello stesso tempo confermare la sua composizione e quella del metallo utilizzato per la realizzazione della eventuale montatura. Considerata la particolarità dei reperti da analizzare si doveva utilizzare un metodo non invasivo che potesse fornire i risultati prefissati senza arrecare danni al manufatto e senza rendere necessari troppi spostamenti e manipolazioni dei preziosi reperti. Lo strumento utilizzato è un SEM FEI, mod Quanta 200 con un portacampioni opportunamente realizzato in modo da poter ospitare oggetti di dimensioni molto diverse tra loro. Le analisi sono ottenute con una spettrometro EDAX-DX4 utilizzando gli standard di riferimento del laboratorio. È stato così possibile acquisire un numero elevato di dati la cui elaborazione non è al momento conclusa. In particolare si stanno studiando le tecniche di incisione delle gemme e la composizione dei castoni in modo da verificare la cronologia della realizzazione di questi manufatti e distinguere così le gemme antiche da even-



tuali imitazioni cinquecentesche o ancora più recenti. Le componenti chimiche delle montature sono state invece riportate in un diagramma ternario Au-Ag-Cu dall'osservazione del quale si evince, insieme una notevole dispersione delle caratteristiche composizionali, la presenza di gruppi di montature omogenee per composizione della lega. Uno di questi gruppi comprende la biga con figura maschile (Figura 1) la cui parziale ricostruzione è attribuita a Benvenuto Cellini e un Apollo in oro applicato su un cammeo in calcedonio attribuito più genericamente agli orafi del 1500. Considerando quindi che l'uniformità nella composizione dei castoni compresi in ogni gruppo sia da ricondurre ad una singola bottega, nel caso specifico prima citato tutti i componenti del gruppo comprendete la biga con figura maschile sarebbe da ricondurre al Cellini la cui attività in questo campo è documentata nella *Vita* (I, cap. 27).

IL SEM-EDX NELLO STUDIO DEI MATERIALI CARTACEI ANTICHI E MODERNI: DALLA ARCHEOLOGIA ALLA CONSERVAZIONE

Flavia Pinzari¹, Piero Colaizzi²

¹Consiglio per la ricerca in agricoltura e l'analisi dell'economia agraria. Centro di ricerca per lo studio delle Relazioni tra Pianta e Suolo (CREA-RPS), Roma;

²Laboratorio di Biologia, Istituto Centrale per il Restauro e la Conservazione del Patrimonio Archivistico e Librario, Roma (Italia)

E-mail: flavia.pinzari@entecra.it

Nel corso dei secoli la manifattura della carta ha subito continui cambiamenti, rispetto sia alle fibre vegetali che ai processi di fabbricazione. La carta, antica o moderna, è composta da una matrice cellulosa ma anche da sostanze inorganiche che complessivamente ne fanno un materiale chimicamente e strutturalmente complesso. Le caratteristiche compositive della carta talvolta ne determinano la conservazione nel tempo e la capacità di resistere ai fattori chimici, fisici o biologici di degradazione. L'osservazione dei materiali cartacei per mezzo della microscopia elettronica a scansione a pressione variabile ed in particolare l'utilizzo di detector per elettroni retrodiffusi, permette di visualizzare i materiali inorganici presenti nelle fibre, distinguendone la composizione dalla matrice organica grazie al diverso numero atomico degli elementi chimici di cui sono costituiti (Figura 1). La caratterizzazione tramite microanalisi dei minerali presenti nelle scansioni rappresenta uno strumento di indagine molto potente. I composti inorganici presenti nei supporti cartacei possono avere le più svariate origini e solo l'esperienza, ed una

vasta casistica di riferimento, possono essere di qualche supporto alla diagnostica.

Alcune "impurezze" presenti fra le fibre di cellulosa possono essere attribuite al processo di produzione della pasta di cellulosa. Nel caso della carta moderna a pasta chimica è possibile trovare, ad esempio, residui di cloro, sodio e zolfo non imputabili alla carica minerale ma piuttosto al tipo di sbiancatura. I processi di produzione più diffusi sono, infatti, alla soda, al solfato, al bisolfito di calcio, monosolfito di sodio e alla cloro-soda. La presenza di metalli come il ferro, il rame, il piombo e lo zinco, possono dipendere dall'acqua utilizzata per la manifattura, o dai macchinari e dagli utensili utilizzati per dare forma ai fogli. Molte sono le sostanze minerali che giungono sui supporti cartacei a seguito della stampa o comunque dell'utilizzo. Mercurio ed arsenico venivano aggiunti di proposito come biostatici, per una migliore conservazione delle opere e di essi sono presenti tracce in molti manoscritti antichi. Talvolta è possibile incontrare nelle carte sia antiche che moderne oggetti curiosi, come teche silicee di diatomee, druse di ossalato di calcio di origine biologica e fitoliti, ovvero piccoli sassi dalla forma caratteristica e talvolta specie-specifica che vengono sintetizzati da alcune specie vegetali per conferire resistenza a fusti e foglie (Figura 1). Si tratta di tracce che possono rappresentare utili indizi per ricostruire la micro-storia di alcune opere, aggiungendo ad esse valore e significatività. La possibilità di verificare l'esistenza di una correlazione fra la presenza localizzata di alcune sostanze minerali e il manifestarsi di fenomeni di degradazione permette, inoltre, di intervenire in modo mirato ed efficace nelle fasi di restauro.

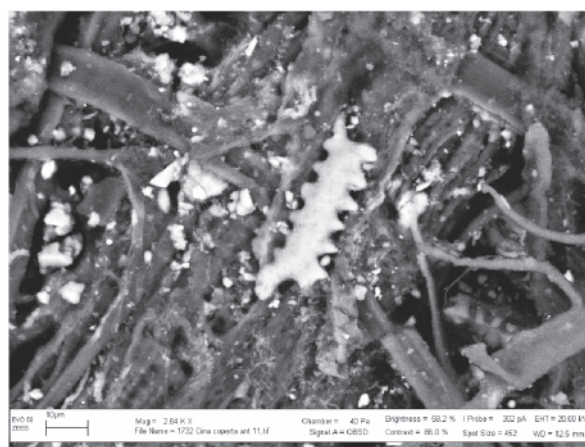


Figura 1. Immagine ottenuta al microscopio elettronico a scansione (20 keV, pressione variabile, detector per elettroni retrodiffusi) di una cellula vegetale silicizzata presente in una carta cinese del 1732 (Tesi Dr.ssa Yirong Ma, ICRCPAL)

APPLICAZIONE DELLA MICROSCOPIA ELETTRONICA IN PETRO-ARCHEOMETRIA E ARCHEOMETALLURGIA

Patrizia Santi

Dipartimento di Scienze della Terra, della Vita e dell'Ambiente, Università degli Studi di Urbino Carlo Bo, Urbino (Italia)

E-mail: patrizia.santi@uniurb.it

Questa relazione prende spunto da un caso studio¹ in cui l'impiego della Microscopia Elettronica, intesa come SEM, EDAX, BSE e mapping ha avuto un ruolo efficace nella caratterizzazione dei materiali esaminati riconducibili a processi archeometallurgici.

L'utilizzo di tecniche scientifiche applicabili all'estrazione metallifera è di grande importanza nell'ambito dei Beni Culturali per: (i) migliorare la conoscenza del grado di evoluzione tecnologica di antiche civiltà che, in molti casi, hanno lasciato poche tracce; (ii) consentire un'ulteriore valorizzazione del patrimonio artistico-culturale e archeologico. È inoltre importante sottolineare che il rinvenimento dei cosiddetti "indicatori di produzione metallurgica" è abbastanza raro dal momento che molto spesso le fornaci venivano distrutte sia per recuperare tutti i masselli metallici prodotti (nel caso del ferro soprattutto) sia per la chiusura del processo produttivo.

Essendo finalizzati all'individuazione delle tecniche di estrazione e lavorazione dei metalli, gli studi di archeometallurgia sono indirizzati preva-

lentemente alla caratterizzazione tessiturale e composizionale del maggior numero di reperti possibile. Più in particolare questo caso studio è stato rivolto a frammenti di scorie (smelting slags) e di tuyères (tubi di ventilazione in ceramica refrattaria) rinvenuti nel sito fenicio-punico di Tharros (Sardegna occidentale).

Combinando le diverse tecniche analitiche della microscopia elettronica è stato possibile definire la natura dei materiali coinvolti per l'estrazione del ferro, l'impiego di flussanti per abbassare la temperatura di estrazione del metallo e le condizioni operative del processo pirometallurgico stesso. I dati così raccolti hanno dimostrato l'alto livello tecnologico raggiunto dagli artigiani di Tharros addetti alla fusione ("smelters"): (i) nel mantenimento delle condizioni di atmosfera riducente in difetto controllato di ossigeno per l'estrazione del ferro, (ii) nell'aggiunta di componenti adatti a rendere sempre più efficiente la reazione metallurgica e (iii) nell'ambito delle competenze per la produzione di manufatti ceramici refrattari che dovevano resistere alle alte temperature raggiunte nelle fornaci.

Bibliografia

1. De Caro T, Ricucci C, Parisi EI, Renzulli A, Del Moro S, Santi P, Faraldi F. Archaeo-metallurgical studies of tuyères and smelting slags found at Tharros (north-western Sardinia, Italy). *Applied Physics* 2013;113:933-43.

LO STUDIO DEI FENOMENI DI BIODETERIORAMENTO DEI MATERIALI FOTOGRAFICI PER MEZZO DI TECNICHE DI MICROSCOPIA ELETTRONICA, SPETTROSCOPIA E MICROANALISI

Maria Carla Sclocchi¹, Piero Colaizzi¹, Marina Bicchieri¹, Domenico Pangallo,² Flavia Pinzari³

¹Istituto Centrale Restauro e Conservazione Patrimonio Archivistico e Librario (ICRCPAL), MIBACT, Roma (Italia);

²Slovak Academy of Sciences, Institute of Molecular Biology (IMB), Bratislava (Repubblica Slovacca); ³CREA -Centro di ricerca per lo studio delle relazioni tra pianta e suolo, Roma (Italia)

E-mail: mariacarla.sclocchi@beniculturali.it

Il biodeterioramento è un problema comune in molte collezioni fotografiche ed è considerato uno dei principali fattori all'origine di danni irreparabili e quindi della perdita di documenti di importanza storico-artistica. Tuttavia, solo pochi studi sono stati finora rivolti ai meccanismi con cui hanno luogo simili fenomeni di degradazione su questi materiali. Vi è la necessità di una migliore comprensione del tipo di interazione che ha luogo tra i microrganismi, il micro-ambiente ed il complesso sistema di sostanze organiche ed inorganiche che compongono i diversi materiali fotografici. Lo scopo di questo lavoro è stato lo studio dei danni causati da una infezione fungina e batterica su del materiale fotografico del XX secolo¹. Lo studio completo e gli aspetti sistematici sugli organismi mostrati sono pubblicati in Bučková *et al.* 2014².

È stato studiato il danno causato da un attacco biologico su buste in carta traslucida, pellicole in nitrato di cellulosa e stampe alla gelatina-sali d'ar-

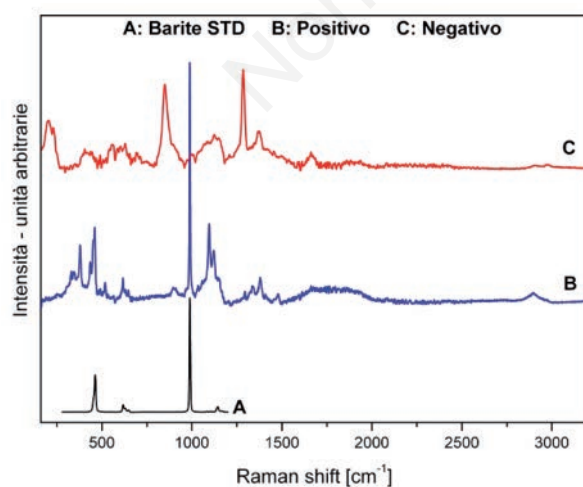


Figura 1. Spettri Raman dei due supporti, negativo e positivo. Per confronto è riportato lo spettro standard di barite. Gli spettri sono distanziati per una migliore lettura.

gento degli anni 1938-40 (Archivio Ente E.U.R. - Archivio Centrale dello Stato), mediante tecniche di microscopia elettronica a scansione (SEM) e microanalisi (EDS), microscopia Raman (μ -Raman) e microscopia (μ -FTIR). È stato possibile inserire gli oggetti interi nella camera porta-campione del SEM trattandosi di un sistema capace di operare in pressione variabile, che permette di osservare i campioni senza la necessità di prepararli o metallizzarli. La pressione nella camera è stata regolata a non meno di 50 Pa per non arrecare danni ai materiali. Con queste attenzioni il VP-SEM-EDS si può considerare una tecnica non invasiva e non distruttiva.

Gli strumenti utilizzati sono stati i seguenti:

- 1) Microscopio Raman Renishaw (Renishaw, New Mills, Wotton-under-Edge, Gloucestershire GL12 8JR, UK) In-Via Reflex Raman dotato di un laser a diodi Renishaw a 785 nm (300 mW di potenza massima). Le misure sono state eseguite interponendo dei filtri neutri tra il laser e il campione, in modo da diminuire la potenza a 1 mW e non danneggiare il campione in analisi. Gli spettri Raman dei supporti analizzati sono riportati in Figura 1.
- 2) Microscopio μ -FTIR Nexus Nicolet-Thermo Fisher (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA 02454) accoppiato al Continuum

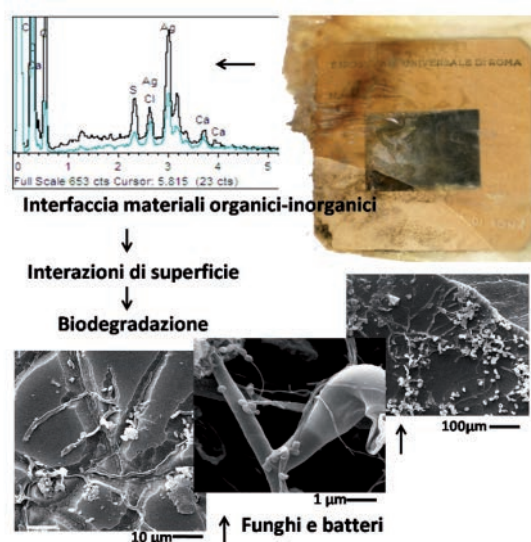


Figura 2. Lo studio dei materiali con metodi di microscopia avanzata ha permesso di caratterizzare la composizione chimica ma anche di mettere in evidenza la co-occorrenza di batteri e funghi e particolari effetti del biodeterioramento sui substrati organici. Nelle immagini al microscopio, da sinistra a destra, solchi scavati dagli enzimi fungini, cellule fungine e batteriche assieme, network ife e spore fungine sui materiali.

Microscope e dotato di un detector MCT/A raffreddato con azoto liquido (-70°C). Le misure sono state effettuate nel range 4000-650 cm⁻¹ con una risoluzione di 8 cm⁻¹.

- 3) Microscopio SEM a pressione Variabile Zeiss EVO 50 (Carl-Zeiss Electron Microscopy Group, Oxford, UK) equipaggiato con un detector quadrupolo per elettroni retrodiffusi (BSD) e con un detector per elettroni secondari (VPSE). Il sistema lavora con un filamento di tungsteno, anche in alto vuoto.
- 4) Sistema per microanalisi (EDS) INCA Energy 250 (Oxford Instruments).

La co-presenza di funghi e batteri è stata documentata sia sulla gelatina che sulla carta traslucida (Figura 2). La presenza di argento (Ag) nella gelatina e di bario (Ba) sulla carta apparentemente non hanno comportato un'azione biostatica sugli organismi sia fungini che batterici. Secondo il principio di esclusione competitiva in ecologia, non esistono due specie che possono occupare la stessa nicchia nello stesso ambiente per molto tempo. Ciò significa che la co-presenza di più organismi su un piccolo oggetto può essere dovuta o ad una successione di eventi di colonizzazione da parte degli stessi, od alla costituzione di una vera e propria comunità dove diverse specie possono occupare diverse nicchie ecologiche svol-

gendo un ruolo diverso nel deterioramento del substrato. La comprensione delle diverse attività ed interazioni dei funghi e dei batteri sui substrati di cui sono composti i materiali fotografici ha un ruolo primario nel campo della conservazione. I trattamenti di disinfezione su oggetti così fragili, infatti, possono risultare dannosi od inefficaci se indirizzati alle specie non direttamente implicate nei meccanismi di deterioramento.

Ringraziamenti

Il lavoro descritto è stato finanziato dalla Slovak VEGA Agency, progetto n. 2/0103/14 "Protecting our memories: investigation into the biodeterioration of photographic and cinematographic materials".

Bibliografia

1. Sclocchi D, Damiano E, Matè D, Colaizzia P, Pinzaria F. Fungal biosorption of silver particles on 20th-century photographic documents. *Int Biodeter Biodegr* 2012;84:367-71
2. Bučková M, Puškárová A, Sclocchi MC, Bicchieri M, Colaizzi P, Pinzari F, Pangallo D. Co-occurrence of bacteria and fungi and spatial partitioning during photographic materials biodeterioration. *Polym Degrad Stab* 2014;108:1-11

APPLICAZIONE DEL SEM/EDS ALLO STUDIO DEI DIPINTI. CONSIDERAZIONI DI INTERPRETAZIONE ED ATTRIBUZIONE

Tea Zubin Ferri

Research Center for Materials of Region of Istria - Metris, Pula (Croazia)

E-mail: tea.zubin@centarmetris.hr

Le tecniche di microscopia, microanalisi e microspettroscopia sono ad oggi di fondamentale importanza nello studio dei beni culturali, in particolar modo dei dipinti. Le limitazioni più rilevanti in questo senso riguardano *in primis* la quantità di campione, l'enorme diversità di materiali e loro combinazioni, la necessità dell'applicazione di metodi non-distruttivi in modo tale da poter eseguire ulteriori analisi sugli stessi campioni in un secondo momento. L'interpretazione dei risultati e la loro correlazione con i dati storici di un dipinto possono infine rappresentare il passo più complicato, soprattutto quando non coincidono completamente e da ciò è facile dedurre come un approccio interdisciplinare, a questo tipo di ricerche, è sempre necessario. L'interdisciplinarietà è stata una prerogativa inevitabile anche nello studio della pala d'altare "Crocifissione" attribuita a Gianfrancesco da Tolmezzo, attualmente in restauro presso l'Istituto Croato di restauro a Zagabria. La pala, tempera su

tavola di notevoli dimensioni, è stata commissionata da Luka de Szeged per la Cattedrale di Zagabria nel 1505 dove subì gravi danni a causa di un incendio nel Seicento e poi di un terremoto alla fine del Ottocento. Le radiografie compiute hanno infatti rivelato la presenza di numerosi rifacimenti e restauri di cui sono noti il restauro condotto prima del 1914 a Vienna da Eduard Geritsch e l'ultimo eseguito da Zvonimir Wyroubal presso l'Istituto di Restauro di Zagabria negli anni 1958-1960. Al fine di definire gli strati pittorici originali, i pentimenti nonché i restauri ed i ritocchi, sono stati prelevati ed inglobati in resina 29 campioni. Mediante la caratterizzazione chimica dei materiali pittorici presenti (pigmenti, cariche, leganti, stuccature, etc.) si è voluto differenziare i materiali originali da quelli aggiunti in seguito a restauri in modo tale da cercare di ricostruirne la storia. In riguardo al numero di campioni e all'impossibilità di analizzare in dettaglio tutti gli strati presenti (più di 80), ognuno inoltre composto da almeno due tipi di materiali, si è proceduto mediante microscopia ottica, utilizzando la luce visibile, ultravioletta e polarizzata in modo tale da determinare eventuali foglie metalliche, materiali recenti che assorbono la luce UV e di scegliere quali campioni sottoporre ad analisi mediante microscopia elettronica e sonda EDS (SEM/EDS) e microspettroscopia FT-IR (microFT-



Figura 1. Pala d'altare "Crocifissione", Gianfrancesco da Tolmezzo., 1505, Zagabria.

IR ATR). Tra i pigmenti originali sono stati determinati la terra verde, la malachite, l'azzurrite, il cinabro, il giallo di stagno, nero d'ossa, l'ocra rossa, il bianco di piombo e la cocciniglia. È stato inoltre determinato l'impiego della foglia d'oro e di quella di argento mentre per quanto riguarda la preparazione è stato visto come sia stata stesa utilizzando colla animale e una miscela di calcite ed aragonite con l'aggiunta di una piccola quota di materiale silicatico. Tra gli strati pittorici originali sono state trovate due tipologie di cariche, il solfato di piombo, utilizzato sempre assieme al bianco di piombo, nonché vetro macinato, aggiunto all'azzurrite del cielo e del drappeggio blu di una delle figure. Il vetro macinato in pittura è stato molto usato in tutta Europa durante i secoli XV e XVI sia in dipinti a tempera che ad olio dove poteva essere aggiunto in qualità di siccativo o come inerte, migliora inoltre la lavorabilità dell'impasto e rende i colori più profondi. La sua macinatura poteva variare, con grani di dimensioni da 2 a 50 micron, a volte arrotondati per levigatura. Nel dipinto studiato la dimensione dei grani di vetro varia dai 20 ai 50 micron e in base all'analisi EDS a parte il silicio, l'ossigeno e il calcio, il vetro contiene potassio e sodio. In alcuni campioni sono stati studiati i materiali aggiunti in seguito a

ritocchi e restauri e sono stati trovati il bianco di zinco, il verde cromo, il bianco di titanio, stuccature in gesso e strati protettivi in cera. La collocazione di tali materiali sulla pala ha permesso di presumere quali parti dell'opera abbiano subito interventi e ritocchi ed in quale epoca, in base ai pigmenti allora disponibili.

Ringraziamenti

Si ringrazia i restauratori e responsabili del progetto di restauro della pala presso l'Istituto Croato di restauro, la dott.ssa Višnja Brali e il restauratore Pavao Leroti, per i dati e i consigli forniti.

Bibliografia

- Spring M. "Colourless powdered glass as an additive in fifteenth- and sixteenth-century european paintings", Technical Bulletin, National Gallery, London, 2012.
- Feller RL. Barium Sulfate – Natural and Synthetic, in: Artists' Pigments, A handbook of their history and characteristics, Volume 1, Publishing Office on the national Gallery of Art Washington in Association with Archetype Publications, Ltd, London, (1986.) 2012.

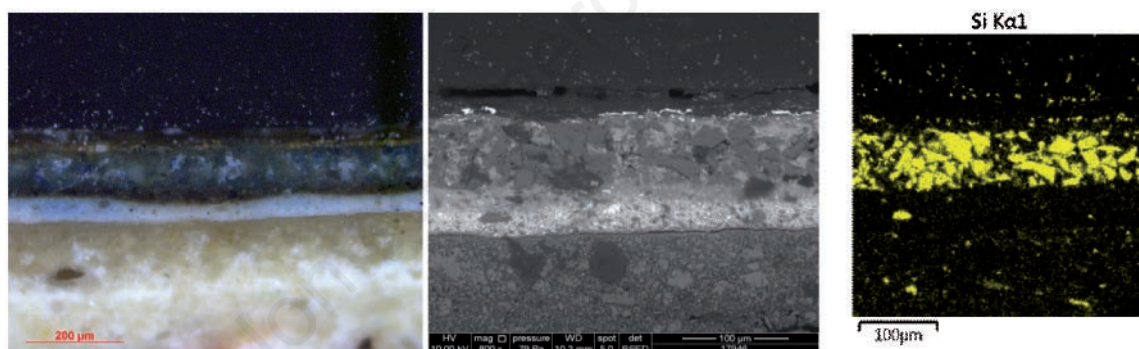


Figura 2. Foto al microscopio ottico, elettronico a scansione (elettroni retrodiffusi) e mappa del silicio in *cross section* di campione prelevato dal cielo contenente particelle di vetro.

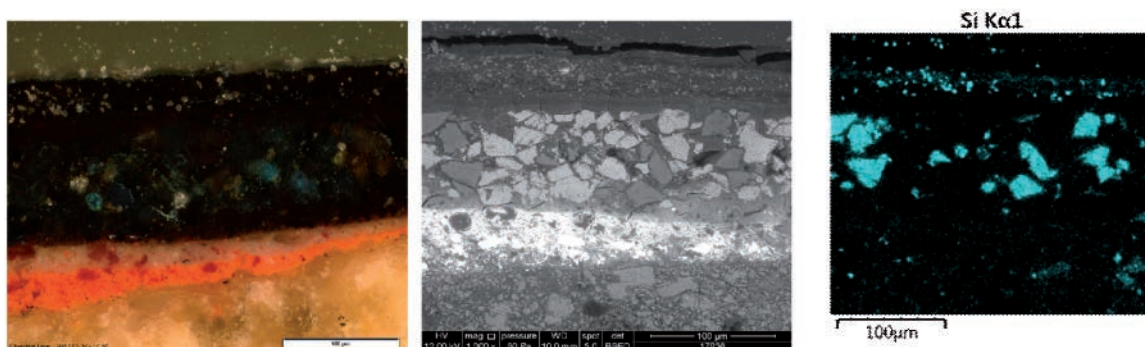


Figura 3. Foto al microscopio ottico, elettronico a scansione (elettroni retrodiffusi) e mappa del silicio in *cross section* di campione prelevato dal drappeggio blu contenente particelle di vetro.

