Università
Ca'Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale in Scienze
Chimiche per la Conservazione e il Restauro

Tesi di Laurea

Studio del comportamento di film pittorici dell'arte moderna e contemporanea in ambiente indoor

Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Relatore
Dott.ssa Francesca Caterina Izzo

Correlatore
Prof.ssa Elisabetta Zendri

Laureanda
Federica Pinton
Matricola 831047

Anno Accademico
2011 / 2012

“Non si vede bene che col cuore.
L’essenziale è invisibile agli occhi”

(Il Piccolo Principe -Antoine deSaint- Exupéry)

INDICE

Scopo della tesi Pag. 1

PRIMA PARTE - INTRODUZIONE

CAPITOLO 1
INTRODUZIONE

1.1. Le pitture moderne Pag. 3
1.1.1. Le pitture ad olio Pag. 4
1.1.2. Le pitture acriliche Pag. 7
1.1.3. Le pitture viniliche Pag. 9

1.2. Alcuni fattori di degrado in ambiente museale Pag. 11
1.2.1. L'umidità Pag. 12
1.2.2. La temperatura Pag. 16
1.2.3. L'ozono Pag. 18
1.2.4. La luce Pag. 20

1.3. Ambiente museale nella Galleria Internazionale di Arte Moderna di Ca' Pesaro a Venezia Pag. 24

Bibliografia Pag. 29

SECONDA PARTE - PARTE SPERIMENTALE

CAPITOLO 2
MATERIALI E METODI

2.1. La scelta delle pitture e della tipologia dei campioni Pag. 33
2.2. Preparazione dei campioni Pag. 35
2.1.1. Preparazione degli standard pittorici e delle stesure su supporto in vetro Pag. 35
2.1.2. Preparazione delle tele Pag. 37

2.3. Tipi di trattamenti effettuati in laboratorio Pag. 39
2.3.1 Trattamenti con ozono Pag. 39
2.3.2 Trattamenti a temperatura elevata Pag. 41
2.3.3 Trattamenti con umidità Pag. 43

2.4. Esposizione delle tele in ambienti diversi Pag. 47

Bibliografia Pag. 51

CAPITOLO 3
TECNICHE INVESTIGATIVE

3.1. Le tecniche analitiche Pag. 53
3.1.1. Microscopia ottica (MO) Pag. 54
3.1.2. Colorimetria Pag. 54
3.1.3. Fluorescenza a Raggi X (XRF) Pag. 55
3.1.4. Spettrofotometria FTIR in riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR) Pag. 56
3.1.5. Termogravimetria - Calorimetria a scansione differenziale (TG-DSC) Pag. 57
3.1.6. Spettrometria di massa - Pirolisi-Gas-Cromatografia (Py-GC-MS) Pag. 57

3.2. Le modalità di misurazione dei parametri ambientali Pag. 59
3.2.1 Misurazione dei parametri termoigrometrici Pag. 59
3.2.2 Misurazione della quantità di ozono Pag. 62
3.2.3 Misurazione dell'illuminamento Pag. 65

Bibliografia Pag. 69

TERZA PARTE - RISULTATI E DISCUSSIONE

CAPITOLO 4
RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1. Studio e caratterizzazione delle stesure eseguite con pitture commerciali Pag. 71

4.1.1. Analisi delle stesure tramite XRF Pag. 71

4.1.2. Analisi delle stesure tramite FTIR-ATR Pag. 77

4.1.3. Analisi delle stesure tramite TG-DSC Pag. 81

4.1.4. Analisi delle stesure tramite Py-GC-MS Pag. 88

4.1.5. Variazioni di peso degli standard pittorici Pag. 101

4.2. Studio del comportamento delle stesure pittoriche sottoposte a diversi trattamenti Pag. 103

4.2.1. Trattamento con ozono Pag. 103

4.2.2. Trattamento con umidità Pag. 106

4.2.3. Trattamento a temperatura elevata Pag. 109

4.2.4. Comportamento di stesure pittoriche sottoposte ad ozono, umidità e temperatura elevata Pag. 114

4.3. Studio del comportamento delle tele sottoposte a temperatura elevata e ad umidità Pag. 118

4.3.1. Variazioni di peso delle tele Pag. 120

4.3.2. Osservazioni delle superfici pittoriche ad occhio nudo e tramite microscopio ottico digitale Pag. 121

4.3.3. Analisi colorimetriche delle superfici pittoriche Pag. 124

4.3.4. Analisi delle stesure pittoriche su tela tramite spettrofotometria FTIR-ATR Pag. 129

4.4. Misurazioni di alcuni parametri ambientali nella Galleria Internazionale di Arte Moderna di Ca'Pesaro a Venezia Pag. 132

4.4.1. I parametri termoigrometrici Pag. 132

4.4.2. La quantità di ozono Pag. 138

4.4.3. L'illuminamento Pag. 141

4.5. Misurazioni di alcuni parametri ambientali nel deposito del Museo Pag. 146

4.5.1. I parametri termoigrometrici Pag. 146

4.5.2. La quantità di ozono Pag. 147

4.5.3. L'illuminamento Pag. 148

4.6. Studio del comportamento delle tele esposte in ambienti diversi Pag. 150

4.6.1. Variazioni di peso delle tele Pag. 150

4.6.2. Osservazioni delle superfici pittoriche ad occhio nudo e tramite microscopio ottico digitale Pag. 154

4.6.3. Analisi colorimetriche delle superfici pittoriche Pag. 156

4.6.4. Analisi delle stesure pittoriche su tela tramite spettrofotometria FTIR-ATR Pag. 162

4.7. Discussione dei risultati Pag. 163

Bibliografia Pag. 173

CONCLUSIONI Pag. 176

BIBLIOGRAFIA GENERALE Pag. 178

Ringraziamenti Pag. 185

Scopo della tesi

Lo scopo di questo lavoro di tesi è quello di indagare il comportamento di pitture moderne e contemporanee realizzate su tela ed esposte a diverse condizioni ambientali.

Numerosi studi precedenti dimostrano che parametri ambientali, quali la temperatura, l'umidità, la quantità di ozono nell'aria e la luce, giocano un ruolo molto importante nel processo di invecchiamento e di degrado di opere d'arte. È noto che, nel caso di pitture, i fattori ambientali interagiscono con il legante e con i pigmenti di cui sono composte, tuttavia si è deciso di approfondire la conoscenza del comportamento delle pitture contemporanee esposte in ambiente museale, poiché sono pochi gli studi a riguardo. Per questo motivo si è deciso di prendere in esame nove tipi di pitture artistiche, presenti attualmente in commercio, composte da tre tipi di legante (olio, acrilico e vinilico) e da tre diversi tipi di pigmenti sintetici (verde ossido di cromo PG17, bianco di titanio PW6, e giallo organico PY74).

Con questi nove tipi di pitture sono stati preparati degli standard pittorici e delle stesure su lastrine di vetro, da sottoporre ad analisi in laboratorio, e delle stesure monocromatiche su tela. Si è effettuata la preparazione di cinque serie di tele (ognuna composta da nove tele con le pitture sopracitate), di cui una serie è stata sottoposta ad alcuni trattamenti in laboratorio, mentre le altre quattro serie di tele sono state esposte in tre diversi ambienti indoor per indagare in che modo le diverse condizioni ambientali influiscono sulle pitture in esame.

Le tele sono state quindi esposte nella Galleria Internazionale d'Arte Moderna di Ca' Pesaro di Venezia, nel deposito del Museo stesso ubicato in un edificio presso il Vega (Parco Scientifico e Tecnologico di Venezia) e nel laboratorio di Chimica del Restauro presso il Dipartimento DAIS Ca'Foscari.

Per ottenere le informazioni relative alle condizioni ambientali dei diversi luoghi sono state effettuate, nell'arco di un periodo di alcuni mesi, delle misurazioni relative ai parametri termoigrometrici (temperatura ed umidità) e delle misurazioni riguardanti la quantità di ozono e di illuminamento. Di particolare importanza è stato il controllo ambientale di alcune sale espositive di Ca' Pesaro, in quanto i dati ottenuti permettono una conoscenza più approfondita delle condizioni microambientali presenti in Museo da cui trarre indicazioni sulla scelta di eventuali interventi che mirino a migliorare ulteriormente le condizioni espositive delle opere.

Per avere informazioni, riguardanti la composizione delle pitture in esame, più approfondite rispetto a quelle indicate sulle etichette dei prodotti, sono state eseguite delle analisi mediante diverse tecniche analitiche (spettrofotometria FTIR-ATR, TG-DSC e Py-GC-MS).

Le stesure pittoriche sono state poi sottoposte ad alcuni trattamenti con ozono, temperatura elevata ed umidità al termine dei quali sono state analizzate nuovamente per poter indagare eventuali cambiamenti a livello composizionale e di comportamento riconducibili agli effetti indotti dai diversi agenti degradanti.

Per quanto riguarda le tele, sono state eseguite osservazioni al microscopio ottico digitale, analisi in spettrofotometria FTIR-ATR e analisi colorimetriche delle superfici pittoriche prima (allo stato iniziale) e dopo i trattamenti con umidità e temperatura elevata a cui sono state sottoposte o in seguito all'esposizione nei diversi ambienti, anche in questo caso per osservare eventuali cambiamenti verificatisi.

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

1.1. Le pitture moderne

Con il termine pittura si intende la dispersione di pigmenti in leganti diversi a seconda delle varie tecniche pittoriche che vengono impiegate. Mentre una volta le pitture venivano preparate nelle botteghe dagli artisti con procedure più o meno empiriche [35, 36], da circa un secolo a questa parte, invece, le pitture per artisti vengono prodotte industrialmente da aziende specializzate che le introducono in commercio pronte per l'uso.

Lo sviluppo della chimica e dei prodotti di sintesi ha permesso una maggiore disponibilità di materiali da utilizzare in ambito artistico ed in particolare, per quanto riguarda il settore dei leganti utilizzati in pittura, nella prima metà del XX secolo sono stati introdotti nuovi materiali sintetici di natura polimerica tra cui i più diffusi sono senza dubbio gli acrilici e i vinilici [6, 9, 10]. Le pitture sintetiche, nate per essere utilizzate in altri settori come quello industriale, sono state poi applicate in campo artistico [6]. L'utilizzo di queste pitture da parte degli artisti contemporanei è confinato a pochi decenni e per questo motivo si hanno conoscenze limitate sul loro comportamento e degrado a tempi lunghi.

Nonostante l'introduzione dei leganti sintetici e la popolarità che essi hanno raggiunto in campo artistico, molti artisti contemporanei preferiscono utilizzare ugualmente i leganti tradizionali come l'olio per diversi motivi: la facilità di stesura del colore, le diverse modalità di dipingere (con grossi spessori a spatola, strati molto sottili a pennello e addirittura velature), l'aspetto estetico dei film pittorici che oltretutto risultano essere elastici e allo stesso tempo resistenti [1, 2]. Le pitture ad olio attualmente in commercio presentano anch'esse delle formulazioni diverse rispetto a quelle delle pitture utilizzate in passato, poiché dagli inizi del Novecento si è iniziato a produrre industrialmente anche questo tipo di legante [8].

Di seguito si parla di tre tipi di leganti, quelli su cui si basa la parte sperimentale della tesi: oli, acrilici e vinilici.

1.1.1. *Le pitture ad olio*

Le pitture ad olio sono costituite da un legante definito siccativo per la sua caratteristica di essiccarsi in seguito ad esposizione all'aria formando un film rigido. La siccatività di un olio dipende dalla presenza di acidi grassi insaturi, il cui contenuto non deve essere inferiore al 65% per poterlo definire siccativo [3].

Chimicamente gli oli siccativi sono costituiti da trigliceridi, ovvero esteri della glicerina con una serie di acidi grassi saturi o insaturi a catena più o meno lunga. Tra i principali acidi grassi insaturi sono da ricordare l'acido oleico (in cui è presente un doppio legame), l'acido linoleico (due doppi legami) e l'acido linolenico (tre doppi legami). Tra gli acidi grassi saturi i più abbondanti sono il palmitico e lo stearico.

In tabella 1.1.1 sono riportati i principali acidi grassi presenti negli oli.

Nome sistematico	Nome comune	Formula
Nonanoico	Nonanoico	$C_9H_{18}O_2$
Dodecanoico	Laurico	$C_{12}H_{24}O_2$
Tetradecanoico	Miristico	$C_{14}H_{28}O_2$
Esadecanoico	Palmitico	$C_{16}H_{32}O_2$
9-Esadecanoico	Palmitoleico	$C_{16}H_{30}O_2$
Ottodecanoico	Stearico	$C_{18}H_{36}O_2$
9-Ottodecenoico	Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$
9,12-Ottodecadienoico	Linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$
9,12,15-Ottodecatrienoico	Linolenico	$C_{18}H_{30}O_2$
12-Idrossi-9-Ottodecenoico	Ricinoleico	$C_{18}H_{34}O_3$

Tab.1.1.1: Principali acidi grassi presenti negli oli. [4]

Oltre a conferire le proprietà di olio siccativo, la presenza di un determinato tipo di acido grasso e la sua quantità in miscela, influenza le caratteristiche chimico-fisiche dell'olio. Infatti l'olio di lino, grazie all'elevata quantità di acidi grassi insaturi (in particolare di acido linoleico e linolenico) risulta assai siccativo e il film che si ottiene presenta maggiore resistenza, coesione ed elasticità rispetto agli altri oli ed è per questo motivo che è stato ampiamente utilizzato nel corso della storia dell'arte.

Oltre all'olio di lino, utilizzato tuttora, nella pittura a olio tradizionale erano utilizzati l'olio di noce e l'olio di papavero. Questi due oli siccativi contengono prevalentemente acido linoleico e quindi risultano essere leggermente meno siccativi dell'olio di lino, ma rispetto a questo formano dei film che ingialliscono di meno per cui spesso venivano aggiunti in emulsione con l'olio di lino [1, 3, 4, 7].

Tipo di olio siccativo	Quantità di acido grasso in %				
	Palmitico	Stearico	Oleico	Linoleico	Linolenico
Olio di lino	6-7	3-6	14-24	14-19	48-60
Olio di noce	3-7	1-3	9-30	57-76	2-16
Olio di papavero	8-12	1-4	6-18	60-80	3-8

Tab.1.1.2: Principali acidi grassi presenti negli oli. [3]

Quando dal XX secolo si cominciò a produrre le pitture ad olio industrialmente, vennero impiegati anche altri tipi di oli siccativi (olio di cartamo, olio di semi di soia, olio di legno cinese, olio perilla), oli semi-siccativi (olio di semi di girasole) e oli scarsamente siccativi (olio di ricino, olio di colza, olio di semi cotone), spesso perché meno costosi dell'olio di lino [8, 3].

Ci furono dei cambiamenti anche nei metodi di estrazione degli oli [8], infatti, divenne pratica comune effettuare riscaldamenti (in assenza o in presenza di aria) prima, durante o dopo la pressatura dell'olio a cui seguiva il processo di raffinazione (con acidi o alcali) in modo da ottenere degli oli di più elevata qualità.

Per permettere una maggiore qualità, stabilità e durata delle pitture in tubetto pronte all'uso, è stato necessario introdurre nella composizione molti additivi:

Agenti disperdenti: utilizzati (preferibilmente in quantità inferiori al 2% in peso) per facilitare la dispersione del pigmento nel legante e per ridurre la tendenza del pigmento e del legante a separarsi, si tratta per lo più di stearati metallici (il più utilizzato è lo stearato di alluminio) [3, 7, 8].

Agenti stabilizzanti: utilizzati soprattutto per impartire la giusta consistenza alla pittura, solitamente si trovano nelle pitture in quantità maggiori del 2% in peso. Fanno parte di questa classe di composti l'olio di ricino idrogenato (*hydrogenated castor oil*) conosciuta anche come "*castor wax*"; si tratta di una cera dura, fragile ed insolubile in acqua, che contiene acido ricinoleico e suoi derivati [8].

Agenti siccativi: introdotti nelle pitture per facilitare il processo di ossidazione e polimerizzazione degli oli tramite un'azione catalitica, sono sali di metalli quali quelli di cobalto, piombo, rame e zirconio [7].

La formulazione e la preparazione delle pitture, il processo di estrazione e raffinazione degli oli incidono sulle proprietà fisiche, meccaniche, ottiche e chimiche dei film pittorici asciutti [8], i quali si formano in seguito al processo di essicazione che prevede una serie di reazioni a catena di tipo radicalico.

La pittura ad olio, appena esce dal tubetto, inizia ad assorbire ossigeno dall'atmosfera (fino al 20% del suo peso) dando il via ad una reazione radicalica che prevede come prima fase l'estrazione di un atomo di idrogeno da un gruppo metilenico. Si formano radicali stabili grazie alle possibili strutture di risonanza assunte dalle molecole. Nell'arco di 2-3 giorni si formano idroperossidi (ROOH) e perossidi (ROO·) che determinano la propagazione della catena, in quanto essi sono in grado di estrarre un atomo di idrogeno da un'altra molecola adiacente di acido grasso.

$R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$

$ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$

$ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$

Il processo di polimerizzazione porta alla formazione di linossina (sostanza rigida, resa comunque elastica dalla presenza di frammenti di acidi grassi saturi allo stato liquido inclusi nella sua struttura). La polimerizzazione ha fine con la formazione di nuovi legami tra le molecole di trigliceridi. Si ritiene che per la completa polimerizzazione di un olio siano necessari dagli 80 ai 100 anni [3].

Durante il processo di essiccazione si formano, per scissione e frammentazione delle catene di acidi grassi, anche molecole a basso peso molecolare. Si formano composti di ossidazione come gli acidi dicarbossilici (acido azelaico C_9, acido suberico C_8, acido sebacico C_{10}) e composti di diidrossilazione, come diidrossiacidi e idrossiacidi. Altre molecole, come chetoni ed aldeidi, tendono ad evaporare insieme all'acqua, portando ad una diminuzione del peso iniziale del film pittorico.

La solidità di un film pittorico ad olio diminuisce nel tempo a causa di una serie di reazioni di natura fotossidativa che portano alla rottura delle catene polimeriche e alla formazione di composti idrofili che rendono il film progressivamente più sensibile all'umidità. L'invecchiamento dei film pittorici si può manifestare con l'insorgere di crettature visibili a livello macroscopico, con un aumento dell'acidità del film pittorico e con un suo ingiallimento dovuto alla formazione di prodotti di ossidazione dell'acido linolenico (nell'olio di lino è presente in quantità maggiore e quindi è per questo che l'olio di lino ingiallisce di più rispetto agli altri oli).

1.1.2. Le pitture acriliche

Le pitture acriliche, entrate in commercio verso la metà del XX secolo, hanno ottenuto una grande popolarità tra gli artisti contemporanei grazie alla loro semplicità di utilizzo e alla loro rapida asciugatura (rispetto all'olio essiccano molto più velocemente). I film pittorici che si ottengono risultano essere durevoli nel tempo, grazie alle buone proprietà meccaniche ed adesive (sono applicabili quindi su molteplici substrati). Le pitture acriliche, inoltre, si sono affermate nel mondo delle belle arti anche in virtù della loro economicità [5, 6, 9].

Inizialmente sono state introdotte pitture a solvente, ovvero delle soluzioni di polimeri in solventi organici, poi verso la fine degli anni Cinquanta le esigenze degli artisti, alla continua ricerca di nuovi materiali di espressione che consentano di slegarsi dal tradizionale uso dell'olio, vengono soddisfatte dall'introduzione nel mercato di pitture a base di emulsioni acriliche [10].

Le emulsioni acriliche sono definite dei lattici, ovvero delle dispersioni di un polimero in una fase liquida, costituita dall'acqua (solvente non tossico e quindi preferibile).

I polimeri maggiormente utilizzati nelle pitture acriliche sono per la maggior parte composte da copolimeri di metilmetacrilato (MMA) con etilacrilato (EA) o n-butilacrilato (nBA) [7].

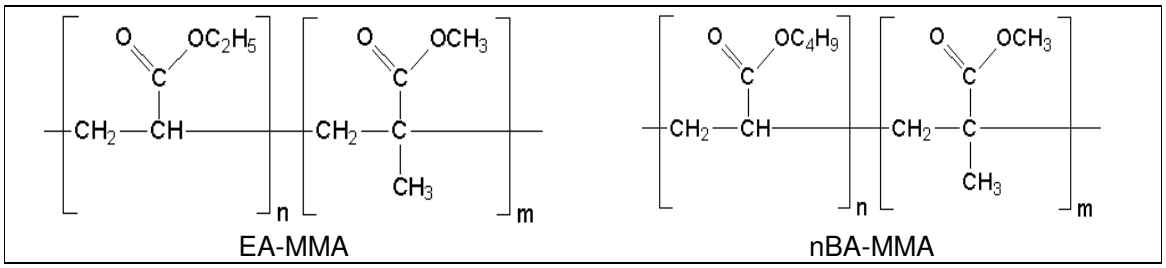


Fig.1.1.1 : Formula chimica dei principali polimeri utilizzati nelle pitture acriliche [7].

Oltre alla componente polimerica, al pigmento e ad eventuali materiali riempitivi, le pitture contengono numerosi additivi [7, 40] che vengono inclusi durante la preparazione del polimero o della pittura stessa, e ad eccezione di alcuni composti volatili, rimangono all'interno del film pittorico asciutto. Nella formulazione delle pitture si ritrovano una serie di coadiuvanti tra i quali:

- gli antischiuma, che servono a mantenere l'impasto più omogeneo;

- i sospensivi e gli addensanti che lo fanno essere più compatto;

- i coalescenti che integrano le funzionalità delle resine sintetiche;

- i tensioattivi che emulsionano le parti grasse con quelle acquose;

- i bagnanti e i disperdenti che inglobano meglio le polveri immesse;

- i conservanti e i protettivi del film secco che combattono le cariche batteriche;

- i ritardanti che permettono un'essiccazione omogenea del film pittorico;

- gli essiccanti che velocizzano l'indurimento degli oli e dei grassi;

- gli antibolle che preservano il prodotto da eventuali formazioni di piccoli crateri contenenti aria;

- i profumanti, gli idrorepellenti, i correttori di acidità.

Nelle pitture in emulsione acrilica il processo che porta alla formazione dei film pittorici può essere suddiviso in più fasi (fig.1.1.2); in seguito alla stesura del prodotto sul supporto si ha l'evaporazione dell'acqua che porta all'avvicinamento delle particelle di polimero, le quali iniziano a deformarsi e durante il processo di coalescenza si compattano. Alla fine di questo processo si ottiene la formazione di un film pittorico solido, nel quale sono incluse anche le particelle di pigmento [7].

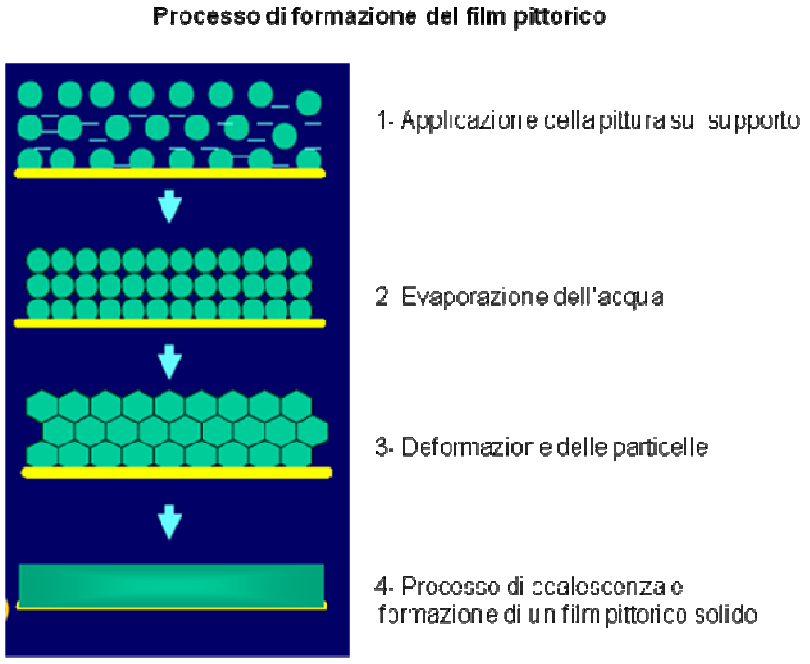


Fig.1.1.2: Fasi del processo di formazione di un film pittorico di pitture acriliche in emulsione [39].

La formazione dei film pittorici dipende da fattori legati alla composizione della pittura (dimensione delle particelle, natura del polimero e relativa temperatura di transizione

vetrosa T_g, qualità della dispersione) e alle condizioni ambientali a cui avviene l'asciugatura dello strato pittorico (temperatura, umidità relativa), in quanto a temperatura al di sotto della temperatura minima di formazione del film (MTF) il processo di coalescenza non avviene e di conseguenza non si forma un film pittorico coeso e compatto [7, 9].

Il degrado di un film polimerico è legato alla formulazione della pittura utilizzata (composizione chimica, struttura e concentrazione del legante, degli additivi e dei pigmenti che compongono la pittura), dipende da reazioni con altre sostanze e dalle interazioni con l'ambiente di esposizione [11, 12].

Principalmente i processi che portano al degrado dei film pittorici polimerici sono di natura ossidativa, che portano ad un ingiallimento e ad un aumento della polarità della materia, o provocano rotture delle catene polimeriche con formazione di molecole più piccole che determina indebolimento e disgregazione. Altri effetti sull'aspetto e sulle proprietà del materiale riguardano lo scolorimento, la perdita di lucentezza, la formazione di screpolature superficiali, l'erosione superficiale che porta allo scoperto le particelle di pigmento.

1.1.3. Le pitture viniliche

Le pitture viniliche, come tutte le altre pitture a base di polimeri sintetici, sono state formulate ed introdotte nel mercato dell'arte recentemente (metà del XX secolo). La maggior parte delle pitture viniliche sono per lo più emulsioni acquose, per cui il processo di asciugatura che porta alla formazione dei film pittorici è lo stesso già descritto per le pitture acriliche in emulsione acquosa (si veda il capitolo 1.1.2.).

Il legante utilizzato nelle pitture viniliche è a base di resine vinil-versatiche, ottenute dalla copolimerizzazione di monomeri di vinilacetato e vinil-versatato (Veo VA).

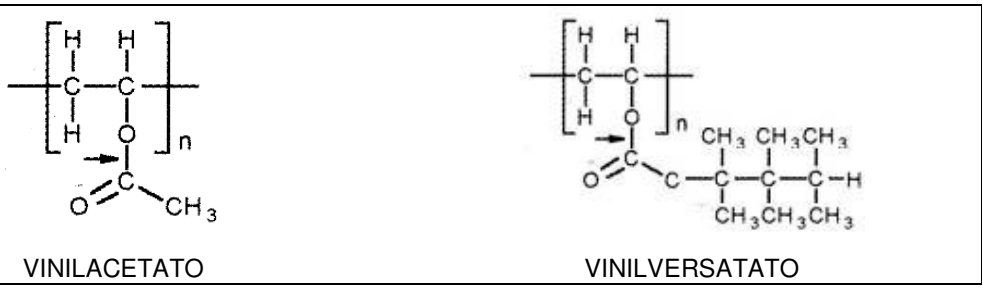


Fig.1.1.3: Struttura dei monomeri vinilacetato e vinil-versatato [13].

Il polivinilacetato omopolimero ha una temperatura di transizione vetrosa (T_g) di circa 30°C. Questo ha rappresentato un problema nelle prestazioni del PVA prodotto in dispersioni acquose, in quanto il film che si formava risultava troppo rigido e fragile. Per rimediare a tale inconveniente vennero impiegati dei plastificanti esterni (ad esempio gli ftalati) i quali tuttavia tendevano a migrare fuori dal film polimerico, portando ad un irrigidimento del film e alla formazione di una superficie appiccicosa. Il problema fu risolto quando a partire dagli anni '60 furono introdotti gli esteri vinilici a lunghe catene ramificate, commercialmente riconosciuti con il nome di versatati di vinile o resine Veo Va. Sono queste componenti a conferire al polimero maggiore idrofobicità e resistenza alle radiazioni UV. [7, 13, 14]

Come per gli acrilici, anche nelle formulazioni dei vinilici sono presenti, oltre al legante e ai pigmenti, gli additivi e i materiali riempitivi.

Per quel che riguarda le caratteristiche delle emulsioni a base di PVA, si ritiene che esse siano peggiori rispetto a quelle acriliche: hanno una minore resistenza e una maggiore suscettibilità agli agenti atmosferici. Secondo alcune fonti [15] è uno tra i polimeri più stabili all'invecchiamento per esposizione alla luce.

Il polivinilacetato è soggetto nel tempo a una spontanea reazione di idrolisi (influenzata da fattori quali temperatura, umidità relativa, condensa, inquinanti acidi e alcalini che possono fungere da catalizzatori) [16], per cui si ha la trasformazione in un composto più polare e la liberazione di molecole di acido acetico come sottoprodotti.

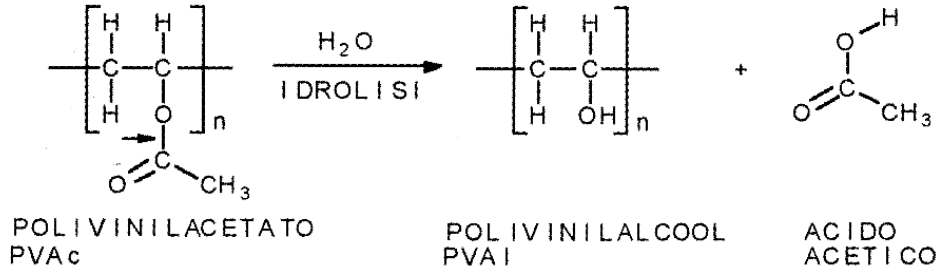


Fig.1.1.4: Reazione di idrolisi del polivinilacetato [16].

1.2. Alcuni fattori di degrado in ambiente museale

Nel campo della conservazione dei Beni Culturali si è avuta un'importante svolta nel momento in cui si è iniziato a considerare non solo le opere d'arte, ma anche l'ambiente in cui l'opera è conservata. Già nella Carta del Restauro del 1987 viene espresso il concetto della conservazione preventiva esercitata sull'oggetto e sull'ambiente, e l'importanza della manutenzione come l'insieme delle operazioni rivolte a mantenere le cose di interesse culturale in condizioni ottimali di integrità e funzionalità [37]. L'opera d'arte, perciò, non può essere considerata isolata ma costituisce con l'ambiente circostante un sistema fisico in evoluzione.

Anche nella norma UNI 10829 [38] si afferma che "*la corretta conservazione di beni di interesse storico ed artistico può essere assicurata solo nel caso in cui questi beni siano collocati in luoghi dove le condizioni ambientali, influenzanti i processi di degrado, siano opportunamente controllate al fine di limitare la velocità dei processi stessi*".

Dunque lo studio dei parametri ambientali è di fondamentale importanza in quanto permettono di risalire alle cause che hanno determinato il degrado dell'opera e/o attuare idonei interventi di prevenzione e di controllo [21-23].

La complessità e la varietà degli oggetti che costituiscono i Beni Culturali rendono particolarmente difficile l'individuazione e la definizione assoluta degli intervalli e dei limiti dei parametri ambientali, intesi come valori critici e ottimali, per la buona conservazione delle opere.

Nonostante siano stati individuati degli intervalli di valori ottimali[1] [17-19], il loro utilizzo deve essere sempre e necessariamente accompagnato da una specifica metodologia di interpretazione basata sui seguenti punti:

[1] I valori vanno intesi come termini di riferimento ai quali sarebbe opportuno mantenere i manufatti per garantire loro le idonee condizioni di conservazione dal punto di vista chimico–fisico e biologico. I valori raccomandati sono frutto di un articolato quadro di raccomandazioni e di normative emesse, fin dall'inizio degli anni '70, da alcuni organismi internazionali (principalmente l'ICOM, *International Council of Museum*). Alcune indicazioni sono nate in ambiente ICR (Istituto Centrale del Restauro), sulla base di esperienze maturate in anni di controlli eseguiti in laboratorio e sul campo presso diverse sedi museali. Durante i controlli si è prestata particolare rilevanza alle esigenze emerse e delle soluzioni praticate in una casistica molto differenziata. A questo vengono associati studi sperimentali (come ad esempio studi condotti in modo sistematico su prodotti industriali moderni) per indagare in maniera sempre più approfondita il degrado dei materiali. Ciò ha permesso di individuare, definire e

– conoscenza dei materiali costitutivi delle opere;
– valutazione dello stato di conservazione del manufatto;
– studio degli andamenti dei parametri microclimatici, di illuminazione e della qualità dell'aria dell'ambiente in cui il manufatto si trova;
– conoscenza dell'interazione del manufatto con l'ambiente.

Di seguito verranno trattati alcuni dei parametri ambientali (temperatura, umidità, quantità di ozono nell'aria e luce) che in seguito a numerosi studi [19, 24-28], si è visto influenzano maggiormente lo stato di conservazione dei manufatti artistici esposti in ambiente indoor.

1.2.1. L'umidità

La buona conservazione dei beni culturali dipende in larga misura dalle condizioni di umidità. È bene sono distinguere fra umidità assoluta e umidità relativa.

L'umidità assoluta (g/m^3) è la quantità di vapore acqueo, espressa in grammi, contenuta in un metro cubo d'aria.

L'umidità relativa, invece, esprime il rapporto % tra il contenuto di vapore acqueo presente nell'aria e la quantità di vapor acqueo che l'aria potrebbe contenere se fosse in saturazione, a parità di condizioni di temperatura e pressione.

La quantità di vapore acqueo presente nell'aria è assai importante, dal momento che il vapore acqueo presente nell'aria partecipa agli scambi di umidità tra l'ambiente e i materiali costitutivi delle opere, e rappresenta l'unico contenuto di acqua disponibile per lo sviluppo dei microrganismi poiché, in un ambiente interno, non sussistono fenomeni di precipitazioni atmosferiche.

È noto che all'aumentare dell'umidità relativa ambientale il manufatto tende ad assorbire umidità, mentre al diminuire dell'umidità relativa ambientale esso tende a rilasciarla nell'ambiente [21, 23, 27]. Lo scambio di vapore tra l'ambiente e l'opera dipende molto dall'indice di igroscopicità del materiale stesso, ovvero dalla sua capacità di assorbire o cedere acqua.

---

verificare vincoli espositivi che, oltre a tutelare la conservazione delle opere esposte, risultassero praticabili da parte dei progettisti e compatibili con le esigenze di fruizione e di salvaguardia del contesto espositivo. Sono state, inoltre, prese in considerazione raccomandazioni internazionali (come nel caso dell'individuazione delle categorie di fotosensibilità in cui vengono suddivisi i manufatti artistici).

Ad ogni valore termoigrometrico dell'aria corrisponde quindi un contenuto % di acqua nei materiali.

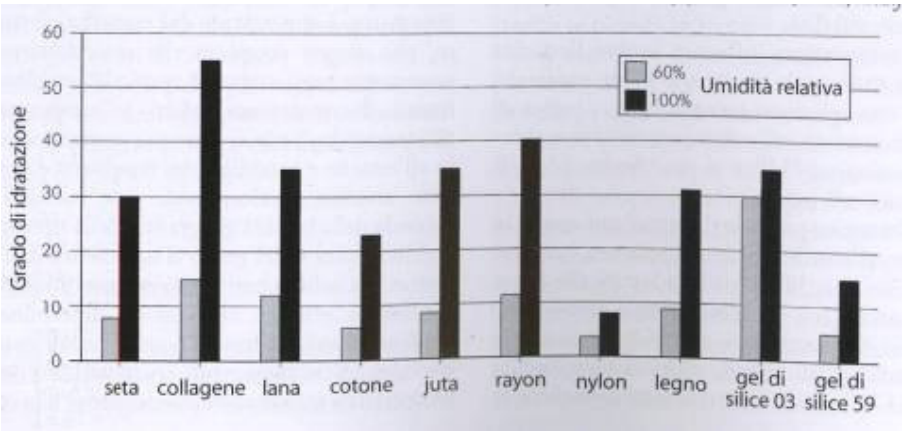


Fig.1.2.1.:Grado di idratazione dei materiali in relazione al contenuto di umidità relativa ambientale [23].

Al di sotto di una certa temperatura, definita temperatura di rugiada, il vapore acqueo presente nell'atmosfera tende a condensare sulla superficie del manufatto stesso, peggiorando ulteriormente la situazione di conservazione del manufatto, poiché in questo modo possono intervenire veri e propri processi di solubilizzazione della materia [19].

L'assorbimento idrico da parte di un manufatto è favorito anche dalla porosità del materiale che lo costituisce e dalla rugosità della sua superficie. Quest'ultima, oltre al trattenimento delle particelle d'acqua, permette anche l'insediamento fisico dei microrganismi stessi [23].

Si può dire che l'umidità ambientale agisce sulle opere d'arte innescando tre diversi tipi di deterioramento:

1. fisico
2. chimico
3. biologico

L'umidità relativa influenza la forma e le dimensioni degli oggetti, infatti con l'assorbimento o la cessione di umidità ambientale, i manufatti subiscono alterazioni dimensionali evidenti soprattutto nei materiali organici fortemente igroscopici (legno, carta, colle, ecc) con conseguenti variazioni di peso, deformazioni, rotture di fibre, fessurazioni, perdita di adesione tra gli strati [21, 27]. Il danno risulta più accentuato

nel caso di manufatti costituiti da materiali diversi, che reagiscono in maniera diversa a questo tipo di sollecitazione [21].

Valori di umidità relativa superiori al 45% favoriscono diverse reazioni chimiche, tra cui lo scolorimento dei coloranti nei materiali tessili, l'indebolimento della cellulosa la corrosione dei metalli [24, 19].

Nel caso in cui l'umidità relativa superi il 65% (in concomitanza a temperature maggiori di 20°C) è possibile che si sviluppino funghi e batteri (questi richiedono valori di umidità molto alti) che determinano il biodeterioramento delle opere [23, 30-32].

In un ambiente confinato come quello museale, il valore di umidità relativa dell'aria è influenzata dagli scambi con l'esterno (tramite finestre, porte), dalle caratteristiche dell'edificio (murature, disposizione dei locali) e dalle modalità di condizionamento. Anche i visitatori, tramite respirazione e traspirazione, contribuiscono ad aumentare i livelli di umidità. Si è calcolato che il vapor acqueo immesso nell'ambiente da un individuo è di circa 50 mg/h ed ovviamente maggiore è il numero di visitatori presenti nello stesso momento e maggiore sarà l'apporto di umidità nell'ambiente [21].

Nelle tabelle 1.2.1. e 1.2.2. sono riportati gli intervalli dei valori di umidità, riportati nei Decreti Ministeriali del 27 luglio 2000 e del 10 maggio 2001, considerati ottimali per la conservazione dei manufatti, sia da un punto di vista chimico-fisico del materiale, sia in relazione alla presenza di microrganismi.

Manufatti	Umidità relativa(%)
Armature in ferro, armi	<40
Avori, ossa	45–65
Bronzo	<55
Carta, cartapesta	50–60
Collezioni anatomiche	40–60
Collezioni mineralogiche, marmi e pietre	45–60
Cuoio, pelli, pergamena	50–60
Dischi, nastri magnetici	40–60
Erbari e collezioni botaniche	40–60
Film	30–50
Fotografie (b/n)	20–30
Insetti e scatole entomologiche	40–60
Lacche orientali	50–60
Legno	40–65
Legno dipinto, sculture policrome	45–65
Libri, manoscritti	50–60
Materiale etnografico	40–60
Materiale organico in genere	50–65
Materie plastiche	30–50

Metalli e leghe levigati, ottone, argento,peltro, piombo, rame	<45
Mobili con intarsi e lacche	50–60
Mosaici e pitture murali	45–60
Oro	<45
Papiri	35–50
Pastelli, acquerelli, disegni, stampe	50–60
Pellicce, piume	45–60
Pitture su tela	35–50
Porcellane, ceramiche***, gres, terracotta	20–60
Seta	50–60
Tessuti, tappeti, arazzi, tappezzeria in stoffa	40–60
Vetri e vetrate stabili	25–60
*** Per particolari manufatti ceramici cotti a temperatura piuttosto bassa il valore dell'UR deve essere <45%.	

Tab.1.2.1.: Valori di umidità consigliati per assicurare le condizioni ottimali di conservazione chimico–fisica dei manufatti [17] [18].

Manufatti	Umidità relativa %	Massima variazione giornaliera di umidità relativa %
Dipinti su tela	40-55	±6
Dipinti su tavola	50-60	±2
Legno	50-60	±2
Legno archeologico	50-60	±2
Carta	40-55	±6
Pastelli, acquerelli	<65	-
Libri e manoscritti	45-55	±5
Materiale grafico	45-55	±5
Cuoio, pelli e pergamene	40-55	±5
Tessuti di natura cellulosica	30-50	±6
Tessuti di natura proteica	>50-55	-
Collezioni etnografiche	20-35	±5
Materiali stabili	35-65	-

Tab.1.2.2: Valori di umidità ottimali per la prevenzione da attacchi microbiologici [17, 18].

È importante ricordare che oltre a mantenere il manufatto in condizioni di umidità idonee, e quindi rispettando gli intervalli ritenuti idonei per ogni materiale, è necessario limitare il più possibile le variazioni igrometriche, per contenere le continue sollecitazioni da parte di questo parametro sui materiali.

1.2.2. La temperatura

Da un punto di vista termodinamico, la temperatura è una grandezza fisica che rappresenta lo stato termico di un oggetto e la sua attitudine a scambiare calore con l'ambiente ed altri oggetti. La misurazione della temperatura viene effettuata mediante l'uso di termometri e la scala di temperatura usata comunemente in Europa è quella Celsius, che esprime i valori in °C.

La temperatura dell'aria in un ambiente interno e le variazioni di questo parametro nel tempo sono ritenuti responsabili di una serie di fenomeni che provocano effetti, anche dannosi, per i materiali conservati in quell'ambiente. Infatti la temperatura:

- influenza la cinetica delle reazioni chimiche (un aumento di 10°C raddoppia la velocità di reazione);[19]
- influenza i valori di umidità relativa poiché, a parità di umidità assoluta, con l'aumentare della temperatura diminuisce l'umidità relativa e al diminuire della temperatura aumenta l'umidità relativa;
- ha ripercussioni sul comportamento e sul degrado dei materiali che vengono riscaldati e che subiscono processi di essicazione superficiale; [19, 24, 27]
- può favorire lo sviluppo biologico, in quanto la comparsa e la crescita di un microrganismo avviene solamente in condizioni di temperatura specifiche per il microrganismo stesso. [32]

Anche brusche variazioni di temperatura sono dannose per i materiali perché, alterano le condizioni di equilibrio che si instaurano tra l'oggetto e l'ambiente circostante, in particolare inducono continui scambi di acqua tra materia e ambiente, responsabili di espansioni e contrazioni del materiale. A lungo andare si verificheranno crettature, fessurazioni e rotture del materiale.

All'interno di un museo i valori di temperatura sono legati principalmente alle modalità di condizionamento delle sale espositive, agli scambi di calore con l'esterno dovuti all'isolamento insufficiente dell'edificio, all'illuminazione naturale e artificiale (alcune lampade emettono radiazioni IR con una forte dissipazione termica che riscalda l'aria circostante) e alla presenza di visitatori. [34]

In un ambiente indoor quale una galleria d'arte all'interno di un edificio storico la temperatura è un parametro che si cerca di controllare il più possibile per evitare danni alle opere esposte.

Nelle tabelle 1.2.3. e 1.2.4. vengono riportati i valori di temperatura raccomandati nei Decreti Ministeriali del 27 luglio 2000 e del 10 maggio 2001 per la conservazione dei manufatti artistici.

Manufatti	**Temperatura(°C)**
Avori, ossa	19–24
Carta, cartapesta	19–24
Collezioni anatomiche	19–24
Collezioni mineralogiche, marmi e pietre	<30
Dischi, nastri magnetici	10–21
Film	–5 – +15*
Fotografie (b/n)	2–20**
Insetti e scatole entomologiche	19–24
Lacche orientali	19–24
Legno	19–24
Legno dipinto, sculture policrome	19–24
Libri, manoscritti	19–24
Materiale etnografico	19–24
Materiale organico in genere	19–24
Mobili con intarsi e lacche	19–24
Mosaici e pitture murali	min 6 °C (inverno) max 25 °C (estate) con max. gradiente giornaliero di 1.5°C/h
Papiri	19–24
Pastelli, acquerelli, disegni, stampe	19–24
Pellicce, piume	15–21
Pitture su tela	19–24

* In funzione della sensibilità delle pellicole.
** L'intervallo è valido per fotografie con supporti in carta, materiale plastico, vetro. Invece per supporti a base di nitrato e per vetri con emulsione al collodio sono consigliate temperature più basse.

Tab.1.2.3: Valori di temperatura consigliati per assicurare le condizioni ottimali di conservazione chimico–fisica dei manufatti [17, 18].

Manufatti	Temperatura (°C)	Massima variazione giornaliera di T (°C)
Dipinti su tela	19-24	±1,5
Dipinti su tavola	19-24	±1,5
Legno	19-24	±1,5
Legno archeologico	19-24	±1,5
Legno bagnato	<4	-
Carta	18-22	±1,5
Pastelli, acquerelli	<10	-
Libri e manoscritti	<21	±3
Materiale grafico	<21	±3
Cuoio, pelli e pergamene	4-10	±1,5
Tessuti di natura cellulosica	19-24	±1,5
Tessuti di natura proteica	19-24	±1,5
Collezioni etnografiche	15-23	±2
Materiali stabili	15-30	-

Tab.1.2.4.: Valori di temperatura ottimali per la prevenzione da attacchi microbiologici [17, 18].

1.2.3. L'ozono

L'ozono è un gas costituito da tra atomi di ossigeno e proprio per la sua composizione è uno degli agenti più ossidanti presenti in natura.

Fig.1.2.3.: Struttura molecolare dell'ozono.

La presenza di ozono in ambienti indoor è da imputarsi sia a cause esogene, in quanto l'ozono è tra i componenti dell'aria, sia a cause endogene, in quanto esso viene emesso da apparecchiature che funzionano con tecnologia laser, quali stampanti e fax, da apparecchi e lampade che producono raggi ultravioletti, da filtri elettronici per pulire l'aria non correttamente installati o malfunzionanti [21, 19, 33].

All'esterno la formazione di ozono avviene secondo due processi, uno naturale ed uno artificiale.

Il processo naturale di formazione dell'O_3 avviene nelle zone più alte dell'atmosfera, in particolare nella stratosfera a 20-30 km di altezza dove si registrano le concentrazioni più elevate di questo gas. A causa dell'azione delle radiazioni UV, l'ossigeno atmosferico dà luogo alla formazione di atomi di ossigeno più reattivi,alcuni dei quali reagiscono con altre molecole di O_2 portando alla formazione di O_3. L'ozono presente nell'atmosfera è di importanza vitale in quanto filtra le radiazioni UV pericolose con lunghezza d'onda inferiore a 300 nm, che altrimenti giungerebbero sulla superficie terrestre.

Nella troposfera, strato basso dell'atmosfera, l'ozono è presente in concentrazioni più basse, tuttavia la concentrazione può aumentare notevolmente a causa di alcune attività dell'uomo che innescano il processo artificiale di formazione di O_3. Il cosiddetto *photochemical smog*, ovvero la formazione fotochimica di inquinanti particolarmente pericolosi, come l'ozono e l'ossido di azoto, viene favorito da temperature medio-alte, dalla forte insolazione e da condizioni di alta pressione stabile. Anche in questo caso l'azione della radiazione UV copre un ruolo importante, in quanto dà il via alla reazione con il biossido di azoto (NO_2) che è uno dei prodotti delle reazioni di combustione:

$NO_2 + UV \rightarrow NO + O$

L'ossigeno monoatomico reagisce con l'ossigeno presente nell'aria formando ozono:
$O_2 + O \rightarrow O_3$

che a sua volta reagisce nuovamente con NO:
$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$

La presenza di elevati livelli di ozono danneggia la salute umana[2] quella degli animali e delle piante, e produce il deterioramento dei materiali [19, 33].

Per quanto riguarda gli effetti sui materiali artistici, l'ozono crea danni alla maggior parte delle sostanze organiche in quanto ha un'azione specifica sui doppi legami di una catena di carboni. Questo forte agente ossidante attacca e infragilisce le gomme, riduce la resistenza meccanica della cellulosa danneggiando tessuti, legno e carta, scolora i coloranti e i pigmenti delle pitture, aumenta l'ossidazione dei alcuni metalli (argento e ferro) ed è dannoso per materiali in pelle [28].

L'effetto dell'ozono sui materiali dipende dai suoi livelli di concentrazione e dal tempo di esposizione ad esso, tuttavia, considerati i sui effetti degradanti sarebbe opportuno che questo agente ossidante non ci fosse all'interno dei musei o comunque fosse presente in quantità minore ad 1 ppb [19, 33]. Controlli ambientali in diversi musei in Italia e all'estero dimostrano valori intorno ai 10 ppb [19, 29, 33].

[2] Concentrazioni superiori a 0,4, seppur per periodi brevi, provocano una riduzione della funzione polmonare dell'organismo umano aumentando il rischio di infezioni alle via respiratorie.

1.2.4. La luce

L'ambiente museale necessita di un sistema di illuminazione, naturale o artificiale, al fine di permettere ai visitatori la visione delle opere esposte. Si tratta di soddisfare due esigenze diametralmente opposte tra loro. Da un lato vi è la necessità di tutelare le opere esposte, esponendole il meno possibile alle radiazioni luminose, motivo per cui dovrebbe essere utilizzato in linea di massima un livello di illuminamento basso. Dall'altro lato, vi è l'esigenza di un'illuminazione efficace e di qualità elevata per un buon apprezzamento visivo delle opere d'arte.

Le radiazioni con lunghezza d'onda nel visibile (400-760 nm) sono di per sé utili alla visione, mentre le altre lunghezze d'onda (radiazioni ultraviolette ed infrarosse) non lo sono, anzi, costituiscono un serio problema per le opere. Le radiazioni luminose, infatti, apportano energia al materiale la quale causa in esso fenomeni che vanno dal semplice riscaldamento, a reazioni di tipo fisico-chimico [19, 21].

Un oggetto sottoposto ad illuminazione subisce un aumento di temperatura, legato all'energia da esso assorbita. Il riscaldamento di un materiale avviene in ogni caso, anche quando si hanno solamente radiazioni nel campo del visibile, tuttavia esso è maggiore se indotto da radiazioni IR ($\lambda<760$ nm). Cicli di riscaldamento e raffreddamento del materiale illuminato provocano a lungo andare fessurazioni, distacchi, deformazioni legate alle variazioni dimensionali del materiale, con effetti più accentuati nei materiali compositi come dipinti su tela e tavole [24, 27].

Nel caso delle radiazioni UV (200-400 nm) si hanno processi fotochimici che determinano alterazioni irreversibili soprattutto nei materiali di natura organica in cui si riscontrano:

- scolorimento dei pigmenti e delle fibre tessili;
- screpolamento delle vernici;
- perdita dell'adesione e della coesione degli strati pittorici;
- perdita di resistenza meccanica.

La luce naturale risulta essere bianca poiché il suo spettro luminoso comprende l'insieme di tutte le radiazioni del visibile; in essa vi è un'elevata quantità di luce UV e per questo è opportuno evitare l'esposizione diretta delle opere d'arte a questo tipo di luce. In un museo, la radiazione solare proviene dalle aperture presenti nell'edificio (finestre, porte, lucernari…) e colpisce in maniera diretta o indiretta (luce diffusa) la

superficie delle opere d'arte. Le traiettorie della radiazione solare all'interno dell'ambiente dipende molto dalla struttura architettonica e dall'orientazione dell'edificio, dal momento della giornata e dalle varie stagioni.

L'utilizzo di un sistema di illuminazione artificiale, invece, richiede una serie di valutazioni che tengono in considerazione vari fattori quali:

1. l'intensità della radiazione totale incidente
2. caratteristiche della sorgente
3. calore sviluppato
4. emissione di radiazioni UV e IR
5. modalità di illuminamento
6. tempo di esposizione
7. manutenzione dell'impianto
8. tipologia dei materiali da illuminare (indice di assorbimento delle superfici delle opere e la loro attitudine a deteriorarsi a causa delle radiazioni luminose).

In commercio ci sono vari tipi di lampade, come ad esempio:

- le lampade ad incandescenza o lampade a tungsteno emettono radiazioni IR e presentano quindi una forte dissipazione termica;
- le lampade a fluorescenza emettono meno radiazioni IR ma hanno uno spettro più ricco in radiazioni UV (in quantità minore rispetto alla luce naturale);
- le lampade alogene hanno una resa cromatica gradevole, ma emettono IR;
- le lampade ad alogenuri metallici presentano minore dissipazione termica (1/7 rispetto a quella delle lampade ad incandescenza, 1/3 rispetto a quelle alogene), uno spettro limitato al visibile con una piccola percentuale di radiazioni UV, eliminabili attraverso dei filtri. Inoltre queste lampade ci accendono gradualmente e limitano quindi gli shock termici sui manufatti.
- le luci LED non emettono radiazioni UV e IR e quindi risultano tra le migliori.

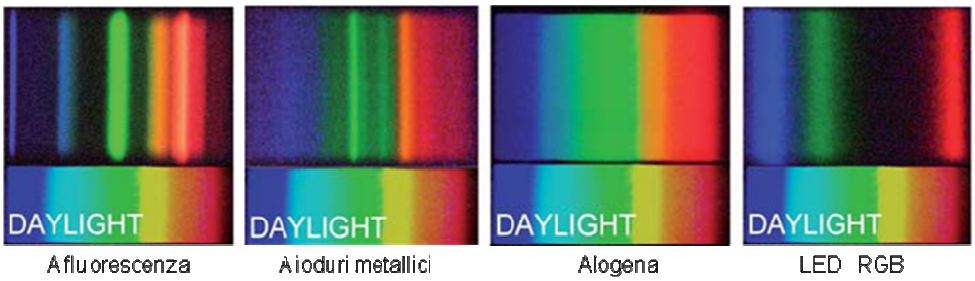


Fig.1.2.4.: Confronto tra lo spettro della luce solare e di alcune sorgenti luminose.[www.regent.ch]

Si può affermare quindi che non esiste una sorgente di luce che sia del tutto priva di effetti sulle opere d'arte; tuttavia lo sviluppo della tecnologia può contribuire al miglioramento delle caratteristiche degli impianti di illuminazione per renderli sempre più idonei alle esigenze di conservazione dei manufatti artistici.

Un altro aspetto da tenere in considerazione è l'intensità dell'illuminazione e la durata dell'esposizione di un'opera alle radiazioni luminose.

Per quanto riguarda l'intensità di illuminazione si raccomandano valori di illuminamento idonei al tipo di materiale di cui sono costituite le opere (si vedano i valori in tabella 1.2.5). Sono stati individuati, inoltre, valori di esposizione energetica annua (calcolata in lux per ora, lxh/anno) che è data dal prodotto tra l'illuminamento medio e il tempo di esposizione.

Per materiali sensibili alla luce (tessili, carta, cuoio, lacche) il limite è di 50.000 lxh/anno, per materiali moderatamente sensibili alla luce (pitture ad olio e a tempera) è di 500.000 lxh/anno [17, 18, 21].

Categoria fotosensibilità	Tipologia di manufatti	Illuminamento massimo (lux)
1 Molto bassa	*Reperti e manufatti relativamente insensibili alla luce:* metalli, materiali lapidei e stucchi senza strato di finitura, ceramiche, gioielleria, smalti, vetri, vetrate policrome, reperti fossili.	Superiore a 300 ma con limitazioni sugli effetti termici in particolare per stucchi, smalti, vetrate e fossili.
2 Media	*Reperti e manufatti moderatamente sensibili alla luce:* pitture ad olio ed a tempera verniciate, affreschi – materiali organici non compresi nei gruppi 3 e 4 quali quelli in corno, osso, avorio, legno	150
3 Alta	*Reperti e manufatti altamente sensibili alla luce* Tessili, costumi, arazzi, tappeti, tappezzeria; acquerelli, pastelli, stampe, libri, cuoio tinto; pitture e tempere non verniciate, pittura a guazzo, pitture realizzate con tecniche miste o "moderne" con materiali instabili, disegni a pennarello;	50
4 Molto alta	*Reperti e manufatti estremamente sensibili alla luce:* mummie; sete, inchiostri, coloranti e pigmenti a maggior rischio di scoloritura come lacche, ecc.	50

Tab.1.2.5: Livelli di illuminamento relativi alle diverse categorie di reperti e manufatti suddivisi in base alla loro fotosensibilità [17, 18, 21].

1.3. Ambiente museale nella Galleria Internazionale di Arte Moderna di Ca' Pesaro a Venezia

Ca' Pesaro risale al XVII secolo, quando per volontà della nobile e ricca famiglia Pesaro, fu progettato dall'architetto veneziano Baldassarre Longhena (1598-1682). Alla morte di quest'ultimo nel 1682, il palazzo era ancora incompiuto e fu ultimato da Gian Antonio Gaspari (prima del 1600 - tra 1738-1749) che lo portò a termine nel 1710. Il palazzo, capolavoro dell'architettura barocca veneziana affacciato su Canal Grande, passa poi ai Gradenigo, ai Padri armeni che lo usano come collegio, e infine alla famiglia Bevilacqua. Fu proprio la duchessa Felicita Bevilacqua La Masa a donare il palazzo alla città e nel 1902 Ca' Pesaro venne designato sede della Galleria d'Arte Moderna. Nel tempo le collezioni si sono arricchite attraverso acquisti e donazioni di opere d'arte europee e italiane.

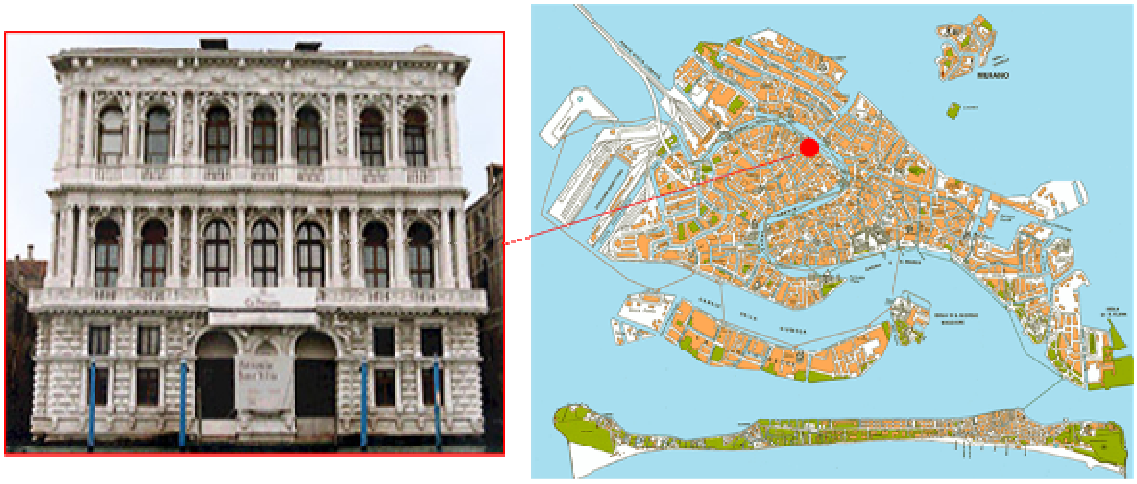


Fig.1.3.1.: Collocazione di Ca' Pesaro a Venezia.

L'esposizione delle opere avviene al primo e al secondo piano del palazzo (fig.1.3.2.); mentre al primo piano sono esposte le collezioni appartenenti al Museo, gli spazi del secondo piano sono adibiti a mostre temporanee. Nel periodo dal 1 settembre 2012 al 13 gennaio 2013 le sale al secondo piano hanno accolto alcune opere personali degli artisti Enrico Castellani e Günther Uecker.

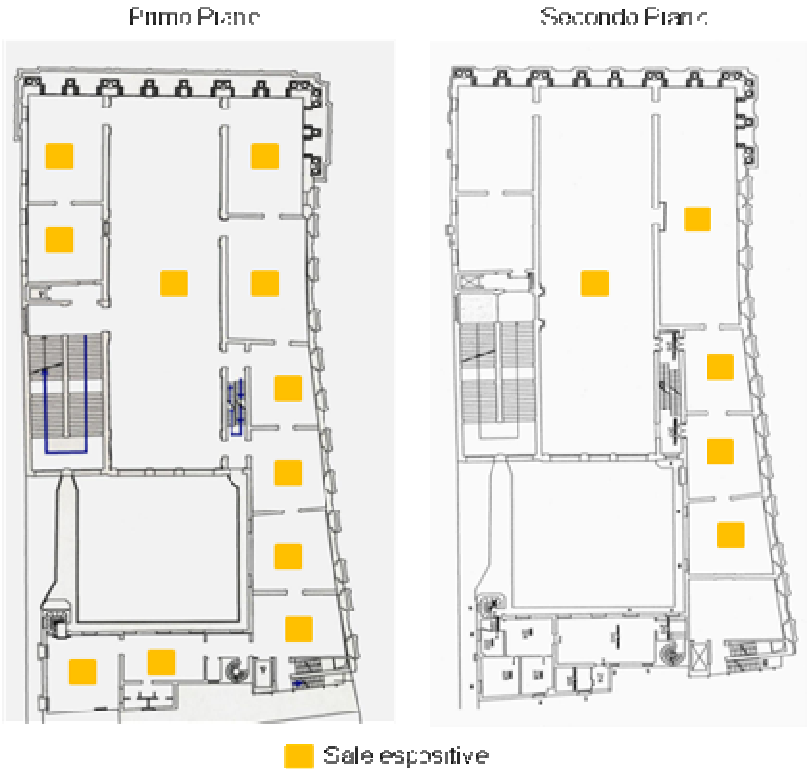


Fig.1.3.2: Sale espositive della Galleria Internazionale di Arte Moderna.

Ca' Pesaro, essendo un edificio storico e affacciato sul Canal Grande (fig.1.3.1.), presenta delle condizioni termoigrometriche legate alla sua struttura e alla sua posizione. Si è prestata attenzione ad alcune caratteristiche degli ambienti interni del palazzo, nonché alle modalità di climatizzazione ed illuminazione, poiché si tratta di informazioni che possono essere utili all'interpretazione dei risultati ottenuti dal monitoraggio climatico che è stato avviato in Museo.

Ca' Pesaro presenta delle murature spesse che, rispetto ad edifici di più recente costruzione, isolano meglio il microclima interno dalle condizioni climatiche all'esterno del palazzo.

Al primo piano vi è una pavimentazione alla veneziana, mentre al secondo piano il pavimento di tutte le sale espositive è in materiale ligneo, materiale molto più igroscopico che può influire sui livelli di umidità nelle sale.

Per quanto riguarda l'illuminazione al primo piano il salone principale è dotato di due file di proiettori LED ad una serie di lampade a fluorescenza nella zona centrale. I proiettori LED emettono una luce bianca che simula la luce naturale, tuttavia queste sorgenti luminose non emettono radiazioni UV e IR. Il supporto in alluminio con

meccanismo di puntamento permette una rotazione verticale e orizzontale delle luci, consentendo di ottimizzare al meglio l'illuminazione delle opere.

Nella sala 7, essendo più piccola, non vi è la necessità di un elevato numero di luci per ottenere un'adeguata illuminazione e quindi è stato adottato un sistema di illuminazione che prevede l'utilizzo di due file di faretti direzionali (10 in tutto) e lampade a fluorescenza alle pareti che non illuminano direttamente le opere.

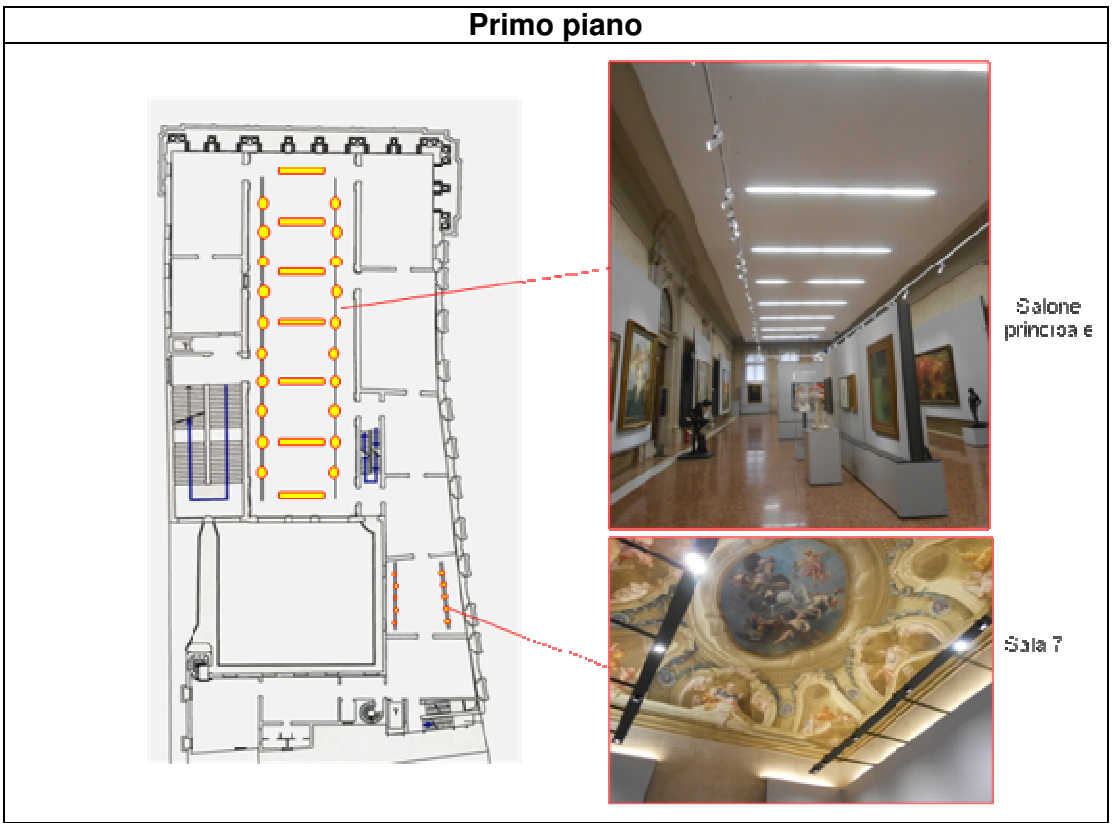


Fig.1.3.3.: Illuminazione artificiale del salone principale e delle sala 7 al primo piano del Museo.

Al secondo piano ci sono dei faretti direzionali ad incasso disposti su più file. L'illuminazione delle seguenti sale espositive però dipende molto dalla luce proveniente dall'esterno, in quanto le stanze sono dotate di grandi finestre non schermate da delle tende ma che permettono il passaggio della luce solare, di cui però vengono limitate le componenti UV e IR per mezzo di apposite pellicole applicate ai vetri delle finestre. Una delle sale laterali invece è dotata di tende scure ai vetri e quindi si ha un maggiore controllo della luce naturale proveniente dall'esterno.

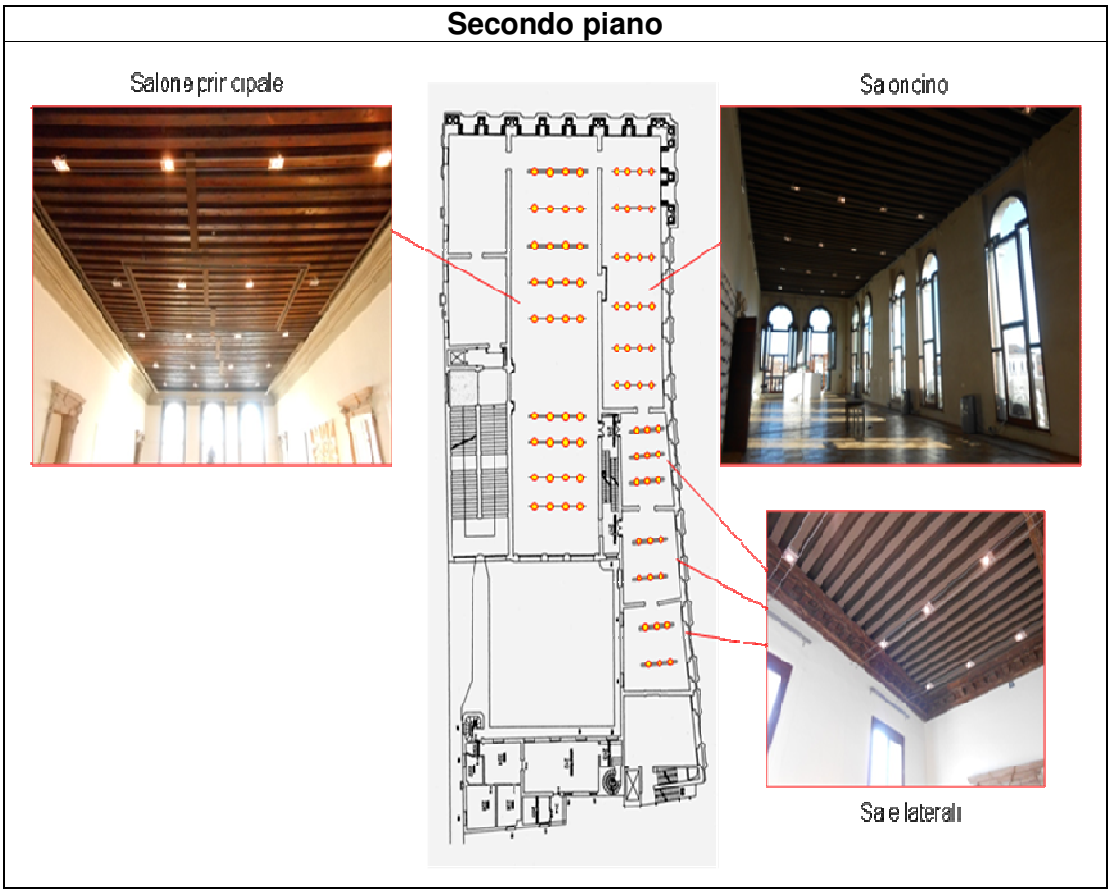


Fig.1.3.4: Illuminazione artificiale del salone principale, del saloncino e delle sale laterali al secondo piano del Museo.

Le sale al primo piano sono dotate di un impianto di condizionamento fisso alle pareti, mentre al secondo piano si fa uso di condizionatori mobili disposti in più punti lungo le pareti delle stanze. Non sono stati posizionati in prossimità delle opere, ma sono stati collocati vicino alle finestre. In fig. 1.3.5. viene dimostrata la disposizione dei condizionatori adottata in occasione dell'allestimento della mostra temporanea nel periodo dal 1 settembre 2012 al 13 gennaio 2013.

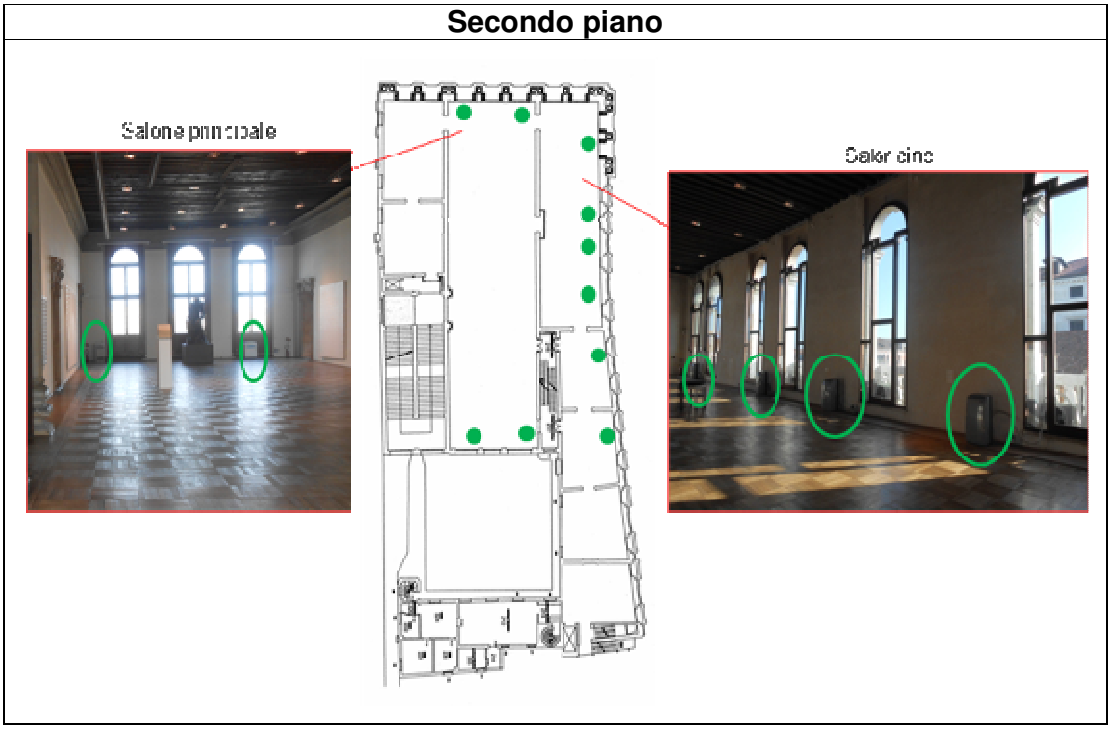


Fig.1.3.5.: Sistema di condizionamento del salone principale, del saloncino e delle sale laterali al secondo piano del Museo.

Bibliografia

[1] QUAGLIERINI C., AMOROSI L., *Chimica e tecnologia dei materiali dell'arte*, Bologna, Zanichelli Editore,1991.

[2] IZZO F. C., ZENDRI E., BISCONTIN G., BALLIANA E., *TG-DSC analysis applied to contemporary oil paints*, in Journal of Thermal analysis and Calorimetry, vol. 104 (2011), pp.541-546.

[3] CAMPANELLA L., CASOLI A., MATTEINI M. ET ALII, *Chimica per l'Arte*, Bologna, Zanichelli Editore, 2007.

[4] MILLS S. J., WHITE R., *The organic chemistry of museum objects* (second edition), London, Butterworth, 1996.

[5] CHIANTORE O., RAVA A., *Conservare l'arte contemporanea – problemi, metodi, materiali*, ricerche, Milano, Mondadori Electa, 2005.

[6] CAPPITELLI F., *I leganti nella pittura del XX secolo. Storia e indagini diagnostiche*, in Kermes, vol.47 (2002), pp. 35-40.

[7] LEARNER T.J.S., *Analysis of Modern Paints* – Research in Conservation, Los Angeles, The Getty Conservation Institute, 2004.

[8] IZZO F.C., *20th century artists' oil paints: a chemical-physical survey*, 2010.

[9] MELCHIORRE DI CRESCENZO M., *Studio del comportamento di pitture acriliche applicate su supporto cementizio*, 2007.

[10] BENSI P., *La chimica per l'arte del XX secolo: nuovi materiali per una nuova espressività*, Atti dell'VIII Convegno Nazionale "Storia e fondamenti della Chimica", Arezzo, 1999, pp.135-148.

[11] JABLONSKI E., LEARNER T., HAYES J., GOLDEN M., *Conservation concerns for acrylic emulsion paints: a literature review*, in Reviews in Conservation, vol.4 (2003), pp.3-12.

[12] JONES F.N., MAO W, ZIEMER P.D., XIAO F., HAYES J., GOLDEN M., *Artists paints- an overview and preliminary studies of durability*, in Progress in Organic Coatings, vol. 52 (2005), pp.9-20.

[13] DECOCQ F., HEYMANS D., NOTENS C., *Leganti a base di Veo VA per pitture in emulsion di alta qualità*, in Pitture e Vernici, vol. 7 (1999), pp. 41-45.

[14] BACCAREDDA BOY M., *Materie plastiche ed elastomeri*, Milano, Casa Editrice Ambrosiana, 1976.

[15] HORIE C. V., *Materials for Conservations-organic consolidants, adhesives and coatings*, Elsavier Butterworth-Heinemann, Oxford, 2005.

[16] GOLDEN M., *Mural Paints: Current and Future Formulations*, The Getty Conservation Institute, 2003.

[19] THOMSON G., *The Museum Environment*, London, Butterworth, 1985.

[20] FOSTER G., ODLYHA M., HACKNEY S., *Evaluation of the effects of environmental conditions and preventive conservation treatment on painting canvases,* in Thermochimica Acta, vol. 294 (1997), pp. 81-89.

[21] BERNARDI A., *Conservare opere d'arte: Il microclima negli ambienti museali*, Il Prato, 2004.

[22] CAMUFFO D., *Microclimate for Cultural Heritage*, Developments in Atmospheric Science 23, Amsterdam, Elsevier, 1998.

[23] CANEVA G., NUGARI M.P., SALVADORI, *La biologia vegetale per i beni culturali- Biodeterioramento e Conservazione*, Nardini Editore, Firenze, 2005.

[24] PAVLOGEORGATOS G., *Environmental parameters in Museums*, in Building and Environment, vol.38 (2003), pp.1457-1462.

[25] BAER N.S., BANKS P.N., *Indoor pollution effect on cultural and historical materials*, in International Journal of Museum Management and Curatorship, vol.4 (1985), pp. 9–20.

[26] GHAN T.Y.A., M. ODLYHA M., *The effect of relative humidity and pigment type on paint films*, in Thermochimica Acta, vol. 269/270 (1995), pp. 755-767.

[27] MECKLENBURG M. F*., Meccanismi di cedimento dei dipinti su tela: approcci per lo sviluppo di protocolli di consolidamento*, Padova, Il Prato, 2007.

[28] SHAVER C.L., CASS G.R., DRUZIK J.R., *Ozone and the deterioration of works of art*, in Environmental Science and Technology, vol.17 (1983), pp. 748–752.

[29] CAMUFFO D.U., BRIMBLECOMBEB P., VAN GRIEKENC R., BUSSED H.J., STURAROE G., VALENTINOE A., BERNARDI A., BLADESB N., SHOOTERF D., DE BOCKC L., GYSELSC K., WIESERD M., KIMD O., *Indoor air quality at the Correr Museum, Venice, Italy*, in The Science of the Total Environment, vol.236 (1999), pp. 135–152.

[30] RANALLI G., ZANARDINI E., SORLINI C., *Biodeterioration - Including Cultural Heritage*, in Applied Microbiology, 2009, pp.191-205.

[31] STERFLINGER K., *Fungi: their role in the deterioration of cultural heritage*, in Fungal Biology Reviews, vol.24 (2010), pp.47-55.

[32] TINTI B., *Microbiologia con tecniche ed esercitazioni di laboratorio*, Piccin Nuova Libreria, Padova, 2009.

[33] BLADES N., ORESZCZYN T., BORDASS B., CASSAR M., *Guidelines on pollution control in museum buildings,* in Museum Practice, London Museums Association, 2000.

[34] BERNARDI A., *Esempi di variazioni microclimatiche in ambienti museali,* in Materiali e Strutture- Problemi di conservazione, n°1, 1994.

[35] CARLYLE L., *The Artist's Assistant: Oil Painting Instruction Manuals and Handbooks in Britain 1800–1900 with Reference to Selected Eighteenth-Century Sources,* Londra, Archetype Books, 2001.

[36] CENNINO CENNINI, *Il libro dell'arte,* a cura di Frezzato F., Neri Pozza Editore, Vicenza, 2006.

[39] Materiale didattico del Corso di Materiali per l'Arte Contemporanea.

[40] GRANDOU P., PASTOUR P., con la collaborazione dei membri A.F.T.P.V., *Peintures & Vernis, Les costituants*, Paris, Herman Editeurs Des Sciences set Des Arts, 1988.

Decreti legislativi

[17] D.M. 27 luglio 2000 *(Art. 150, comma 6, del D.Lgs. n. 112 del 1998*): *Atto di indirizzo sui criteri tecnico-scientifici e sugli standard di funzionamento e sviluppo dei musei.*

[18] D.M. 10 maggio 2001 *(Art. 150, comma 6, del D.Lgs. n. 112 del 1998*): *Atto di indirizzo sui criteri tecnico- scientifici e sugli standard di funzionamento e sviluppo dei musei*

[37] Carta del Restauro del 1987

[38] UNI 10829 Luglio 1999, *Beni di interesse storico e artistico. Condizioni ambientali di conservazione. Misurazione e analisi.*

Sitografia

www.biodeterioramento.it
www.opificiodellepietredure.it
www.capesaro.visitmuve.it
www.arpa.veneto.it
www.regent.ch
www.lenntech.it

CAPITOLO 2
MATERIALI E METODI

2.1. La scelta delle pitture e della tipologia dei campioni

Il seguente lavoro si basa sullo studio del comportamento di pitture su tela moderne e contemporanee e nello specifico di pitture ad olio, pitture acriliche e viniliche [1, 2, 4]. Tali pitture sono oggigiorno tra le più utilizzate dagli artisti, i quali hanno la possibilità di scegliere i materiali e i prodotti di cui vogliono far uso rivolgendosi a rivenditori specializzati in materiali per l'arte.

Le pitture oggetto del seguente studio sono state acquistate presso un rivenditore di materiali per l'arte, scegliendole tra le diverse proposte presenti nei cataloghi di alcune tra le più famose ditte produttrici: Winsor & Newton, Liquitex e Lefranc & Bourgeoise. Di ogni marca si è scelta una tipologia di pittura, ovvero della Winsor & Newton si è deciso di utilizzare pitture ad olio della linea Winton, della Liquitex la linea di acrilici Heavy Body e dal catalogo della Lefranc & Bourgeoise le pitture viniliche dalla linea Flasche.

Per ciascuna tipologia di pittura (oli, acrilici e vinilici) si è deciso di individuare tre colorazioni diverse, ovvero si sono cercate tre pitture contenenti tre diversi tipi di pigmenti, poiché è noto da diversi studi che la natura del pigmento gioca un ruolo importante nella composizione di una pittura e nel comportamento di film pittorici ottenuti da questa [5, 6].

Non è stato semplice trovare pitture aventi diverso tipo di legante ma uguale composizione dal punto di vista del pigmento, poiché nonostante avessero lo stesso nome commerciale, alcune pitture risultavano essere composte da una miscela di più pigmenti, o in altri casi stesse pitture da un punto di vista della composizione vengono indicate con un diverso nome commerciale.

Infine nello scegliere le pitture da studiare si è ritenuto inoltre di valutarle anche da un punto di vista estetico, dal momento che oltre ad essere utilizzate per la preparazione di standard pittorici e stesure su supporti in vetro da sottoporre a test in laboratorio, sarebbero state usate anche per la preparazione di dipinti su tela da esporre in diversi ambienti, tra i quali la Galleria Internazionale di Arte Moderna di Ca' Pesaro a Venezia.

Per le ragioni illustrate in precedenza, sono state quindi scelte pitture ad olio, acriliche e viniliche nelle colorazioni del verde, del bianco e del giallo.

Fig.2.1.1 : Foto dei prodotti utilizzati

In tabella 2.1.1 vengono riassunte le informazioni contenute nelle etichette dei tubetti di pitture commerciali scelte per la realizzazione del seguente studio.

Colore	Legante	Nome commerciale e numero di catalogo	Composizione indicata	Ditta produttrice e linea del prodotto
VERDE	Olio	Ossido di cromo 31	PG17 (ossido di cromo anidro), olio di lino	Winsor & Newton (Winton)
	Acrilico	Verde ossido di cromo 166	PG17	Liquitex (Heavy Body)
	Vinilico	Verde ossido di cromo 542	PG17	Lefranc & Bourgeois (Flashe)
BIANCO	Olio	Bianco di Titanio 40	PW6-PW4 (biossido di titanio, ossido di zinco), olio di cartamo	Winsor & Newton (Winton)
	Acrilico	Bianco di Titanio 432	PW6	Liquitex (Heavy Body)
	Vinilico	Bianco 001	PW5-PW6	Lefranc & Bourgeois (Flashe)
GIALLO	Olio	Giallo di cadmio limone (imitazione) 7	PY3-PY74 (giallo arilico), olio di lino	Winsor & Newton (Winton)
	Acrilico	Giallo medio azo 412	PY74 LF	Liquitex (Heavy Body)
	Vinilico	Giallo Senegal (primario) 195	PY74	Lefranc & Bourgeois (Flashe)

Tab.2.1.1: Pitture commerciali studiate.

2.2. Preparazione dei campioni

Come in precedenza detto, lo studio ha voluto concentrarsi su pitture di uso attualmente costituite da tre diversi tipi di legante (oli, acrilici, vinilici) ognuno dei quali associato a tre diversi tipi di colorazioni (verde ossido di cromo, bianco di titanio e giallo di natura organica).

Delle nove pitture commerciali scelte sono stati preparati dei campioni di diversa tipologia in modo tale da poterle studiare sia tal quali (stese su un vetrino da orologio e su un supporto in vetro) sia applicate su tela di fattura industriale con preparazione acrilica, supporto ampiamente usato dagli artisti [4]. Tutti i campioni preparati sono stati lasciati ad asciugare in laboratorio in condizioni di temperatura ed umidità ambientali monitorate da un termoigrometro digitale.

2.2.1. Preparazione degli standard pittorici e delle stesure su supporto in vetro

Per lo studio di pitture tal quali e del comportamento di film pittorici da esse ottenuti, sono stati creati due tipi di campioni.

Il primo, che chiameremo standard pittorico, è stato ottenuto versando una certa quantità di prodotto pittorico tal quale (alcuni grammi) su un vetrino da orologio. Le pitture ad olio e gli acrilici sono stati fatti fuoriuscire premendo il tubetto, mentre nel caso delle pitture viniliche, di consistenza più liquida, versandole direttamente dal vasetto che le contiene. Di questa tipologia di campione sono stati preparati in tutto nove vetrini, uno per ogni tipo di pittura, e sono stati utilizzati per determinare il peso delle pitture ad intervalli stabiliti di tempo per poter valutare le variazioni di peso che avvengono sin dai primi momenti del processo di asciugatura. Tutti gli standard pittorici sono stati identificati grazie a dei codici che vengono riassunti in tabella 2.2.1.

		Colore		
		Verde (Green-G)	Bianco (White-W)	Giallo (Yellow-Y)
Tipo di legante	Olio (Oil-O)	OG	OW	OY
	Acrilico (Acrylic-A)	AG	AW	AY
	Vinilico (Vinylic-V)	VG	VW	VY

Tab.2.2.1: Tabella riassuntiva dei codici attribuiti ai nove standard pittorici preparati.

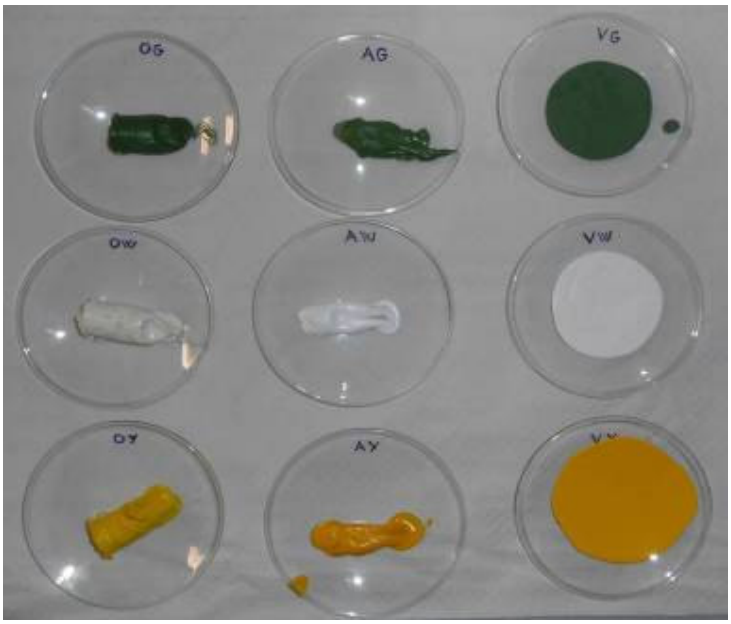


Fig.2.2.1 : Standard pittorici preparati.

Il secondo tipo di campione è stato realizzato stendendo su delle lastrine in vetro le nove pitture in due modalità. In un caso, versando direttamente la pittura dal tubetto o dal contenitore, si è cercato di ottenere delle stesure di pittura avente un certo spessore (gli oli risultano avere più consistenza e quindi mantengono uno spessore maggiore, mentre i vinilici, che sono meno densi, tendono a occupare maggior superficie); nell'altra modalità di stesura, che prevedeva l'utilizzo di un pennello, è stato possibile realizzare dei film sottili, dello spessore di qualche decina di µm. Si è deciso di creare campioni di spessore diverso poiché quest'ultimo è un fattore che incide sul tempo di asciugatura del film pittorico e anche perché in pittura moderna e contemporanea ci sono esempi di dipinti aventi stesure di minore o maggior spessore. Il supporto in vetro è ideale per stendere la pittura senza che essa penetri nelle porosità del materiale, permettendo il distacco di entrambe le tipologie di stesure una volta asciutte, in modo tale da poterne utilizzare delle piccole porzioni sulle quali effettuare le analisi e i trattamenti in laboratorio.

Fig.2.2.2 : Stesure pittoriche in spessore e in film sottile su lastre di vetro.

2.2.2. Preparazione delle tele

Per la realizzazione delle tele dipinte sono state utilizzate delle tele “Jesol tela” di cotone già fissate al telaio di dimensioni 20x20 cm e aventi preparazione di tipo acrilico. Ogni tela è stata dipinta utilizzando un tipo di pittura, ottenendo quindi una serie costituita da 9 tele (3 di color verde, 3 bianche, 3 gialle). Ai fini di questo studio, si è voluto realizzare 5 serie di tele denominate come riportato in tabella 2.2.2. In totale sono state preparate 45 tele dipinte per mezzo di una pennellessa a setole sintetiche in maniera omogenea, cercando di distribuire lo stesso quantitativo di prodotto su tutte le tele per avere film pittorici con caratteristiche riproducibili. Per controllare che si stendessero circa 2.5-3.5 g di pittura, durante la fase di stesura ogni tela veniva pesata con una bilancia elettronica avente una precisione 10^{-2} g.

In tabella 2.2.2 vengono riassunti i codici attribuiti alle tele che sono state preparate.

Legante	Colore			Serie
	Verde	Bianco	Giallo	
Olio	M1OG	M1OW	M1OY	M1
Acrilico	M1AG	M1AW	M1AY	
Vinilico	M1VG	M1VW	M1VY	
Olio	M2OG	M2OW	M2OY	M2
Acrilico	M2AG	M2AW	M2AY	
Vinilico	M2VG	M2VW	M2VY	
Olio	DOG	DOW	DOY	D
Acrilico	DAG	DAW	DAY	
Vinilico	DVG	DVW	DVY	
Olio	L1OG	L1OW	L1OY	L1
Acrilico	L1AG	L1AW	L1AY	
Vinilico	L1VG	L1VW	L1VY	
Olio	L2OG	L2OW	L2OY	L2
Acrilico	L2AG	L2AW	L2AY	
Vinilico	L2VG	L2VW	L2VY	

Tab.2.2.2: Tabella riassuntiva dei codici delle tele preparate.

Fig.2.2.3 : Una serie di tele preparate.

2.3. Tipi di trattamenti effettuati in laboratorio

I campioni preparati sono stati sottoposti a condizioni particolari di temperatura (T), di umidità (U) e a trattamento con ozono (O_3). Questi test in laboratorio sono stati eseguiti al fine di studiare in che modo le pitture attualmente in commercio interagiscono con alcuni fattori ritenuti responsabili del degrado di opere moderne e contemporanee in ambiente museale [7-10]. Si valuterà, tramite osservazioni ad occhio nudo e tramite alcune tecniche di analisi, l'entità di eventuali fenomeni di degrado che potranno aver luogo.

I trattamenti sono stati effettuati su porzioni di pittura prelevate dalle stesure su lastrine di vetro (sia le pitture di maggior spessore che i film pittorici sottili) e sulle tele della serie L2, come viene sintetizzato in tabella 2.3.1.

Campioni	O_3	T	U		
			12%	60%	83%
18 campioni delle stesure su vetrino	x				
18 campioni delle stesure su vetrino		x			
18 campioni delle stesure su vetrino			x		
18 campioni delle stesure su vetrino				x	
18 campioni delle stesure su vetrino					x
18 campioni delle stesure su vetrino	x	x	x	x	x
9 tele della serie L2		x			x

Tab.2.3.1: Tabella riassuntiva dei campioni prelevati dalle stesure su lastrine di vetro e le tele L2,e i relativi trattamenti a cui sono stati sottoposti.

Prima di ogni trattamento, i campioni delle stesure sono stati rinominati in modo tale che le prime due lettere si riferiscono alla stesura originale, quelle successive al tipo di trattamento al quale sarebbero stati sottoposti.

2.3.1.Trattamenti con ozono

Il trattamento dei campioni di pittura con ozono (O_3) è stato eseguito utilizzando un ozono-generatore, ovvero uno strumento in grado di produrre ozono trasformando il flusso di ossigeno che viene immesso al suo interno. Il flusso di ossigeno in entrata, fornito da una bombola, viene colpito da delle scariche elettriche e all'interno della camera in cui sono posizionati i campioni si crea una miscela di ozono ed ossigeno con un rapporto di 1 a 5. La quantità di ozono presente durante il trattamento viene

misurata tramite un ozonometro inserito, tramite un'apposita fessura, all'interno della camera in cui sono collocati i campioni. Si è deciso di sottoporre i campioni a questo tipo di trattamento per una durata di 6 ore, misurando i valori di ozono ogni 2 ore circa, per 10 minuti e calcolandone un valore medio.

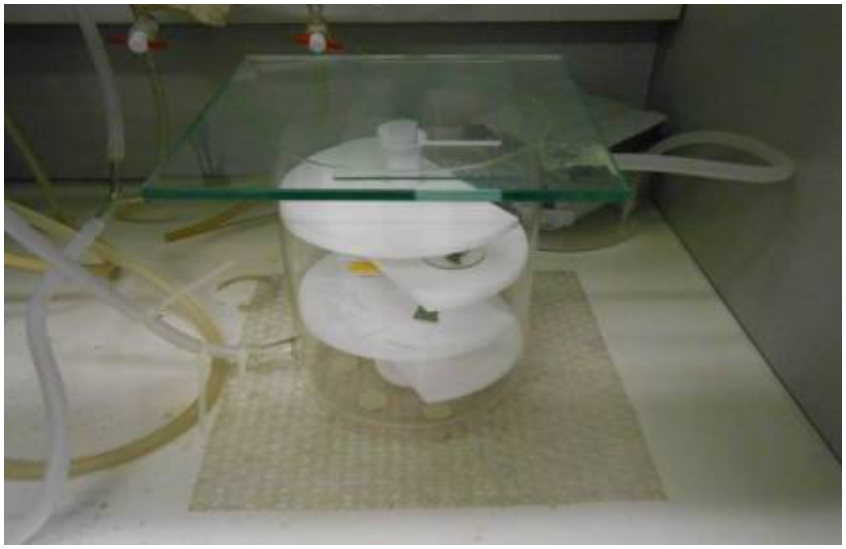


Fig.2.3.1 :Camera all'interno della quale sono posti i campioni per il trattamento con ozono.

A questo tipo di trattamento sono stati sottoposti 18 campioni prelevati dalle stesure pittoriche su vetrino. I campioni di stesure pittoriche sono stati poi analizzati tramite spettrofotometria FTIR-ATR.

Di seguito vengono riportati i nomi attribuiti ai campioni prelevati dalle stesure e sottoposti a trattamento con ozono.

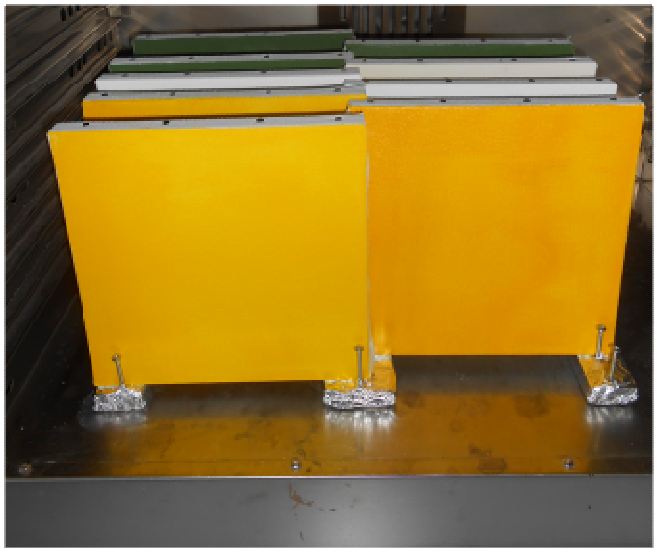
Campioni sottoposti al trattamento con ozono			
film	OG_O_3	spessore	OG_O_3
	AG_O_3		AG_O_3
	VG_O_3		VG_O_3
	OW_O_3		OW_O_3
	AW_O_3		AW_O_3
	VW_O_3		VW_O_3
	OY_O_3		OY_O_3
	AY_O_3		AY_O_3
	VY_O_3		VY_O_3

Tab.2.3.2: Tabella riassuntiva dei codici attribuiti ai campioni sottoposti a trattamento con ozono.

2.3.2.Trattamenti a temperatura elevata

La tecnica consiste essenzialmente nel sottoporre il materiale in esame ad una degradazione condotta ad elevata temperatura. Misurando le proprietà del materiale prima e dopo l'invecchiamento artificiale è possibile valutare se i trattamenti effettuati sono stati dannosi. Si tratta di una tecnica molto utile per simulare la degradazione naturale dei materiali e valutare quindi gli effetti della temperatura su di essi [12]. Il seguente trattamento è stato effettuato "a secco", ovvero condotto in una stufa ventilata ad una temperatura intorno ai 100°C per 24 ore.

A questo tipo di trattamento sono stati sottoposti i campioni delle stesure (in film e spessore), i campioni che già avevano subito il trattamento con ozono e le tele della serie L2.

Tele L2 sottoposte a temperatura elevata	**1° trattamento**	**2° trattamento**
	L2OG_T	L2OG_T-U-T
	L2AG_T	L2AG_T-U-T
	L2VG_T	L2VG_T-U-T
	L2OW_T	L2OW_T-U-T
	L2AW_T	L2AW_T-U-T
	L2VW_T	L2VW_T-U-T
	L2OY_T	L2OY_T-U-T
	L2AY_T	L2AY_T-U-T
	L2VY_T	L2VY_T-U-T

Tab.2.3.3: Tele sottoposte ad elevata temperatura.

Il trattamento sulle tele è stato ripetuto due volte, prima del trattamento con umidità (codice: _T) e dopo il trattamento con umidità (codice: _T-U-T). Per quanto riguarda i campioni di stesure il secondo trattamento a temperatura elevata è stato eseguito solo su alcuni campioni come riportato in tabella 2.3.4.

	Campioni sottoposti a temperatura elevata			
1° trattamento	film OG -T AG -T VG -T OW -T AW -T VW -T OY -T AY -T VY -T	spessore OG -T AG -T VG -T OW -T AW -T VW -T OY -T AY -T VY -T	film OG_O_3-T AG_O_3-T VG_O_3-T OW_O_3-T AW_O_3-T VW_O_3-T OY_O_3-T AY_O_3-T VY_O_3-T	spessore OG_O_3-T AG_O_3-T VG_O_3-T OW_O_3-T AW_O_3-T VW_O_3-T OY_O_3-T AY_O_3-T VY_O_3-T
2° trattamento	-	-	film OG_O_3-T-KCl-T AG_O_3-T-KCl-T VG_O_3-T-KCl-T OW_O_3-T-KCl-T AW_O_3-T-KCl-T VW_O_3-T-KCl-T OY_O_3-T-KCl-T AY_O_3-T-KCl-T VY_O_3-T-KCl-T	spessore OG_O_3-T-KCl-T AG_O_3-T-KCl-T VG_O_3-T-KCl-T OW_O_3-T-KCl-T AW_O_3-T-KCl-T VW_O_3-T-KCl-T OY_O_3-T-KCl-T AY_O_3-T-KCl-T VY_O_3-T-KCl-T

Tab.2.3.4: Campioni sottoposti ad elevata temperatura.

Di tutti i campioni è stato rilevato il peso prima e dopo il trattamento a 100°C, per poter quantificare la variazione di peso percentuale a seguito del riscaldamento, e sono state poi eseguite delle analisi per indagare eventuali cambiamenti avvenuti nelle pitture sottoposte a questo tipo di trattamento. Nello specifico i campioni di stesure sono stati analizzati mediante spettrofotometria FTIR-ATR mentre sulle tele,

oltre alla spettrofotometria FTIR-ATR è stata eseguita un'analisi colorimetrica delle superfici pittoriche.

2.3.3.Trattamenti con umidità

Si è deciso di sottoporre i campioni a dei trattamenti con umidità seguendo in parte le indicazioni riportate nella normativa europea *EN ISO 12571 – Bestimmung der Hygröskopischen Sorptionseigenschaften*, riguardante la valutazione degli indici di assorbimento igroscopico dei materiali.

Si è quindi creato un sistema costituito da un contenitore chiuso ermeticamente all'interno del quale sono stati posti i campioni pittorici su foglio di alluminio, appoggiati su dei vetrini supportati da una rete metallica, per impedirne il contatto diretto con la soluzione versata sul fondo del contenitore. All'interno del contenitore è stato posizionato un termoigrometro, per valutare in tempo reale il valore di umidità e la temperatura relativa percentuale che si crea all'interno del contenitore.

Fig.2.3.2.: Uno dei contenitori con all'interno i campioni sottoposti ai trattamenti con umidità.

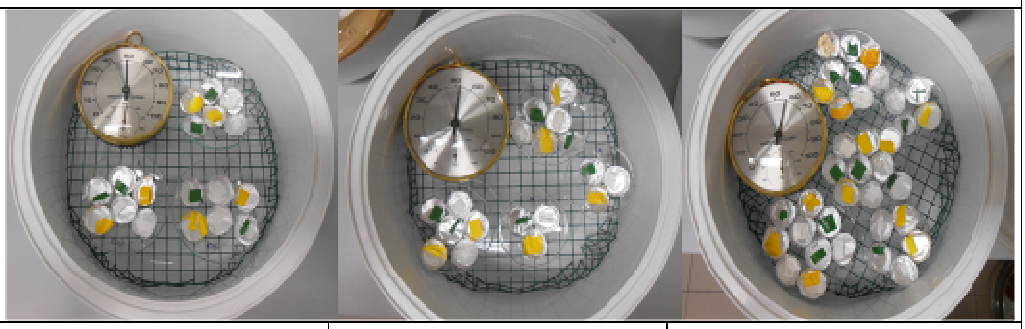
All'interno di tale sistema viene prodotta una certa quantità di vapore acqueo fin tanto che, tra la soluzione satura e il vapor acqueo prodotto, non si stabilisce una condizione di equilibrio. Quando si raggiunge tale condizione di equilibrio, si ottiene un valore di umidità che viene rilevato dal termoigrometro. L'intervallo di valori entro cui ricadrà il valore di umidità ottenuto è noto poiché è specifico per ogni sale tuttavia, come riportato nella normativa, il valore cambia a seconda della temperatura ambientale esterna al contenitore. È possibile quindi decidere quale sia il sale da

utilizzare per la preparazione della soluzione salina satura, in funzione della quantità di umidità a cui si vogliono sottoporre i campioni. Nel caso specifico si è scelto di utilizzare tre tipi di sali: idrossido di potassio, bromuro di sodio e cloruro di potassio, in modo da ottenere tre diversi valori di umidità relativa percentuale. In tabella 2.3.5 vengono riportati per i tre tipi di sali scelti i valori di umidità indicati nella normativa.

Temperatura °C	KOH	NaBr	KCl
0	-	-	88,61 ± 0,53
5	14,34 ± 1,70	63,51 ± 0,72	87,67 ± 0,45
10	12,34 ± 1,40	62,15 ± 0,60	86,77 ± 0,39
15	10,68 ± 1,10	60,68 ± 0,51	85,92 ± 0,33
20	9,32 ± 0,90	59,14 ± 0,44	85,11 ± 0,29
23	8,67 ± 0,78	58,20 ± 0,42	84,65 ± 0,27
25	8,23 ± 0,72	57,57 ± 0,40	84,34 ± 0,26
30	7,38 ± 0,56	56,03 ± 0,38	83,62 ± 0,25
35	6,73 ± 0,44	54,55 ± 0,38	82,95 ± 0,25
40	6,26 ± 0,35	53,17 ± 0,41	82,32 ± 0,25
45	5,94 ± 0,29	51,95 ± 0,47	81,74 ± 0,28
50	5,72 ± 0,27	50,93 ± 0,55	81,20 ± 0,31
55	5,58 ± 0,28	50,15 ± 0,65	80,70 ± 0,35
60	5,49 ± 0,32	49,66 ± 0,78	80,25 ± 0,41

Tab.2.3.5: Valori igrometrici ottenibili con le tre diverse soluzioni saline sature.

In ognuno dei contenitori a diversa umidità sono stati posti 18 campioni di stesure (9 film sottili e 9 stesure in spessore). Nel contenitore contenente la soluzione di cloruro di potassio dove, a parità di condizioni climatiche esterne, si produce il valore di umidità più alto sono stati inseriti anche i 18 campioni di stesure che avevano in precedenza subito il trattamento con ozono.

Campioni sottoposti a trattamento con umidità				
				
spessori	OG_KOH	OG_NaBr	OG_KCl	OG_O_3-T-KCl
	AG_KOH	AG_NaBr	AG_KCl	AG_O_3-T-KCl
	VG_KOH	VG_NaBr	VG_KCl	VG_O_3-T-KCl
	OW_KOH	OW_NaBr	OW_KCl	OW_O_3-T-KCl
	AW_KOH	AW_NaBr	AW_KCl	AW_O_3-T-KCl
	VW_KOH	VW_NaBr	VW_KCl	VW_O_3-T-KCl
	OY_KOH	OY_NaBr	OY_KCl	OY_O_3-T-KCl
	AY_KOH	AY_NaBr	AY_KCl	AY_O_3-T-KCl
	VY_KOH	VY_NaBr	VY_KCl	VY_O_3-T-KCl
film	OG_KOH	OG_NaBr	OG_KCl	OG_O_3-T-KCl
	AG_KOH	AG_NaBr	AG_KCl	AG_O_3-T-KCl
	VG_KOH	VG_NaBr	VG_KCl	VG_O_3-T-KCl
	OW_KOH	OW_NaBr	OW_KCl	OW_O_3-T-KCl
	AW_KOH	AW_NaBr	AW_KCl	AW_O_3-T-KCl
	VW_KOH	VW_NaBr	VW_KCl	VW_O_3-T-KCl
	OY_KOH	OY_NaBr	OY_KCl	OY_O_3-T-KCl
	AY_KOH	AY_NaBr	AY_KCl	AY_O_3-T-KCl
	VY_KOH	VY_NaBr	VY_KCl	VY_O_3-T-KCl

Tab.2.3.6: Tabella riassuntiva dei codici attribuiti ai campioni sottoposti ai trattamenti con umidità.

Le tele sono state nominate tramite un codice in cui la lettera T indica che la tela è stata precedentemente sottoposta a temperatura elevata, mentre la U sta ad indicare il trattamento con umidità.

Al trattamento con umidità sono state sottoposte anche le tele e si è deciso di sottoporle all'umidità più elevata, ovvero di utilizzare la soluzione satura di cloruro di potassio.

Tele L2 sottoposte a trattamento con umidità	
	L2OG_T-U L2AG_T-U L2VG_T-U L2OW_T-U L2AW_T-U L2VW_T-U L2OY_T-U L2AY_T-U L2VY_T-U

Tab.2.3.7: Tabella riassuntiva dei codici attribuiti alle tele sottoposte al trattamento con umidità.

Si è deciso di sottoporre tutti campioni al trattamento con umidità per una durata di 7 giorni, trascorsi i quali i campioni sono stati pesati e analizzati tramite spettrofotometria FTIR-ATR e nel caso delle tele anche mediante analisi colorimetriche.

2.4. Esposizione delle tele in ambienti diversi

Le pitture su tela oggetto del seguente studio sono state preparate secondo la medesima modalità di preparazione e sono rimaste per 70 giorni nel laboratorio di Chimica del Restauro presso il Dipartimento DAIS dell'Università Ca' Foscari ubicato a Mestre. Trascorso questo periodo di tempo, durante il quale la loro asciugatura è avvenuta in condizioni termoigrometriche monitorate costantemente, sono state poi collocate in tre diversi ambienti. Una serie di tele (serie L1) è rimasta nel laboratorio suddetto, le due serie M1 e M2 sono state esposte alla Galleria Internazionale di Arte Moderna di Ca' Pesaro a Venezia e un'ultima serie (serie D) è stata collocata nel deposito del museo ubicato in un edificio al Vega (Parco Scientifico e Tecnologico di Venezia) a Porto Marghera.

Collocazione	**Legante**	**Colore**			**Serie**
		Verde	Bianco	Giallo	
Museo 1° piano	Olio	M1OG	M1OW	M1OY	M1
	Acrilico	M1AG	M1AW	M1AY	
	Vinilico	M1VG	M1VW	M1VY	
Museo 2° piano	Olio	M2OG	M2OW	M2OY	M2
	Acrilico	M2AG	M2AW	M2AY	
	Vinilico	M2VG	M2VW	M2VY	
Deposito	Olio	DOG	DOW	DOY	D
	Acrilico	DAG	DAW	DAY	
	Vinilico	DVG	DVW	DVY	
Laboratorio 1	Olio	L1OG	L1OW	L1OY	L1
	Acrilico	L1AG	L1AW	L1AY	
	Vinilico	L1VG	L1VW	L1VY	

Tab.2.4.1: Tabella riassuntiva dei codici delle tele esposte nei diversi ambienti.

❖ Esposizione delle tele alla Galleria Internazionale di Arte Moderna di Ca' Pesaro

Le tele delle serie M1 e M2 sono state cautamente trasferite alla Galleria Internazionale di Arte Moderna a Ca' Pesaro, dove sono state esposte nei due saloni principali del primo e del secondo piano dell'edificio.

Entrambe le serie di tele sono state fissate ad una struttura in legno con del filo trasparente e disposte nell'ordine schematizzato di seguito:

OG	OW	OY
AG	AW	AY
VG	VW	VY

La serie M1 è stata collocata nell'angolo a sud-ovest del salone principale al primo piano, mentre la serie M2 è stata collocata lungo la parete ovest del salone principale al secondo piano, a destra della porta di accesso.

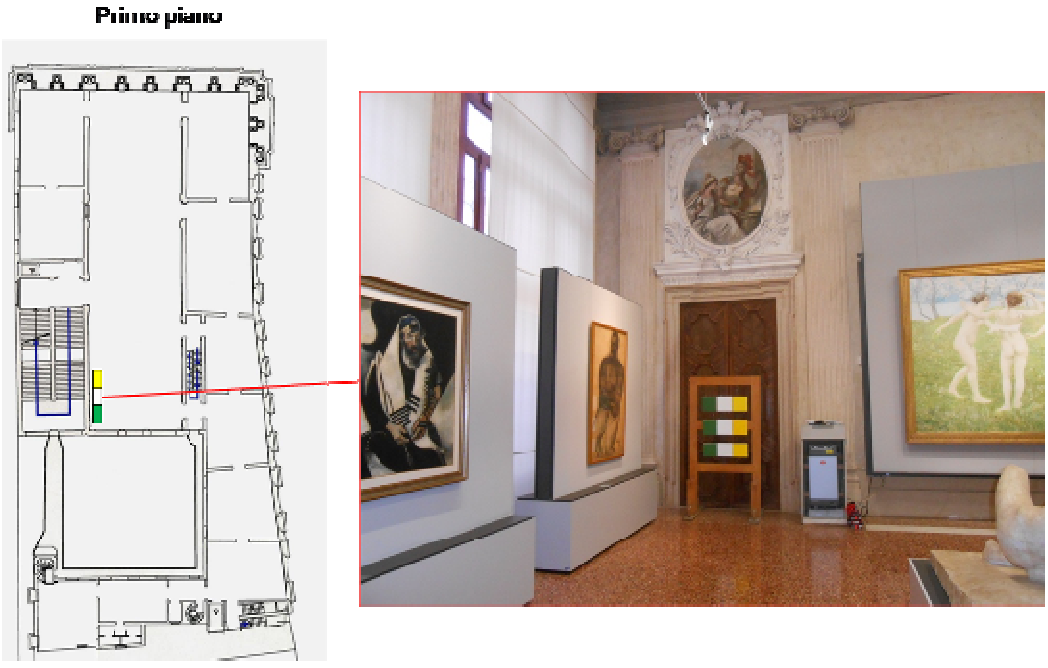


Fig.2.4.1 : Esposizione della serie di tele M1 al primo piano del Museo.

Fig.2.4.2 : Esposizione della serie di tele al secondo piano del Museo.

❖ Esposizione delle tele nel deposito del Museo

Le tele della serie D, sono state collocate nel deposito del Museo in un edificio presso il Parco Scientifico e Tecnologico di Venezia a Porto Marghera. Precisamente le tele sono state collocate sul soppalco del deposito, appese con del filo trasparente alla grata scorrevole alla quale vengono appese le opere conservate in deposito.

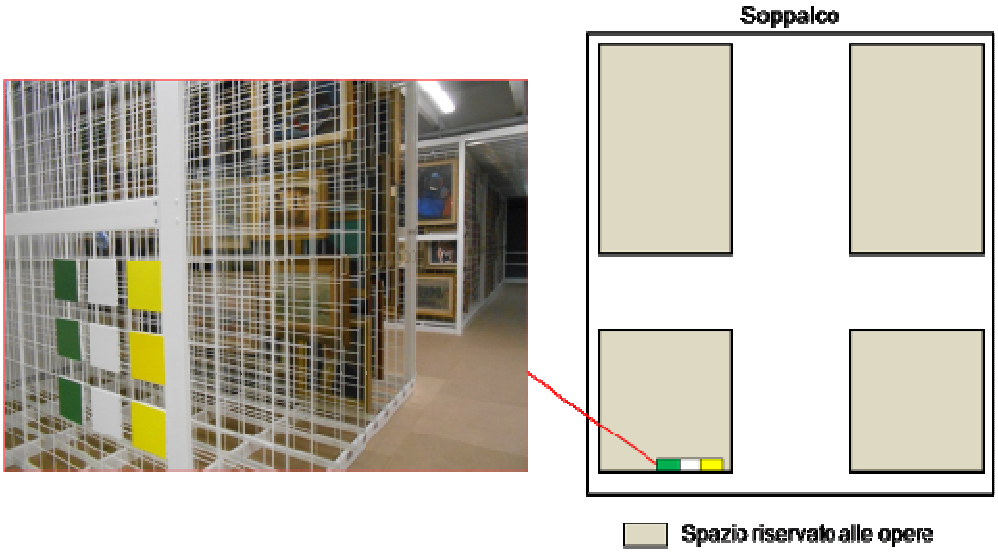


Fig.2.4.3 : Esposizione della serie di tele D nel deposito del Museo.

❖ Esposizione delle tele in laboratorio

Le tele della serie L1 sono rimaste nel laboratorio di Chimica del Restauro presso il Dipartimento DAIS a Mestre, luogo in cui tutte le tele sono state preparate e lasciate asciugare per i primi 70 giorni.

Fig.2.4.4 :Esposizione della serie di tele L1 nel laboratorio di Chimica del Restauro presso il Dipartimento DAIS.

Bibliografia

[1] AA VV, *Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics*, New York, Oxford University press, 1994.

[2] CAPPITELLI F., *I leganti nella pittura del XX secolo. Storia e indagini diagnostiche*, in Kermes, vol.47 (2002), pp. 35-40.

[3] CAMPANELLA L., CASOLI A., MATTEINI M. ET ALII, *Chimica per l'Arte*, Bologna, Zanichelli Editore, 2007

[4] CHIANTORE O., RAVA A., *Conservare l'arte contemporanea – problemi, metodi, materiali*, ricerche, Milano, Mondadori Electa, 2005.

[5] GHAN T.Y.A., M. ODLYHA M., *The effect of relative humidity and pigment type on paint films*, in Thermochimica Acta, vol. 269/270 (1995), pp. 755-767.

[6] GRANDOU P., PASTOUR P., con la collaborazione dei membri A.F.T.P.V., *Peintures & Vernis, Les costituants*, Paris, Herman Editeurs Des Sciences set Des Arts, 1988.

[7] PAVLOGEORGATOS G., *Environmental parameters in Museums*, in Building and Environment, vol.38 (2003), pp.1457-1462.

[8] FOSTER G., ODLYHA M., HACKNEY S., *Evaluation of the effects of environmental conditions and preventive conservation treatment on painting canvases,* in Thermochimica Acta, vol. 294 (1997), pp. 81-89.

[9] WATT J., TIDBLAD J., KUCERA V., HAMILTON R., *The effects of Air Pollution on Cultural Heritage*, New York, Springer, 2009.

[10] SHAVER C.L., CASS G.R., DRUZIK J.R., *Ozone and the deterioration of works of art*, in Environmental Science and Technology, vol.17 (1983), pp. 748–752.

[11] BROWN & FOOTE, *Chimica organica- seconda edizione*, Napoli, EdiSES, 2005.

[12] MATTEINI M., MOLES A., *Scienza e Restauro*, Nardini Editore, Firenze, 1984.

[13] BAER N.S., BANKS P.N., *Indoor pollution effect on cultural and historical materials*, in International Journal of Museum Management and Curatorship, vol.4 (1985), pp. 9–20.

[14] BERNARDI A., *Conservare opere d'arte: Il microclima negli ambienti museali*, Il Prato, 2004.

[15] CAMUFFO D., *Microclimate for Cultural Heritage*, Developments in Atmospheric Science 23, Amsterdam, Elsevier, 1998.

[16] THOMSON G., *The Museum Environment*, London, Butterworth, 1985.

Normative

Normativa europea *EN ISO 12571 – Bestimmung der Hygröskopischen Sorptionseigenschaften*

Sitografia

Siti relativi ai produttori di materiali artistici:

www.lefranc-bourgeois.com
www.winsornewton.com
www.liquitex.com

CAPITOLO 3
TECNICHE INVESTIGATIVE

3.1. Le tecniche analitiche

Gli standard pittorici, i campioni di stesure e le tele sono state studiate mediante delle tecniche di analisi per ottenere informazioni riguardanti:

- la composizione chimica delle pitture commerciali, ovvero il tipo di legante, il tipo di pigmento, eventuali materiali riempitivi o additivi;
- il comportamento delle pitture in fase di asciugatura;
- l'aspetto morfologico e colorimetrico dei film pittorici che si formano in seguito alla stesura delle diverse pitture;
- il comportamento dei film pittorici in seguito a trattamenti con umidità, con ozono e a temperatura elevata;
- il comportamento delle stesure su tela esposte in diversi ambienti.

Per far questo si è deciso di indagare le stesure pittoriche mediante diversa tecniche analitiche: l'analisi spettrofotometrica in Fluorescenza ai Raggi X, Spettrofotometria FTIR in riflettenza totale attenuata (ATR) e Termogravimetria accoppiata alla Calorimetria a scansione differenziale, Spettrometria di Massa accoppiata alla Pirolisi-Gascromatografia.

Per quanto riguarda lo studio del comportamento delle tele, è stata fatta un'analisi superficiale delle tele prima e dopo i trattamenti in laboratorio o l'esposizione nei diversi ambienti. La morfologia superficiale dei film pittorici è stata indagata mediante microscopia ottica, mentre valutazioni riguardo il colore dei film pittorici sono state possibili effettuando delle analisi colorimetriche. Per indagare eventuali cambiamenti nella composizione delle pitture nel corso del tempo sono state eseguite analisi in Spettrofotometria FTIR-ATR anche sulle tele.

Tali analisi sono state reputate le più idonee per indagare le caratteristiche morfologiche, colorimetriche e chimico-fisiche di materiali organici quali i film pittorici di pitture moderne. [1]

3.1.1. Microscopia ottica (MO)

L'indagine delle superfici pittoriche tramite microscopia ottica è un tipo di analisi non invasiva che permette di ottenere informazioni riguardanti la morfologia superficiale delle stesure pittoriche, evidenziando quei particolari che altrimenti non si riuscirebbero a notare ad occhio nudo. Le indagini superficiali dei film pittorici sono state eseguite mediante un microscopio ottico digitale a contatto Dino –Lite AM4113 e le foto sono state acquisite ed elaborate grazie al rispettivo software Dino Capture 2.0. Grazie a questo strumento è possibile ottenere delle immagini in luce visibile e UV su porzioni limitate di superfici ingrandite anche fino a 230 ingrandimenti.

3.1.2. Colorimetria

La colorimetria è una tecnica di analisi non invasiva che permette di ottenere informazioni qualitative riguardanti il colore delle superfici pittoriche in esame. È eseguita direttamente sulla superficie pittorica, non necessita quindi del prelievo di campioni ed è un'analisi relativamente facile e veloce da eseguire [2, 3].

Le analisi colorimetriche sono state effettuate, su tutte e cinque le serie di tele (M1, M2, D, L1, L2), utilizzando lo spettrofotometro CM – 2600d/2500d e i dati sono stati elaborati tramite software Spectra Magic NX. Lo strumento utilizzato è in grado di effettuare misurazioni contemporanee in modalità SCI (componente speculare inclusa) e in modalità SCE (componente speculare esclusa). Mentre in modalità SCE la riflettenza speculare è esclusa dalla misurazione, in modalità SCI la riflettenza speculare viene misurata assieme alla riflettenza diffusa, tenendo conto in quest'ultimo caso dell'aspetto totale del colore, il quale dipende anche dalle caratteristiche superficiali del campione. Infatti una superficie lucida avrà un'elevata riflessione speculare, mentre una superficie opaca avrà un'elevata riflettenza diffusa.

Si è deciso quindi di effettuare le misurazioni in entrambe le modalità, con un osservatore standard supplementare a 10° (per avere un campo visivo superiore) e gli illuminanti primario e secondario entrambi D65. L'area sulla quale è stata effettuata la misura ha un diametro medio di circa 8 mm e per poter effettuare le misurazioni in maniera ripetuta sulle diverse tele, si è creata una mascherina che individuasse le medesime aree di ognuna delle quali si ha una misura derivante da tre acquisizioni effettuate in successione dallo strumento e mediate automaticamente. Si sono riportati i valori medi, con relativa deviazione standard dei

parametri L*, a* e b* ottenuti per ciascuna tela e gli spettri UV/vis in riflessione ottenuti dai valori medi delle cinque misurazioni. Sono state calcolate, tenendo conto sia dei parametri SCI che dei parametri SCE, le variazioni di colore (ΔE) secondo la formula:

$$\Delta E = [(L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$$

Nel campo del Restauro e della Conservazione dei Beni Culturali, al di là dell'identificazione assoluta del colore (tramite la misura dei parametri L*, a* e b*), è molto importante la valutazione della variazione cromatica che un materiale subisce nel tempo. Infatti, essa permette, per esempio, di fare delle valutazioni sulle alterazioni cromatiche dovute a fenomeni di degrado, oppure permette di valutare gli effetti cromatici che un intervento di restauro può provocare su un manufatto. Le misure colorimetriche, quindi, risultano essere di fondamentale importanza per il monitoraggio cromatico delle superfici. Qualora si verificasse che $\Delta E > 3$, la variazione di colore di una superficie risulterebbe percepibile anche dall'occhio umano. Nel campo dei Beni Culturali, variazioni cromatiche legate a dei $\Delta E < 5$ sono accettabili, valori compresi tra 5-10 indicano variazioni cromatiche scarsamente accettabili, un valore superiore a 10 è indice di una variazione cromatica eccessiva.

3.1.3. Fluorescenza a Raggi X (XRF)

La spettrofotometria XRF è una tecnica d'analisi non distruttiva che permette di identificare un gran numero di elementi della tavola periodica dal sodio (numero atomico 11) all'uranio (numero atomico 92). È una tecnica molto utilizzata nello studio dei pigmenti, poiché la maggior parte dei pigmenti tradizionali risulta essere composta da sostanze minerali inorganiche. L'analisi è inoltre utile ad identificare la presenza di eventuali materiali riempitivi, di natura inorganica, normalmente utilizzati nelle pitture di produzione industriale [4, 13].

Ciò che si ottiene da un'analisi XRF è uno spettro con una serie di picchi, ognuno dei quali corrisponde ad un elemento; l'ampiezza e l'intensità dei picchi sono proporzionali alla quantità dell'elemento presente nel campione utilizzato, permettendo quindi di fare anche una valutazione di tipo semi-quantitativo. Un limite di tale analisi è il fatto che si tratta di un'analisi elementare e quindi non si è in grado di capire quali siano i composti presenti nel materiale in esame, ma si ha solamente un'indicazione della presenza di ogni singolo elemento. Sta nella capacità di chi

esegue l'analisi di ricondurre gli elementi identificati alla presenza di determinati composti nelle pitture.

La spettrofotometria XRF presenta una serie di vantaggi tra cui quello di non richiedere una preparazione del campione per poter essere sottoposto ad analisi.

Le analisi sono state condotte mediante uno spettrometro XRF e gli spettri ottenuti sono stati elaborati con il software Minipal.

3.1.4. Spettrofotometria FTIR in riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR)

La spettrofotometria FTIR-ATR è una tecnica spettroscopica che si basa sulla capacità della radiazione riflessa di penetrare leggermente la superficie dell'oggetto riflettente. Il campione, assorbendo parte di questa radiazione induce un'attenuazione della radiazione in corrispondenza delle lunghezze d'onda delle bande di assorbimento. Il campione da analizzare viene appoggiato su un cristallo e la radiazione IR viene fatta passare attraverso tale cristallo in modo che, ad ogni riflessione il raggio penetra per qualche frazione di micron nella sostanza, venendone in piccola parte assorbito, e quindi attenuato. Dopo alcune riflessioni la diminuzione di intensità del raggio è sufficiente per essere rilevata dallo spettrofotometro, dando uno spettro IR in riflettenza totale attenuata [10].

Tra i vantaggi che questo tipo di tecnica presenta vi è la semplicità d'uso e il fatto che, qualora fosse possibile appoggiare direttamente sulla cella la superficie da studiare, non è necessario prelevare del materiale; in ogni caso si tratta di un'analisi non distruttiva. La spettrofotometria FTIR-ATR fornisce in tempi relativamente brevi uno spettro che pone in relazione l'intensità della radiazione assorbita e la lunghezza d'onda a cui avviene l'assorbimento.

L'osservazione degli spettri dà informazioni sulla composizione del materiale analizzato, sulla struttura molecolare e sui legami chimici della sostanza. Osservando l'intensità e la posizione dei picchi nello spettro è possibile eseguire un'analisi di tipo qualitativo. È possibile confrontare gli spettri ottenuti utilizzando le librerie e gli spettri registrati in trasmissione riportati in letteratura [6].

Per le analisi si è utilizzato uno spettrofotometro FTIR Nicolet Nexus 750 in modalità ATR, con cristallo di diamante in grado di indagare un'area del campione di 0,75 mm^2 a una profondità di circa 1µm. Gli spettri sono stati registrati tra 4000-400 cm^{-1}

effettuando 32 scansioni, con una risoluzione di 4 cm^{-1}. L'elaborazione degli spettri è stata eseguita con il software OMNIC 6.0a della Thermo Nicolet.

3.1.5. Termogravimetria - Calorimetria a scansione differenziale (TG-DSC)

L'utilizzo della Termogravimetria accoppiata alla Calorimetria a scansione differenziale è una tecnica di analisi effettuabile su campioni inorganici ma che in questi anni è stata applicata anche allo studio di materiali pittorici organici [7, 8, 14].

Si tratta di una tecnica d'analisi microdistruttiva che non richiede alcun trattamento preliminare del campione da analizzare e che fornisce dei risultati in tempi relativamente brevi [9, 14]. L'analisi TG-DSC permette di studiare la stabilità termica e il verificarsi di processi eso- ed endotermici del campione analizzato, ottenendo così due tipi di informazione tramite un'unica analisi. Ciò che si ottiene sono due curve: una riguardante la variazione di peso del campione all'aumentare della temperatura (TG), l'altra relativa ai processi esotermici e/o endotermici che interessano il campione (DSC) [9].

L'analisi TG-DSC è stata effettuata mediante uno strumento Netzsch 409/C e i dati registrati ed elaborati tramite il software STA Netzsch. Lo strumento è stato programmato in maniera tale che la temperatura di analisi aumentasse di 10°C/min da un valore di 30°C a 600°C. All'interno dello strumento è stata introdotta una miscela di aria (ambiente ossidante) e azoto con una velocità di flusso di 40 mL/min.

3.1.6. Spettrometria di massa - Pirolisi-Gas-Cromatografia (Py-GC-MS)

La GC-MS è ritenuta il metodo migliore per l'analisi dei leganti tradizionali, però non è adatta a tutti i materiali sintetici a causa del loro elevato peso molecolare e per il fatto che non si riesce ad estrarre componenti dalla matrice polimerica (spesso tali materiali non sono volatili e risultano insolubili in solventi) [6]. Per risolvere questo limite si è pensato di utilizzare il processo di pirolisi, ovvero scaldare il campione in assenza di ossigeno in modo da ottenere dei frammenti volatili da separare ed identificare tramite la gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa. I frammenti volatili sono separati in funzione della loro affinità con la fase stazionaria presente nella colonna cromatografica e rivelati in spettrometria di massa grazie alla loro ionizzazione e alla loro separazione in base al rapporto massa/carica (m/z).

Le informazioni ottenibili sono di tipo qualitativo con riferimento ai tempi di ritenzione dei picchi cromatografici e ai relativi spettri di massa, e di tipo quantitativo, con riferimento alla proporzionalità esistente tra area di picco e quantità dei singoli analiti.

Per facilitare la formazione di composti volatili, si può effettuare una reazione di derivatizzazione, solitamente una metilazione con formazione di esteri ed eteri [15].

I vantaggi di questo tipo di analisi sono: tempi di analisi ridotti, limitate quantità di campione (alcuni µg), non è necessario il pretrattamento del campione e permette l'analisi di matrici complesse.

L'analisi Py-GC-MS è stata effettuata usando uno spettrometro di massa Focus ISQ Thermo Quest con una colonna SLB5ms (20 m, 0,18 mm, 0,18 µm). È stata effettuata una One-shot Pyrolysis a 550°C. La temperature di inlet era di 300°C, mentre la temperature all'interfaccia con lo spettrometro di massa era di 280°C. La programmata di temperatura è stata impostata da 35°C a 300°C con una velocità di aumento di 10°C/min, mantenuta isotermicamente per 3 minuti. La spettrometria di massa è stata eseguita in modalità Full Scan (intervallo m/z 40-600) con una velocità di 1.9 scansioni/sec. I campioni sono stati derivatizzati con TMAH (tetrametilammonio idrossido, $N(CH_3)_4^+OH^-$, agente transesterificante) 2,5% in metanolo, usando due standard interni (acidi grassi C13 e C23). I dati sono stati analizzati usando il software Xcalibur 1.4.

3.2. Le modalità di misurazione dei parametri ambientali

Come già descritto nel capitolo 2, le pitture su tela oggetto del seguente studio sono state collocate in tre diversi luoghi: nella Galleria Internazionale di Arte Moderna di Ca' Pesaro a Venezia, nel deposito del museo al Parco Scientifico e Tecnologico di Venezia (Porto Marghera) e nel laboratorio di Chimica del Restauro.

Per studiare e capire il comportamento, il processo di invecchiamento e/o l'eventuale degrado di pitture su tela esposte ad ambienti diversi, è necessario conoscere le condizioni ambientali a cui questo tipo di opere sono sottoposte.

Una conoscenza più approfondita delle condizioni ambientali dei diversi luoghi in cui sono state esposte le pitture su tela è stata possibile eseguendo un controllo continuo dei parametri termoigrometrici ed effettuando delle misurazioni puntuali, ma ripetute nel tempo, in grado di fornire indicazioni sulla qualità dell'aria e sulle condizioni di illuminazione presenti. In particolare il controllo microclimatico degli ambienti prevedeva l'acquisizione dei valori di temperatura ed umidità, della quantità di ozono presente nell'aria e della misura dei lux, ovvero della quantità di luce che raggiunge un determinato oggetto per metro quadro di superficie.

3.2.1. Misurazione dei parametri termoigrometrici

La determinazione dei parametri termoigrometrici è stata resa possibile grazie all'utilizzo di alcuni *datalogger*, ovvero degli strumenti in grado di acquisire automaticamente e memorizzare dati relativi ad uno o più parametri, in questo caso valori di temperatura ed umidità, ad intervalli di tempo opportunamente stabiliti. Infine, i dati registrati vengono poi gestiti ed elaborati tramite computer ottenendone la rappresentazione grafica.

Rispetto ai registratori tradizionali su carta (termoigrografi), i *datalogger* attuali presentano una serie di vantaggi tra i quali la grande capacità di memoria e quindi la grande autonomia, l'ampiezza dei campi di misura, le dimensioni ridotte, la possibilità di gestire soglie di allarme, la precisione delle misure effettuate, la manutenzione ridottissima, la versatilità di utilizzo, il costo di gestione solitamente contenuto. Tuttavia il *datalogger* elettronico presenta un limite che è dato dall'impossibilità di ottenere un grafico in tempo reale delle grandezze misurate e dalla necessità di interfacciarsi con un computer per analizzare e stampare i dati ottenuti.

Per eseguire il controllo microclimatico avviato in Museo, nel deposito e nel laboratorio universitario, sono stati usati due tipi di *datalogger.* Si tratta di un modello PCE-HT71® e un Escort RH iLog® dotati entrambi di un'interfaccia USB e dei relativi software per la rappresentazione grafica dei dati (rispettivamente Graph Software e Escort Console Software).

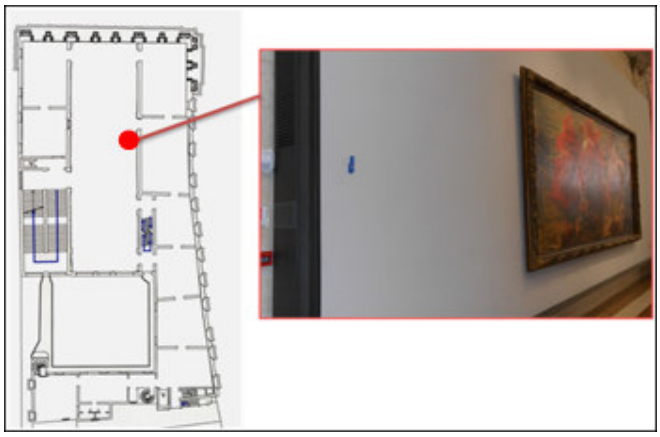
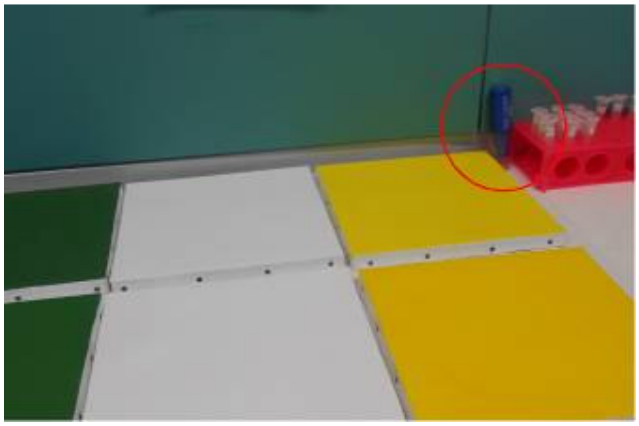
In tabella 3.2.1 vengono riportate alcune informazioni tecniche relative ai due tipi di *datalogger*.

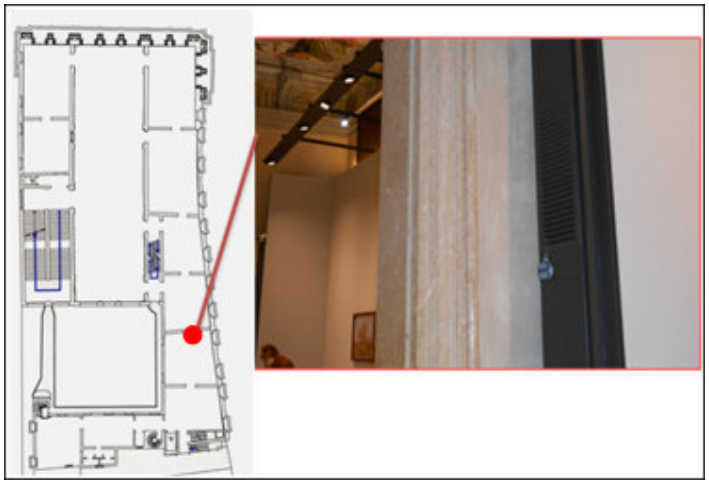
	PCE-HT71®		**Escort RH iLog®**	
	T	**UR%**	**T**	**UR%**
Range	-40/+70℃	0-100%	-40/+70℃	0-100%
Precisione	±0.5℃	±3%	±0.25℃	±3%
Risoluzione	0.1 %	0.1 ℃	0.1 %	0.1 ℃
Memoria	max. 16.000 valori	max. 16.000 valori	max. 16.000 valori	max. 16.000 valori

Tab.3.2.1: Informazioni tecniche dei termoigrometri utilizzati.

Per entrambi i modelli, grazie al software è stato possibile impostare le modalità di misurazione desiderate, ovvero la frequenza di rilevamento delle misure e il periodo di registrazione oppure il numero di misure da effettuare in totale durante il periodo.

In seguito a delle prove iniziali per verificare il funzionamento dei *datalogger* e in seguito a valutazioni specifiche per il tipo di controllo che si voleva realizzare nei diversi ambienti, si è deciso di impostare le misurazioni con una frequenza di 30 minuti con la possibilità di scaricare i dati quando si volesse.
In tutto sono stati utilizzati cinque *datalogger*, tre modello PCE-HT71® e due del modello Escort RH iLog® e sono stati collocati nei diversi ambienti.

Tipo di *datalogger*	Nome identificativo	Collocazione
PCE-HT71®	DL1	 Museo - 1° piano - salone principale, sul margine sinistro di un pannello a parete, in prossimità di una porta
PCE-HT71®	DL2	Museo - 2° piano - salone principale, vicino alla porta d'ingresso del salone principale.
PCE-HT71®	DL3	 Laboratorio universitario presso il Dipartimento DAIS

Escort RH iLog®	DL4	 Museo - 1° piano - Sala 7, vicino l'ingresso alla sala
Escort RH iLog®	DL5	Deposito del Museo, sul soppalco.

Tab.3.2.2 : Collocazione dei *datalogger* nei diversi ambienti.

3.2.2. Misurazione della quantità di ozono

Le misure riguardanti la presenza di ozono nell'aria all'interno dei tre ambienti in esame sono state eseguite utilizzando un analizzatore di gas, propriamente chiamato ozonometro Aeroqual S500 Monitor®. Si tratta di uno strumento portatile di dimensione relativamente piccole, provvisto di un sensore in grado di misurare quantità di ozono dell'ordine di 10^{-3} ppm. I dati, che vengono misurati con una frequenza di una misura al minuto, vengono registrati dallo strumento e, collegando quest'ultimo ad un computer tramite cavo USB, vengono poi elaborati tramite il software Aeroqual Monitor Software e il programma Excell.

Fig.3.2.1: Ozonometro utilizzato per le misure di ozono.

Le misurazioni di ozono al Museo di Ca' Pesaro sono state eseguite solitamente durante la mattinata, con frequenza settimanale per un periodo di alcuni mesi (settembre-dicembre). Le misure sono state effettuate esclusivamente nel salone principale e nella sala 7 entrambi al primo piano, e al secondo piano nel salone principale, nel saloncino e nelle sale laterali (si vedano le figure 3.2.2 e 3.2.3). Si è deciso di eseguire più misure per stanza spostandosi con lo strumento in diversi punti, in modo da avere un valore medio della quantità di ozono presente tenendo conto eventualmente dei punti in cui il livello di ozono si dimostrasse particolarmente diverso che in altri punti.

Fig.3.2.2 : Punti in cui sono state eseguite le misurazioni di ozono al primo piano del Museo.

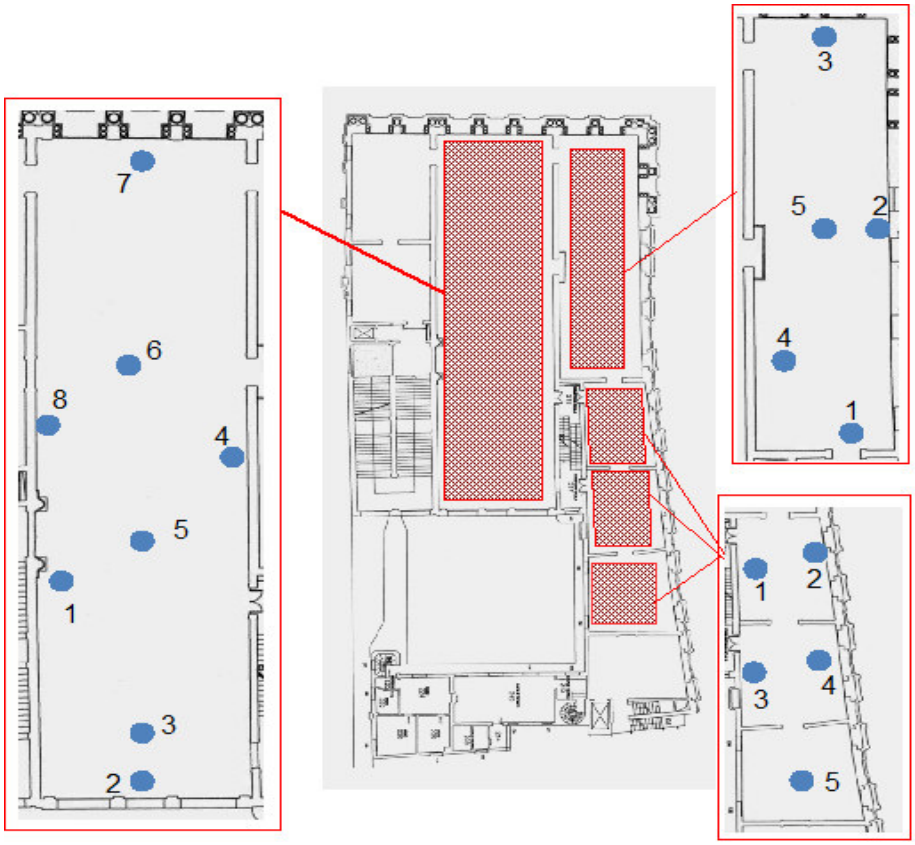


Fig.3.2.3: Posizioni in cui sono state effettuate le misurazioni di ozono al secondo piano del Museo.

All'interno del deposito le misurazioni sono state fatte al piano terra e sopra il soppalco, facendo una media totale dei dati ottenuti.

Inoltre sono state effettuate misure in ambiente esterno, ovvero nel cortile interno di Palazzo Ca' Pesaro e all'uscita del deposito, in modo da confrontare il livello di ozono all'interno degli ambienti considerati e i livelli di ozono all'esterno di questi. Sono stati consultati i dati pubblicati nel sito dell'Arpa del Veneto, relativi alle centraline di Sacca Fisola (Venezia) e di Parco Bissuola (Mestre), essendo queste le due stazioni adibite al rilevamento di ozono più vicine al Museo e al deposito.

3.2.3. Misurazione dell'illuminamento

L'illuminamento è una grandezza fotometrica che esprime il rapporto tra il flusso luminoso (misurato in lumen) emesso da una sorgente e la superficie dell'oggetto illuminato; l'unità di misura in cui si esprime l'illuminamento è il lux, che corrisponde all'illuminamento prodotto da una sorgente posta ad un metro di distanza e che abbia l'intensità luminosa di una candela su una superficie posta ad essa perpendicolarmente.

Fig.3.2.4 : Luxmetro utilizzato per le misurazioni di illuminamento.

Per la misurazione dell'illuminamento è stato utilizzato è un luxmetro TESTO 545®, dotato di fotocellula che viene colpita dalla radiazione luminosa; gli impulsi luminosi vengono poi convertiti in impulsi elettrici e sul monitor dello strumento appare il valore lux istantaneo; è quindi necessario annotare i valori rilevati dallo strumento.

I valori di illuminamento non possono essere uguali in qualsiasi punto ci si posizioni, poiché esso dipende dalla presenza di sorgenti di luce, dalla loro tipologia, dalla loro distanza, dalla presenza di oggetti che ostacolano il passaggio della luce.

In un ambiente grande ed articolato come quello di una Galleria d'Arte, le condizioni di illuminazione risultano assai differenti, nonostante si cerchi di tenerle il più controllate possibili. Nel caso in questione, in Museo si è cercato di misurare la quantità di illuminamento in diversi punti e in alcuni casi anche a diverse altezze, oppure posizionando la fotocellula dello strumento rivolta verso l'alto, per poter valutare anche la luce che colpisce la superficie orizzontale degli oggetti esposti e non solo la luce che investe i dipinti appesi alle pareti.

Si è ritenuto di particolare importanza misurare i lux in posizioni particolari come nella vicinanza delle finestre, da cui proviene la luce solare, o nelle vicinanze di una fonte di luce artificiale. Infine, sono state effettuate delle misure della luce che arriva alle due serie di tele M1 e M2 esposte rispettivamente al primo e al secondo piano del Museo; ciò è stato possibile appoggiando la fotocellula dello strumento al centro di ogni tela ed annotando il valore segnalato dallo strumento.

Nelle figure 3.2.5 e 3.2.6 sono riportati i punti in cui sono state effettuate le misure di illuminamento.

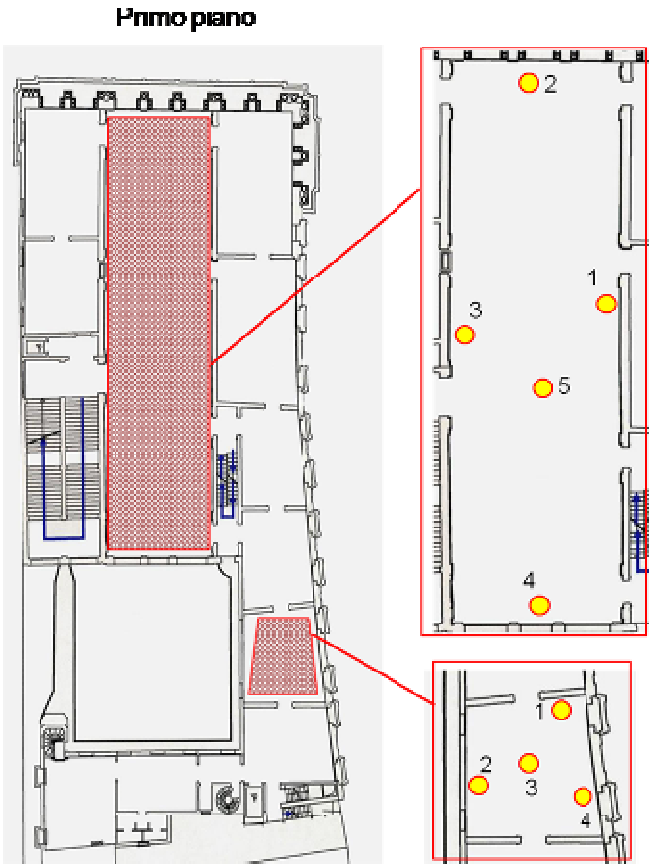


Fig.3.2.5: Posizioni in cui sono state effettuate le misurazioni di illuminamento al primo piano del Museo.

Fig.3.2.6: Posizioni in cui sono state effettuate le misurazioni di illuminamento al secondo piano del Museo.

Per quanto riguarda le misurazioni di illuminamento nel deposito del Museo, sono state effettuate delle misure con la stessa frequenza con cui si sono fatte le misurazioni di ozono. In deposito le opere si trovano in condizioni pressoché di buio o comunque vi è una limitata presenza di luce che passa dai lucernari presenti sul soffitto, mentre quando vi è la necessità da parte del personale del Museo di entrarvi, viene acceso l'impianto di illuminazione. Per questo motivo si è scelto di misurare il valore di illuminamento nelle due differenti situazioni: a luci artificiali spente ed accese.

Le misurazioni sono state effettuate in punti particolari del deposito, sia al piano terra dell'edificio che sopra il soppalco, dove appunto vi è una condizione di maggior luce per la vicinanza ai lucernari del soffitto (fig.3.2.7).

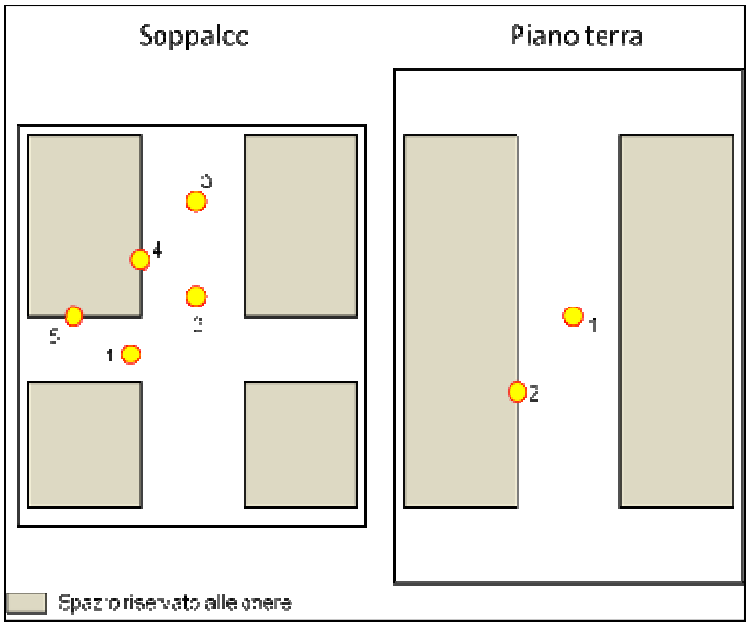


Fig.3.2.7: Posizioni in cui sono state effettuate le misurazioni di illuminamento in deposito.

Anche in questo caso si è misurato l'illuminamento che colpisce le tele della serie D collocate in deposito, nella stessa modalità con cui si è agito con le tele esposte in Museo.

Misurazioni dell'illuminamento sono state eseguite anche sulle tele L1 collocate in laboratorio.

Bibliografia

[1] DOMENECH-CARBÓ M.T., *Novel analytical methods for characterising binding media and protective coatings in artworks,* in Analytica Chimica Acta, vol. 621 (2008), pp. 109–139.

[2] MATTEINI M., MOLES A., *Scienza e Restauro*, Nardini Editore, Firenze, 1984.

[3] PALAZZI S., *Colorimetria- La scienza del colore nell'arte e nella tecnica*, Firenze, Nardini Editore,1995

[4] BONISSONI G., *Introduzione alla spettrometria dei Raggi X di fluorescenza*, Milano, Etas llibri, 1997.

[5] ADROVER GRACIA I., *Applicazioni della spettrofotometria IR allo studio dei Beni Culturali*, Padova, Il Prato, 2001.

[6] LEARNER T.J.S., *Analysis of Modern Paints* – Research in Conservation, Los Angeles, The Getty Conservation Institute, 2004.

[7] BURMESTER A., *Investigation of paint media by differential scanning calorimetry (DSC)*, in Studies in Conservation, vol.37 (1992), pp. 73-81.

[8] IZZO F. C., ZENDRI E., BISCONTIN G., BALLIANA E., *TG-DSC analysis applied to contemporary oil paints*, in Journal of Thermal analysis and Calorimetry, vol. 104 (2011), pp.541-546.

[9] LE PARLOUER P., *Simultaneous TG-DSC: a new technique for thermal analysis*, in Thermochimica Acta, vol. 121 (1987), pp. 307-322.

[10] SKOOG D. A., LEARY J. J. , *Chimica analitica strumentale*, Napoli, EdiSES, 1995.

[11] MARINACH C., PAPILLON M. C., PEPE C., *Identification of binding media in works of art by gas chromatography-mass spectrometry*, in Journal of Cultural Heritage, vol. 5 (2004), pp. 231-240.

[12] POPE M. I., JUDD M.D., *Differential Thermal Analysis. A guide to the technique and its applications*, London, Heyden & Son Ltd, 1997

[13] AA VV, *Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics*, New York, Oxford University press, 1994.

[14] COLOMBO A., *La calorimetria a scansione differenziale (DSC)*, in Colore e Coservazione, (2006), pp.123-128.

[15] CAPPITELLI F., LEARNER T, CHIANTORE O, *An initial assessment of thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography/mass spectrometry for the identification of oils from dried paint films*, in Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol.63 (2002), pp-339-348.

Sitografia

Siti relativi al Colour Index International:

www.colour-index.org
www.handprint.com

Sito della Konicaminolta (colorimetro):

http://www2.konicaminolta.eu/eu/Measuring/pcc/it/part1/index.html

Sito riguardante i datalogger utilizzati:

www.pce-italia.it
www.escortdataloggers.com

Sito riguardante l'ozonometro utilizzato:

www.aeroqual.com

4.1. Studio e caratterizzazione delle stesure eseguite con pitture commerciali

Le pitture commerciali oggetto del seguente studio sono state analizzate mediante analisi in Fluorescenza ai Raggi X, Spettrofotometria FTIR-ATR, analisi TG-DSC, e Spettrometria di Massa accoppiata alla Pirolisi-Gas-Cromatografia. Le indagini hanno come obiettivo la caratterizzazione delle pitture, ossia l'identificazione dei leganti, dei pigmenti, dei riempitivi e degli additivi eventualmente utilizzati dalle manifatture.

Inoltre, le pitture sono state studiate per determinarne le variazioni di peso legate ai processi chimico-fisici che avvengono durante la fase di asciugatura dei film pittorici. I fenomeni che portano a variazioni di peso dei film pittorici sono di diversa natura in relazione al tipo di pitture. Per esempio le pitture acriliche e viniliche in emulsione durante la formazione del film pittorico perdono la componente acquosa mediante evaporazione; le stesure ad olio, invece, durante la prima fase del processo di polimerizzazione assorbono ossigeno dall'atmosfera e quindi aumentano il loro peso.

4.1.1. Analisi delle stesure tramite XRF

L'analisi XRF ha permesso di effettuare un'indagine di tipo qualitativo per quanto riguarda la presenza degli elementi chimici, per poter fare delle ipotesi circa i composti prettamente inorganici presenti nelle pitture in esame. La seguente analisi è stata eseguita su campioni prelevati dalle nove stesure pittoriche su lastrine di vetro.

Nel campione prelevato dalla stesura pittorica OG (pittura ad olio verde), l'analisi XRF ha individuato la presenza di cromo (Cr), in abbondanza, e di calcio (Ca) in quantità minore (Fig.4.1.1.). Il pigmento della pittura ad olio verde è a base di cromo, per cui si potrebbe trattare di un pigmento come ad esempio il verde ossido di cromo anidro (Cr_2O_3). Inoltre, lo spettro XRF aggiunge informazioni sulla sostanza usata come riempitivo, in quanto la presenza dell'elemento Ca fa pensare all'uso di $CaCO_3$ come extender/riempitivo, largamente utilizzato nelle formulazioni industriali [11, 19, 22].

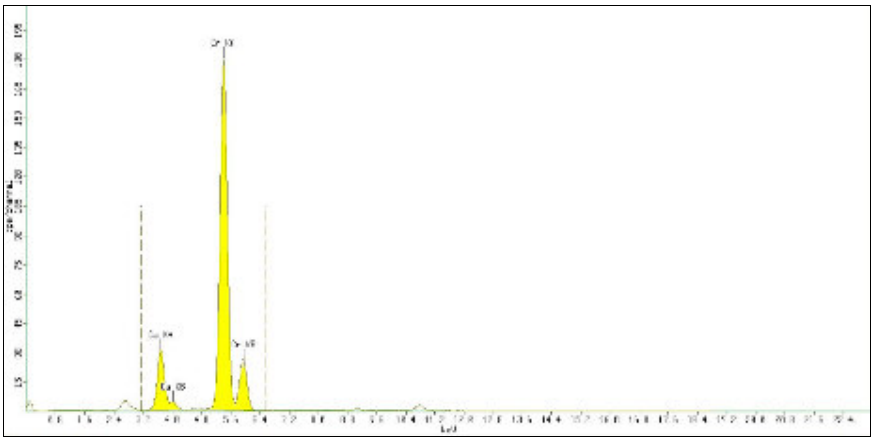


Fig.4.1.1 : Spettro XRF del campione prelevato dalla stesura pittorica OG.

L'analisi XRF sul campione di stesura AG (acrilico verde) conferma anche in questo caso la presenza di Cr riconducibile al pigmento e la presenza di Ca in minima quantità (Fig.4.1.2.).

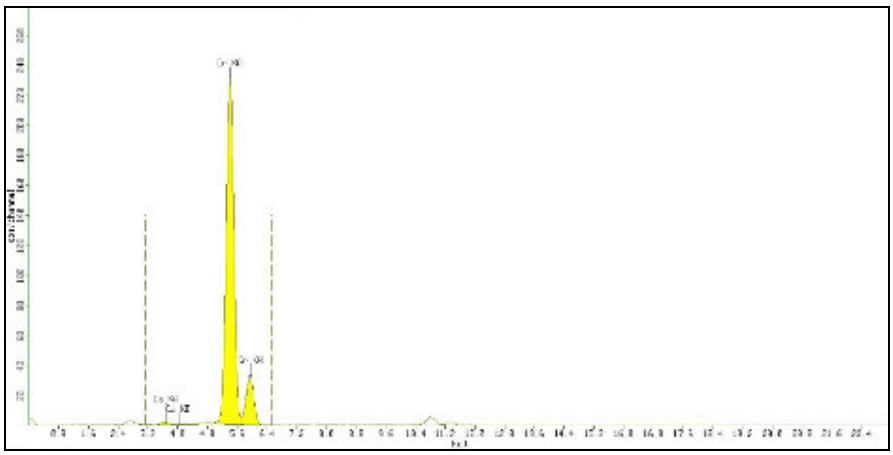


Fig. 4.1.2: Spettro XRF del campione prelevato dalla stesura pittorica AG.

Il terzo campione verde, prelevato dalla stesura di pittura vinilica (VG), presenta oltre ai picchi caratteristici del Cr e quelli del Ca anche la presenza in tracce di fosforo (P) e di cloro (Cl) (Fig.4.1.3.). La presenza di fosforo può essere ricondotta alla presenza di agenti disperdenti come i polifosfati, e alla presenza di agenti sequestranti come l'esametafosfato [20, 22].

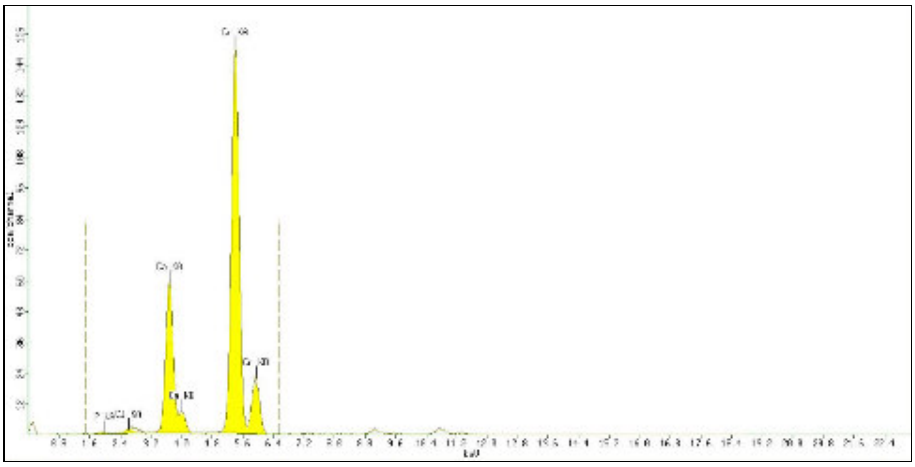


Fig. 4.1.3: Spettro XRF del campione prelevato dalla stesura pittorica VG.

Il campione di pittura bianca ad olio (OW), sottoposto ad analisi XRF ha confermato quanto indicato sull'etichetta del tubetto di pittura, poiché la presenza di titanio (Ti) e di zinco (Zn) dimostra che è presente una miscela di bianco di titanio (TiO_2) e bianco di zinco (ZnO). Questo pigmento spesso viene aggiunto in miscela per migliorarne la stendibilità a pennello. Inoltre, la presenza di Ca, segnala che anche in questo caso è stato probabilmente aggiunto del $CaCO_3$ come sostanza riempitiva.

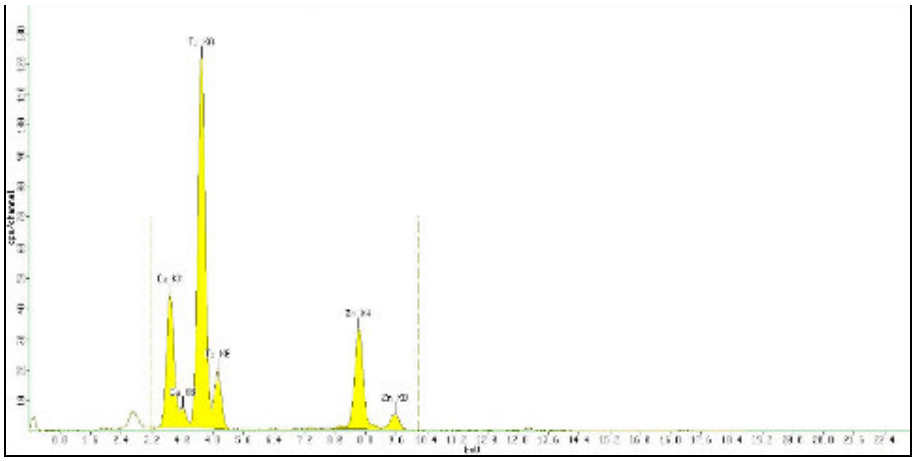


Fig.4.1.4: Spettro XRF del campione prelevato dalla stesura pittorica OW.

L'analisi sul campione bianco acrilico (AW) non ha portato ad informazioni aggiuntive a quanto già riportato sull'etichetta del prodotto; infatti lo spettro XRF mostra la presenza dei picchi caratteristici del titanio, riconducibile quindi al pigmento ossido di titanio (fig.4.1.5.).

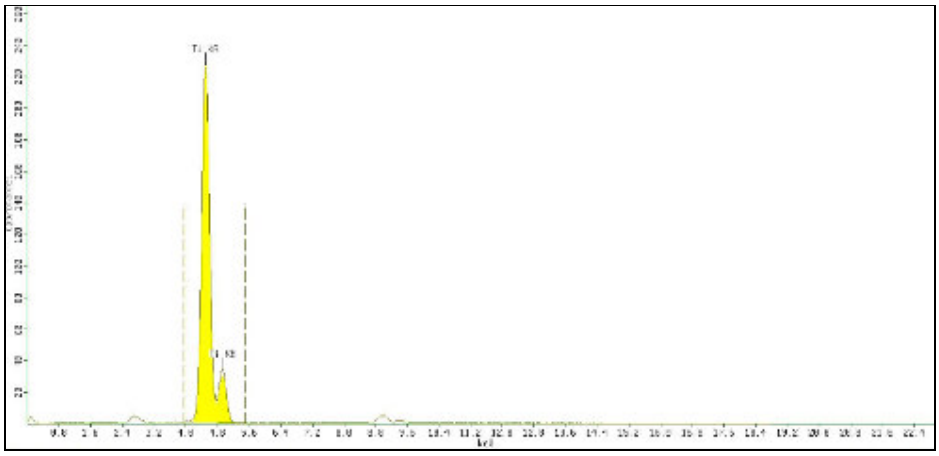


Fig.4.1.5: Spettro XRF del campione prelevato dalla stesura pittorica AW.

Nel campione della stesura bianca di pittura vinilica (VW) è stata riscontrata la presenza di più elementi nella sua composizione. Oltre al Ti, si sono rilevati Ca, P e alluminio (Al). Il calcio, presente in quantità abbastanza elevata, si pensa sia dovuto anche in questo caso all'utilizzo di $CaCO_3$ come riempitivo. Il fosforo è riconducibile, anche in questo caso, alla presenza di alcuni agenti disperdenti (polifosfati), e alla presenza di agenti sequestranti (esametafosfato). L'alluminio, presente in minima quantità, è riconducibile all'introduzione di additivi (probabilmente lo stearato di alluminio) nella formulazione.

Da quest'analisi ci si sarebbe aspettato anche di trovare gli elementi tipici del litopone PW5 (miscela di solfato di bario e solfuro di zinco), come viene riportato nell'etichetta del prodotto, dove si dice che la pittura contiene una miscela di PW5 e PW6. In realtà le analisi XRF non lo riscontrano.

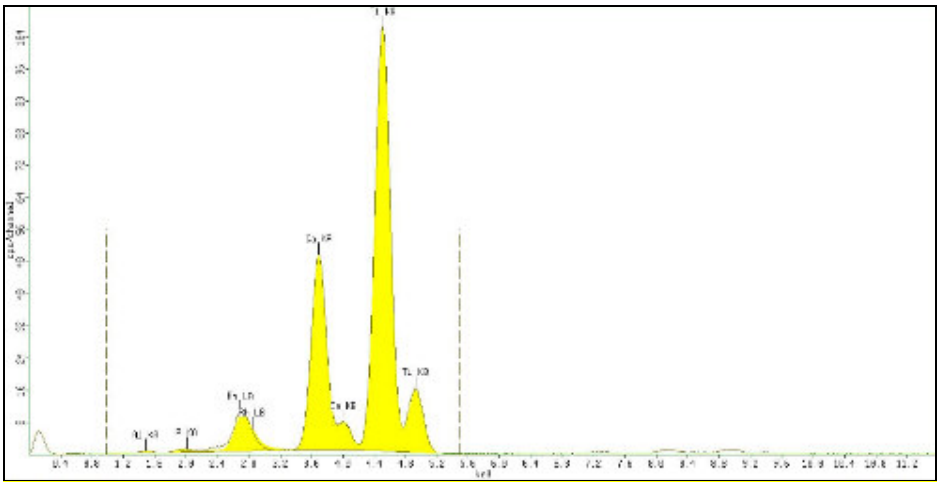


Fig.4.1.6: Spettro XRF del campione prelevato dalla stesura pittorica VW.

L'analisi sul campione OY ha evidenziato la presenza di zolfo (S), che si ipotizza essere dovuta a tensioattivi anionici o ad agenti disperdenti (come ad esempio i solfonati). Sono stati poi determinati altri elementi presenti in minore quantità: Al, Ca, ferro (Fe) e cobalto (Co). Questi elementi potrebbero essere riconducibili agli additivi presenti in miscela utilizzati come agenti disperdenti (per esempio lo stearato di alluminio) o come pigmenti siccativi, i quali hanno una reazione catalitica nel processo di polimerizzazione del legante lipidico e per questo vengono aggiunti nella formulazione [15, 22] (si veda il capitolo 1.1.1.).

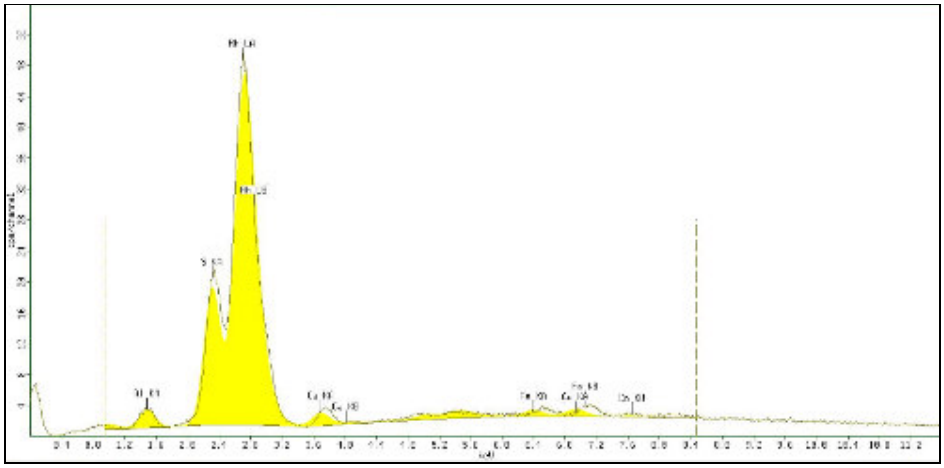


Fig.4.1.7: Spettro XRF del campione prelevato dalla stesura pittorica OY.

Il campione di stesura AY (acrilico giallo), mostra sempre Ca e Fe, ma anche elementi come Cu, silicio (Si) e iodio (I). Cu, Ca, Fe sono indicativi della presenza di sali metallici, mentre il silicio potrebbe essere ricondotto ad agenti antischiuma, i quali sono solitamente oli siliconici. Anche lo iodo, presente in minima quantità, è riconducibile alla presenza di additivi, si suppone di iodidrine, impiegate nel processo di produzione di pitture sintetiche come appunto gli acrilici [20, 22].

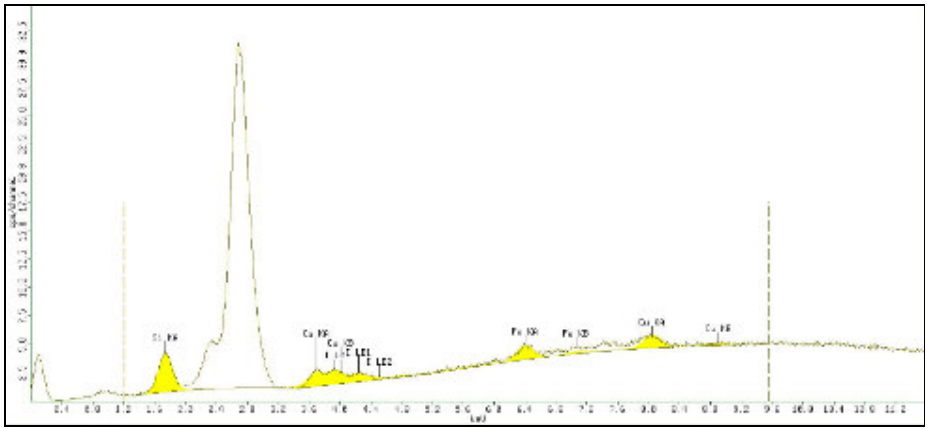


Fig.4.1.8: Spettro XRF del campione prelevato dalla stesura pittorica AY.

Il campione giallo vinilico (VY) risulta contenere una quantità elevata di Ca, riconducibile al $CaCO_3$ e tracce minime di fosforo, riscontrato in tutte le pitture viniliche e si ipotizza che possa essere dovuto all'utilizzo di agenti disperdenti o sequestranti come i polifosfati [20, 22].

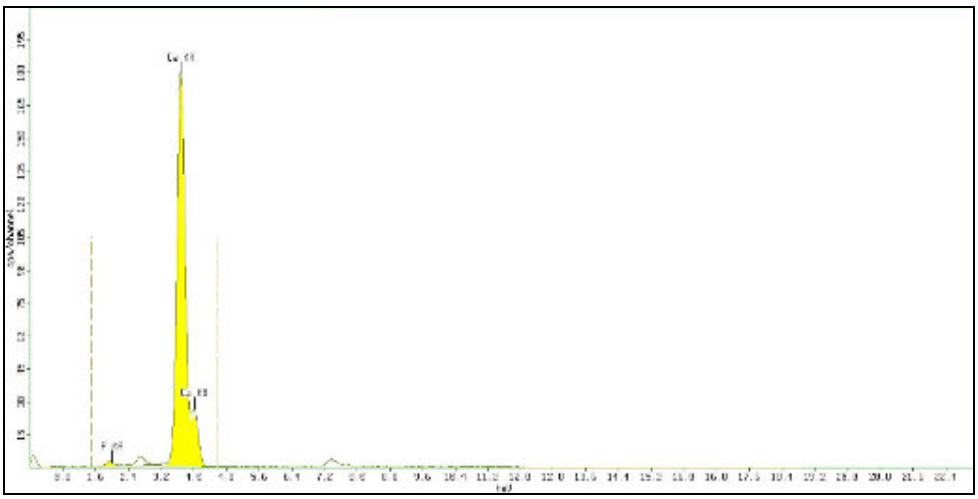


Fig.4.1.9: Spettro XRF del campione prelevato dalla stesura pittorica VY.

Per quanto riguarda la caratterizzazione delle pitture esaminate, si può dire che l'analisi XRF ha portato alla conferma delle indicazioni esplicate sull'etichetta dei prodotti, tranne nel caso del campione di pittura bianca vinilica (VW) in cui non è stata riscontrata la presenza del pigmento PW5 (miscela di solfato di bario e solfuro di zinco), come invece indicato.

L'analisi è stata utile poi ad evidenziare la presenza di eventuali sostanze utilizzate come riempitivi. In diversi campioni è stato individuato Ca riconducibile all'utilizzo di $CaCO_3$, infatti molto spesso alle miscele di pitture vengono aggiunti degli inerti inorganici. Essi fungono da materiale riempitivo, che aumenta il volume delle pitture ma influendo in maniera minima sulle loro proprietà; questi pigmenti sono usati molto spesso perché meno costosi. In particolare è stato individuato abbondantemente negli oli e nei vinilici sia verdi che bianchi, mentre negli acrilici è presente in minima quantità o addirittura non rilevato nel caso della pittura acrilica bianca. Per quanto riguarda le pitture gialle, la quantità di Ca è minima negli oli e negli acrilici, mentre risulta molto abbondante nel campione di pittura vinilica.

L'analisi ha inoltre messo in luce la presenza di altri elementi (Fe, Al, Co, Cu,Si,S, I, Cl) presenti in piccole quantità soprattutto nelle pitture gialle e la presenza di fosforo

in tutti i campioni di pitture viniliche. Questi elementi sono riconducibili alla presenza di vari additivi e ad alcuni residui dei reagenti del processo di produzione.

	Elementi												
	Al	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**Ca**	**Ti**	**Cr**	**Fe**	**Co**	**Cu**	**Zn**	**I**
OG						X		X					
AG						X		X					
VG			X		X	X		X					
OW						X	X					X	
AW							X						
VW	X		X			X	X						
OY	X			X		X			X	X			
AY		X				X			X		X		X
VY			X			X							

Tab.4.1.1: Tabella riassuntiva degli elementi individuati tramite analisi XRF.

4.1.2. Analisi delle stesure tramite FTIR-ATR

Le analisi in spettrofotometria FTIR-ATR sono state utili per studiare la formulazione delle pitture. Inoltre tale analisi ha permesso di individuare eventuali materiali riempitivi, dei quali le ditte produttrici non sempre esplicitano la natura, ma che sono spesso utilizzati nelle pitture attualmente in commercio [11, 19, 20].

Di seguito vengono riportati gli spettri FTIR-ATR ottenuti dall'analisi dei campioni di stesure pittoriche originali e in tabella sono riportati i principali picchi riconducibili agli elementi costitutivi di tali pitture.

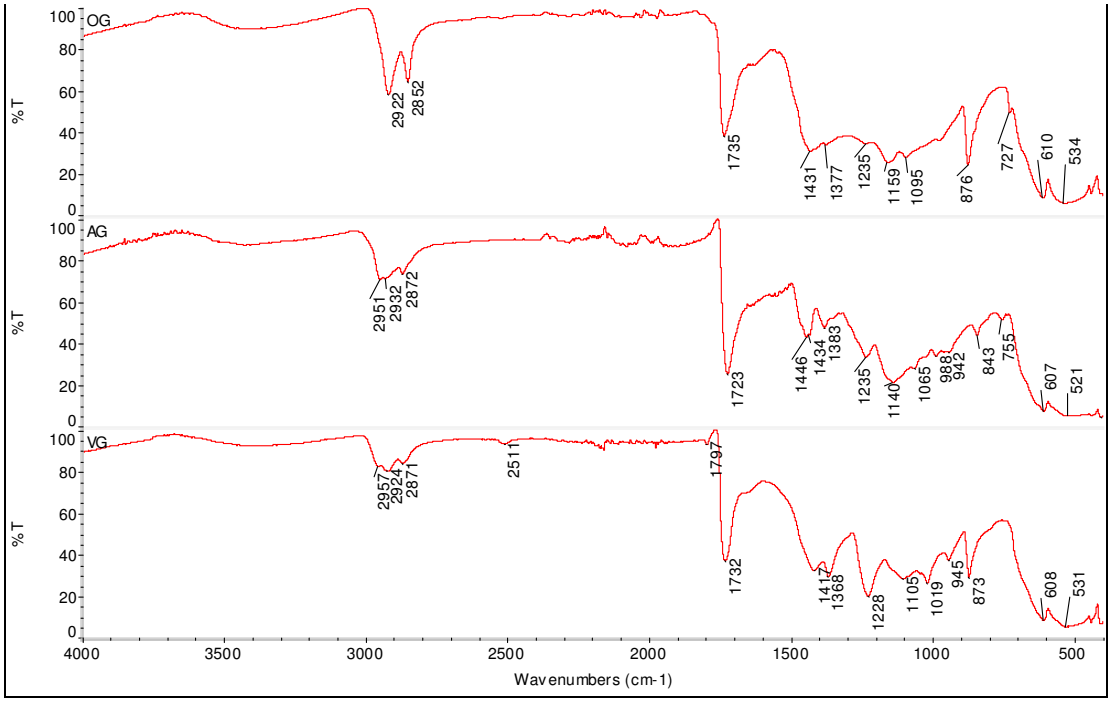


Fig.4.1.10: Spettri FTIR-ATR delle stesure pittoriche verdi (in ordine, dall'alto:OG, AG, VG).

Campione	Numero d'onda (cm^{-1})	Moti vibrazionali dei legami		Origine
OG	2922, 2852	C-H stretching		Legante: olio siccativo
	1735	C=O stretching		
	1377	CH_3 wagging	Finger print region	
	1235, 1159, 1095	C-O stretching		
	1431, 876, 727			Extender: $CaCO_3$
	610, 534			Pigmento: Ossido di cromo
AG	2951, 2932, 2872	C-H stretching		Legante: acrilico (nBA-MMA)
	1723	C=O stretching		
	1446, 1434, 1383	CH stretching CH bending	Finger print region	
	1235, 1140, 1065, 988, 942	CO stretching CC stretching		
	843, 755	CH rock		
	607, 521			Pigmento: Ossido di cromo
VG	2957, 2924, 2871	C-H stretching		Legante: vinilico (PVA-VeoVA)
	1732	C=O stretching		
	1417, 1368, 1228, 1105, 1019, 945	Finger print region		
	2511, 1797, 1420, 873			Extender: $CaCO_3$
	608, 531			Pigmento: Ossido di cromo

Tab.4.1.2.: Picchi osservati negli spettri FTIR-ATR e rispettive bande di assorbimento.

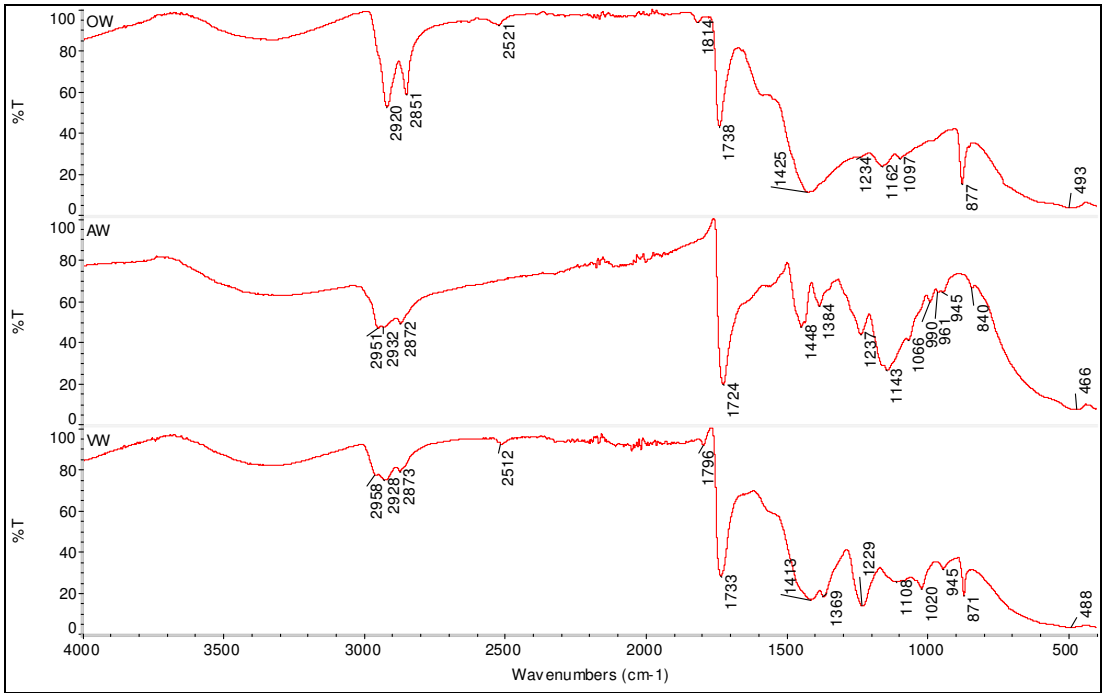


Fig.4.1.11: Spettri FTIR-ATR delle stesure pittoriche bianche (in ordine, dall'alto:OW, AW, VW).

Campione	Numero d'onda (cm^{-1})	Moti vibrazionali dei legami		Origine
OW	2920, 2851	C-H stretching		Legante: olio siccativo
	1738	C=O stretching		
	1234, 1162, 1097	C-O stretching C-C	Finger print region	
	2521, 1814, 1425, 877			Extender: $CaCO_3$
	493			Pigmento: TiO_2-ZnO
AW	2951, 2932, 2872	C-H stretching		Legante: acrilico (nBA-MMA)
	1724	C=O stretching		
	1448, 1384	CH stretching CH bending	Finger print region	
	1237, 1143, 1066, 990, 961, 945	CO stretching CC stretching		
	840	CH rock		
	466			Pigmento: TiO_2
VW	2958, 2928, 2873	C-H stretching		Legante: vinilico (PVA-VeoVA)
	1733	C=O stretching		
	1413, 1369, 1229, 1108, 1020, 945	Finger print region		
	2512, 1796, 1413, 1530, 871			Extender: $CaCO_3$
	488			Pigmento: TiO_2

Tab.4.1.3.: Picchi osservati negli spettri FTIR-ATR e rispettive bande di assorbimento.

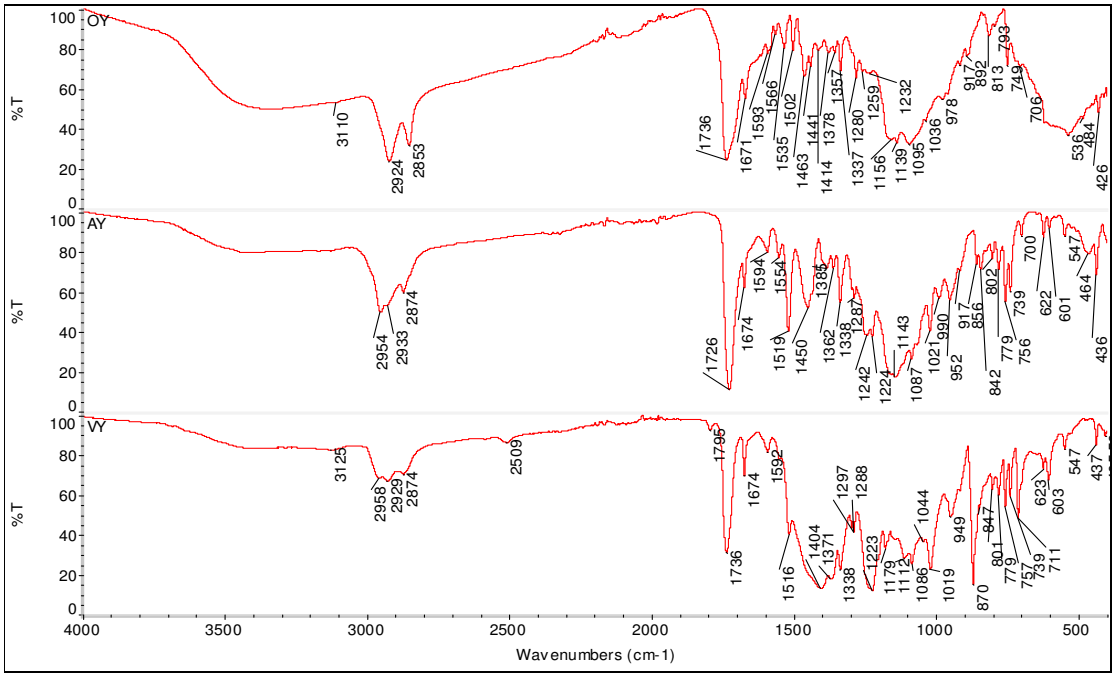


Fig.4.1.12: Spettri FTIR-ATR delle stesure pittoriche gialle (in ordine, dall'alto:OY, AY, VY).

Campione	Numero d'onda (cm^{-1})	Moti vibrazionali dei legami		Origine
OY	2924, 2853	stretching C-H		Legante: olio siccativo
	1736	stretching C=O		
	1463	C-H bending	Finger print region	
	1378	CH_3 wagging		
	1259, 1156, 1095	C-O stretching		
	1671, 1337, 1232, 1036, 813, 793, 749			Pigmento: PY74
	3110, 1593, 1585, 1566, 1535, 1502, 1280, 1139, 749			Pigmento: PY3
AY	2954, 2934, 2874	C-H stretching		Legante: acrilico (nBA-MMA)
	1726	C=O stretching		
	1450, 1385, 1362	CH stretching CH bending	Finger print region	
	1242, 1143, 990, 952	CO stretching CC stretching		
	856, 842	CH rock		
	1674, 1594, 1554, 1519, 1338, 1224, 1087, 1021, 802, 779, 756, 739			Pigmento: PY74
VY	2959, 2929, 2874	C-H stretching		Legante: vinilico (PVA-VeoVA)
	1736	C=O stretching		
	1404, 1371, 1223, 1085	Finger print region		
	3125, 1674, 1592, 1551, 1516, 1338, 1297, 1288, 1179, 1112, 1044, 847, 801, 779, 757, 739			Pigmento: PY74
	2509, 1795, 1404, 870, 711			Extender: $CaCO_3$

Tab.4.1.4: Picchi osservati negli spettri FTIR-ATR e rispettive bande di assorbimento.

Dalle analisi è stata confermata la natura dei leganti: si stratta di un acrilico, precisamente di una miscela polimerica, p(nBA-MMA); ottenuta dalla copolimerizzazione di n-butilmetacrilato e metilmetacrilato, di un vinilico (PVA-VeoVa) contenente monomeri di vinilacetato e vinil-versatato; e di un olio siccativo di cui però, mediante questa tecnica, non è possibile identificarne il tipo esatto.

La natura dei pigmenti viene confermata in tutti i casi, tranne nella pittura vinilica bianca in cui non viene riscontrata la presenza del pigmento PW5 (miscela di solfato di bario e solfuro di zinco) riportata nell'etichetta.

La presenza di $CaCO_3$ utilizzato come riempitivo è stata riscontrata in tutte le pitture a base di legante vinilico e negli oli verde e bianco.

4.1.3. Analisi delle stesure tramite TG-DSC

I termogrammi ottenuti sono stati interpretati considerando sia la perdita di massa espressa in % (TG) sia i processi esotermici ed endotermici in funzione della temperatura (DSC). Nelle figure seguenti sono riportati i termogrammi TG-DSC. L'ordine in cui sono riportati prevede una suddivisione in base al tipo di pigmento (verde, bianco e giallo) e al tipo di legante (olio, acrilico e vinilico).

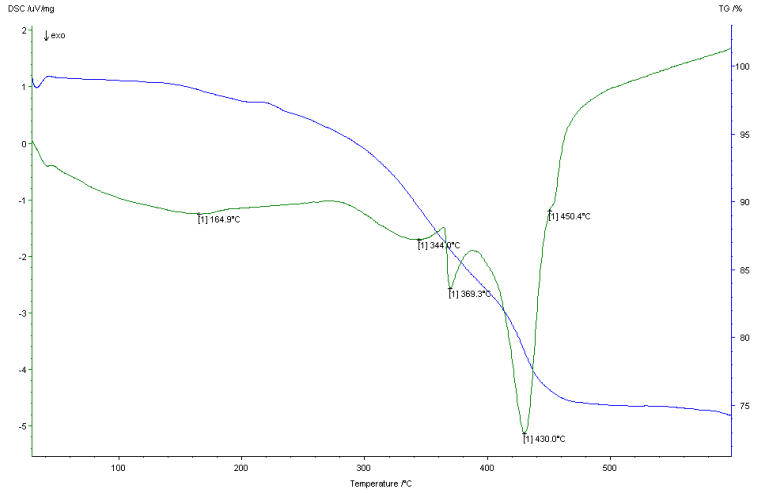


Fig.4.1.13.: Termogramma TG-DSC del campione di stesura pittorica OG.

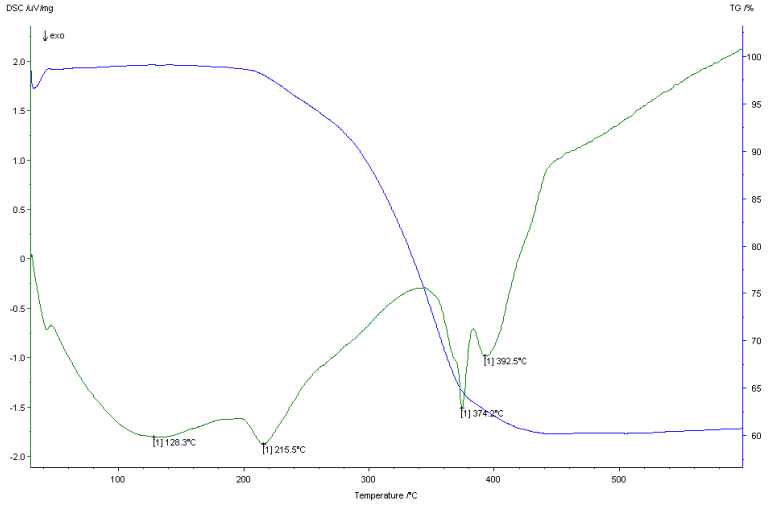


Fig.4.1.14.: Termogramma TG-DSC del campione di stesura pittorica AG.

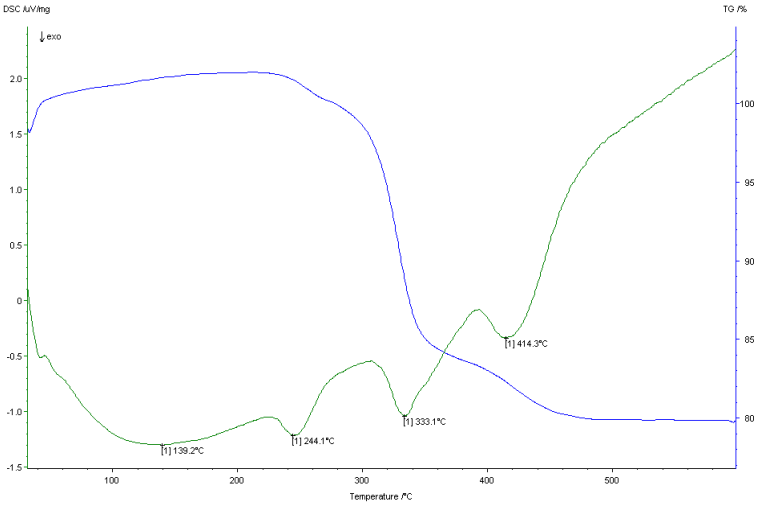


Fig.4.1.15.: Termogramma TG-DSC del campione di stesura pittorica VG.

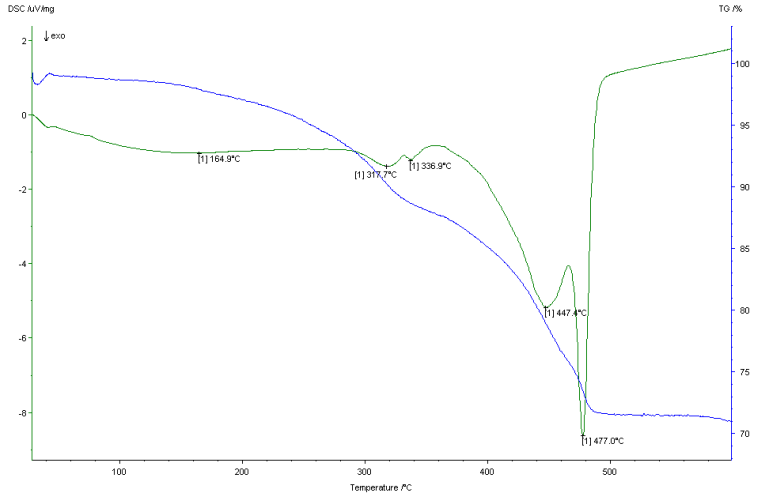


Fig.4.1.16.: Termogramma TG-DSC del campione di stesura pittorica OW.

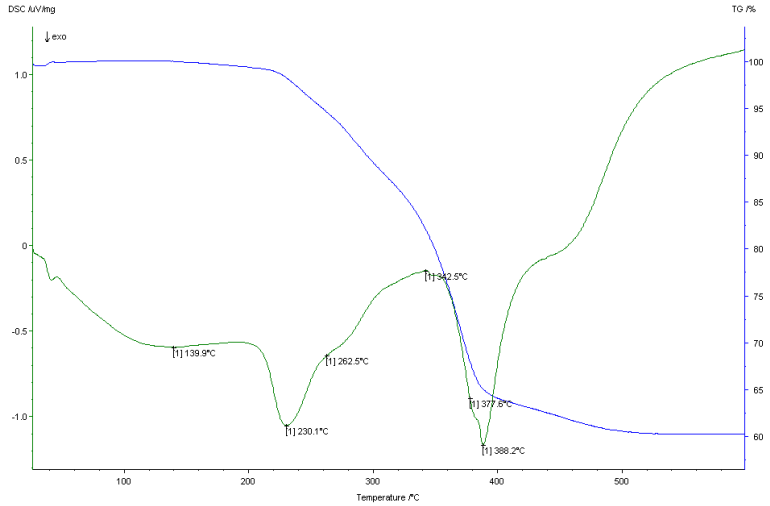


Fig.4.1.17.: Termogramma TG-DSC del campione di stesura pittorica AW.

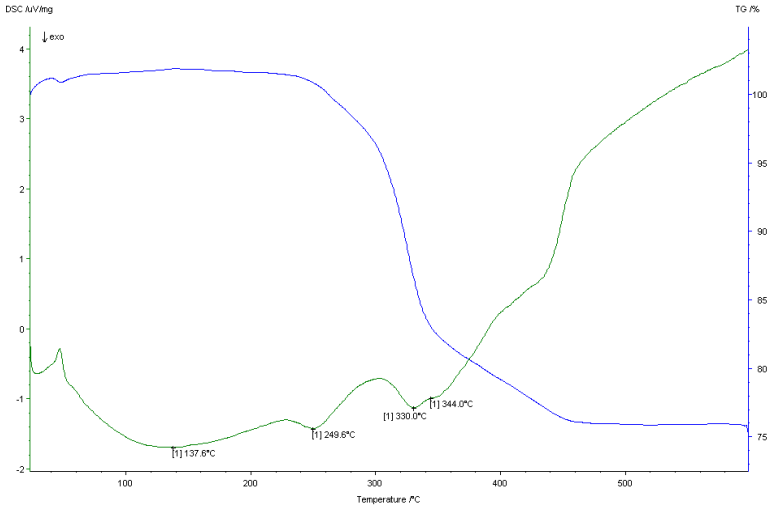


Fig.4.1.18.: Termogramma TG-DSC del campione di stesura pittorica VW.

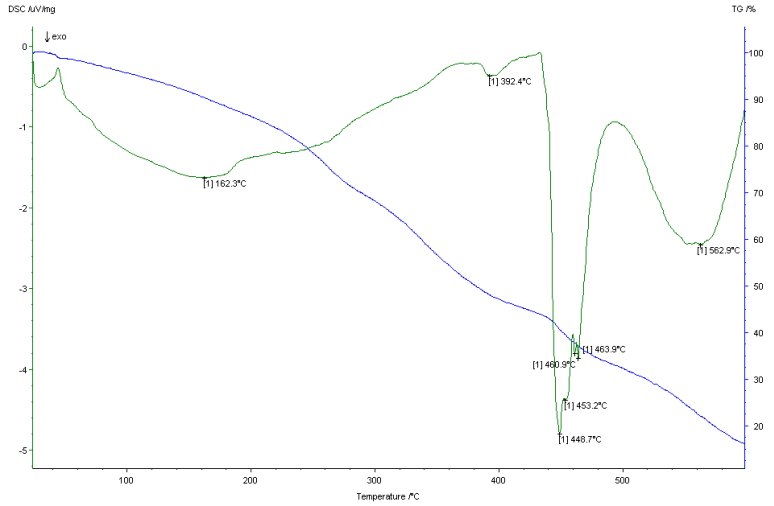


Fig.4.1.19.: Termogramma TG-DSC del campione di stesura pittorica OY.

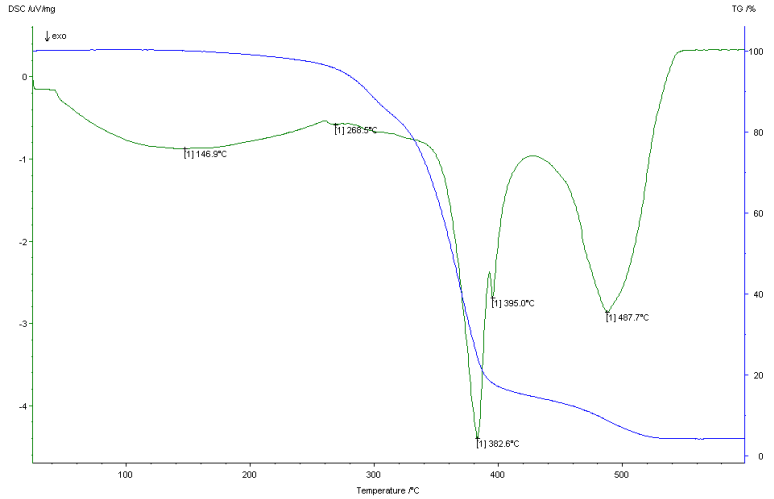


Fig.4.1.20.: Termogramma TG-DSC del campione di stesura pittorica AY.

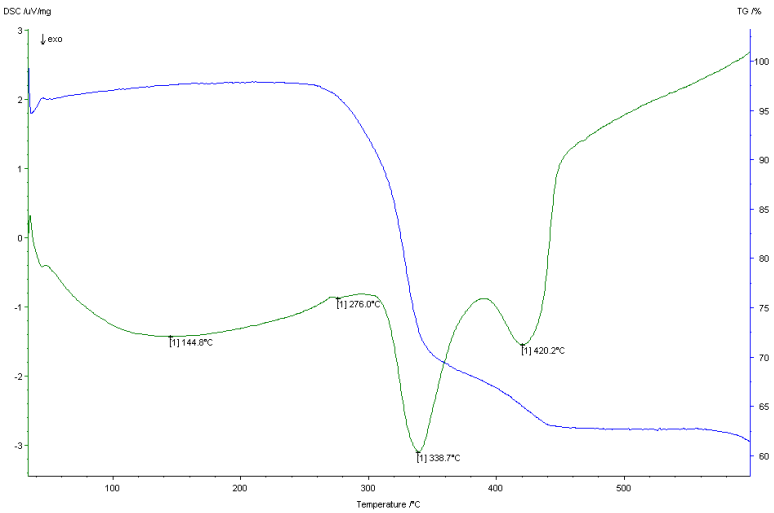


Fig.4.1.21.: Termogramma TG-DSC del campione di stesura pittorica VY.

Le variazioni di massa % sono state calcolate considerando tre intervalli di temperatura in cui avvengono le maggiori perdite di massa per le varie pitture:

1°: 30-200°C

2°: 200-400°C

3°:400-600°C.

Durante il processo di riscaldamento di un materiale avvengono dei fenomeni di combustione a diversi gradi. Nell'intervallo di temperature 30-200°C, si ha un primo processo di evaporazione dell'acqua nel caso delle pitture acriliche; mentre al di sopra dei 200°C si registra la maggior perdita di massa nei materiali pittorici dovuta ad una duplice fase di combustione.

In tabella 4.1.5. vengono riassunti i risultati delle variazioni di massa % riscontrate in ogni singolo range di temperature e la variazione di massa totale (espressa in %).

		Risultati TG		
		Regione in cui avviene la perdita di massa	Variazione di massa %	Variazione totale di massa %
Campioni analizzati	OG	30-200°C 200-400°C 400-600°C	-1,33 -14,03 -9,09	-24,45
	AG	30-200°C 200-400°C 400-600°C	/ -36,60 -1,26	-37,86
	VG	30-200°C 200-400°C 400-600°C	/ -18,95 -3,18	-22,13
	OW	30-200°C 200-400°C 400-600°C	-1,45 -11,92 -14,12	-27,49
	AW	30-200°C 200-400°C 400-600°C	-0,20 -35,34 -3,79	-39,33
	VW	30-200°C 200-400°C 400-600°C	/ -22,41 -4,04	-26,45
	OY	30-200°C 200-400°C 400-600°C	-13,84 -39,14 -30,95	-83,93
	AY	30-200°C 200-400°C 400-600°C	-1,07 -82,05 -12,77	-95,89
	VY	30-200°C 200-400°C 400-600°C	-2,05 -30,92 -5,40	-38,37

Tab.4.1.5.: Risultati dell'analisi TG-DSC – variazioni di massa % dei campioni.

Tutti i campioni di stesure pittoriche analizzati hanno subito una perdita di massa, la quale risulta essere di maggiore entità nelle pitture contenenti il pigmento giallo organico, rispetto alle pitture contenenti pigmenti inorganici. Infatti le sostanze organiche generalmente subiscono processi di combustione a temperature inferiori rispetto alle sostanze inorganiche.

Si nota che, a parità di pigmento contenuto, le pitture a base di legante acrilico hanno una maggior perdita di massa % rispetto alle altre pitture poiché vi è l'evaporazione della componente liquida della dispersione acquosa.

Gli acrilici, inoltre, come si è visto dalle analisi FTIR-ATR, non contengono materiali riempitivi (es. $CaCO_3$) a differenza dei vinilici e quindi hanno un maggior contenuto di materiali organici (soprattutto nel caso dell'acrilico giallo) inclini alla combustione.

Solamente il campione di pittura ad olio gialla (OY) perde peso (il 13,84%) nell'intervallo di temperatura tra 30-200℃, mentre tutte le altre pitture non subiscono considerevoli variazioni di peso.

La perdita di massa % totale nel campione OY è maggiore che nelle altre pitture, probabilmente perché esso contiene una serie di additivi (come lo stearato di alluminio che, in seguito alle analisi XRF, si pensa sia presente nella formulazione pittorica) i quali subiscono anch'essi combustione [15].

Alcune considerazioni sulle curve DSC possono essere fatte osservando a che temperatura si registrano i picchi dei processi esotermici ed endotermici che avvengono durante l'analisi. In tabella 4.1.6. si è scelto di riportare solamente i picchi esotermici.

		Risultati DSC
		Picchi esotermici
Campioni analizzati	OG	164.9℃; 344.0℃; 369.3℃; 430.0℃; 450.4℃;
	AG	128.3℃; 215.5℃; 374.2℃; 392.5℃;
	VG	139.2℃; 244.1℃; 333.1℃; 414.3℃;
	OW	164.9℃; 317.7℃; 336.9℃; 447.4℃; 477.0℃;
	AW	139.9℃; 230.1℃; 262.5℃; 342.5℃; 377.6℃; 388.2℃
	VW	137.6℃; 249.6℃; 330.0℃; 344.0℃;
	OY	162.3℃; 392.4℃; 448.7℃; 453.2℃; 460.9℃; 463.9℃; 562.9℃
	AY	146.9℃; 268.5℃; 382.6℃;395.0℃; 487.7℃;
	VY	144.8℃; 276.0℃; 338.7℃; 420.2℃;

Tab.4.1.6: Risultati dell'analisi TG-DSC – Temperature a cui si registrano i picchi esotermici.

Nelle pitture ad olio OG e OW si riscontra un picco esotermico relativo alla decomposizione dei perossidi a 164.9 °C e a 162.3°C nel campione OY. Questo picco esotermico è riconducibile alla presenza di olio di lino come legante ed è relativo alla decomposizione dei perossidi che si formano durante il processo di formazione del film pittorico. Come riscontrato in altri studi, questo picco esotermico è assente in pitture fresche, appena fatte uscire dal tubetto, mentre è risultato essere più evidente nel caso di film pittorici con una maggiore presenza di perossidi e idroperossidi, prodotti del processo di polimerizzazione dell'olio venuto in contatto con l'ossigeno [14, 15, 17].

Una doppia decomposizione ossidativa nel campione OG si riscontra a 369.3°C e a 430.0°C, mentre nel campione OW i due picchi esotermici sono a temperature superiori (447.4°C e 477.0°C) tipiche di film pittorici con un buon avanzamento del processo di asciugatura [14, 15] accelerato dalla presenza del pigmento a base di ossido di titanio (pigmento catalizzatore nelle reazioni di ossidazione).

Il campione OY presenta una serie di picchi esotermici (448.7°C, 453.2°C, 460.9°C, 463.9°C, 562.9°C) legati probabilmente anche alla componente organica del pigmento. In particolare il picco esotermico registrato nella pittura ad olio a 562.9°C nell'acrilico è a 487.7°C e nel vinilico a 420°C.

Per quanto riguarda le pitture acriliche e viniliche si registra in tutte un debole picco attorno a 55°C seguito da un picco esotermico allargato tra i 130-150°C tipico di queste pitture e legato alla degradazione del polimero [18]. Pitture a base di leganti sintetici, durante processi di riscaldamento subiscono una decomposizione che porta alla frammentazione delle catene polimeriche e alla formazione dei monomeri di base. Nel caso degli acrilici si ottengono gli esteri dell'acido acrilico (acrilati e metacrilati), nel caso dei vinilici si ottengono molecole di acido acetico e altri composti aromatici come toluene e naftalene [20].

Mentre i campioni VG e VW presentano curve DSC simili, nel campione VY i processi esotermici che avvengono sono riconducibili anche alla presenza del pigmento organico.

I processi endo- ed esotermici sono fortemente influenzati dalla natura del legante e del pigmento, e dalla sinergia dei due. Infatti pitture contenenti lo stesso tipo di legante ma diverso pigmento, presentano processi termici a temperature diverse; e lo stesso vale se si considerano pitture aventi lo stesso pigmento ma diverso legante.

4.1.4. Analisi delle pitture tramite Py-GC-MS

Le analisi effettuate su campioni di pittura ad olio, acrilica e vinilica gialla mediante Py-GC-MS hanno permesso di determinare i composti delle pitture, fornendo gli spettri cromatografici TIC (Total Ion Current) rappresentativi del campione (fig.4.1.23, 4.1.25 e 4.1.27.) e gli spettri di massa dei singoli composti individuati.

Nei cromatogrammi sono presenti i picchi dei composti organici caratteristici dei leganti e dei pigmenti organici (PY3, PY74) e dei due standard interni utilizzati (l'acido tridecanoico FA-C13 e l'acido tricosanoico FA-C23).

Le liste complete dei composti, individuati nelle tre tipologie di pitture tramite Py-GC-MS, vengono riportate nelle tabelle 4.1.7, 4.1.8 e 4.1.9.

Pitture ad olio

I principali acidi grassi solitamente presenti nelle pitture ad olio [15, 19, 20] sono stati individuati, sottoforma di metil esteri, nel campione di pittura in esame. Si tratta di glicerolo, acidi grassi saturi a catena corta (caprilico C8, nonanoico C9, caprico C10, laurico C12) e acidi grassi saturi a lunga catena (miristico C14, palmitico C16, stearico C18, behenico C22). Sono stati individuati acidi grassi dicarbossilici (adipico 2C6, pimelico 2C7, suberico 2C8, azelaico 2C9, sebacico 2C10) prodotti dalle reazioni di ossidazione dell'olio una volta a contatto con l'ossigeno molecolare.

È stato riscontrato anche l'acido grasso insaturo oleico C18 che non ha ancora subito ossidazione completa. Infatti i campioni di pittura analizzati non sono oli invecchiati, ma sono ancora relativamente freschi e quindi l'acido oleico è ancora parzialmente presente nella composizione pittorica a causa della sua minore predisposizione ad ossidarsi (presenza di un solo doppio legame) rispetto agli acidi linoleico e linolenico (rispettivamente con 2 doppi legami e 3 doppi legami [5,14,15].

Altri picchi invece sono relativi ai composti della miscela di pigmenti gialli PY3, PY74. I due pigmenti organici durante il processo di pirolisi si decompongono in molecole caratteristiche (come la m-cloroanilina e la benzenammina, 2-metossi) identificate poi dallo strumento (fig.4.1.22.) [20].

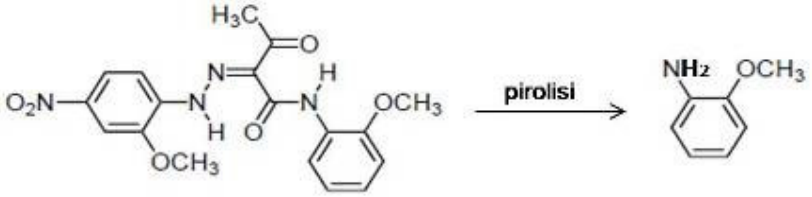
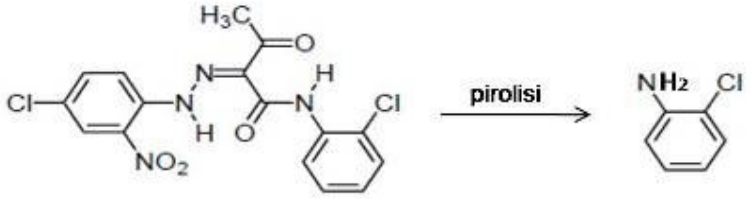
	Struttura chimica del pigmento	Molecola identificata in PY-GC-MS
PY74		
PY3		

Fig.4.1.22.: Molecole identificate tramite PY-GC-MS in seguito a pirolisi dei pigmenti gialli PY3 e PY74. [20]

Il rapporto tra l'abbondanza di acido palmitico e acido stearico (P/S) permette di identificare il tipo di olio siccativo utilizzato nella pittura [10]. In questo caso si tratta di un olio di lino poiché il rapporto P/S, calcolato come rapporto delle aree sottese dai relativi picchi, è pari a 1.5.

Sono stati individuati inoltre dei composti C18 ossidati che sono stati prodotti dalla scissione ossidativa degli acidi grassi insaturi presenti nel film lipidico fresco [15].

Dall'analisi Py-GC-MS sono stati identificati alcuni composti riconducibili ad additivi, come l'olio di ricino idrogenato (HCO *hydrogenated castor oil*, chiamato anche *castor wax*), che normalmente sono aggiunti in quantità pari all'1-2% del peso totale del pigmento. Sono identificabili grazie alla presenza di uno specifico marker, chiamato acido 12-idrossi stearico, e il prodotto di ossidazione di questo composto è l'acido 12-idrossi metossi stearico (fig.4.1.24.) [15].

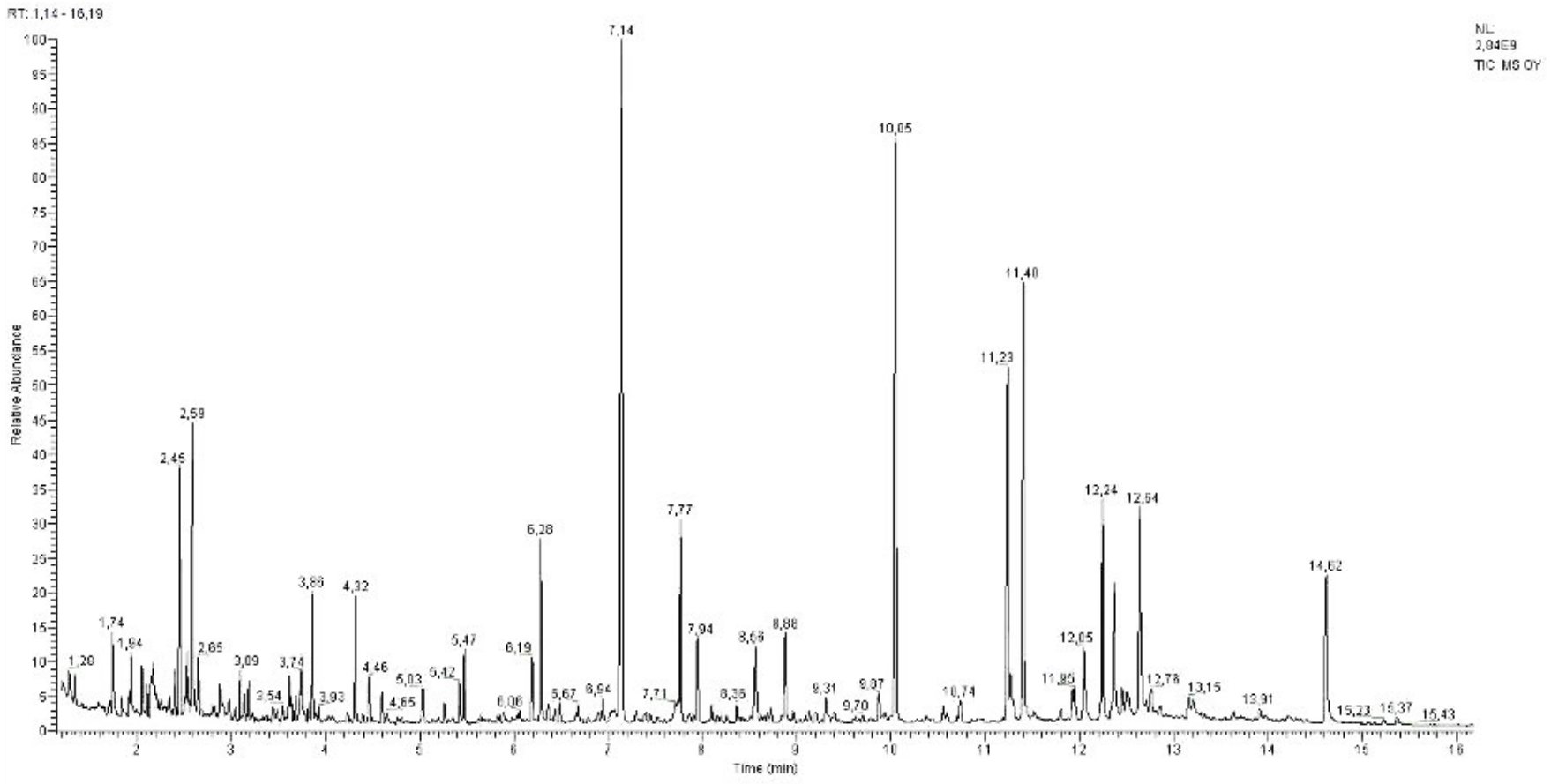


Fig.4.1.23.: Cromatogramma TIC della pittura ad olio gialla OY ottenuto dopo derivatizzazione ed analisi Py-GC-MS.

Tempo di ritenzione	Peso molecolare (m/z)	Composto	Formula bruta	Origine
2.45	120	glicerolo	$C_5H_{12}O_3$	Legante olio
2.65	130	acido esanoico	$C_7H_{14}O_2$	Legante olio
3.14	144	acido ettanoico	$C_8H_{16}O_2$	Legante olio
3.18	146	acido succinico	$C_6H_{10}O_4$	Legante olio Additivo (agente disperdente)
3.74	158	acido caprilico	$C_9H_{18}O_2$	Legante olio
3.86	127	m-cloroanilina	C_6H_6ClN	pigmento PY 3
4.32	141	2-cloro-N-metilanilina	C_7H_8ClN	pigmento PY 3
4.46	172	acido nonanoico	$C_{10}H_{20}O_2$	Legante olio
4.60	174	acido adipico	$C_8H_{14}O_4$	Prodotto di ossidazione dell'olio
4.76	137	benzenammina, 2-metossi-4-metil	$C_8H_{11}NO$	Pigmento PY74
5.26	186	acido caprico	$C_{11}H_{22}O_2$	Legante olio
5.42	188	acido pimelico	$C_9H_{16}O_4$	Prodotto di ossidazione dell'olio
6.28	202	acido suberico	$C_{10}H_{18}O_4$	Prodotto di ossidazione dell'olio
7.14	216	acido azelaico	$C_{11}H_{20}O_4$	Prodotto di ossidazione dell'olio
7.77	228	acido tridecanoico (FA-C13)	$C_{14}H_{28}O_2$	Standard interno
7.94	216	acido sebacico	$C_{11}H_{20}O_4$	Prodotto di ossidazione dell'olio
8.56	228	acido miristico	$C_{14}H_{28}O_2$	Legante olio
9.87	238	acido palmitoleico	$C_{16}H_{30}O_2$	Legante olio
10.05	270	acido palmitico	$C_{17}H_{34}O_2$	Legante olio
11.23	296	acido oleico	$C_{19}H_{36}O_2$	Legante olio
11.40	298	acido stearico	$C_{19}H_{38}O_2$	Legante olio
12.24	328	acido 12 idrossi metossi stearico	$C_{20}H_{40}O_3$	Castor wax
12.37	312	acido ottodecanoico, 9-10 epossi-cis	$C_{19}H_{36}O_3$	Prodotto di ossidazione dell'olio
12.45	312	acido ottodecanoico, 9-10 epossi-cis	$C_{19}H_{36}O_3$	Prodotto di ossidazione dell'olio
12.64	314	acido 12 idrossi stearico	$C_{19}H_{38}O_3$	Castor wax
12.76	300	9,10 dimetossi C18 metil estere		Prodotto di ossidazione dell'olio
14.62	354	acido tricosanoico (FA-C23)	$C_{24}H_{48}O_2$	Standard interno

Tab.4.1.7.: Principali composti, presenti come metil esteri, identificati in un campione di pittura ad olio gialla tramite Py-GC-MS.

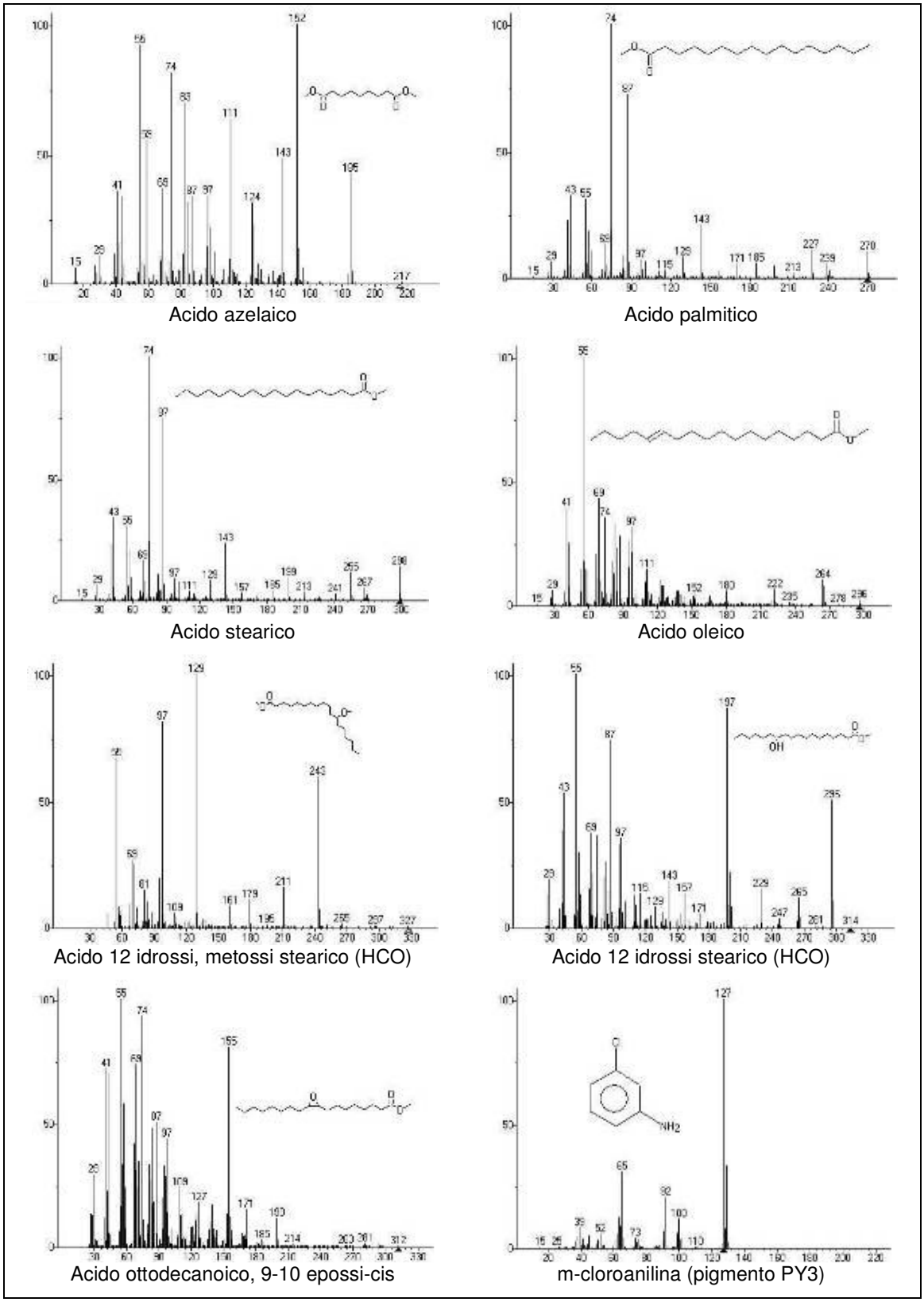


Fig.4.1.24 : Spettro di massa dei principali composti individuati in un campione di pittura ad olio gialla ottenuto tramite Py-GC-MS.

Pittura acrilica

Nel pirogramma di fig.4.1.25, il picco più intenso (a t_R=1.70 min) corrisponde al monomero metilmetacrilato (MMA). Infatti la degradazione termica prodotta dalla pirolisi induce il polimero a frammentarsi nei monomeri di partenza attraverso reazioni radicaliche [20]. Oltre al metilmetacrilato è presente, in quantità minore, anche il monomero n-butilacrilato. L'emulsione acrilica è costituita prevalentemente da MMA, monomero che conferisce maggiore durezza al polimero [20, 21].

Dalla frammentazione si ottengono anche altri sottoprodotti di pirolisi come il benzene e il naftalene (fig.4.1.26.).

A t_R=6.35 min viene individuato il dimetilftalato, un composto con funzione di plastificante esterno nelle formulazioni delle pitture, utilizzato per abbassare la temperatura di transizione vetrosa (t_g) e quindi favorire la formazione di un film pittorico di buona qualità.

È stata riscontrata la presenza del pigmento PY74 poiché, a t_R=4.76 min, è stato identificato un frammento caratteristico di questo pigmento, ovvero la benzenammina, 2-metossi-4-metil.

La presenza di acidi grassi (come l'acido oleico, stearico, linoleico, palmitico…) fa ipotizzare all'utilizzo di saponi metallici nella formulazione. Infatti, questi composti sono molto spesso aggiunti nella miscela di pittura per aumentare la facilità di dispersione del pigmento nel mezzo acquoso.

È stata,inoltre, determinata la presenza di colofonia (a t_R=12.78), sostanza aggiunta in piccola quantità per stabilizzare le pitture o per conferire loro una certa consistenza.

A t_R=8.56 min è stato individuato il dibutiltiocarbammato e a t_R=2.04 la dimetilformammide. Questi composti sono degli additivi utilizzati nella formulazione delle pitture acriliche come stabilizzanti. Probabilmente si tratta di dibutiltiocarbammato di rame (la presenza del rame era stata determinata mediante XRF), un inibitore della produzione di acido acrilico nelle pitture [27].

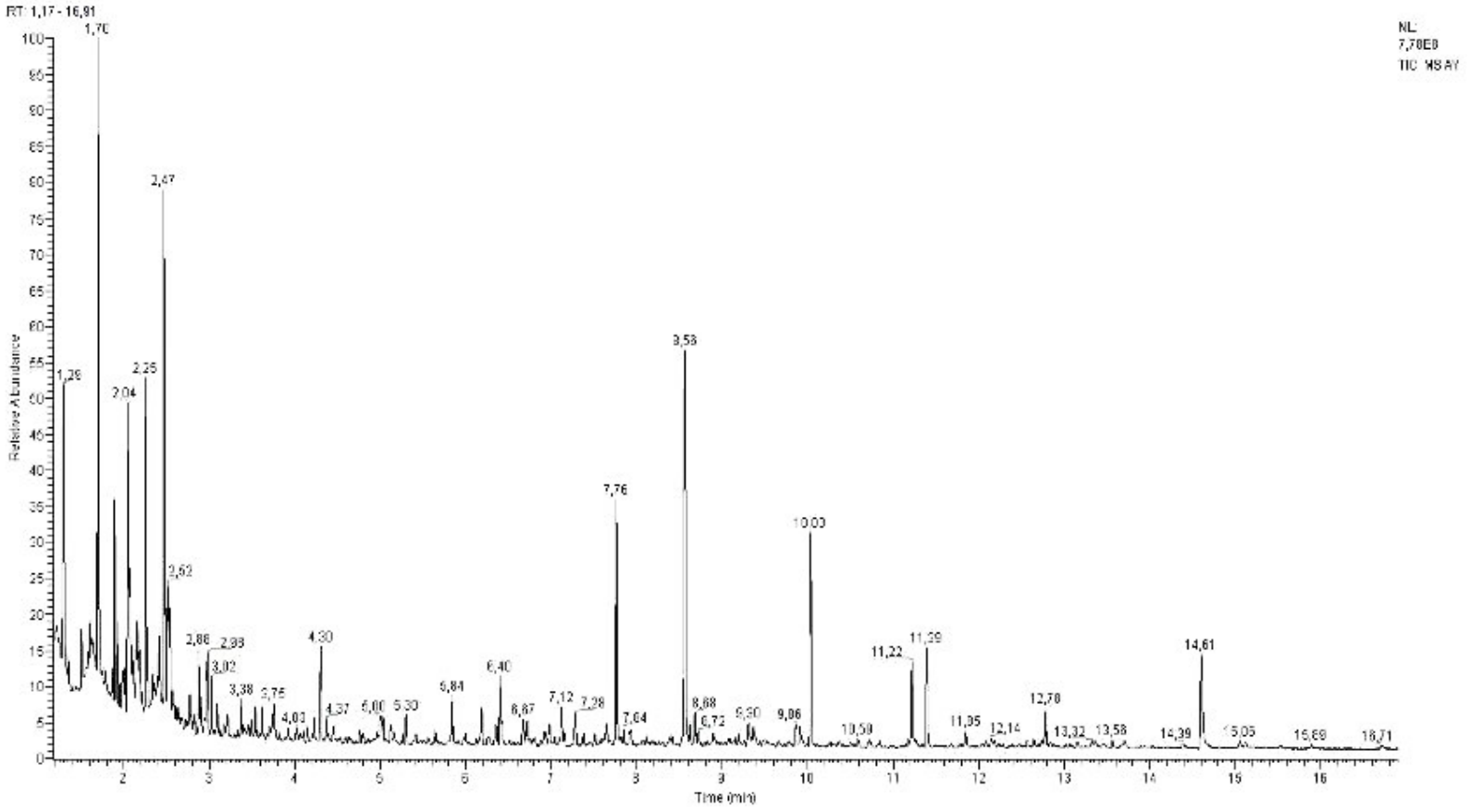


Fig.4.1.25.:Cromatogramma TIC della pittura acrilica gialla AY ottenuto dopo derivatizzazione ed analisi Py-GC-MS.

Tempo di ritenzione	Peso molecolare (m/z)	Composto	Formula bruta	Origine
1.70	100	acido metacrilico, metil estere (MMA)	C_5H8O2	Legante acrilico
2.04	73	dimetilformammide	C_3H_7NO	additivo
2.25	117	metil (dimetilammino) acetato	$C_5H_{11}NO_2$	Legante acrilico
2.51	128	N-Butilacrilato	$C_7H_{12}O_2$	Legante acrilico
2.53	104	stirene	C_8H_8	Legante acrilico
2.91	142	butilmetacrilato (BMA)		Legante acrilico
3.61	136	acido benzoico	$C_8H_8O_2$	additivo (plastificante)
4.30	128	naftalene	$C_{10}H_8$	Legante acrilico
4.76	137	benzenammina, 2-metossi-4-metil	$C_8H_{11}NO$	Pigmento PY74
5.30	142	metil naftalene	$C_{11}H_{10}$	Legante acrilico
6.27	202	acido suberico	$C_{10}H_{18}O_4$	Prodotto di ossidazione dell'olio
6.35	194	dimetilftalato	$C_{10}H_{10}O_4$	additivo (plastificante)
7.12	216	acido azelaico	$C_{11}H_{20}O_4$	Prodotto di ossidazione dell'olio
7.76	228	acido tridecanoico (FA-C13)	$C_{14}H_{28}O_2$	Standard interno
8.56	219	dibutiltiocarbammato, metil estere	$C_{10}H_{21}NS_2$	additivo
10.03	270	acido palmitico	$C_{17}H_{34}O_2$	additivo
11.18	294	acido linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	additivo
11.22	296	acido oleico	$C_{19}H_{36}O_2$	additivo
11.39	298	acido stearico	$C_{19}H_{38}O_2$	additivo
11.84	264	acido benzoic, 3,5-di-tert-butil-4-idrossi, metal estere	$C_{16}H_{24}O_3$	additivo
12.78	314	acido deidroabietico, metil estere	$C_{21}H_{30}O_2$	colofonia
14.61	354	acido tricosanoico (FA-C23)	$C_{24}H_{48}O_2$	Standard interno

Tab.4.1.8. : Principali composti, presenti come metil esteri, identificati in un campione di pittura acrilica gialla tramite Py-GC-MS.

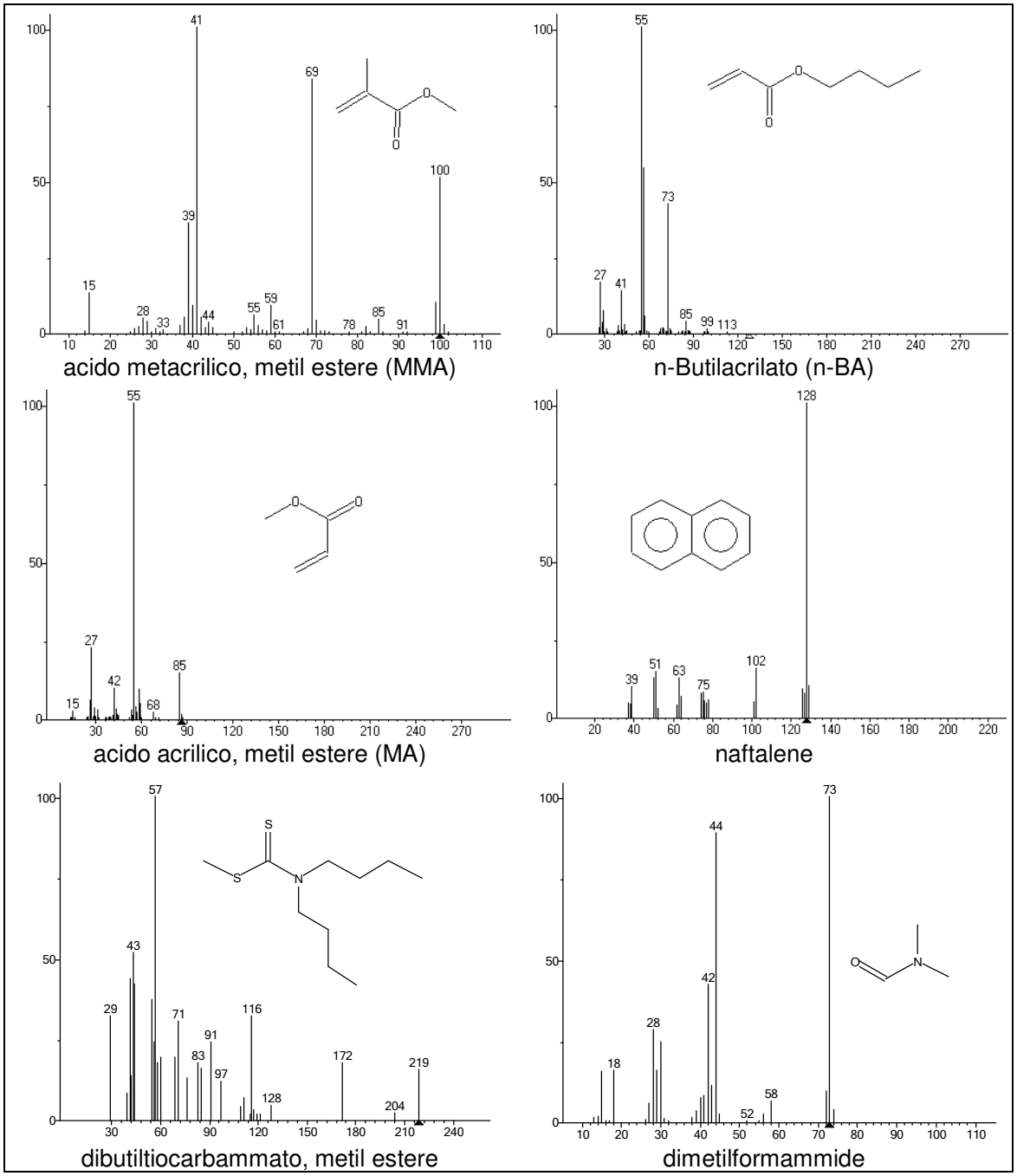


Fig.4.1.26.: Spettro di massa dei principali composti individuati in un campione di pittura acrilica gialla ottenuto tramite Py-GC-MS.

Pittura vinilica

La pirolisi delle pitture con legante vinilico comporta reazioni di eliminazione con formazione di acido acetico, di cui si nota il picco a t_R=1.94.

È stata individuata anche la benzendiammina, 2-metossi (a t_R=4.17) caratteristica della frammentazione del pigmento PY74 di cui si vede lo spettro di massa in fig.4.1.28.
L'analisi ha permesso anche l'individuazione del diisottilftalato (a t_R=13.93) utilizzato come agente plastificante nelle pitture viniliche [20].

È stata determinata, anche in questo caso, la presenza di colofonia (a t_R=12.78), utilizzata come agente stabilizzante o per conferire alla pittura vinilica una certa consistenza.

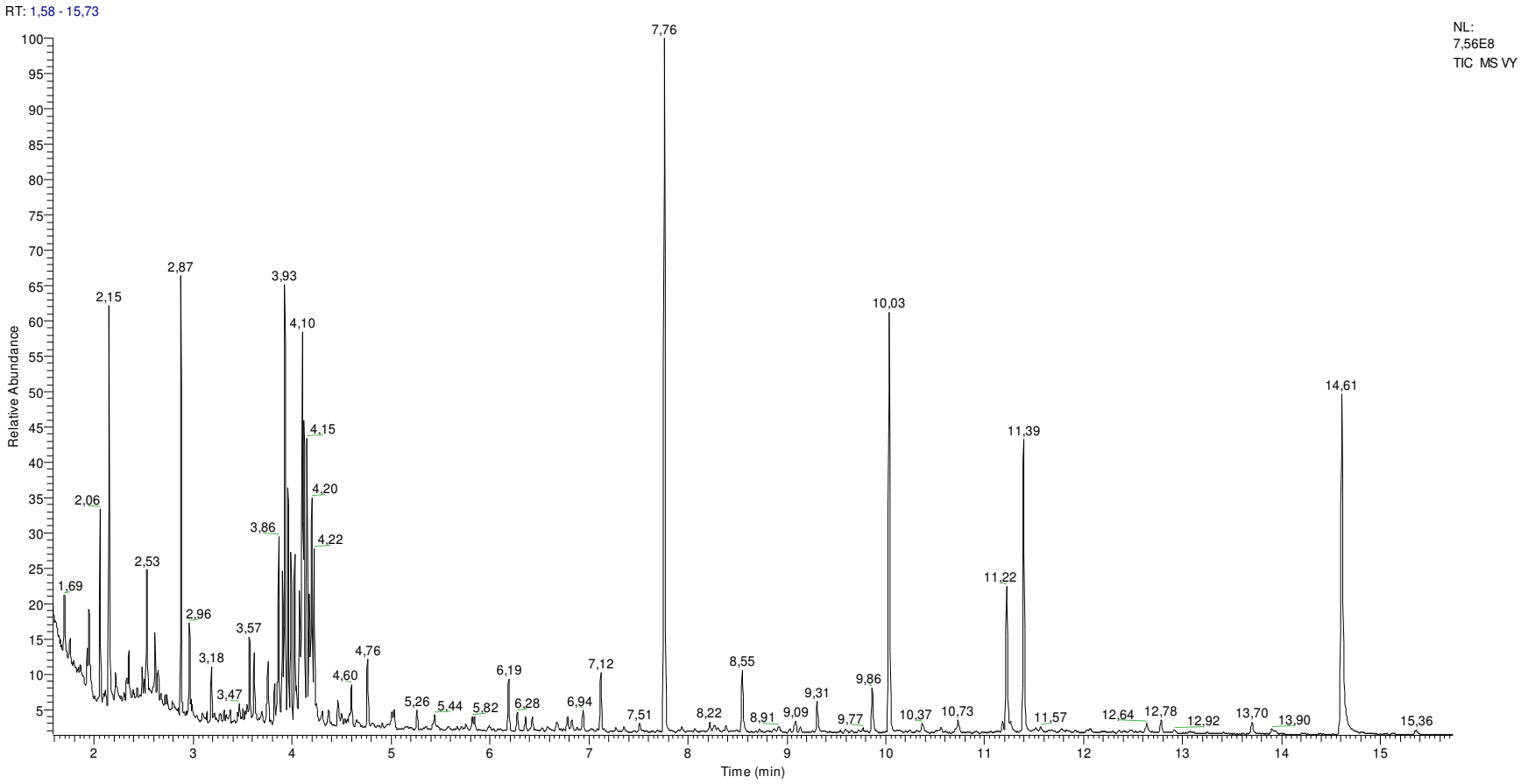


Fig.4.1.27.:Cromatogramma TIC della pittura vinilica gialla VY ottenuto dopo derivatizzazione ed analisi Py-GC-MS.

Tempo di ritenzione	Peso molecolare (m/z)	Composto	Formula bruta	Origine
1.94	104	acido acetico metossi metil	$C_4H_8O_3$	Legante vinilico
2.35	126	acido solforico	$C_2H_6O_4S$	tensioattivo
2.53	104	stirene	C_8H_8	Legante vinilico
2.96	118	α- metilstirene	C_9H_{10}	Legante vinilico
3.18	146	acido succinico	$C_6H_{10}O_4$	Additivo (disperdente)
3.61	136	acido benzoico	$C_8H_8O_2$	additivo (plastificante)
3.86	186	acido esanoico, 2-metil-2-propil	$C_{11}H_{22}O_2$	Legante vinilico
3.90	158	acido esanoico, 2 etil	$C_9H_{18}O_2$	Legante vinilico
3.93	368	acido eicosanoico, 2-etil-2-metil	$C_{24}H_{48}O_2$	Legante vinilico
4.02	368	acido eicosanoico, 2-etil-2-metil	$C_{24}H_{48}O_2$	Legante vinilico
4.07	186	acido eicosanoico, 2-metil-2-propil	$C_{11}H_{22}O_2$	Legante vinilico
4.10	186	acido esanoico, 2-metil-2-propil	$C_{11}H_{22}O_2$	Legante vinilico
4.17	123	benzenammina, 2 metossi	C_7H_8NO	Pigmento PY74
4.20	158	acido butanoico, 2acetil, 3metil	$C_8H_{14}O_3$	Legante vinilico
4.22	368	acido eicosanoico, 2-etil-2-metil	$C_{24}H_{48}O_2$	Legante vinilico
4.60	174	acido adipico	$C_8H_{14}O_4$	plastificante
4.76	137	benzenammina, 4 metossi N metil	$C_8H_{11}NO$	Pigmento PY74
7.12	216	acido azelaico	$C_{11}H_{20}O_4$	plastificante
7.76	228	acido tridecanoico (FA-C13)	$C_{14}H_{28}O_2$	Standard interno
8.55	242	acido miristico	$C_{15}H_{30}O_2$	plastificante
9.86	268	acido palmitoleico	$C_{17}H_{32}O_2$	plastificante
10.03	270	acido palmitico	$C_{17}H_{34}O_2$	plastificante
11.22	296	acido oleico	$C_{19}H_{36}O_2$	plastificante
11.39	298	acido stearico	$C_{19}H_{38}O_2$	plastificante
12.78	314	acido metildiidroabietico (colofonia)	$C_{21}H_{30}O_2$	colofonia
13.93	390	diisottilftalato	$C_{24}H_{38}O_4$	additivo (plastificante)
14.61	368	acido tricosanoico (FA-C23)	$C_{24}H_{48}O_2$	Standard interno

Tab.4.1.9. : Principali composti, presenti come metil esteri, identificati in un campione di pittura vinilica gialla tramite Py-GC-MS.

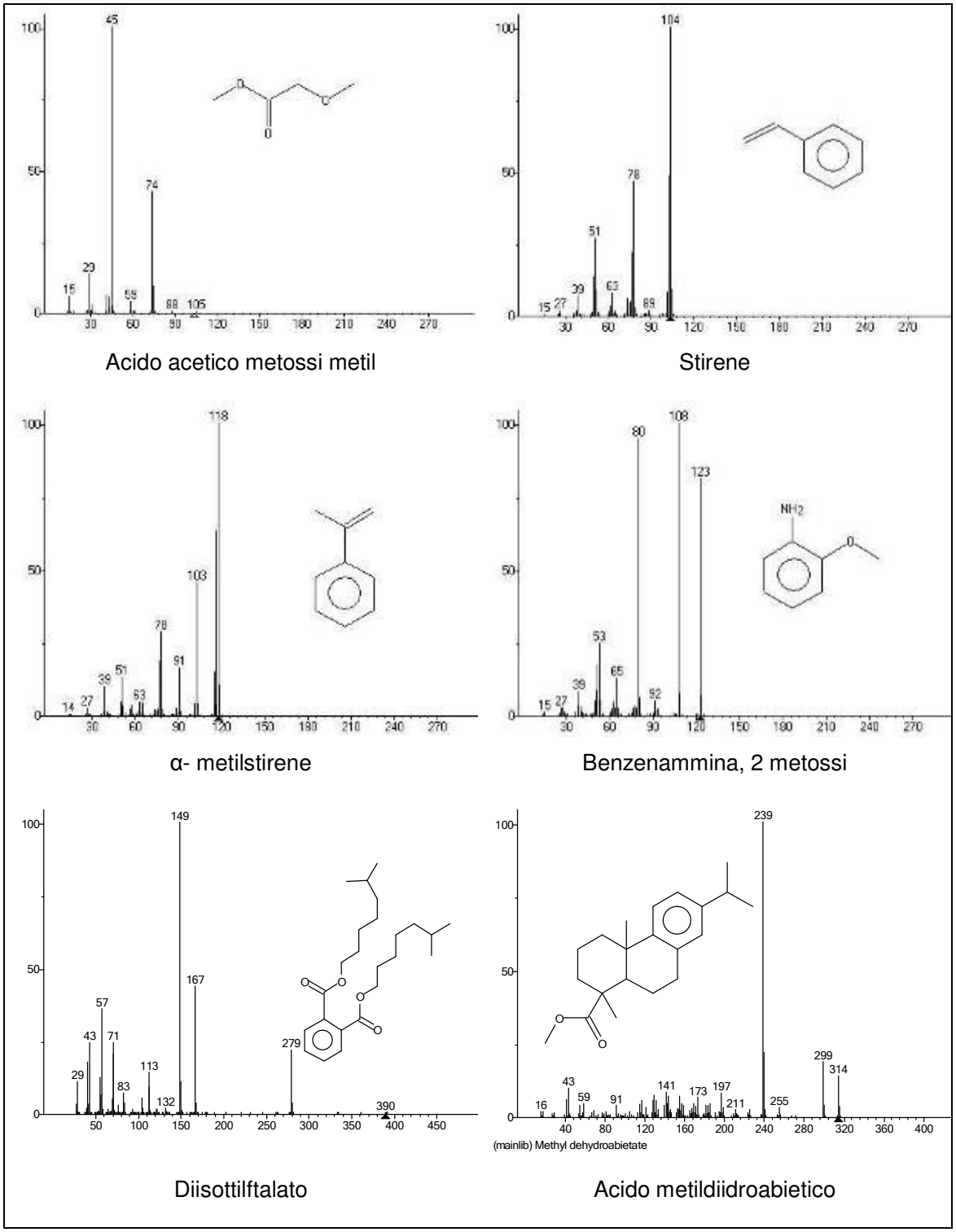


Fig.4.1.28. : Spettro di massa dei principali composti individuati in un campione di pittura vinilica gialla ottenuto tramite Py-GC-MS.

4.1.5. Variazioni di peso degli standard pittorici

Gli standard pittorici, costituiti da alcuni grammi di pittura tal quale, sono stati mantenuti in stufa a temperatura costante (50°C) e ne è stato rilevato il peso, inizialmente con maggior frequenza, poi ogni dieci giorni. Calcolando le variazioni di peso % rispetto al peso del prodotto fresco, si è potuto osservare in che modo avviene il processo di asciugatura delle pitture studiate.

Come si nota dai valori riportati in tabella 4.1.10. e dal grafico in fig.4.1.29. tutti gli standard pittorici vedono diminuire il loro peso nel tempo. Fanno eccezione il campione OG (olio verde), che mostra un continuo ma non consistente aumento di peso, e il campione OW (olio bianco) che vede diminuire il suo peso dopo alcuni giorni.

Le pitture acriliche e viniliche già dopo un giorno perdono consistentemente di peso poiché durante il processo di evaporazione evapora la maggior parte dell'acqua in esse contenute. Queste pitture sono quelle che perdono più peso nel tempo, in particolare nel caso delle pitture gialle arrivano a perdere più di metà del peso iniziale. Lo standard pittorico AY (acrilico giallo), sottoposto alle suddette condizioni di asciugatura, mostra la maggiore variazione in negativo (-58,85%).

Dopo 80 giorni il peso degli standard pittorici sembrano stabilizzarsi, tuttavia il processo di asciugatura, soprattutto nel caso degli oli, richiede ulteriore tempo (anche 80 anni) per raggiungere la completezza.

	Variazioni di peso %								
Dopo giorni	**OG**	**OW**	**OY**	**AG**	**AW**	**AY**	**VG**	**VW**	**VY**
1	+0,17	+0,05	-0,78	-38,16	-37,75	-48,26	-39,27	-35,33	-43,38
2	+0,25	+0,05	-0,68	-40,46	-40,07	-51,51	-41,64	-37,94	-47,29
3	+0,26	+0,05	-0,68	-40,46	-40,07	-51,51	-41,64	-37,94	-47,29
7	+0,25	-0,06	-0,97	-42,28	-41,88	-54,47	-42,86	-39,64	-49,36
10	+0,26	-0,07	-1,06	-42,59	-42,16	-55,10	-43,02	-39,90	-49,67
15	+0,26	-0,09	-1,16	-42,83	-42,39	-55,63	-43,14	-40,12	-49,96
20	+0,30	-0,06	-1,13	-43,08	-42,64	-56,17	-43,26	-40,33	-50,25
30	+0,32	-0,09	-1,23	-43,43	-43,00	-56,90	-43,51	-40,69	-50,66
40	+0,35	-0,09	-1,24	-43,75	-43,31	-57,46	-43,67	-41,04	-51,02
50	+0,34	-0,14	-1,37	-44,08	-43,60	-57,99	-43,85	-41,32	-51,32
65	+0,45	-0,09	-1,22	-44,35	-43,88	-58,53	-43,99	-41,65	-51,59
70	+0,47	-0,09	-1,23	-44,41	-43,97	-58,66	-44,04	-41,73	-51,66
80	+0,50	-0,08	-1,14	-44,55	-44,07	-58,85	-44,09	-41,84	-51,74

Tab.4.1.10: Variazione di peso % degli standard pittorici mantenuti a 50°C.

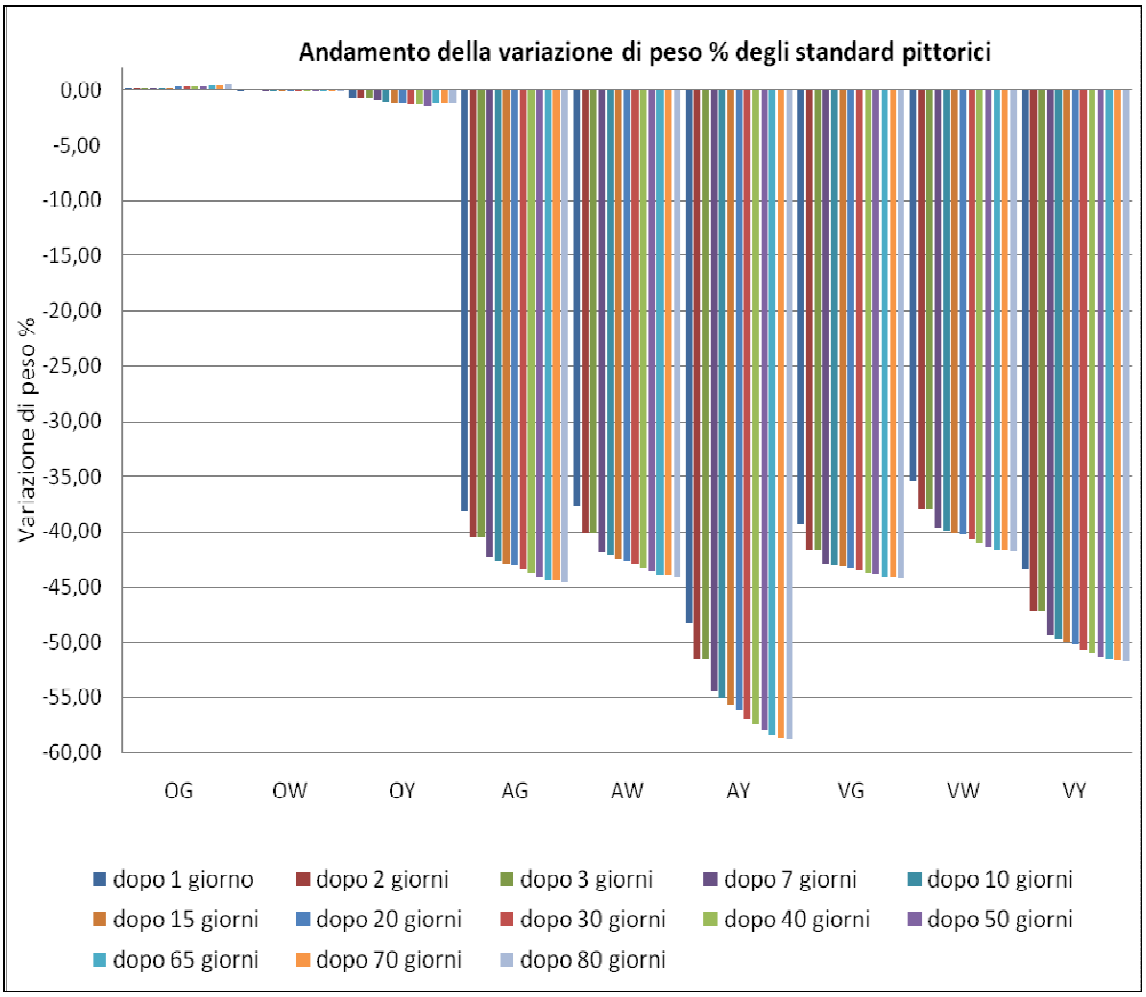


Fig.4.1.29.: Grafico relativo alle variazioni di peso % degli standard pittorici.

4.2. Studio del comportamento delle stesure pittoriche sottoposte a diversi trattamenti

Dalle stesure pittoriche (in spessore e in film sottile) sono stati prelevati dei campioni per essere sottoposti ai trattamenti con ozono, a temperatura elevata e a trattamento con umidità. I 18 campioni sottoposti a degrado sono stati pesati prima e dopo il trattamento, sono stati analizzati tramite spettrofotometria FTIR-ATR e nel caso dei campioni gialli anche mediante Pirolisi-Gascromatografia abbinata alla Spettrometria di massa. Le seguenti analisi sono state eseguite con l'intento di studiare eventuali cambiamenti nelle pitture che possono insorgere in seguito all'azione degli agenti degradanti in questione.

4.2.1. Trattamento con ozono

Il sistema utilizzato per trattare i campioni di pittura con ozono ha permesso di mantenere le stesure pittoriche in un'atmosfera ricca di questo gas fortemente ossidante per la durata di 6 ore. L'ozono, rilevato mediante misurazioni con ozonometro, è risultato essere di 100 ppb, valore molto superiore alla quantità di ozono normalmente presente in ambienti museali [1, 2]. L'intenzione è proprio quella di creare delle condizioni particolarmente elevate di ozono per amplificare l'azione ossidante di questo gas sui campioni.

Osservazioni ad occhio nudo

In seguito al trattamento con ozono i campioni hanno manifestato una perdita di consistenza e un rammollimento soprattutto nel caso degli oli.

Analisi FTIR-ATR

Confrontando gli spettri FTIR-ATR ottenuti dall'analisi delle stesure prima e dopo il trattamento con ozono, sono state notate alcune variazioni degli assorbimenti relativi alla parte organica delle pitture. I cambiamenti più evidenti si sono evidenziati negli oli e nelle pitture gialle.

Di seguito viene riportato lo spettro FTIR-ATR del campione di olio giallo, in cui si può notare la minore intensità, nel campione trattato rispetto all'originale, del picco a 1735 cm^{-1}, corrispondente allo stretching del legame C=O. Essendo un forte ossidante, l'ozono favorisce l'avvio della polimerizzazione radicalica (dunque provoca

la rottura dei legami C=O) tipica degli oli [8, 9, 25]. Vi sono inoltre diminuzioni di intensità anche dei picchi a 2920 cm^{-1} e a 2850 cm^{-1} (stretching C-H del legante) e nella zona tra 1000-1600 cm^{-1} in cui sono presenti la maggior parte dei picchi relativi alla miscela di pigmenti organici PY3-PY74.

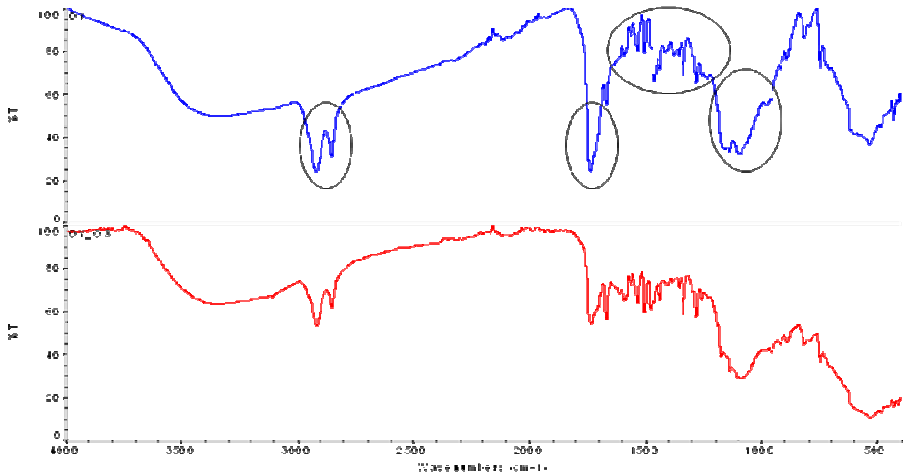


Fig.4.2.1: Spettri FTIR-ATR del campione OY originale (blu) e del campione trattato con ozono (rosso).

I campioni acrilici e vinilici gialli dimostrano una maggiore stabilità per quanto riguarda il legante, mentre si riscontra la diminuzione dell'intensità dei picchi relativi al pigmento organico.

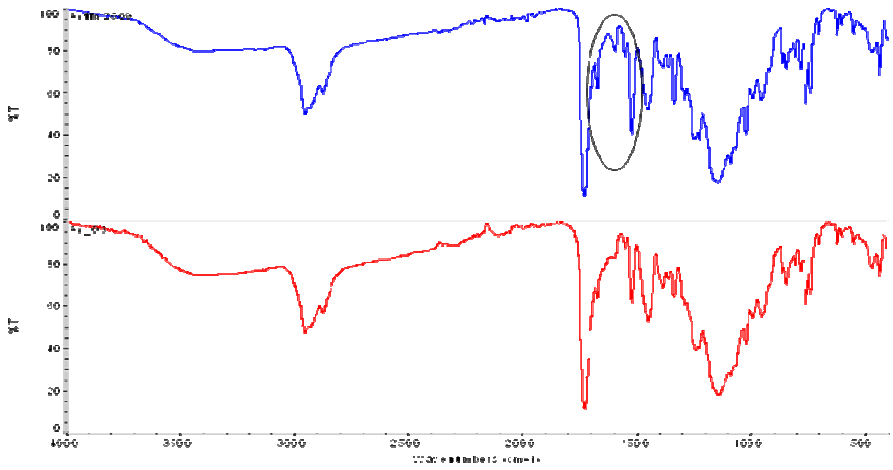


Fig.4.2.2.: Spettri FTIR-ATR del campione AY originale (blu) e del campione trattato con ozono (rosso).

I pigmenti verde ossido di cromo e bianco ossido di titanio, entrambi di natura inorganica, risultano essere abbastanza stabili a questo tipo di sollecitazione, e i piccoli cambiamenti che si riscontrano sono riconducibili al comportamento di eventuali materiali riempitivi, come il $CaCO_3$., dove il doppio legame C=O del carbonato è soggetto all'azione dell'ozono. Prendendo in considerazione lo spettro del verde vinilico (fig.4.2.3), si vede una diminuzione del picco a 872 cm^{-1} e dell'assorbimento tra 1320-1500cm^{-1}, e la scomparsa dei picchi meno intensi a 1797cm^{-1} e a 2511cm^{-1}.

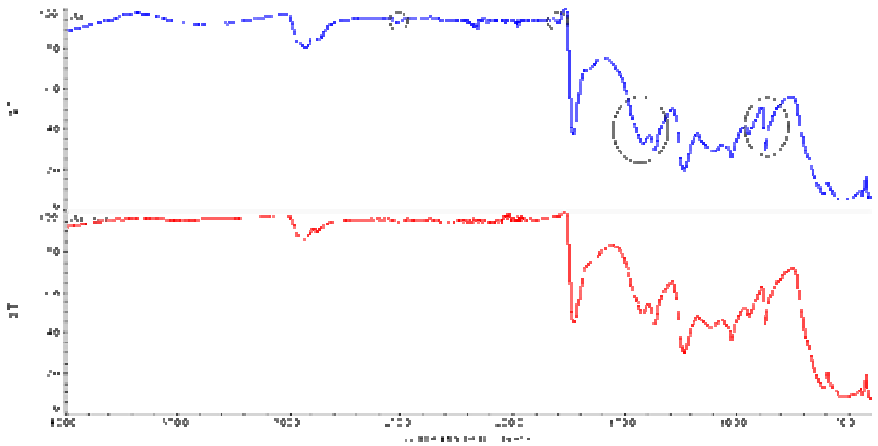


Fig.4.2.3: Spettri FTIR-ATR del campione VG originale (blu) e del campione trattato con ozono (rosso).

Tutte e tre le pitture ad olio mostrano, in seguito al trattamento con ozono, la presenza di un assorbimento abbastanza largo nella zona intorno ai 1600-1700cm^{-1}. Probabilmente si tratta di prodotti di ossidazione che si formano dalle reazioni radicaliche accelerate dall'azione ossidante dell'ozono.

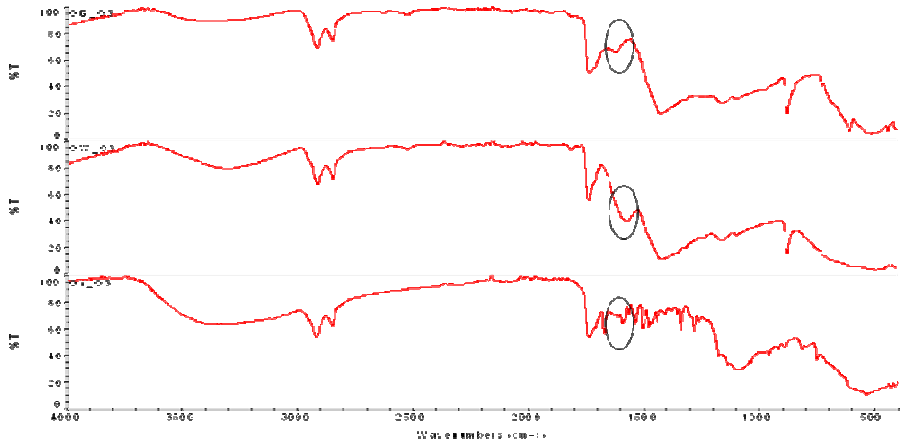


Fig.4.2.4: Spettri FTIR-ATR dei campioni OG-OW-OY trattati con ozono.

In seguito al trattamento con ozono si è visto che i cambiamenti maggiori, sia a livello visivo che a livello di legami chimici, si hanno in particolare negli oli e nei vinilici, mentre gli acrilici risultano più alterabili solo nel caso delle pitture gialle, il cui pigmento è di natura organica.

4.2.2. Trattamento con umidità

I datalogger inseriti per controllare l'effettiva umidità creatasi nei contenitori contenenti le tre soluzioni saline utilizzate (si veda il capitolo 2.3.3.) hanno registrato i seguenti valori di umidità relativa:

- nel contenitore con soluzione satura di KOH: 12%
- nel contenitore con soluzione satura di NaBr: 60%
- nel contenitore con soluzione satura di KCl: 83%

Osservazioni ad occhio nudo

I campioni sottoposti al trattamento con diverse umidità non hanno riportato evidenti cambiamenti visibili ad occhio nudo. Tuttavia alcuni di essi, in particolare i film pittorici acrilici, presentavano un aspetto più lucido e al tatto si percepiva la presenza di un velo sottile di acqua sulla loro superficie. Al contrario i film vinilici hanno mantenuto un aspetto più opaco.

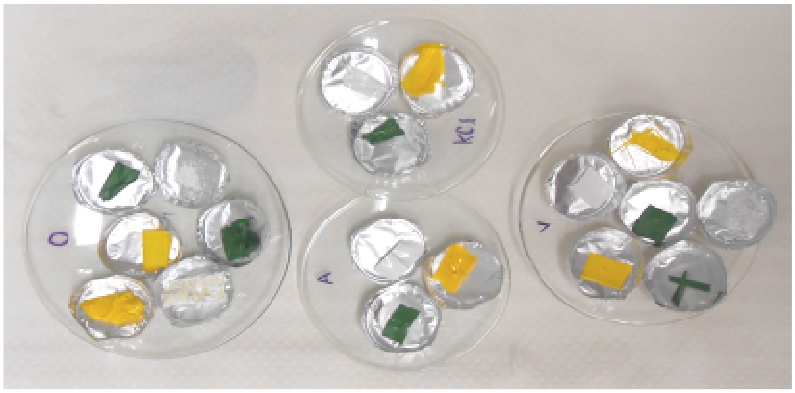


Fig. 4.2.5: I campioni dopo il trattamento con umidità più elevata.

Variazioni di peso dei campioni

I campioni, in seguito al trattamento con umidità, hanno avuto delle variazioni di peso dovute alla quantità di umidità assorbita. I campioni in spessore sottoposti all'umidità del 83% sono quelli che aumentano maggiormente di peso, e tra questi, le variazioni

% di peso maggiori sono riscontrate nei campioni di stesure viniliche. Nei campioni sottoposti all'umidità del 12% si riscontrano riduzioni di peso negli acrilici e nei vinilici. Per le stesure in film, invece, è difficile fare una valutazione in quanto la quantità di campione prelevata era minima. In seguito a questo tipo di trattamento si può dire che acrilici e vinilici siano più soggetti a variazioni di peso in presenza di umidità rispetto agli oli.

	campione	Variazione di peso % riscontrata dopo il trattamento con umidità		
		(12%)	(60%)	(83%)
spessori	OG	+0,03	+0,13	+0,25
	OW	+0,20	+0,27	+0,56
	OY	+0,20	+0,90	+1,34
	AG	-0,81	+0,03	+3,64
	AW	-1,20	+0,04	+3,01
	AY	-2,94	-0,11	+7,21
	VG	-0,59	+0,29	+2,22
	VW	-0,55	+0,09	+2,25
	VY	-0,60	+0,38	+2,91
film	OG	+2,53	+0,00	+2,27
	OW	+1,42	+1,12	+0,64
	OY	+0,00	-0,93	-0,99
	AG	+8,43	+2,33	+3,75
	AW	-2,30	-3,88	+3,79
	AY	+4,71	-1,63	+2,13
	VG	0,00	+0,75	-1,87
	VW	0,00	-0,84	+0,79
	VY	0,00	+1,40	+1,53

Tab.4.2.1: Variazione di peso % riscontrata nei campioni dopo il trattamento con umidità.

Analisi FTIR-ATR

Mediante analisi in spettrofotometria FTIR-ATR non si sono riscontrate notevoli variazioni nei campioni: acrilici e vinilici sembrano non subire l'azione dell'umidità nell'arco di tempo considerato, mentre si riscontrano dei cambiamenti negli spettri dei campioni di olio bianco e giallo.

I campioni OW sottoposti alle diverse umidità mostrano degli spettri aventi differente aspetto nella zona compresa tra 1700 e 1200 cm^{-1} (si veda lo spettro in fig.4.2.6). Il campione OW sottoposto all'umidità più bassa (spettro verde) presenta un aspetto simile al campione di stesura OW originale asciutto (spettro azzurro), mentre gli spettri dei campioni OW sottoposti alle due umidità più elevate (spettri blu e rosa) trovano corrispondenza nello spettro della stesura OW non ancora perfettamente secca (spettro rosso). Molto probabilmente con l'apporto di umidità, la risposta del

film pittorico alle sollecitazioni dello strumento è simile a quella di un film pittorico non ancora asciutto.

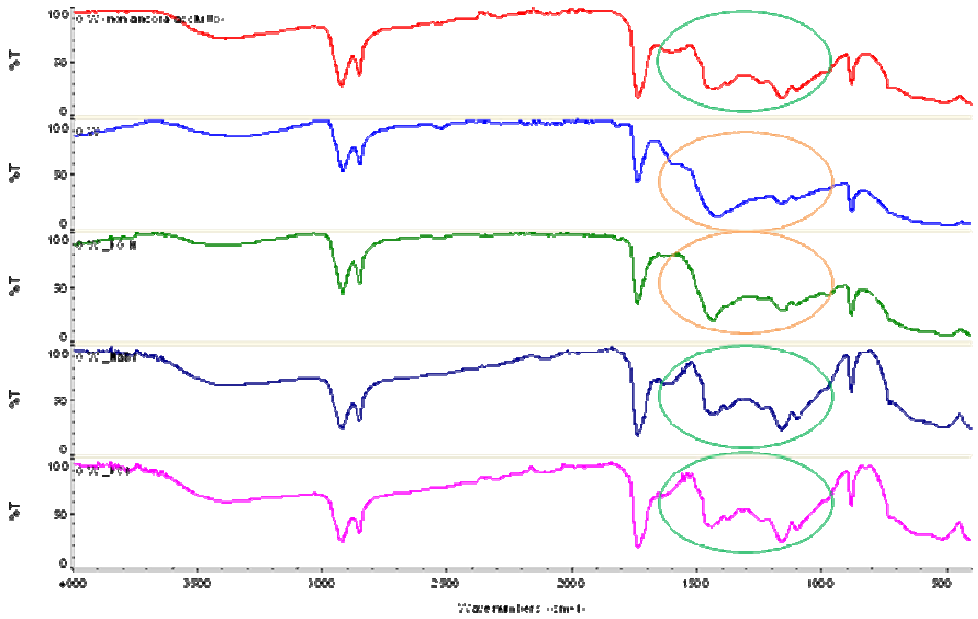


Fig.4.2.6.: Spettro dei campioni di stesura bianca non ancora asciutta (spettro rosso), campione OW (spettro azzurro) e campioni OW sottoposti ad umidità del 12% (spettro verde), del 60% (spettro blu) e dell' 83% (spettro rosa).

Il campione di stesura ad olio gialla, dopo essere stato trattato con le due umidità più basse, non presenta assorbimenti IR diversi da quelli del campione originale, tuttavia nel caso del campione ad umidità più alta si nota la presenza di un picco evidente attorno ai 1600 cm^{-1} che si suppone sia riconducibile alla formazione carbossilati, in particolare di saponi metallici.[3] Si ipotizza la formazione di saponi di zinco, poiché lo zinco presente nella pittura come pigmento potrebbe aver reagito con gli acidi grassi del legante lipidico. Il picco corrisponde allo stretching del COO^- Dai risultati ottenuti, sembra che elevate umidità favoriscano questo tipo di reazione.

[3] I saponi metallici sono composti costituiti da lunghe catene di acidi carbossilici (aventi 7-22 atomi di carbonio) contenenti elementi alcalino terrosi o metalli pesanti. Uno dei processi che porta alla formazione dei saponi metallici è la reazione di un sale metallico (di rame, zinco, piombo…), presente come pigmento o elemento siccativo, con il legante lipidico. In base al tipo di acido grasso interessato nella reazione, si ha quindi la formazione di stearati, oleati, linoleati, palmitati [24]. Lo spettro di assorbimento di questi composti dipende molto dal tipo di acido carbossilico [25].

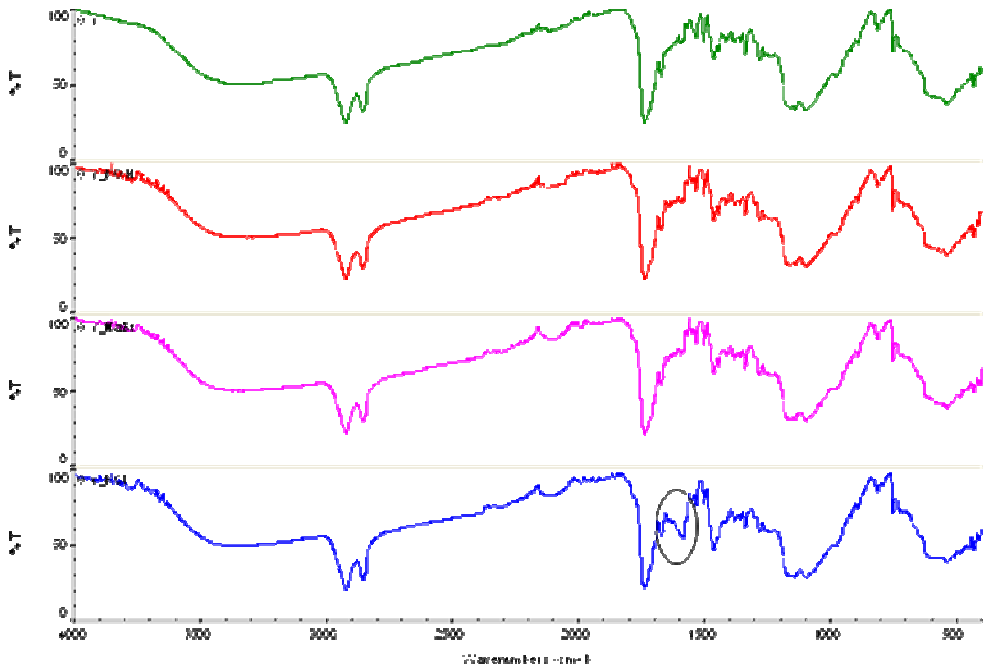


Fig.4.2.7.: Spettro dei campioni OY (spettro verde) e dei campioni sottoposti alle diverse umidità (12% spettro rosso, 60% spettro rosa, 83% spettro azzurro).

In seguito al trattamento con umidità non si sono riscontrati cambiamenti notevoli a livello visivo, tuttavia si sono registrate notevoli perdite o aumenti di peso dei campioni, soprattutto nel caso dei vinilici e degli acrilici. Gli olii sembrano non subire cambiamenti da questo punto di vista, tuttavia mediante l'analisi in spettrofotometria FTIR-ATR sono quelli che mostrano alcune variazioni rispetto alla situazione originale.

4.2.3. Trattamento a temperatura elevata

Osservazioni ad occhio nudo

I campioni di stesure che sono stati posti in stufa ad elevata temperatura (circa 100℃) per 24 ore hanno manifestato alcuni cambiamenti visibili ad occhio nudo: le stesure pittoriche a base di legante acrilico e vinilico, in seguito al trattamento, risultano essere più opachi, ma è negli oli che si riscontrano i cambiamenti più evidenti.

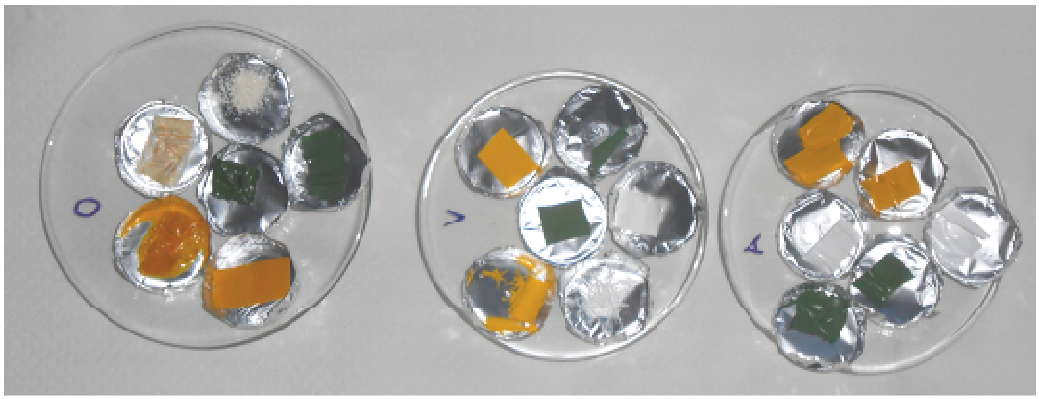


Fig.4.2.8.: Campioni delle stesure di olio, vinilico ed acrilico dopo il trattamento ad elevata temperatura.

I due campioni di pittura gialla OY (spessore e film), mostrano una variazione di colore verso i toni del giallo-arancio inoltre il campione in spessore subisce una parziale liquefazione. Sulla superficie del campione di pittura ad olio bianca OW (spessore), si notano delle venature più aranciate, dovute alla presenza di sostanze che sono migrate in superficie e che subiscono alterazione durante il processo di riscaldamento.

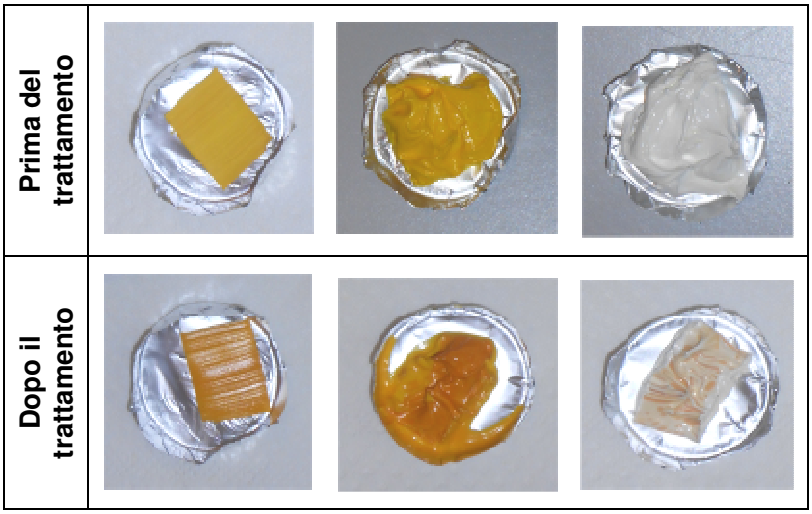


Fig.4.2.9: Campioni OY (spessore e film) e OW (spessore) prima e dopo il trattamento ad elevata temperatura.

Variazioni di peso dei campioni

I 18 campioni sono stati pesati prima e dopo il trattamento, in modo da poter fare delle considerazioni sulla loro variazione di peso dovuta al processo di riscaldamento. In tabella 4.2.2. vengono riportati i risultati ottenuti.

	campione	Variazione di peso % dopo il trattamento
spessori	OG_T	-0,57
	OW_T	-0,98
	OY_T	-3,80
	AG_T	-3,86
	AW_T	-3,01
	AY_T	-7,62
	VG_T	-2,08
	VW_T	-2,92
	VY_T	-3,53
film	OG_T	-2,15
	OW_T	-1,73
	OY_T	-7,50
	AG_T	-1,10
	AW_T	-3,95
	AY_T	-2,76
	VG_T	-1,34
	VW_T	-4,24
	VY_T	-1,77

Tab.4.2.2: Variazione di peso % riscontrata nei campioni dopo il trattamento a temperatura elevata.

Si nota come in tutti i campioni ci sia una perdita di peso, da ricondurre alla perdita di alcune sostanze contenute nella pittura che alla temperatura di 100 °C passano allo stato gassoso o alla formazione di prodotti di minor peso. I campioni che subiscono la maggior perdita di peso sono le stesure gialle, poiché sono costituite da pigmenti organici che risentono maggiormente del calore rispetto gli ossidi di titanio e di cromo. Se si considera il diverso tipo di legante, gli acrilici sono quelli che perdono più peso (infatti sono in emulsione acquosa), mentre gli oli (ad esclusione del giallo) sembrano i più stabili. Dati differenti si ottengono con i film sottili, in quanto lo spessore estremamente sottile può aver già favorito durante il processo di asciugatura attraverso l'evaporazione di alcune sostanze.

Analisi FTIR-ATR

I campioni sono stai poi sottoposti ad analisi in spettrofotometria FTIR-ATR e dagli spettri si è notato che il trattamento con temperatura a 100°C per 24 ore non ha alterato in maniera drastica i campioni. Le stesure a base di legante acrilico, come è possibile notare dallo spettro del campione AW, riportato di seguito a titolo di esempio, non hanno subito variazioni riscontrabili tramite questo tipo di analisi.

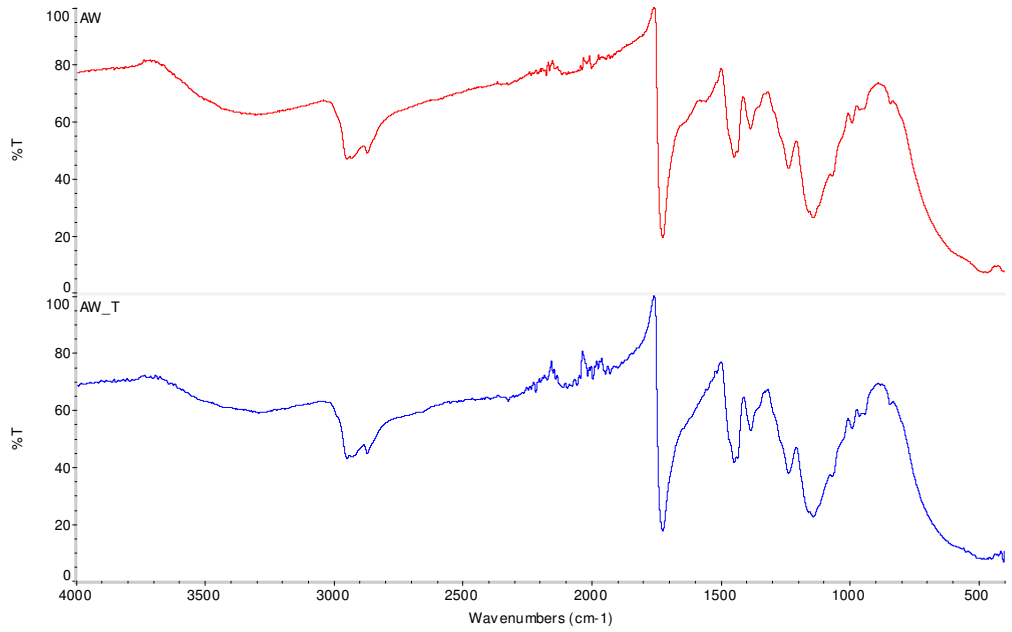


Fig.4.2.10.: Spettro FTIR-ATR del campione AW prima e dopo il trattamento ad elevata temperatura.

Cambiamenti più evidenti si notano in tutti gli spettri delle stesure viniliche, in cui si vede che i picchi caratteristici del legante (picchi degli stretching dei C-H attorno ai 2900 cm^{-1} e degli stretching del C=O attorno a 1730 cm^{-1}, e il picco nella finger print region a circa 1225cm^{-1}) subiscono una diminuzione dell'intensità.

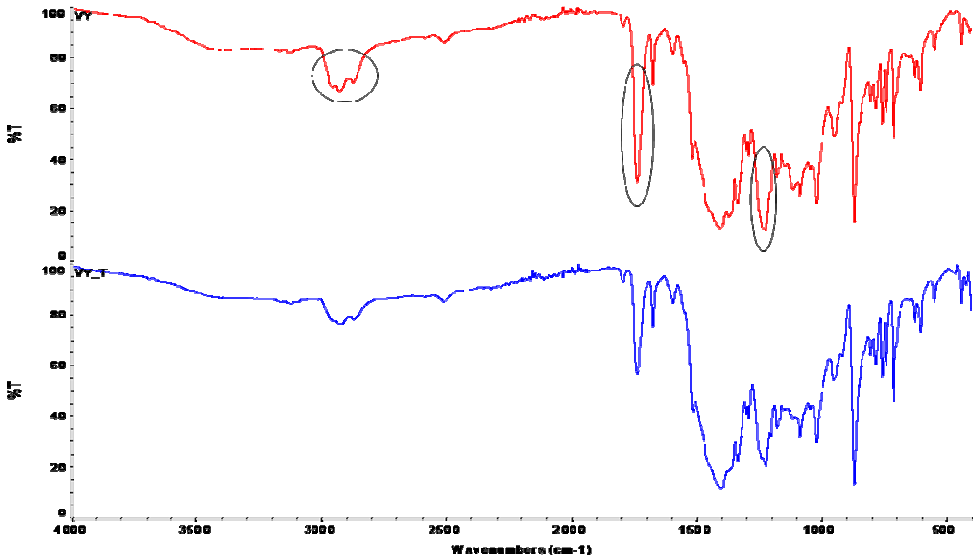


Fig.4.2.11.: Spettro FTIR-ATR del campione VY prima e dopo il trattamento ad elevata temperatura.

Il campione OW si è rivelato anomalo rispetto agli altri campioni di pitture ad olio, i quali non hanno dimostrato variazioni nel loro spettro FTIR-ATR. Esso infatti,

contrariamente agli altri, manifesta un aumento dell'intensità dei picchi degli stretching dei C-H e del C=O del legante. Vi è poi una diminuzione del picco a 877 cm^{-1} e del largo assorbimento nella zona tra 1320-1550 cm^{-1} relativo al $CaCO_3$, rendendo più evidenti i picchi del legante nella regione finger print. A 1591 cm^{-1} appare più evidente il picco di assorbimento che si pensa sia legato alla formazione dei carbossilati, ovvero alla formazione di saponi metallici, come visto in precedenza.

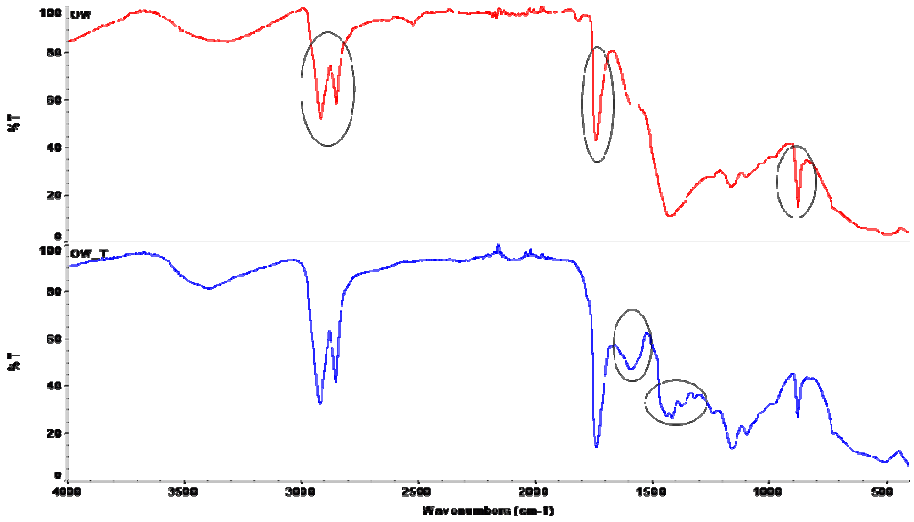


Fig.4.2.12 : Spettro FTIR-ATR del campione OW prima e dopo il trattamento ad elevata temperatura.

Dopo un processo di riscaldamento a 100°C si è visto che le stesure ad olio sono quelle che manifestano maggiormente delle alterazioni di colore o addirittura subiscono liquefazione. Le stesure acriliche invece non manifestano alterazioni visive o cambiamenti riscontrabili in spettrofotometria FTIR-ATR, ma sono quelli che perdono maggiormente di peso (legato alla perdita dell'acqua presente nella pittura). I vinilici sono anch'essi soggetti a perdita di peso e inoltre i loro spettri FTIR-ATR mostrano una diminuzione dell'intensità dei picchi relativi al legante.

4.2.4. Comportamento di stesure pittoriche sottoposte ad ozono, umidità e temperatura elevata

Osservazioni ad occhio nudo

Al termine di tutti i trattamenti con ozono, umidità e temperatura ad occhio nudo è possibile vedere come l'alterazione cromatica sia più evidente negli oli, in particolare nell'olio bianco, che assume un colore più aranciato, e nel giallo; quest'ultimo subisce anche liquefazione. Gli acrilici non sembrano dimostrare cambiamenti visibili, mentre i vinilici risultano alquanto opachi.

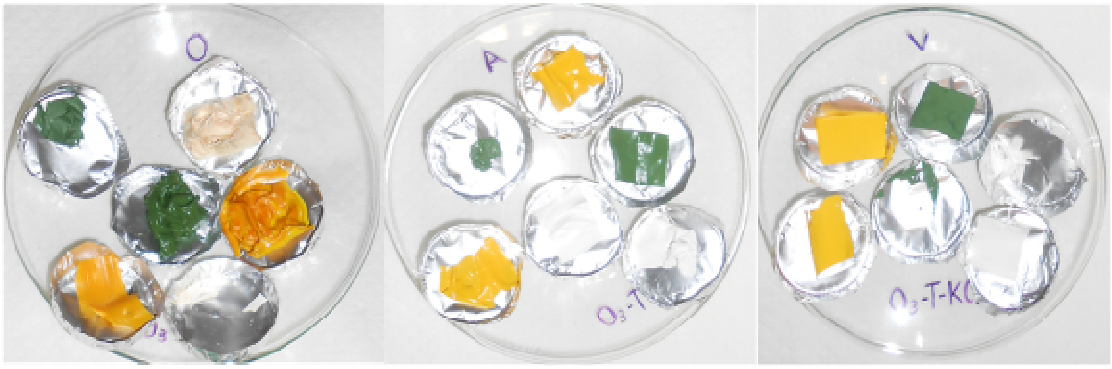


Fig.4.2.13: I campioni di stesure pittoriche dopo il trattamento con ozono, umidità e temperatura.

Variazioni di peso dei campioni

Il peso di tutti i campioni è stato monitorato e si sono calcolate le variazioni al termine di ogni trattamento effettuato. Si è visto che mentre in seguito ai trattamenti con temperatura si ha una perdita di peso, dopo i trattamenti con umidità si registrano aumenti di peso.

Alla fine del primo trattamento con temperatura elevata, si riscontra nei campioni una perdita di peso maggiore che in seguito al secondo trattamento.

Gli acrilici risultano essere le pitture in cui avvengono le maggiori variazioni di peso; in particolare nel campione di stesura acrilica gialla viene la maggior perdita di peso, ma è anche quella che acquista più umidità dall'ambiente.

		Variazione di peso % riscontrata dopo			
	campione	**il 1° trattamento a temperatura elevata**	**il trattamento con umidità**	**il 2° trattamento a temperatura elevata**	**tutti i trattamenti**
spessori	OG_O_3-T-KCl-T	-0.98	+0.46	-0.77	-1.16
	OW_O_3-T-KCl-T	-1.52	+0.47	-0.80	-1.75
	OY_O_3-T-KCl-T	-4.37	+1.45	-2.27	-4.83
	AG_O_3-T-KCl-T	-4.73	+4.48	-4.93	-5.15
	AW_O_3-T-KCl-T	-4.12	+4.11	-4.58	-4.49
	AY_O_3-T-KCl-T	-10.25	+5.89	-6.56	-10.94
	VG_O_3-T-KCl-T	-3.13	+2.08	-2.85	-3.55
	VW_O_3-T-KCl-T	-3.25	+2.33	-3.07	-3.56
	VY_O_3-T-KCl-T	-4.45	+2.74	-3.60	-4.64
film	OG_O_3-T-KCl-T	-0.89	-1.32	-2.68	-3.11
	OW_O_3-T-KCl-T	-2.23	+1.13	-0.56	-0.56
	OY_O_3-T-KCl-T	-8.50	+1.21	-4.31	-10.51
	AG_O_3-T-KCl-T	-3.23	0.00	-1.11	-4.30
	AW_O_3-T-KCl-T	0.00	0.00	-2.11	-1.42
	AY_O_3-T-KCl-T	-3.54	+2.65	-5.67	-7.58
	VG_O_3-T-KCl-T	-3.39	+3.45	-3.33	-1.69
	VW_O_3-T-KCl-T	-1.72	-0.58	-4.68	-6.32
	VY_O_3-T-KCl-T	-3.56	-1.20	-0.41	-3.16

Tabella 4.2.3: Variazione di peso % riscontrata nei campioni dopo i trattamenti.

Confrontando i campioni sottoposti al solo trattamento con temperatura elevata e quelli sottoposti sia ad ozono sia a temperatura elevata si vede che le variazioni di peso sono più consistenti in questi ultimi campioni.

campione	**Variazione di peso % dopo il trattamento con temperatura**
OG_T	-0,57
OW_T	-0,98
OY_T	-3,80
AG_T	-3,86
AW_T	-3,01
AY_T	-7,62
VG_T	-2,08
VW_T	-2,92
VY_T	-3,53

campione	**Variazione di peso % dopo il trattamento con temperatura**
OG_O_3-T-KCl-T	-0.98
OW_O_3-T-KCl-T	-1.52
OY_O_3-T-KCl-T	-4.37
AG_O_3-T-KCl-T	-4.73
AW_O_3-T-KCl-T	-4.12
AY_O_3-T-KCl-T	-10.25
VG_O_3-T-KCl-T	-3.13
VW_O_3-T-KCl-T	-3.25
VY_O_3-T-KCl-T	-4.45

Tabella 4.2.4: Confronto tra la variazione di peso % riscontrata nei campioni dopo il solo trattamento a temperatura elevata e quelli sottoposti sia ad ozono sia a temperatura elevata.

Analisi FTIR-ATR

L'osservazione degli spettri FTIR-ATR ha evidenziato diversi cambiamenti in tutti i campioni. L'azione sinergica dei diversi fattori di degrado è risultata assai dannosa soprattutto per il campione OG il quale, invece, se sottoposto ad ogni singolo trattamento non dimostrava particolari alterazioni. In fig.4.2.14. si nota la quasi completa scomparsa dei picchi dovuti agli stretching dei legami C-H e C=O del legante, oltre alla variazione dei picchi nella finger print region.

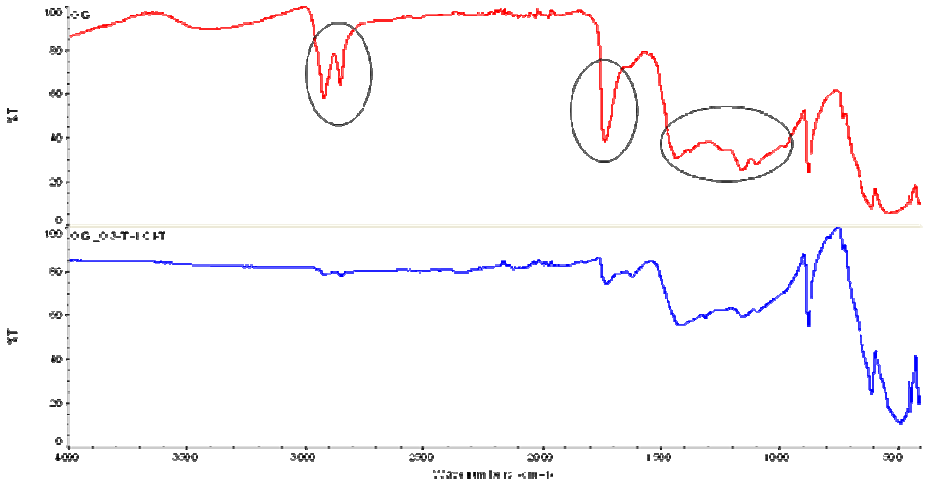


Fig.4.2.14.: Spettro FTIR-ATR del campione OG prima e dopo tutti i trattamenti.

I campioni di stesure viniliche presentano dei cambiamenti nell'intensità dei picchi caratteristici del legante, e nel campione VY anche nell'intensità dei picchi corrispondenti al pigmento giallo organico.

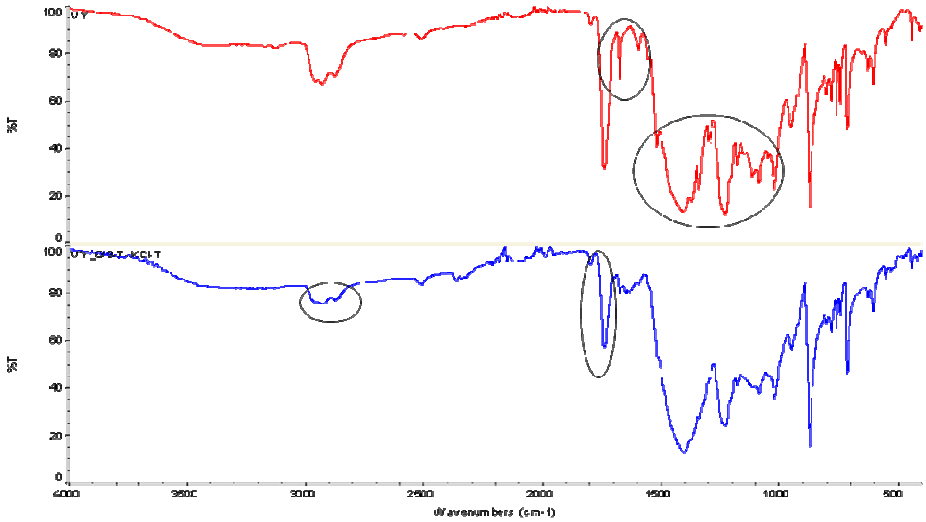


Fig.4.2.15.: Spettro FTIR-ATR del campione VY prima e dopo tutti i trattamenti.

I campioni sottoposti a tutti i tipi di trattamenti mostrano dei cambiamenti maggiori rispetto ai campioni sottoposti ad un singolo trattamento. Infatti in tutti i campioni sottoposti ad ozono, temperatura ed umidità si sono registrati delle variazioni negli spettri FTIR-ATR, dei cambiamenti a livello visivo o per quanto riguarda il peso dei campioni. Questo sta ad indicare che i fattori di degrado, quali ozono, temperatura ed umidità, hanno degli affetti sinergici di alterazione sulle pitture.

4.3. Studio del comportamento delle tele sottoposte a temperatura elevata ed umidità

Le tele della serie L2 dal momento della preparazione sono state pesate più volte in modo da registrare le variazioni di peso nel tempo. Sono state poi sottoposte al trattamento con umidità elevata (circa 83% di UR%), e prima e dopo di questo hanno subito un trattamento a temperatura elevata (circa 100℃ per 24 ore).

Si è voluto quindi indagare il comportamento di questa serie di tele sottoposte ad invecchiamento accelerato tramite osservazioni dell'aspetto morfologico, colorimetrico e della composizione chimica dei film pittorici, grazie all'uso del microscopio ottico digitale, tramite analisi colorimetriche ed analisi in spettrofotometria FTIR-ATR. Di seguito viene riportato quanto è emerso dalle analisi.

4.3.1. Variazione del peso delle tele

Le tele della serie L2 sono state collocate nel laboratorio di Chimica del Restauro, in condizioni ambientali costantemente monitorate tramite un termoigrometro, e pesate nel periodo di tempo tra il quinto e il centesimo giorno dal momento della loro preparazione. In tabella 4.3.1 vengono riportate le variazioni di peso % delle tele calcolato rispetto al peso iniziale delle stesse, ovvero al peso relativo alle tele appena dipinte.

	Variazione di peso % delle tele L2					
	dopo 5 giorni	**dopo 10 giorni**	**dopo 50 giorni**	**dopo 70 giorni**	**dopo 90 giorni**	**dopo 100 giorni**
L2OG	-0,28	+0,01	+0,38	+1,19	+0,60	-0,33
L2AG	-0,67	-0,54	+0,06	+1,20	+0,39	-0,68
L2VG	-0,89	-0,71	-0,44	+1,01	+0,13	-0,93
L2OW	-0,43	0,18	+0,67	+1,44	+0,79	-0,07
L2AW	-0,99	-0,23	+0,25	+1,30	+0,46	-0,52
L2VW	-1,13	-0,48	-0,38	+1,07	+0,23	-0,77
L2OY	-0,44	+0,15	+0,56	+1,82	+1,01	+0,05
L2AY	-1,40	-0,78	-0,50	+1,10	+0,14	-1,04
L2VY	-1,07	-0,52	-0,12	+1,03	+0,18	-0,90

Tab.4.3.1: Variazione di peso % delle tele L2 dal momento della preparazione.

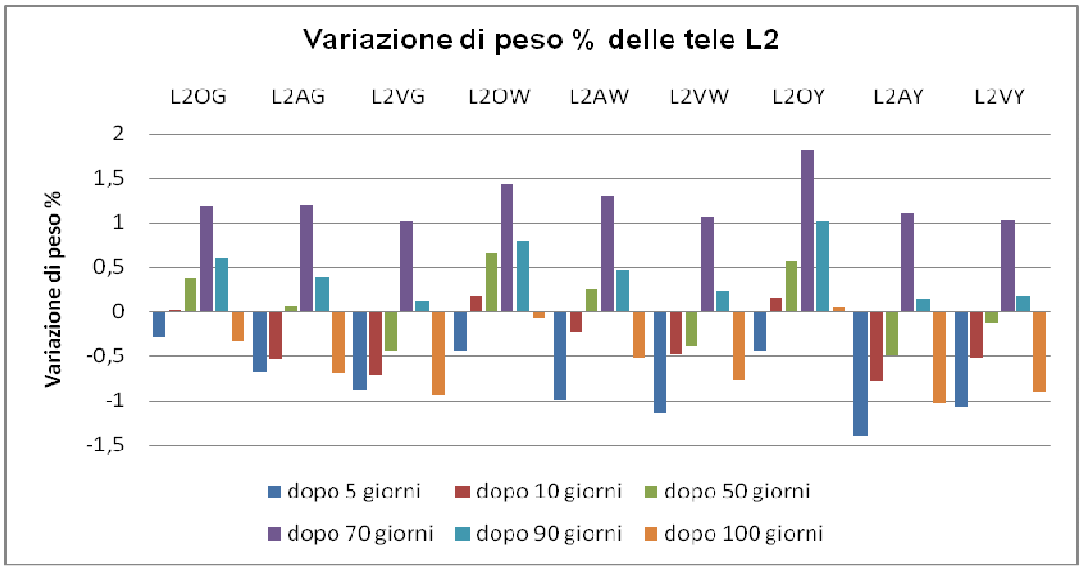


Fig.4.3.1: Grafico relativo alle variazioni di peso % delle tele L2 dal momento della preparazione.

A cinque giorni dalla loro preparazione, le tele L2 subiscono una diminuzione di peso che è maggiore nel caso dei vinilici, intermedia per gli acrilici e di minore entità negli oli. Fa eccezione la tela dipinta con pittura acrilica gialla, la quale risulta perdere più peso di tutte nel corso dell'asciugatura. Anche nel caso della stesura AY sottoposta a temperatura elevata e dall'analisi TG-DSC si era visto che questo tipo di pittura è quella che perde più peso quando viene sottoposta a processi di riscaldamento (si vedano i capitoli 4.2.3 e 4.1.3).

Anche la diversità di pigmento nella composizione influisce sul processo di asciugatura [3], infatti dal confronto delle variazioni di peso % si è visto che i film pittorici verdi perdono meno peso rispetto ai bianchi e ai gialli.

Al decimo giorno si riscontra che il peso delle tele dipinte ad olio aumenta, mentre quello delle tele con stesure acriliche e viniliche diminuisce. I vinilici continuano a perdere peso anche al 50° giorno come anche la stesura acrilica gialla, mentre tutte le altre tele vedono aumentare il loro peso.

Dopo 70 giorni dalla loro preparazione le tele subiscono variazioni dell'1-2% in peso. Questo si è visto essere stato dovuto al fatto che, nei cinque giorni antecedenti la pesata, l'umidità in laboratorio era passata da valori del 60% circa a valori fino al 90%. Ovviamente le tele, essendo costituite da materiali molto igroscopici [4, 5], hanno assorbito umidità dall'ambiente aumentando così di peso. Il ruolo principale in questo tipo di fenomeno è da imputarsi al supporto più che al sottile film pittorico.

Una volta riportate a condizioni di umidità più basse (65-70%) e ripesate dopo venti giorni, le tele hanno dimostrato una diminuzione di peso, riconducibile alla perdita di quasi tutto il contenuto di umidità in precedenza acquisito in quei cinque giorni di elevata umidità.

Dopo un periodo di 100 giorni di asciugatura tutte le tele dimostrano un calo di peso, tranne l'olio giallo che mantiene un peso pressoché simile a quello iniziale.

È da ricordare comunque che le variazioni di peso registrate non danno un'idea del solo comportamento del film pittorico, come invece si è potuto osservare nel caso degli standard pittorici e delle stesure su lastrina di vetro, ma nelle tele il supporto risulta essere determinante (soprattutto per la presenza di cunei tenditela, gli elementi in legno per il tensionamento delle tele).

Si è poi rilevato il peso delle tele prima e dopo ogni trattamento da loro subito e si è calcolata la variazione di peso %.

	Variazione di peso % delle tele L2		
	dopo il 1° trattamento con temperatura	**dopo il trattamento con umidità**	**dopo il 2° trattamento con temperatura**
L2OG	-9,39	+8,60	-8,43
L2AG	-8,66	+9,41	-9,28
L2VG	-9,00	+8,55	-8,50
L2OW	-8,94	+8,66	-8,60
L2AW	-9,07	+8,75	-8,71
L2VW	-9,23	+8,68	-8,69
L2OY	-9,25	+8,73	-8,69
L2AY	-8,95	+9,90	-9,69
L2VY	-8,84	+10,08	-9,80

Tab.4.3.2: Variazione di peso % delle tele L2 in seguito ai trattamenti a temperatura elevata e con umidità.

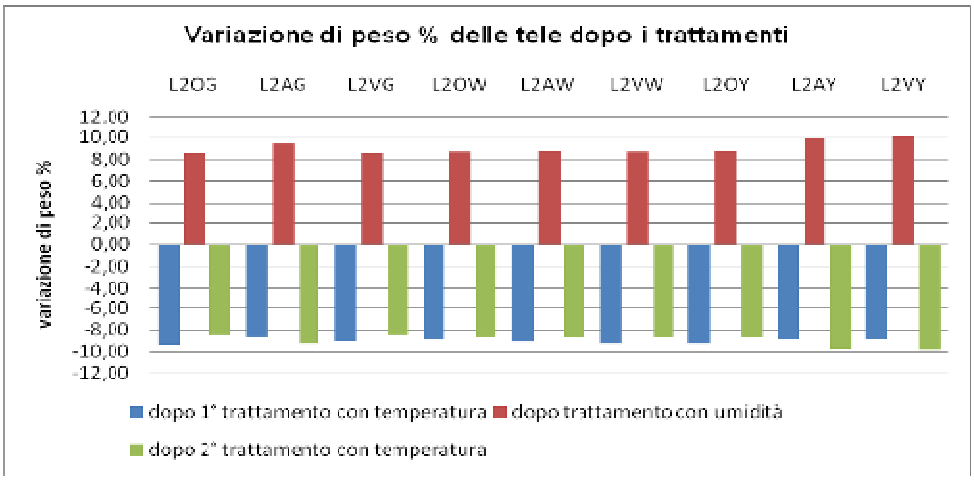


Fig.4.3.2: Grafico relativo alle variazioni di peso % delle tele L2 in seguito ai trattamenti a temperatura elevata e con umidità.

Durante i trattamenti a temperatura elevata le tele assorbono un contenuto di vapore acqueo pari all'8.5-10% del loro peso. In particolare le tele con stesure acriliche e viniliche gialle sono quelle che assorbono di più, ma sono anche quelle che perdono maggiormente peso dopo il secondo trattamento a 100℃. Il peso perso dopo il secondo trattamento a temperatura elevata corrisponde al peso acquisito durante il trattamento con umidità e quindi è riconducibile al contenuto di acqua che le tele hanno assorbito dall'ambiente umido all'interno del contenitore in cui erano state messe. Vi è quindi uno scambio di umidità tra materiale ed ambiente e le elevate temperature influiscono sul passaggio di acqua dal materiale all'ambiente aumentando la velocità di evaporazione dell'acqua.

4.3.2. Osservazioni delle superfici pittoriche ad occhio nudo e tramite microscopio ottico digitale

In seguito ai trattamenti, nelle tele sono state riscontrate:

- variazioni colorimetriche dei film pittorici
- comparsa di macchie più scure sulle stesure pittoriche
- allentamento delle tele
- sviluppo di stress meccanici del telaio ligneo.

Per quanto riguarda il supporto c'è da dire che sia da parte del telaio che della tela c'è una risposta dimensionale alle sollecitazioni da parte dell'umidità e dell'alta

temperatura, infatti vi è rispettivamente un acquisto e un cedimento di acqua da parte dei materiali, entrambi igroscopici. Al termine dei trattamenti si sono evidenziate delle sconnessioni del telaio con una conseguente allentamento della tela. Le tele dipinte ad olio sono quelle che presentano le maggiori allentamenti del supporto (fig.4.3.3), probabilmente anche a causa del comportamento dei film pittorici; infatti con umidità elevate gli oli acquistano flessibilità, mentre con l'essiccamento aumenta la loro rigidità e questo può influenzare anche il comportamento della tela [3].

Fig.4.3.3: Tele L2OG e L2OY dopo i trattamenti ad elevata temperatura ed umidità.

Come si può vedere in fig.4.3.4, i maggiori cambiamenti di colore visibili ad occhio nudo si notano sulle tele dipinte ad olio, mentre macchie più scure sono visibili anche sulle tele dipinte con pitture acriliche. Le tele ad olio bianche mostrano un ingiallimento accentuato, mentre le tele gialle virano il loro colore verso tonalità più ricche in componente rossa. Questa variazione di colore sembra sia legata al tipo di legante, infatti alcuni oli tendono ad ingiallire nel tempo più di altri (l'olio di lino ingiallisce più dell'olio di cartamo) e i trattamenti effettuati (soprattutto quello a temperatura elevata) ne hanno velocizzato il fenomeno. Gli acrilici e i vinilici sembrano non subire alterazioni cromatiche evidenziabili tramite l'osservazione ad occhio nudo.

Le macchie più scure evidenziate sulla superficie pittorica delle tele dipinte ad olio e ad acrilico si sono formate in corrispondenza dei cunei tenditela o in punti in cui lo strato pittorico risulta più coprente perché di spessore maggiore. È probabile che il materiale ligneo abbia rilasciato alcune sostanze (lignina, tannini…) che possono eventualmente risultare dannose per i film pittorici con cui vengono a contatto, oppure che la variazione di colore sia più accentuata in presenza di un maggior spessore del film pittorico.

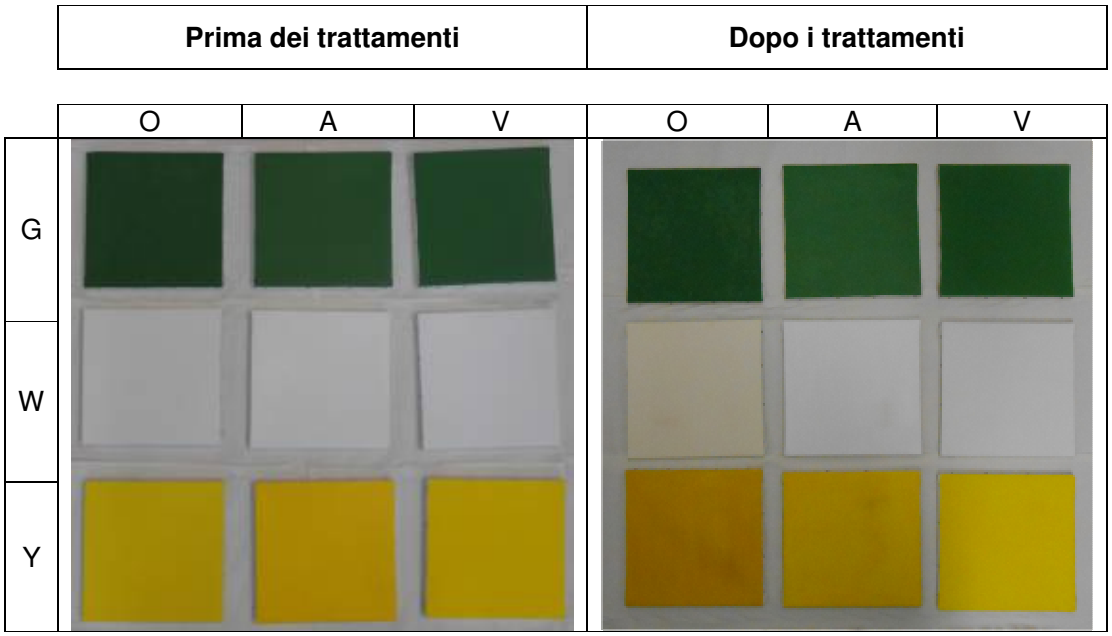


Fig.4.3.4: Foto delle tele L2 prima e dopo i trattamenti.

Tramite un'osservazione al microscopio ottico digitale sono state evidenziate in alcuni punti delle superfici pittoriche alcune alterazioni cromatiche e morfologiche.

Nella tela dipinta ad olio bianco è stato osservato un punto in cui è comparsa una macchia di colore marrone in prossimità del bordo: si nota che l'aspetto della macchia è legato alla morfologia della tela sottostante. Un altro punto della superficie pittorica mostra una crettatura del film pittorico e delle lacune della pellicola che a luce UV appaiono più scure.

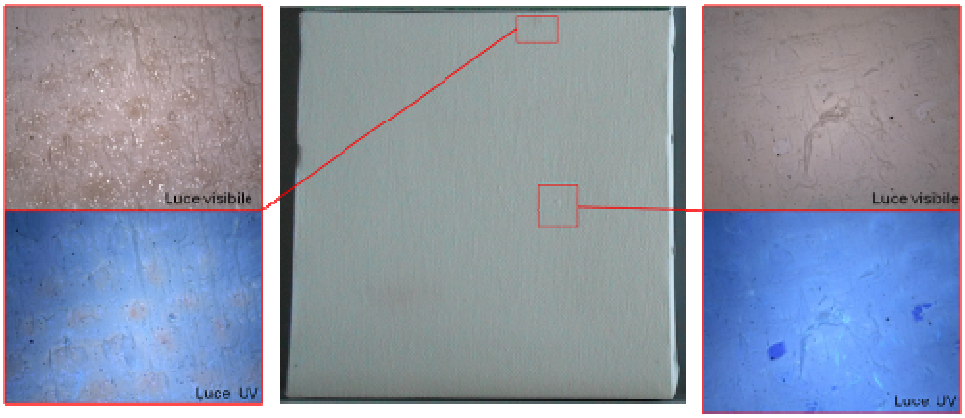


Fig.4.3.5: Tela L2OW: particolari osservati dopo il trattamento ad elevata temperatura ed umidità. Particolare in luce UV-visibile di una macchia a 230x (a sinistra) e particolare di una irregolarità del film pittorico a 55x (a destra).

La tela gialla a base di legante vinilico ha mostrato la formazione di un granulo bianco a livello superficiale: è probabile che ci sia stata la formazione di un granulo di sale, cristallizzato dopo il contatto fortuito della tela con la soluzione salina satura utilizzata durante il trattamento con umidità.

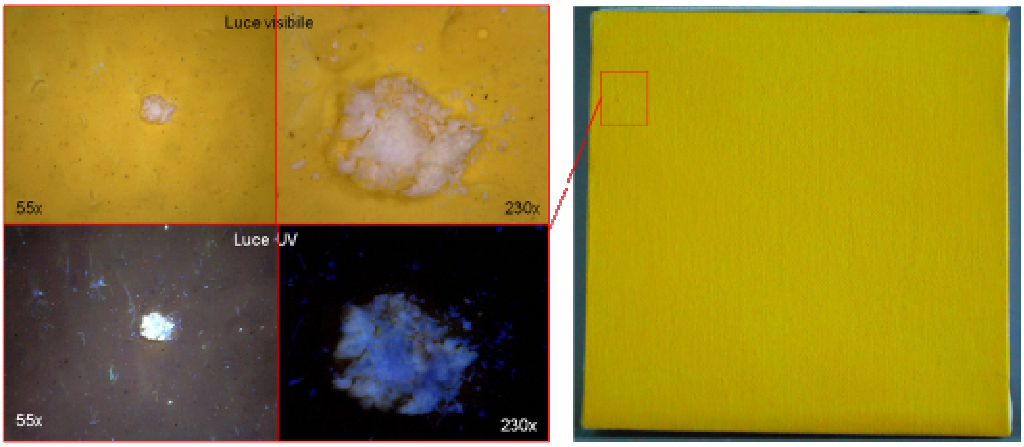


Fig.4.3.6: Tela L2VY: particolare osservato dopo il trattamento ad elevata temperatura ed umidità. Particolare in luce UV-visibile di una particella superficiale a 50x (a sinistra) e a 230x (a destra).

4.3.3. Analisi colorimetriche delle superfici pittoriche

Le misurazioni colorimetriche sono state eseguite sulle tele a 70 giorni dalla loro preparazione, prima di sottoporle ad alcun tipo di trattamento, e dopo ciascun trattamento effettuato.

In tabella 4.3.3 sono riportate le medie dei parametri L*, a* e b* (con le loro relative deviazioni standard) ottenuti per ciascuna tela prima e dopo ogni trattamento, riportandoli sia in modalità SCI che in modalità SCE.

	SCI			SCE		
Tela	**L*(D65)**	**a*(D65)**	**b*(D65)**	**L*(D65)**	**a*(D65)**	**b*(D65)**
L2OG-iniziale	32,82±0,83	-20,10±0,21	20,39±0,14	33,09±0,66	-19,89±0,26	20,23±0,33
L2OG_T	31,49±0,33	-20,24±0,24	21,18±0,48	31,95±0,35	-19,78±0,24	20,66±0,51
L2OG_T-U	31,84±0,68	-20,32±0,26	21,16±0,57	32,29±0,52	-19,90±0,21	20,71±0,61
L2OG_T-U-T	30,78±0,47	-20,53±0,20	21,52±0,49	31,26±0,48	-20,04±0,13	20,98±0,50
L2AG-iniziale	36,21±0,52	-21,37±0,16	24,11±0,24	36,02±0,53	-21,56±0,23	24,64±0,35
L2AG_T	35,66±0,76	-22,00±0,14	24,75±0,30	35,75±0,71	-21,90±0,14	24,76±0,25
L2AG_T-U	35,58±0,46	-22,22±0,23	24,92±0,43	35,59±0,43	-22,21±0,22	25,10±0,39
L2AG_T-U-T	35,35±0,67	-22,37±0,24	24,97±0,45	35,38±0,65	-22,31±0,26	25,07±0,43
L2VG-iniziale	34,98±0,37	-22,06±0,20	24,45±0,35	35,45±0,36	-21,64±0,21	23,92±0,34
L2VG_T	35,11±0,72	-23,04±0,15	26,18±0,39	35,60±0,72	-22,53±0,14	25,53±0,36
L2VG_T-U	34,73±0,25	-23,24±0,13	26,17±0,35	35,24±0,25	-22,72±0,13	25,48±0,32
L2VG_T-U-T	34,23±0,63	-23,68±0,14	26,79±0,49	34,72±0,64	-23,11±0,13	26,09±0,45
L2OW-iniziale	94,08±0,22	-0,96±0,03	2,95±0,18	94,11±0,23	-0,88±0,03	2,94±0,17
L2OW_T	91,46±0,64	-0,68±0,14	12,45±0,22	91,47±0,66	-0,62±0,14	12,39±0,22
L2OW_T-U	92,01±0,18	-0,86±0,16	11,38±0,34	92,03±0,18	-0,80±0,17	11,33±0,34
L2OW_T-U-T	90,88±0,83	-0,32±0,19	12,72±0,31	90,89±0,84	-0,26±0,19	12,66±0,31
L2AW-iniziale	94,95±0,24	-0,78±0,04	1,50±0,05	94,89±0,24	-0,74±0,05	1,51±0,06
L2AW_T	93,96±0,79	-0,60±0,06	3,20±0,12	93,88±0,79	-0,56±0,03	3,20±0,12
L2AW_T-U	94,49±0,12	-0,68±0,02	2,88±0,10	94,42±0,12	-0,64±0,03	2,91±0,10
L2AW_T-U-T	93,65±0,80	-0,53±0,04	3,39±0,09	93,57±0,82	-0,49±0,04	3,40±0,09
L2VW-iniziale	94,72±0,29	-0,82±0,10	2,05±0,11	94,83±0,30	-0,78±0,10	2,05±0,11
L2VW_T	93,44±1,03	-0,54±0,06	3,92±0,10	93,51±1,05	-0,49±0,06	3,93±0,10
L2VW_T-U	94,03±0,41	-0,63±0,05	3,50±0,09	94,11±0,42	-0,58±0,05	3,52±0,09
L2VW_T-U-T	93,32±0,85	-0,48±0,07	4,03±0,14	93,38±0,86	-0,43±0,07	4,03±0,14
L2OY-iniziale	86,28±0,37	-4,34±0,85	115,93±0,38	86,39±0,38	-4,32±0,85	115,84±0,39
L2OY_T	76,17±0,81	7,63±0,90	105,42±0,77	76,25±0,82	7,57±0,90	105,19±0,75
L2OY_T-U	77,58±0,66	6,57±0,98	106,94±0,45	77,70±0,66	6,52±0,98	106,70±0,43
L2OY_T-U-T	74,34±1,24	9,14±1,06	103,49±1,04	74,43±1,27	9,06±1,06	103,24±1,02
L2AY-iniziale	81,73±0,78	11,58±1,57	124,21±1,03	81,71±0,78	11,65±1,59	126,08±0,58
L2AY_T	80,31±1,09	11,72±1,47	122,74±1,10	80,26±1,10	11,77±1,49	123,56±0,62
L2AY_T-U	80,86±0,75	11,81±1,29	123,38±1,10	80,83±0,78	11,87±1,30	124,28±0,74
L2AY_T-U-T	79,49±1,61	11,98±1,35	123,28±0,94	79,45±1,62	12,04±1,36	123,70±1,16
L2VY-iniziale	84,21±0,37	5,64±0,60	128,27±0,55	84,40±0,37	5,63±0,59	127,78±0,63
L2VY_T	83,23±1,20	5,95±0,77	127,44±1,14	83,36±1,23	5,94±0,77	127,04±1,17
L2VY_T-U	83,73±0,19	6,03±0,16	128,51±0,47	83,89±0,19	6,02±0,65	128,16±0,49
L2VY_T-U-T	83,07±0,89	6,38±0,73	127,96±0,62	83,20±0,91	6,37±0,73	127,64±0,62

Tab.4.3.3: Medie dei parametri L*a*b* (con le loro relative deviazioni standard) ottenuti per ciascuna tela prima e dopo ogni trattamento.

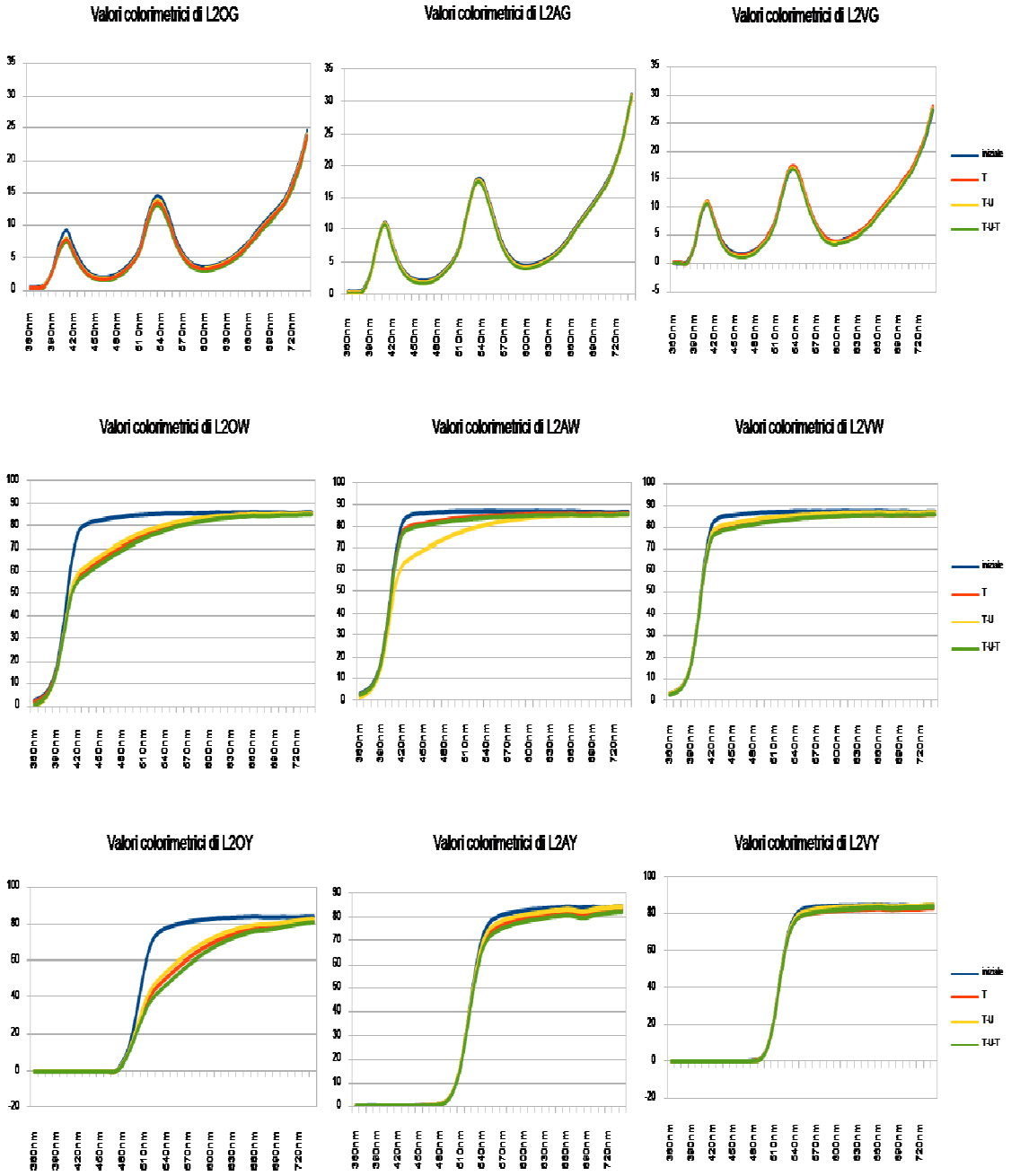


Fig.4.3.7: Confronto tra spettri UV/VIS iniziali e spettri UV/VIS dopo ogni trattamento subito dalle tele L2. Lo spettro pone % Riflettanza vs lunghezza d'onda (nm) utilizzando i valori ottenuti dalle misurazioni colorimetriche in modalità SCI.

Dalle analisi colorimetriche sono state riscontrate delle variazioni nei parametri L*, a* e b* e alcuni cambiamenti dei valori di riflettenza % negli spettri UV/VIS in seguito ai trattamenti subiti dalle tele.

In tutte le stesure pittoriche si è riscontrata una diminuzione del valore di L*, ovvero della luminosità; negli oli si verifica il maggior calo di luminosità, soprattutto nell'olio giallo.

In tutte le tele verdi si riscontra un aumento del valore della componente verde (valori negativi di a*) e della componente gialla (valori positivi di b*), in particolare nel caso del verde vinilico.

I gialli dimostrano un aumento del valore della componente gialla (valori positivi di b*) e il valore del parametro a* diventa meno negativo e ciò sta ad indicare che i bianchi perdono in componente verde. La tela dipinta con olio bianco è quella che presenta le maggiori variazioni in valore assoluto dei parametri L*, a* e b*.

Per quanto riguarda i gialli, si nota che tutti vedono diminuire il valore della componente gialla e assumono valori di a* più positivi, assumendo una colorazione più verso il rosso.

La tela dipinta con olio giallo è quella che in assoluto mostra le maggiori variazioni in termini di valore assoluto dei tre parametri colorimetrici: perde maggiormente di luminosità, diventa meno giallo e il parametro a* passa da un valore negativo ad un valore positivo (quindi si passa da una componente verde ad una componente rossa).

Considerando i valori misurati al termine di ogni trattamento si è visto che solitamente il trattamento delle tele a temperature elevate porta ad una diminuzione di luminosità, un aumento dei toni gialli nelle pitture verdi e bianche, e una tonalità più verso il rosso nelle pitture gialle.

La maggior perdita di luminosità si ha già dopo il primo trattamento a temperatura elevata, trattamento questo che risulta essere il maggior responsabile nelle variazioni di colorazione registrate (si veda ad esempio i valori dei parametri e lo spettro relativi alla tela ad olio giallo).

Come si può vedere in tabella 4.3.4, le maggiori variazioni di colore sono state rilevate nel caso delle tele L2OW e L2OY; queste variazioni di colore sono state percepite anche dall'occhio umano (infatti $\Delta E>3$).

Sottoponendo le tele due volte al trattamento con temperatura e al trattamento con umidità, la variazione di colore diventa più consistente per tutte le tele.

	ΔE		
	dopo T	**dopo T-U**	**dopo T-U-T**
L2OG	1,55	1,27	2,37
L2AG	1,05	1,33	1,57
L2VG	1,99	2,10	2,94
L2OW	9,86	8,68	10,30
L2AW	1,98	1,46	2,31
L2VW	2,28	1,62	2,45
L2OY	18,87	16,60	21,89
L2AY	2,05	1,22	2,46
L2VY	1,32	0,66	1,39

Tab.4.3.4: Variazioni di colore (ΔE), calcolati rispetto ai parametri L*a*b* ottenuti in modalità SCI, di ciascuna tela dopo ogni trattamento.

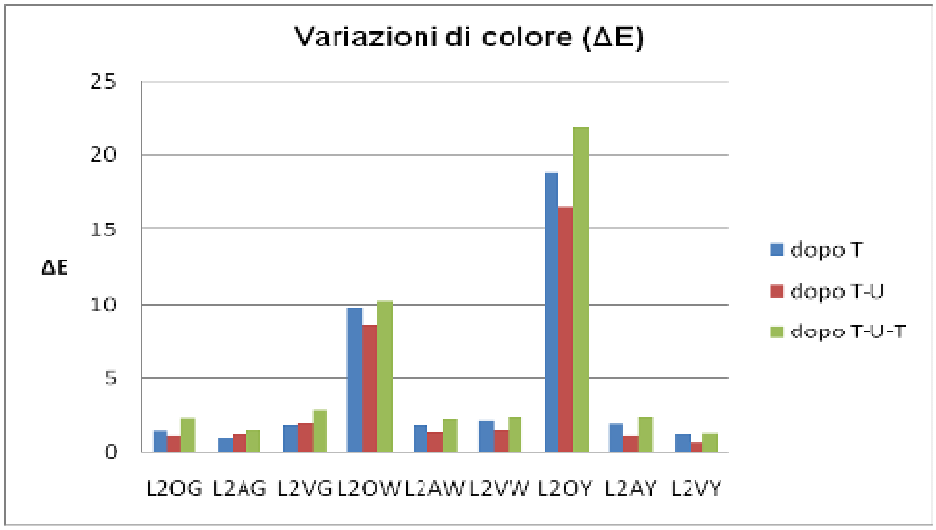


Fig.4.3.8: Variazioni di colore (ΔE), calcolati rispetto ai parametri L*a*b* ottenuti in modalità SCI, di ciascuna tela dopo ogni trattamento.

	ΔE		
	dopo T	**dopo T-U**	**dopo T-U-T**
L2OG	1,22	0,36	1,07
L2AG	0,45	0,90	1,08
L2VG	1,85	1,91	2,72
L2OW	9,82	8,64	10,26
L2AW	1,98	1,48	2,32
L2VW	2,32	1,65	2,48
L2OY	18,91	16,63	21,93
L2AY	2,91	2,02	3,31
L2VY	1,31	0,75	1,42

Tab.4.3.5: Variazioni di colore (ΔE), calcolati rispetto ai parametri L*a*b* ottenuti in modalità SCE, di ciascuna tela dopo ogni trattamento.

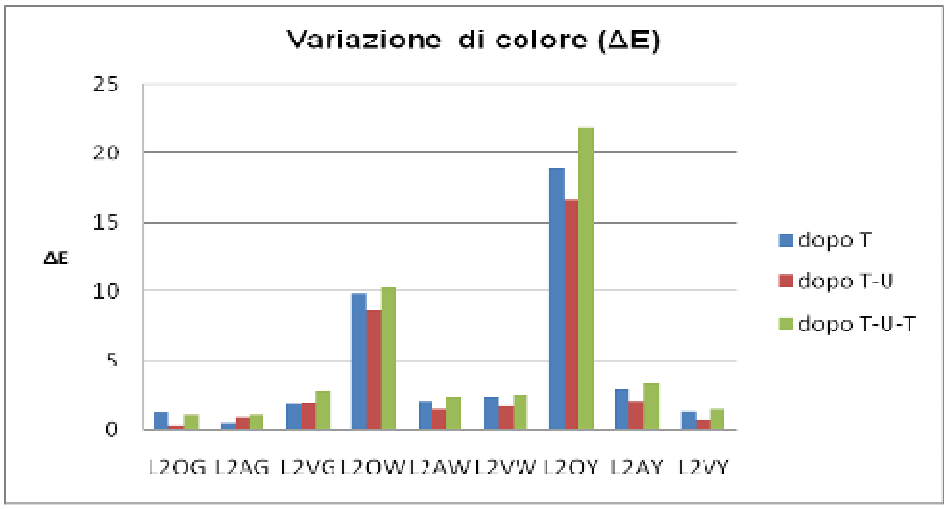


Fig.4.3.9: Variazioni di colore (ΔE), calcolati rispetto ai parametri L*a*b* ottenuti in modalità SCE, di ciascuna tela dopo ogni trattamento.

Si è visto che la variazione di colore delle superfici pittoriche delle tele L2OW e L20Y sono determinate maggiormente dalla variazione dei valori b* e a* rispettivamente.

		L2OG	L2AG	L2VG	L2OW	L2AW	L2VW	L2OY	L2AY	L2VY
Parametro che contribuisce maggiormente alla variazione di colore	SCI	L*	a*	b*	b*	b*	b*	a*	L*	L*
	SCE	L*	a*	b*	b*	b*	b*	a*	b*	L*

Tab.4.3.6: Parametro che contribuisce maggiormente alla variazione di colore in ogni tela.

4.3.4. Analisi delle stesure pittoriche su tela tramite spettrofotometria FTIR-ATR

In seguito al trattamento delle tele a temperatura elevata, non sono stati riscontrati cambiamenti notevoli negli spettri FTIR-ATR; qualche cambiamento è visibile dopo tutti i trattamenti.

Nei vinilici sono stati evidenziati la scomparsa di alcuni picchi (1107, 1075, 1047cm^{-1}) nello spettro del verde (fig.4.3.8) e l'aumento dell'intensità di alcuni picchi nello spettro del giallo (fig.4.3.9). I picchi che aumentano d'intensità sono quelli a 711 cm^{-1} (corrispondente al $CaCO_3$), a 1736 cm^{-1} (relativo allo stretching C=O del legante vinilico) e a 1674 cm^{-1} (dovuto al pigmento PY74).

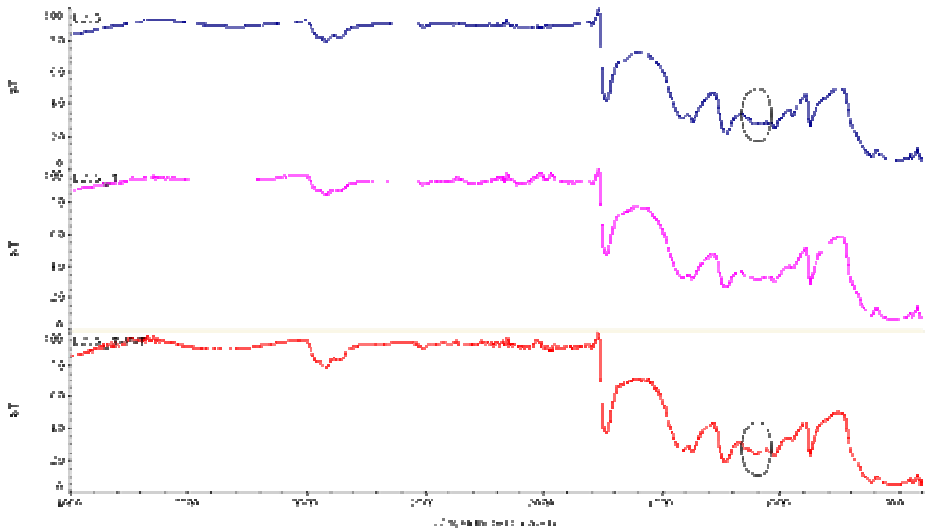


Fig.4.3.10: Spettri FTIR-ATR della tela L2VG originale (blu) , L2VG dopo trattamento con temperatura (rosa) e L2VG dopo tutti i trattamenti (rosso).

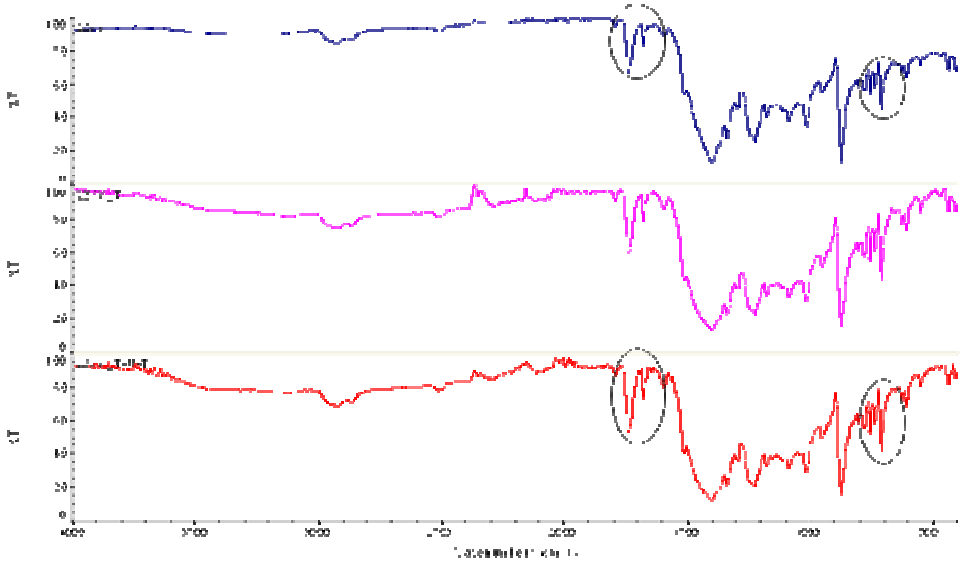


Fig.4.3.11: Spettri FTIR-ATR della tela L2VY originale (blu) , L2VY dopo trattamento con temperatura (rosa) e L2VY dopo tutti i trattamenti (rosso).

La tela dipinta con pittura ad olio bianca mostra la comparsa di alcuni picchi nella zona compresa tra 1500 e 1600 cm^{-1} , come si è notato anche per i campioni di stesure pittoriche su lastrine di vetro (si veda il capitolo 4.2.). I picchi di assorbimento riscontrati a 1583 cm^{-1}, 1565 cm^{-1} e a 1548 cm^{-1}, sono stati individuati per i carbossilati di zinco, presumibilmente oleati [23, 28, 29]. Si ipotizza la formazione di questo tipo di saponi metallici, poiché lo zinco presente come pigmento potrebbe aver reagito con gli acidi grassi del legante lipidico, in particolare con l'acido oleico formando appunto l'oleato di zinco.

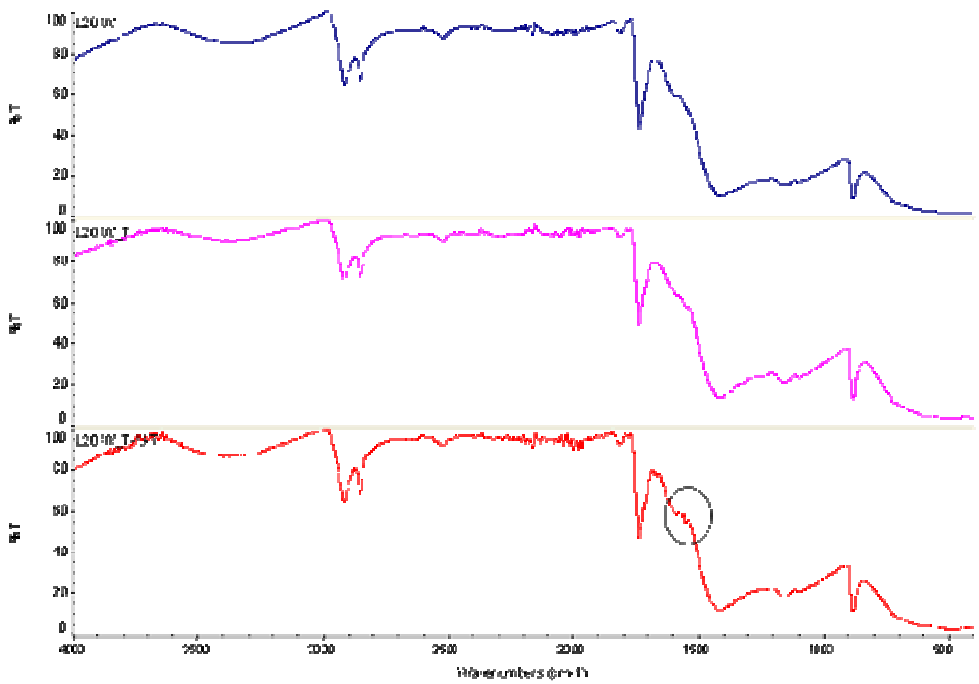


Fig.4.3.12: Spettri FTIR-ATR della tela L2OW originale (blu), L2OW dopo trattamento con temperatura (rosa) e L2OW dopo tutti i trattamenti (rosso).

In seguito alle diverse analisi eseguite sulle tele della serie L2 sottoposte ai trattamenti si è visto che le tele dipinte con acrilici e vinilici gialli sono quelle più soggette a variazioni di peso legate all'umidità e alla temperatura, anche se il supporto gioca un ruolo importante in questo fenomeno.

Per quanto riguarda le variazioni cromatiche delle pitture, osservate ad occhio nudo ma anche tramite analisi colorimetriche, le tele dipinte ad olio sono quelle che si alterano maggiormente.

Infine, mediante analisi in spettrofotometria FTIR-ATR, si sono registrati alcuni cambiamenti negli spettri dei vinilici e della tela dipinta ad olio bianco.

Sembra quindi che le tele dipinte con pitture acriliche (eccetto quelle gialle) sottoposte a temperatura e ad umidità elevate, risultano le più stabili a questo tipo di agenti di degrado.

4.4. Misurazione di alcuni parametri ambientali nella Galleria Internazionale di Arte Moderna di Ca' Pesaro a Venezia

4.4.1. I parametri termoigrometrici

I rilievi termoigrometrici sono stati effettuati nel periodo dal 17 luglio al 15 dicembre 2012 grazie ai *datalogger* collocati nel salone principale e nella sala n°7 al primo piano del Museo e nel salone principale al secondo piano.

Nelle tabelle seguenti sono riportati i valori massimi, minimi e medi di temperatura ed umidità relativi ad ogni mese.

		Museo -1° piano – Salone Principale					
		Dal 17/07 al 31/07	Dal 01/08 al 31/08	Dal 01/09 al 30/09	Dal 01/10 al 31/10	Dal 01/11 al 30/11	Dal 01/12 al 15/12
T (°C)	Max	28.3	27.7	25.5	23.4	22.7	21.2
	Min	24.0	23.9	21.7	19.1	18.0	18.8
	Media	25.2	25.7	23.2	21.4	20.9	19.8
UR%	Max	65.9	69.0	69.2	64.1	65.0	44.4
	Min	47.5	49.3	49.7	42.1	40.8	29.0
	Media	59.2	59.8	59.9	53.3	52.3	37.4

Tab.4.4.1: Valori massimi, minimi e medi di temperatura ed umidità nel salone principale al 1° piano.

		Museo -1° piano – Sala n° 7					
		Dal 17/07 al 31/07	Dal 01/08 al 31/08	Dal 01/09 al 30/09	Dal 01/10 al 31/10	Dal 01/11 al 30/11	Dal 01/12 al 15/12
T (°C)	Max	28.7	28.6	25.3	24.4	21.1	20.2
	Min	24.4	24.2	21.1	18.1	16.4	15.9
	Media	25.5	26.1	23.3	21.4	19.3	17.4
UR%	Max	62.4	66.8	67.9	65.9	72.0	47.1
	Min	47.1	48.1	48.7	42.9	44.9	30.7
	Media	56.0	57.1	59.3	59.0	55.6	38.9

Tab.4.4.2: Valori massimi, minimi e medi di temperatura ed umidità nella sala 7 al 1° piano.

		Museo -2° piano – Salone Principale					
		Dal 17/07 al 31/07	Dal 01/08 al 31/08	Dal 01/09 al 30/09	Dal 01/10 al 31/10	Dal 01/11 al 30/11	Dal 01/12 al 15/12
T (°C)	Max	30.6	31.2	26.5	26.7	20.8	18.1
	Min	26.5	24.9	22.6	15.7	15.7	14.6
	Media	28.4	29.1	24.7	22.5	18.9	16.6
UR%	Max	66.6	71.5	73.9	68.1	75.5	50.2
	Min	38.9	33.5	41.5	41.5	45.1	33.9
	Media	53.9	52.5	54.6	57.5	58.1	43.2

Tab.4.4.3: Valori massimi, minimi e medi di temperatura ed umidità nel salone principale al 2° piano.

Nel periodo da luglio a dicembre i valori di temperatura ed umidità in Museo subiscono delle variazioni, questo poiché si tratta di un edificio antico e che si affaccia sul Canal Grande.

Considerando l'andamento delle temperature medie mensili del periodo considerato, il calo maggiore di temperatura si è avuto nel salone principale al secondo piano, dove le temperature si sono abbassate di 11.8℃, a differenza degli altri ambienti al primo piano in cui il calo di temperatura è stato di 5.4℃ nel salone principale e di 8.1℃ nella sala 7. L'andamento delle umidità medie mensili risulta simile per i due ambienti al primo piano, in entrambi infatti i valori di umidità aumentano nei mesi di luglio, agosto e settembre, per poi diminuire nuovamente; mentre al secondo piano si ha un andamento variabile dei valori di umidità medi mensili con il valore medio più alto nel mese di novembre.

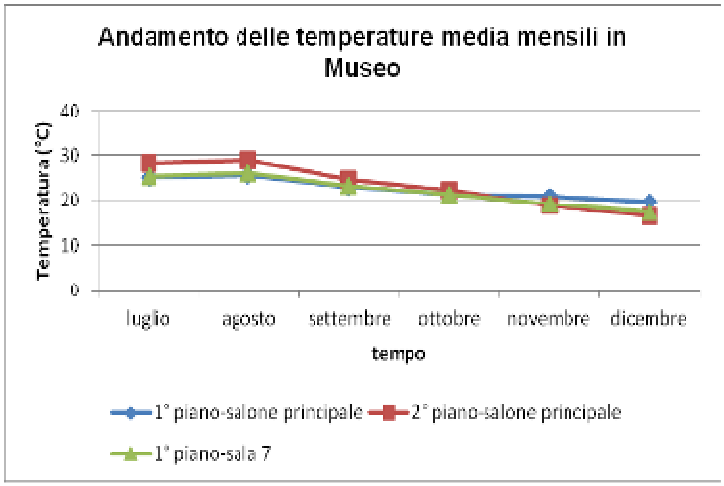


Fig.4.4.1: Confronto delle temperature medie registrate nei tre ambienti.

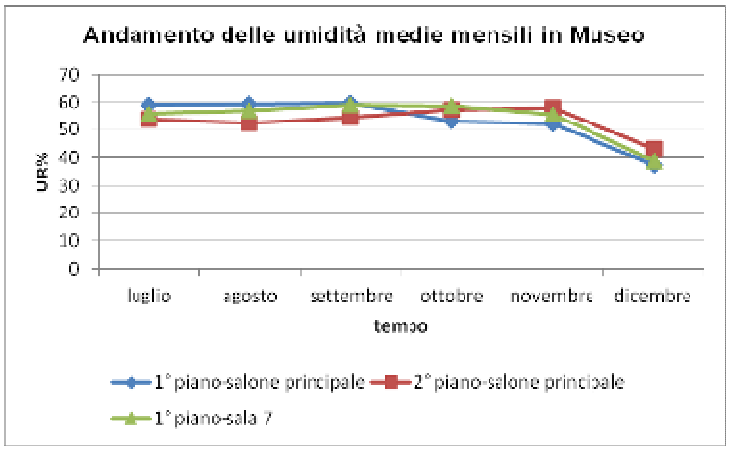


Fig. 4.4.2 : Confronto delle umidità medie registrate nei tre ambienti.

Le temperature massime e medie più elevate nei mesi di luglio, agosto, settembre e ottobre sono state misurate al secondo piano, mentre a novembre e a dicembre sono state misurate nel salone al primo piano, dove ci sono stati anche i valori di umidità più bassi.

A novembre e dicembre nel salone principale al secondo piano si sono avute le temperature minime più basse e le umidità medie e massime più alte.

Nel mese di ottobre sia i minimi più bassi che i massimi più alti di umidità e temperatura all'interno del Museo sono stati registrati nel salone principale al secondo piano, con una variazione nel mese pari al 26.6% di umidità e 11°C di temperatura.

I dati ottenuti dalle misurazioni termoigrometriche indicano che il salone principale al secondo piano risente molto di più, rispetto agli ambienti del primo piano, dei cambiamenti climatici esterni. Questo può essere dovuto sia al tipo di condizionamento adottato, sia alla presenza delle grandi finestre presenti a nord e a sud del salone che nel periodo estivo lasciano entrare radiazioni luminose che provocano un aumento di calore all'interno dell'edificio, mentre nel periodo invernale possono costituire dei punti di accesso del freddo. Inoltre, poiché il salone al secondo piano è utilizzato per mostre temporanee, i parametri termoigrometrici possono variare durante i lavori di allestimento e disallestimento.

Le condizioni microclimatiche nella sala 7 risultano essere intermedie rispetto ai due saloni principali.

Si è ritenuto poi di osservare i grafici dell'andamento dei valori termoigrometrici elaborati mediante i software in dotazione dei *datalogger.* Dall'osservazione e dalla comparazione tra i grafici relativi alle diverse sale espositive del Museo e le informazioni riguardanti la gestione del salone al secondo piano (gli orari di apertura e chiusura al pubblico, la pulizia, l'apertura di finestre, le operazioni di climatizzazione e altri eventuali accadimenti) si è evinto che:

- nel periodo più caldo le variazioni giornaliere di temperatura ed umidità sono molto più marcate rispetto al periodo autunnale;

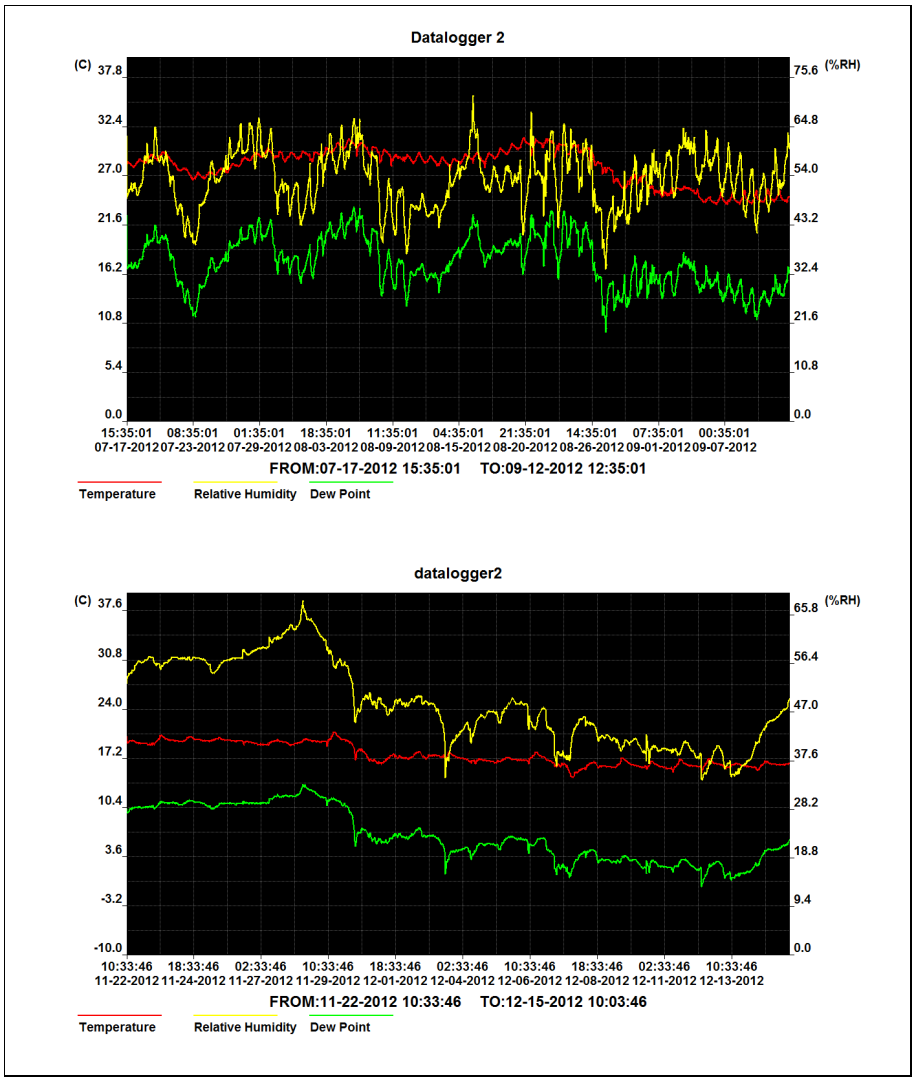


Fig. 4.4.3: Grafici relativi al periodo estivo e al periodo autunnale nel salone principale al secondo piano del Museo.

- i picchi di temperatura più alti nell'arco di una giornata sono sempre verso le ore 17.00;
- dal momento in cui si accende l'impianto di riscaldamento, le temperature diminuiscono per poi trovare un valore di assestamento;
- quando vengono accesi i climatizzatori in estate, si è avuto un abbassamento delle temperature;
- nel grafico in fig.4.4.4 relativo al salone del secondo piano si notano degli aumenti di umidità e un abbassamento di temperatura repentino quando vengono aperte le finestre durante le pulizie mattutine (a volte eseguendo anche il lavaggio del pavimento in legno).

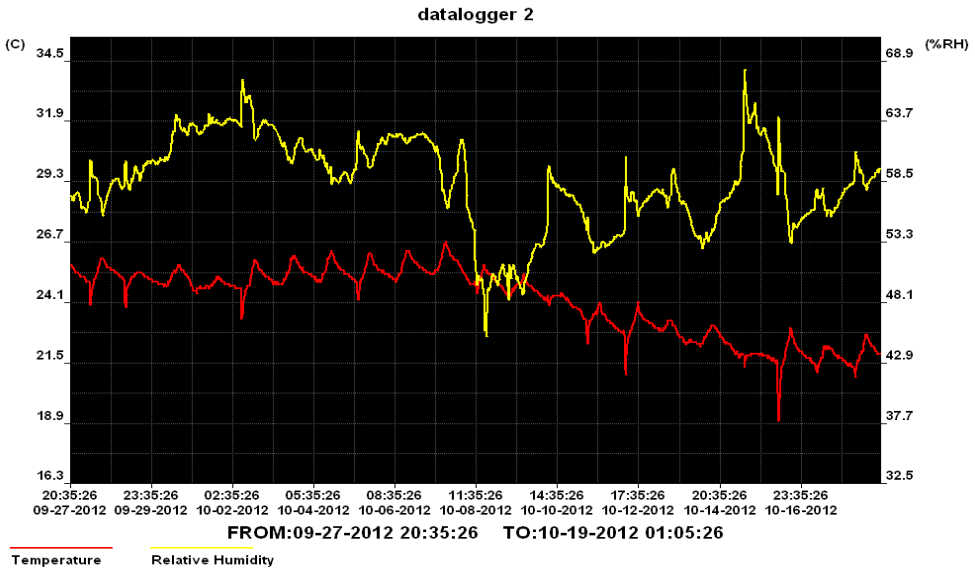


Fig.4.4.4: Temperatura ed umidità nel salone principale al secondo piano (i picchi relativi all'abbassamento di temperatura, corrispondono ai momenti di apertura delle finestre e delle pulizie degli ambienti).

È possibile inoltre fare delle valutazioni su temperature ed umidità all'interno e all'esterno del Museo, confrontando i dati misurati dai *datalogger* nel Museo con i dati rilevati dalla stazione meteorologica dell'ARPA presso l'Istituto Cavanis a Venezia[4]. Nei due grafici (fig.4.4.5 e fig.4.4.6) sono stati messi a confronto le temperature e le umidità giornaliere in un giorno (21 novembre 2012) all'interno delle sale espositive monitorate e i dati forniti dall'ARPA.

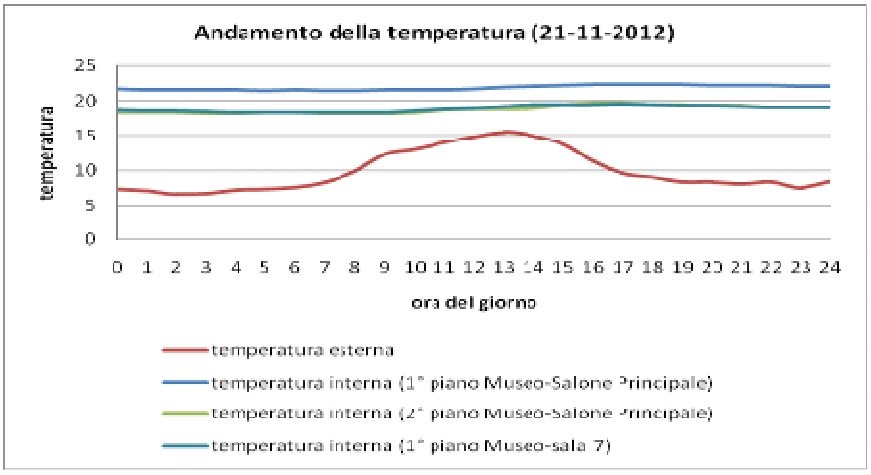


Fig.4.4.5 : Andamento delle temperature giornaliere interne ed esterne al Museo.

[4] L'edificio Cavanis è situato non sul Canal Grande ma in Rio Terà Foscarini (anticamente un rio, poi interrato).

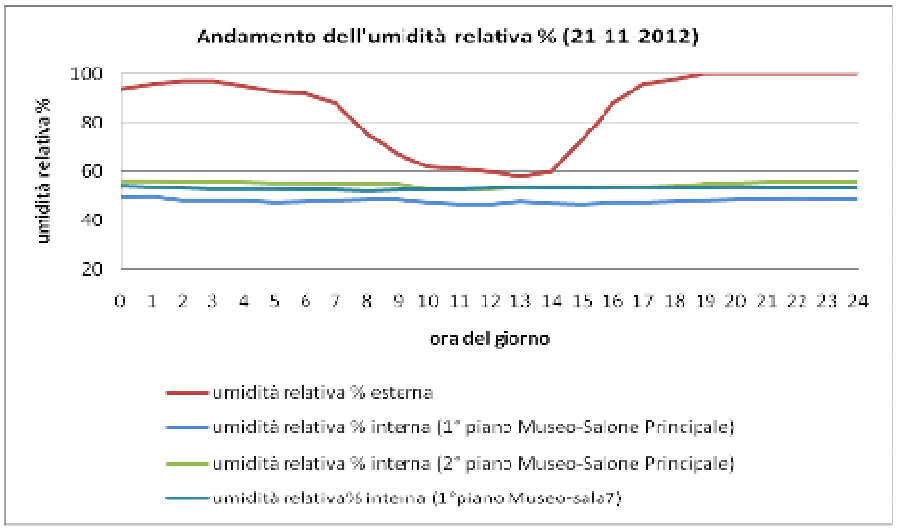


Fig.4.4.6 : Andamento delle umidità giornaliere interne ed esterne al Museo.

È immediato notare che, mentre all'interno del Museo i valori di temperatura ed umidità rimangono pressoché costanti nel corso della giornata, i valori esterni invece subiscono delle notevoli escursioni, infatti nelle ore più calde della giornata si ha un calo consistente dell'umidità relativa %. Variazioni così notevoli di temperatura ed umidità nel corso di ogni giornata sarebbero dannose per le opere, le quali richiedono al contrario condizioni termoigrometriche di stabilità, come avviene in Museo.

C'è poi da considerare il fatto che nel giorno considerato le temperature esterne sono più basse di quelle interne, mentre l'umidità all'esterno è più elevata di quella all'interno del Museo. Questo accade poiché il sistema di condizionamento del Museo mantiene le opere d'arte in condizioni più ottimali rispetto a quelle che si trovano all'esterno e inoltre offre ai visitatori condizioni climatiche più agiate.

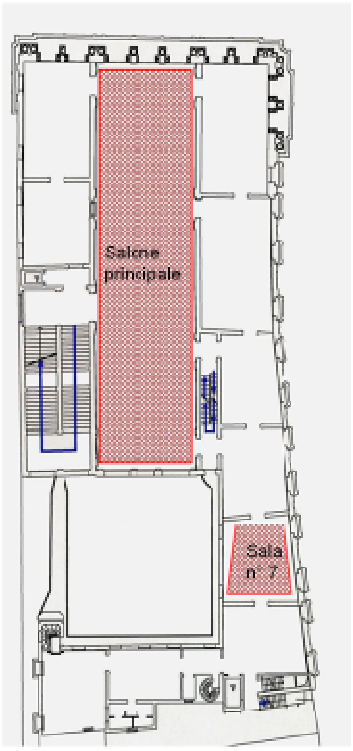
Per quanto riguarda il confronto tra i valori registrati e quelli consigliati per l'adeguata conservazione delle opere, si può dire che i livelli di temperatura e di umidità al primo piano della Galleria Internazionale di Arte Moderna rientrano per la maggior parte nei limiti consigliati per la corretta conservazione delle opere (si vedano i capitoli 1.2.1 e 1.2.2), tuttavia c'è da fare attenzione a momenti della giornata in cui si registrano picchi massimi e minimi di entrambi i parametri. Le condizioni migliori si riscontrano nel salone principale al primo piano, mentre la situazione più critica ha luogo nel salone al secondo piano, dove i valori medi dei parametri termoigrometrici non sempre rientrano nell'intervallo di valori consigliati.

4.4.2. La quantità di ozono

Le misurazioni di ozono nelle sale espositive del Museo, effettuate nel periodo settembre-dicembre, sono state condotte in maniera tale da avere un valore indicativo della quantità di ozono all'interno di ogni singola sala espositiva presa in esame. Si è poi misurato il valore di ozono all'esterno, nel cortile del Museo e i dati sono stati confrontati con i dati riportati nel sito dell'Ente Arpa del Veneto, facendo riferimento ai valori registrati dalla centralina di rilevamento situata a Sacca Fisola a Venezia.

Di seguito sono riportati i valori di ozono misurati in all'interno del Museo.

Museo - Primo piano

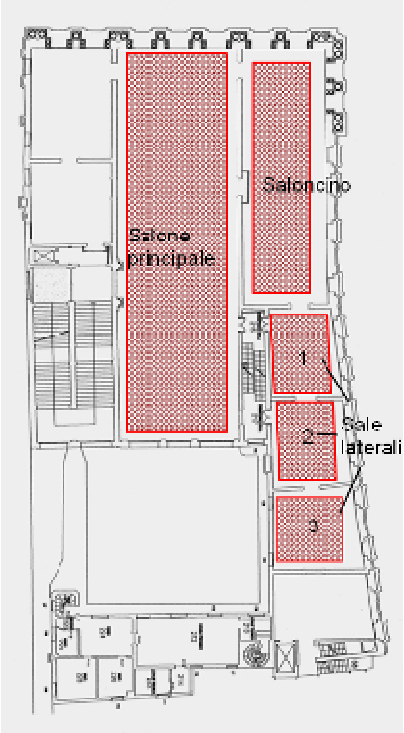


	Valori di ozono (ppm)	
Data	Salone principale	Sala n°7
12/09/2012	0,020	0,013
26/09/2012	0,010	0,008
03/10/2012	0,006	0,003
10/10/2012	0,008	0,005
17/10/2012	0,010	0,007
24/10/2012	0,011	0,008
31/10/2012	0,012	0,009
07/11/2012	0,010	0,009
14/11/2012	0,012	0,009
21/11/2012	0,010	0,009
28/11/2012	0,011	0,009
05/12/2012	0,006	0,003
12/12/2012	0,008	0,006
15/12/2012	0,009	0,007

Tab.4.4.4: Valori di ozono misurati al 1° piano del Museo.

Al primo piano i valori di ozono nel salone principale sono risultati essere più elevati rispetto ai valori riscontrati nella sala n°7. Come si può notare in tabella 4.4.4., la quantità di ozono ha assunto valori compresi tra 0,006 ppm e 0,020 ppm nel salone principale e tra 0,003 e 0,013 nella sala n°7.

Museo - Secondo piano



Data	Valori di ozono (ppm)				
	Salone principale	Saloncino	Sala laterale 1	Sala laterale 2	Sala laterale 3
12/09/2012	0,013	0,016	0,005	0,005	0,002
26/09/2012	0,010	0,010	< lod	< lod	< lod
03/10/2012	0,004	0,003	< lod	< lod	< lod
10/10/2012	0,001	< lod	< lod	< lod	< lod
17/10/2012	0,001	< lod	< lod	< lod	< lod
24/10/2012	0,005	0,007	0,005	0,005	0,001
31/10/2012	0,007	0,005	0,005	0,005	0,002
07/11/2012	0,007	0,005	0,002	0,002	0,001
14/11/2012	0,001	0,002	< lod	< lod	< lod
21/11/2012	0,007	0,006	0,006	0,005	0,006
28/11/2012	0,007	0,006	0,006	0,005	0,006
05/12/2012	0,003	0,005	0,002	0,002	0,001
12/12/2012	0,005	0,005	0,003	0,003	0,001
15/12/2012	0,003	0,006	0,006	0,006	0,006

Tab.4.4.5: Valori di ozono misurati al 2° piano del Museo.

Al secondo piano i valori di ozono solitamente risultano essere stati più elevati nel salone principale e nel saloncino, rispetto che nelle sale laterali, dove i valori sono risultati essere al di sotto del limite di rilevabilità dello strumento (lod= limit of detection) nella prima metà di ottobre.

In entrambi i piani dell'edificio i valori più alti di ozono sono stati registrati il 12 settembre, giorno in cui anche all'esterno i valori risultano più elevati. È noto infatti che questo tipo di gas è presente in concentrazioni più elevate nel periodo estivo.

Data	Valori di ozono all'esterno (ppm)	Valore massimo di ozono nella giornata (ppm) (dati ARPA-stazione di Sacca Fisola-VE)	
12/09/2012	0,030	0,053	ore 16.00
26/09/2012	0,030	0,029	ore 16.00
03/10/2012	0,030	0,035	ore 18.00
10/10/2012	0,013	0,016	ore 18.00
17/10/2012	0,013	0,018	ore 17.00
24/10/2012	0,030	0,041	ore 16.00
31/10/2012	0,018	0,024	ore 24.00
07/11/2012	0,018	0,021	ore 19.00
14/11/2012	0,018	0,023	ore 13.00
21/11/2012	0,013	0,015	ore 13.00
28/11/2012	0,019	0,032	ore 23.00
05/12/2012	0,003	0,006	ore 16.00
12/12/2012	0,011	0,014	ore 03.00
15/12/2012	0,002	0,003	ore 13.00

Tab. 4.4.6: Valori di ozono all'esterno del Museo.

I valori misurati con l'ozonometro nel cortile del Museo, si discostano da quelli riportati in tabella 4.4.6. e relativi alla stazione di rilevamento a Sacca Fisola, in quanto questi ultimi rappresentano i valori massimi di ozono della giornata raggiunti in un'ora del giorno che non coincide con il momento in cui sono state fatte le misurazioni in cortile del Museo.

I valori di ozono all'interno del Museo sono più bassi di quelli registrati all'esterno, infatti l'entrata negli ambienti chiusi di questo gas presente nell'atmosfera avviene più consistentemente quando l'ambiente interno è in comunicazione con l'ambiente esterno. Nonostante le finestre siano state a volte tenute aperte durante le pulizie degli ambienti, si è visto che si tratta di un periodo di tempo limitato che non porta ad un aumento smisurato del livello di ozono all'interno del Museo, il quale risulta sempre inferiore ai valori esterni misurati.

4.4.3. L'illuminamento

Le condizioni di illuminazione ai due piani di Ca' Pesaro sono diverse poiché, mentre al primo le finestre sono schermata da delle tende, al secondo piano non si è fatto uso di questo espediente, perciò la luce solare passa attraverso le finestre. Al secondo piano, tuttavia, sono state applicate delle pellicole protettive 3M® che limitano il passaggio dei raggi UV e infrarossi, le radiazioni luminose più dannose per le opere d'arte [4, 6, 7]. Al secondo piano le condizioni di luce esterne condizionano molto i valori di illuminamento delle sale espositive, soprattutto per quanto riguarda il saloncino, dove due pareti sono completamente dotate di grandi finestre. Diversa è la situazione in una delle sale laterali, dove alle finestre sono state poste delle tende scure che limitano l'ingresso dei raggi luminosi provenienti dall'esterno.

Considerata la diversa condizione di illuminamento delle diverse sale, di seguito vengono fatte delle considerazioni relative ad ogni sala espositiva in cui sono state effettuate le misurazioni di illuminamento.

PRIMO PIANO DEL MUSEO *(fig.4.4.7.)*

Salone principale:

- nel punto 3 è stato registrato il valore più alto di illuminamento, compreso tra 143-207 lux;

- nel punto 5, direttamente sotto le luci ad incandescenza, sono stati misurati valori compresi tra 380-306 lux;

- nel punto 1 dove sono stati misurati i lux a diverse altezze, si è visto che più ci si pone ad altezza maggiore, più il valore di illuminamento è elevato poiché ci si avvicina alle sorgenti di illuminazione artificiale;

- i punti 1, 2, 4 hanno valori simili di illuminamento, compresi tra 98-150 lux.

Sala n°7:

- nel punto 2 i valori registrati sono più elevati rispetto al punto 4 (valori compresi tra 100-170 lux)

- nel punto 3 l'illuminamento è stato rilevato rivolgendo la fotocellula dello strumento verso l'alto e si sono misurati valori compresi tra 67-81 lux;

- nel punto 1 la misura a diverse altezze (da 0,5 m a 1,50m) ha individuato valori compresi tra 265-92 lux.

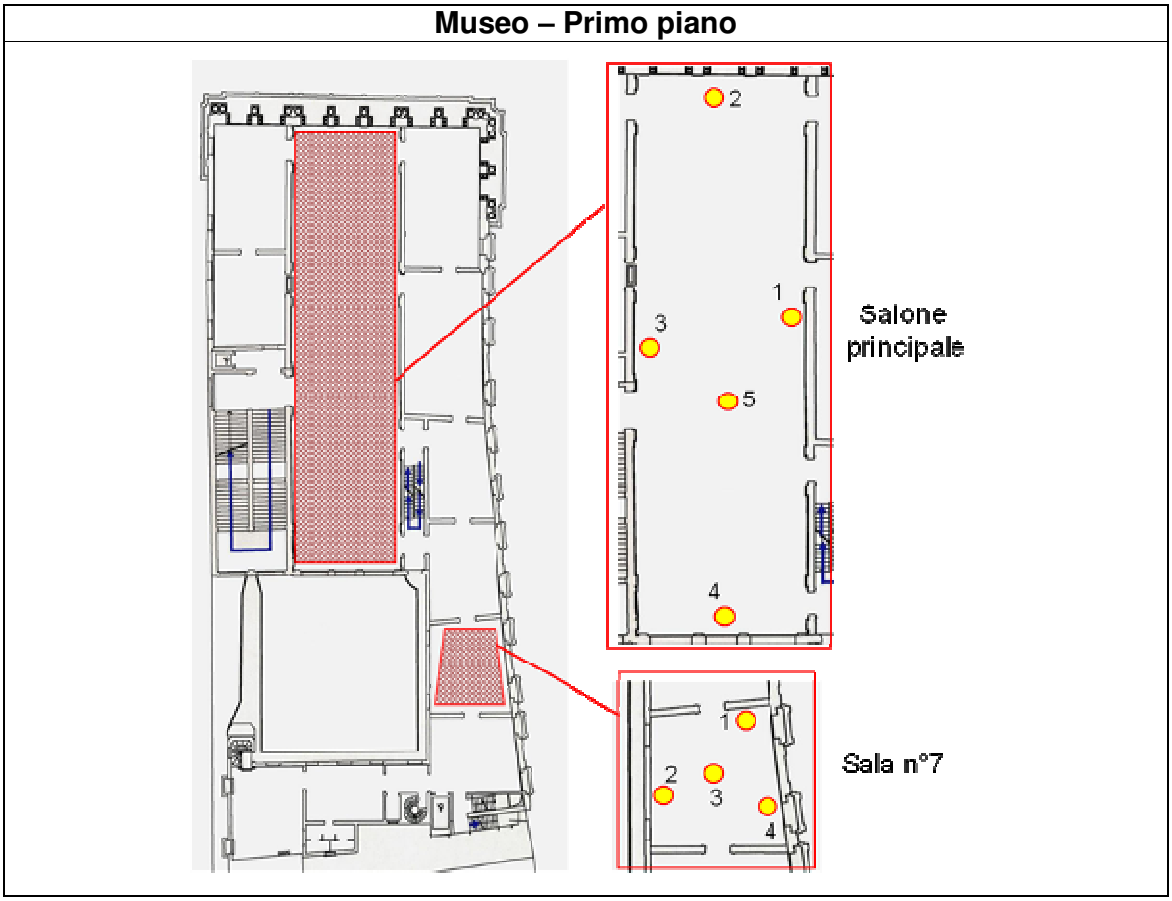


Fig.4.4.7.: Posizioni in cui sono state effettuate le misurazioni di illuminamento al primo piano del Museo.

SECONDO PIANO DEL MUSEO *(fig. 4.4.8.)*

Salone principale:

- Il punto 2 è il punto in cui l'illuminamento è maggiore (457-2882 lux), infatti il valore dipende molto dalle condizioni meteorologiche esterne, poiché ci si trova davanti alle finestre della facciata sud del palazzo;

- a mano a mano che ci si allontana dalle finestre, misurando così i valori di illuminamento nelle posizioni 3, 5, 6, 7, i valori diminuiscono progressivamente. Analogamente misurando la luce proveniente dalle finestre nel punto 7 ed allontanandosi da esse occupando le posizioni 6, 5, 3, 2 i valori di illuminamento diminuiscono.

- L'illuminamento nel punto 4 è maggiore che nel punto 8, probabilmente per il diverso modo in cui la parete viene colpita dai raggi della luce artificiale;

- nel punto 6 il valore di illuminamento (tra 48-410 lux) dipende molto dai raggi luminosi che, dalle finestre del saloncino attraversano poi l'apertura tra questo ed il salone principale; tale fenomeno dipende molto dal momento della giornata.

Saloncino:

- Il maggiore illuminamento si ha nel punto 2, di fronte alle finestre. Qui i valori possono anche superare i 30000 lux in una giornata di sole;

- nel punto 3 si riscontrano valori più bassi del punto 2, ma pur sempre elevati con punte anche di 3000 lux;

- nel punto 5 rivolgendo la fotocellula dello strumento verso le finestre i valori sono ovviamente più elevati rispetto che ci si rivolga verso il salone o verso le sale laterali.

- nel punto 4 il valore mediamente è attorno ai 350 lux, tuttavia i raggi solari possono colpire la parete in certi momenti della giornata, e portare a valori superiori a 2000 lux.

Sale laterali:

- Il punto 3 risulta essere quello con illuminamento più alto (i valori misurati sono compresi tra 1200-260 lux a seconda delle condizioni meteorologiche),

- nei punti 2 e 4 i valori sono più bassi rispetto ai punti 1 e 3, poiché non sono soggetti all'illuminazione diretta della luce solare;

- Il punto 5 è quello in cui l'illuminamento risulta più basso (i valori sono compresi tra 130-40 lux) in quanto le finestre della stanza sono schermate da delle tende scure che impediscono parzialmente la penetrazione della luce solare.

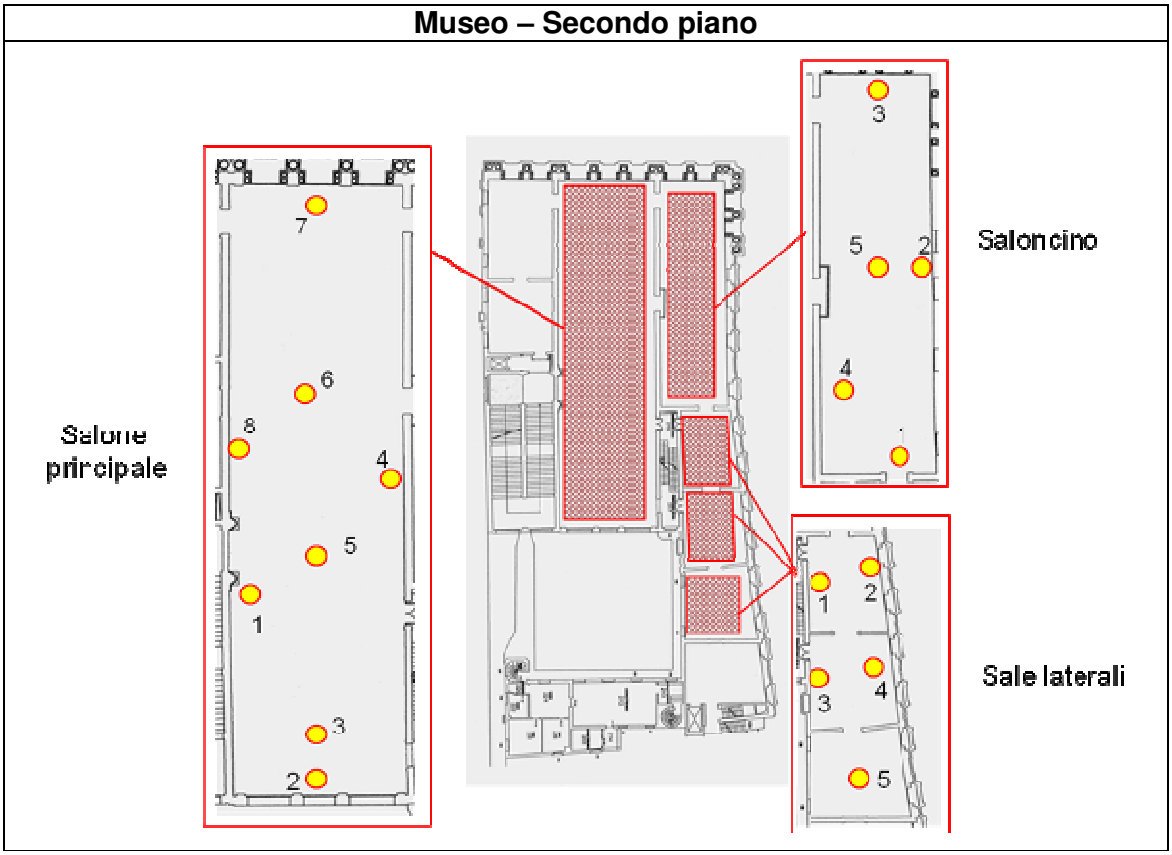


Fig.4.4.8.: Posizioni in cui sono state effettuate le misurazioni di illuminamento al secondo piano del Museo.

In seguito alle misurazioni di illuminamento ci si è resi conto che l'illuminamento nella Galleria Internazionale di Arte Moderna di Ca'Pesaro presenta delle situazioni diverse in ogni ambiente preso in esame.

Confrontando i valori di illuminamento consigliati per limitare gli effetti della luce sulle opere [12, 13] con quelli misurati in Museo, si è visto che questi ultimi non sempre rientrano nell'intervallo di condizioni ottimali. La situazione più critica si ha al secondo piano, dove è soprattutto la luce naturale che entra dalle finestre a provocare il maggiore illuminamento, mentre in una sala laterale in cui le finestre sono oscurate da delle tende tale problema è ridimensionato. Sicuramente l'utilizzo delle pellicole protettive 3M® applicate ai vetri di tutte le finestre del secondo piano limitano il passaggio di radiazioni UV e IR pericolose per le opere d'arte. In alcuni punti non esposti direttamente alla luce solare, l'illuminamento risulta in linea con i valori consigliati.

Al primo piano, la sala 7 è quella che presenta la situazione migliore, con valori di illuminamento pressoché costanti in tutto il periodo in cui sono state fatte le misurazioni, infatti l'illuminazione in questa sala è esclusivamente di tipo artificiale.

Leggermente diversa è la situazione di illuminamento del salone principale, sempre al primo piano, in quanto ci sono alcuni punti più illuminati di altri e questo dipende dal fatto che ci sia un'illuminazione più o meno diretta da parte dei faretti direzionali a luce LED. Anche in questo caso la scelta di utilizzare luci artificiali a LED risulta la più idonea, in quanto non ci sono emissioni di radiazioni luminose IR ed UV.

4.5. Misurazioni di alcuni parametri ambientali nel deposito del Museo

Nel deposito del Museo è stato effettuato il monitoraggio delle condizioni termoigrometriche nel periodo ottobre-dicembre; in questo periodo sono state effettuate anche delle misurazioni del livello di ozono e delle condizioni di illuminazione.

4.5.1. I parametri termoigrometrici

Il datalogger collocato in deposito ha fornito i seguenti grafici relativi all'andamento della temperatura e dell'umidità all'interno di questo ambiente. Nel periodo di ottobre le variazioni di umidità e di temperatura sembrano più marcate nel corso delle giornate. Dal 24 ottobre 2012 l'andamento di entrambi i valori diventa meno variabile e i picchi che si registrano corrispondono a giornate in cui anche l'umidità esterna ha raggiunto valori elevati.

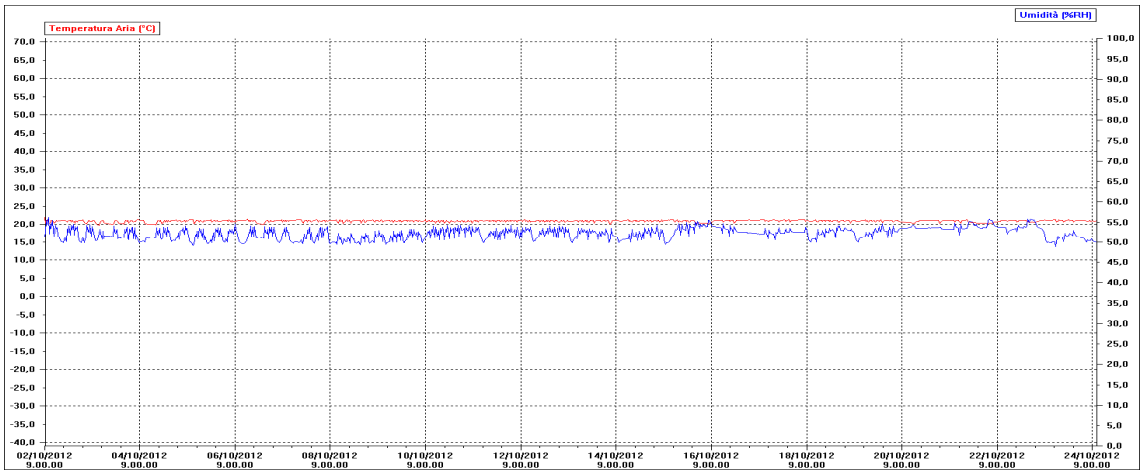


Fig.4.5.1.: Grafico di temperatura ed umidità rilevate nel periodo dal 2 al 24 ottobre.

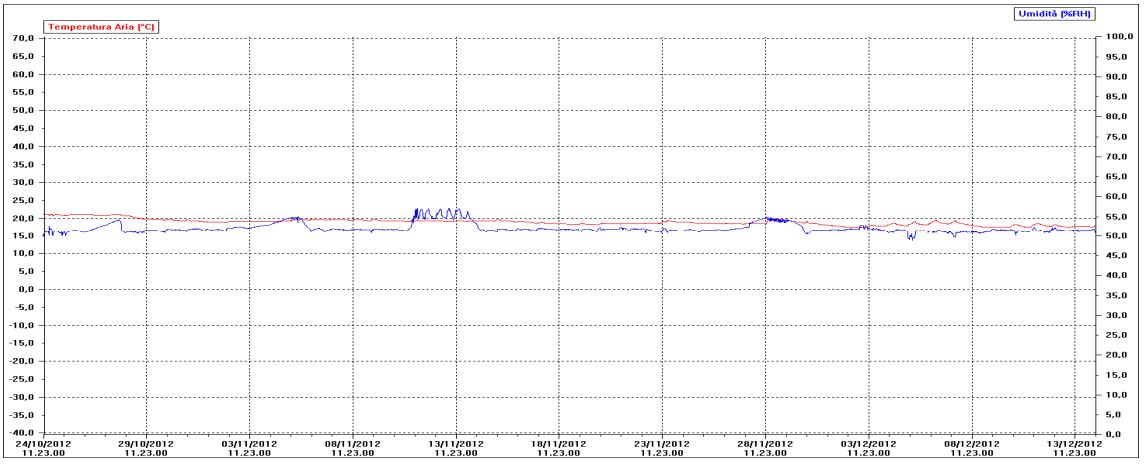


Fig. 4.5.2: Grafico di temperatura ed umidità rilevate nel periodo dal 24 ottobre al 14 dicembre.

Si può dire che nel deposito del Museo non si sono registrate grandi variazioni di temperatura ed umidità nell'arco del periodo considerato. Infatti la differenza tra il valore minimo e il valore massimo di temperatura in un mese è attorno ai 2°C, mentre le differenze tra i massimi e i minimi di umidità in un mese sono tra 4-7%. Considerando i valori medi nel periodo esaminato la temperatura ha subito una diminuzione di quasi 3°C e l'umidità è scesa meno dell'1%. Questo sta ad indicare che le opere in questo ambiente si trovano in condizioni pressoché stabili e quindi idonee alla loro conservazione.

		Deposito		
		Dal 02/10 al 31/10	Dal 01/11 al 31/11	Dal 01/12 al 14/12
T (°C)	Max	21.9	19.9	19.5
	Min	19.3	18.3	17.3
	Media	20.8	19.1	18.1
UR%	Max	56.2	57.1	52.9
	Min	48.9	50.4	48.8
	Media	52.1	52.5	51.4

Tab.4.5.1: Valori di temperatura ed umidità nel deposito del Museo.

4.5.2. La quantità di ozono

I valori di ozono rilevati dentro e fuori dal deposito risultano essere inferiori ai valori registrati dalla stazione di rilevamento al Parco Bissuola a Mestre (zona con elevato tenore di smog, poiché molto trafficata). I valori misurati nel periodo ottobre-dicembre non superano il valore di 0,013 ppm, tuttavia non si sa se nell'ora in cui viene registrato il picco di ozono all'esterno anche il valore interno sia stato più elevato. Una conoscenza più completa del valore di ozono sarebbe stata possibile effettuando delle misure in continuo, come è avvenuto per il rilevamento dei valori termoigrometrici.

Data	**Valori di ozono all'interno del deposito (ppm)**	**Valori di ozono all'esterno del deposito (ppm)**	**Valore massimo di ozono nella giornata (ppm) (dati ARPA-stazione di Parco Bissuola-Mestre)**	
02/10/2012	0,013	0,017	0,032	ore 15.00
10/10/2012	0,009	0,013	0,015	ore 16.00
24/10/2012	0,012	0,027	0,039	ore 14.00
08/11/2012	0,012	0,015	0,018	ore 11.00
14/12/2012	0,004	0,018	0,016	ore 05.00

Tab.4.5.2: Valori di ozono registrati all'interno e all'esterno del deposito, confrontati con quelli registrati della stazione di Parco Bissuola-Mestre.

I valori di ozono non risultano essere eccessivi, anche se per la corretta conservazione delle opere sarebbe opportuno che questo inquinante fosse presente in quantità minime o del tutto assente (si veda il capitolo 1.2.3.).

4.5.3. L'illuminamento

In deposito le misure con il luxmetro sono state eseguite nel periodo di ottobre-dicembre negli stessi giorni in cui sono state fatte le misure di ozono. Nei giorni in cui sono state fatte le misurazioni, c'erano condizioni meteorologiche diverse, in questo modo si è potuto considerare la situazione di illuminamento in giornate di sole e in giornate nuvolose. Questo è molto importante in quanto il deposito presenta dei lucernari al soffitto in corrispondenza del corridoio che consentono il passaggio di luce solare all'interno del deposito. Si è poi pensato di eseguire le misurazioni di illuminamento sia a luci artificiali accese che a luci spente, condizione quest'ultima abitualmente adottata in deposito.

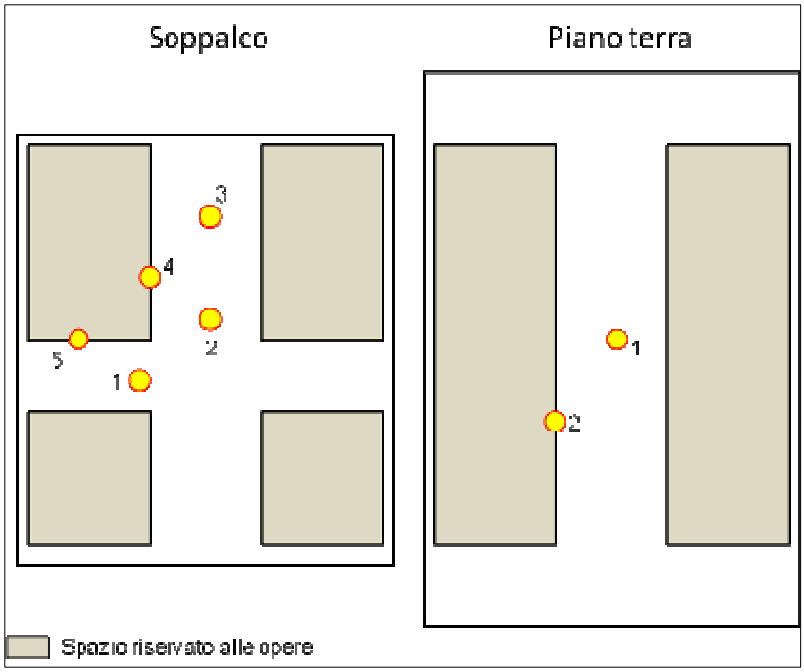


Fig.4.5.2: Posizioni in cui sono state fatte le misurazioni di illuminamento in deposito

In tabella 4.5.3. vengono riportati i valori minimi registrati in condizioni di tempo nuvoloso e quelli massimi di una giornata soleggiata rilevati ad una altezza da terra di circa 1,5m.

Posizione		Luci artificiali spente	Luci artificiali accese
Soppalco	1	/	650 lux
	2	20-150 lux	70-150 lux
	3	20-300 lux	200-340 lux
	4	2-20 lux	10-50 lux
	5	6-8 lux	170-180 lux
Piano terra	1	0-1 lux	50-130 lux
	2	0-1-lux	1-10 lux

Tab.4.5.3: Valori di illuminamento rilevati in deposito.

In condizioni di luci artificiali spente i valori di illuminamento al piano terra sono minimi (0-1 lux) mentre al secondo piano possono variare a seconda della posizione in cui ci si pone: nel punto 3, proprio sotto la finestra, si registrano i valori più alti; allontanandosi dalla finestra, nel punto 2 si rilevano valori più bassi rispetto al punto 3. La fascia lungo il corridoio, nei punti 4 e 5, risente ancora della luce proveniente dalle finestre.

A luci artificiali accese i valori di illuminamento ovviamente aumentano, sia nei valori massimi che nei valori minimi. Il punto più luminoso sul soppalco risulta essere sempre quello sotto alla finestra, mentre i valori registrati nel punto 5 aumentano notevolmente per la vicinanza di una luce artificiale, posta proprio sopra al punto 1. Posizionandosi nel punto 1, proprio sotto la luce artificiale, il valore di illuminamento raggiunge valori di 650 lux. Per quanto riguarda il piano terra, l'illuminazione artificiale cambia di molto le condizioni di illuminamento, tuttavia in entrambi i piani, all'interno degli spazi appositi per le opere i valori sono sempre inferiori ai 2 lux. Infatti le condizioni di maggiore illuminazione si hanno solo lungo i corridoi e per i primi 20 cm di fascia perimetrale delle grate.

Si può dire che le condizioni di illuminamento in deposito sono ottimali, poiché rientrano negli intervalli di valori consigliati per la corretta conservazione delle opere [12, 13].

4.6. Studio del comportamento delle tele esposte in ambienti diversi

Le serie di tele M1, M2, D e L1 sono state esposte in ambienti diversi come detto in precedenza. Si è voluto quindi indagare il comportamento di queste serie di tele tramite osservazioni dell'aspetto morfologico, colorimetrico e della composizione chimica dei film pittorici, effettuate prima e dopo il periodo di esposizione. Le indagini sono avvenute grazie all'uso del microscopio ottico digitale, tramite analisi colorimetriche ed analisi in spettrofotometria FTIR-ATR. Di seguito viene riportato quanto è emerso.

4.6.1. Variazione del peso delle tele

Le tele delle serie M1, M2 e D sono state pesate nel periodo di tempo (70 giorni) antecedente l'esposizione nei vari ambienti. Della serie di tele L1, che è rimasta collocata nel laboratorio di restauro, sono state effettuate delle pesate fino a 100 giorni dopo la preparazione.

A un giorno dalla loro preparazione le tele dipinte ad olio mostrano un aumento del loro peso (fino allo 0,25% di peso in più), mentre tutte le altre diminuiscono di peso. Ciò è dovuto al diverso processo di asciugatura del film pittorico, in quanto gli oli inizialmente assorbono ossigeno dall'aria, necessario alla reticolazione del legante e quindi alla solidificazione della pittura [10, 11]; acrilici e vinilici invece perdono il solvente per evaporazione e quindi perdono peso subito dopo la stesura.

Dopo cinque giorni, tutte le tele subiscono una diminuzione di peso che è maggiore nel caso dei vinilici e degli acrilici e di minore entità negli oli. Le tele dipinte con pittura acrilica e vinilica gialla risultano perdere più peso di tutte nel corso dell'asciugatura. Pitture contenenti il pigmento verde perdono meno peso di quelle contenenti il pigmento giallo organico o il bianco di titanio.

Con la pesata al decimo e al cinquantesimo giorno si riscontra che il peso delle tele dipinte ad olio aumenta, mentre quello delle tele con stesure acriliche e viniliche continua a diminuire.

Dopo 70 giorni dalla loro preparazione le tele subiscono variazioni dell'1-2% in peso a causa dell'aumento dell'umidità relativa dell'ambiente nei cinque giorni antecedenti la pesata.

Mentre le tele M1, M2 e D sono state collocate in Museo e nel deposito di questo, le tele L1 sono state pesate nuovamente dopo venti giorni. Si è visto che una volta

riportate a condizioni di umidità più basse (65-70%), le tele hanno dimostrato una diminuzione di peso, riconducibile alla perdita di quasi tutto il contenuto di umidità in precedenza acquisito in quei cinque giorni di elevata umidità.

Dopo un periodo di 100 giorni di asciugatura tutte le tele dimostrano un calo di peso, tranne la tela dipinta con la pittura ad olio gialla che mantiene un peso pressoché simile a quello iniziale. Durante il processo di asciugatura, tele pitturate con lo stesso tipo di pittura hanno dimostrato un andamento simile delle variazioni di peso, mentre i diversi valori registrati sono da imputarsi al diverso supporto.

Nelle tabelle e nei grafici seguenti vengono riportate le variazioni di peso % delle varie serie di tele calcolato rispetto al peso iniziale delle stesse, ovvero al peso relativo alle tele appena dipinte.

Tele M1

	Variazione di peso % delle tele M1				
	dopo 1 giorno	**dopo 5 giorni**	**dopo 10 giorni**	**dopo 50 giorni**	**dopo 70 giorni**
M1OG	+0,04	-0,39	-0,04	+0,4	+1,18
M1OW	+0,15	-0,39	+0,13	+0,47	+1,27
M1OY	+0,14	-0,46	-0,03	+0,70	+1,74
M1AG	-0,50	-0,99	-0,81	-0,36	+1,00
M1AW	-0,28	-1,27	-0,44	+0,04	+1,09
M1AY	-0,47	-1,46	-0,82	-0,38	+0,98
M1VG	-0,34	-0,82	-0,25	+0,37	+1,30
M1VW	-0,39	-1,24	-0,56	-0,63	+0,80
M1VY	-0,67	-1,47	-0,72	-0,55	+0,96

Tab.4.6.1.: Variazione di peso % delle tele M1 prima dell'esposizione.

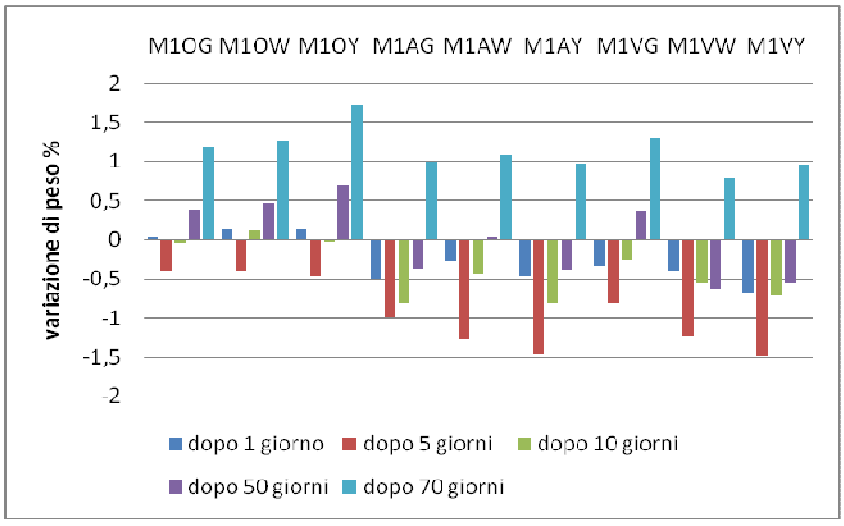


Fig.4.6.1: Grafico relativo alle variazioni di peso % delle tele M1 prima dell'esposizione.

Tele M2

	Variazione di peso % delle tele M2				
	dopo 1 giorno	**dopo 5 giorni**	**dopo 10 giorni**	**dopo 50 giorni**	**dopo 70 giorni**
M2OG	+0,06	-0,34	+0,00	+0,45	+1,21
M2OW	+0,25	-0,37	+0,20	+0,63	+1,35
M2OY	+0,18	-0,33	+0,14	+1,06	+1,88
M2AG	-0,36	-0,84	-0,67	-0,17	+1,01
M2AW	-0,09	-0,96	-0,19	+0,26	+1,23
M2AY	-0,50	-1,37	-0,65	-0,21	+1,05
M2VG	-0,38	-0,91	-0,53	0,00	+1,25
M2VW	-0,28	-1,09	-0,38	-0,36	+0,83
M2VY	-0,75	-1,46	-0,67	-0,50	+0,95

Tab.4.6.2.: Variazione di peso % delle tele M2 prima dell'esposizione.

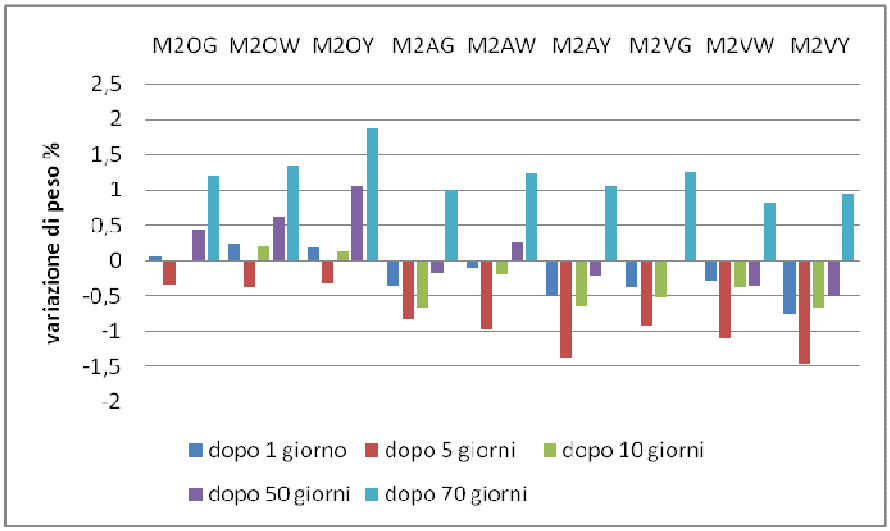


Fig.4.6.2: Grafico relativo alle variazioni di peso % delle tele M2 prima dell'esposizione.

Tele D

	Variazione di peso % delle tele D				
	dopo 1 giorno	**dopo 5 giorni**	**dopo 10 giorni**	**dopo 50 giorni**	**dopo 70 giorni**
DOG	+0,05	-0,30	-0,01	+0,41	+1,18
DOW	+0,19	-0,37	+0,19	+0,65	+1,33
DOY	+0,16	-0,45	+0,13	+0,68	+1,74
DAG	-0,33	-0,74	-0,51	-0,10	+1,02
DAW	-0,11	-0,97	-0,14	+0,19	+1,19
DAY	-0,49	-1,39	-0,62	-0,39	+1,09
DVG	-0,29	-0,78	-0,48	-0,07	+1,22
DVW	-0,35	-1,10	-0,43	-0,44	+0,88
DVY	-0,53	-1,12	-0,65	-0,18	+0,98

Tab.4.6.3.: Variazione di peso % delle tele D prima dell'esposizione.

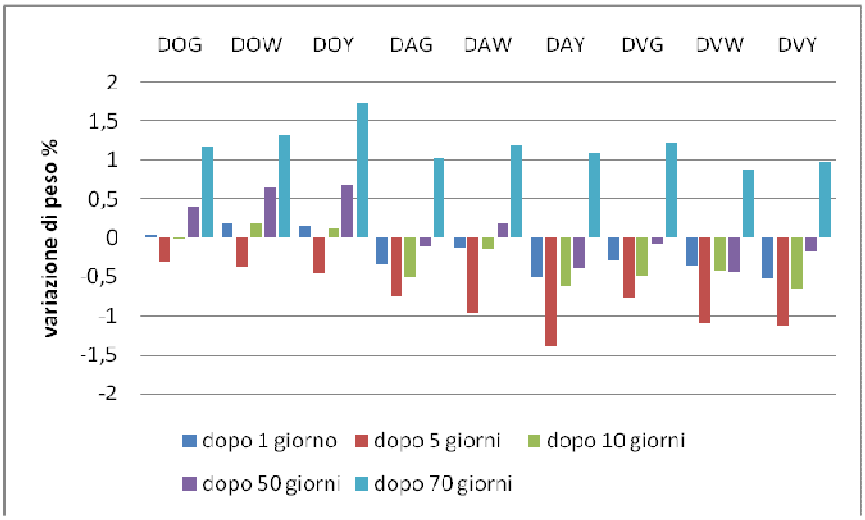


Fig.4.6.3: Grafico relativo alle variazioni di peso % delle tele D prima dell'esposizione.

Tele L1

	Variazione di peso % delle tele L1						
	dopo 1 giorno	**dopo 5 giorni**	**dopo 10 giorni**	**dopo 50 giorni**	**dopo 70 giorni**	**dopo 90 giorni**	**dopo 100 giorni**
L1OG	+0.01	-0.39	+0.38	+0.38	+1.21	+0.52	-0.39
L1OW	+0.23	-0.55	+0.18	+0.65	+1.43	+0.77	-0.11
L1OY	+0.2	-0.47	+0.65	+0.65	+1.85	+1.01	+0.10
L1AG	-0.38	-0.72	-0.06	-0.06	+1.08	+0.24	-0.79
L1AW	-0.09	-1.00	-0.14	+0.20	+1.40	+0.51	-0.53
L1AY	-0.39	-1.27	-0.20	-0.20	+1.06	+0.25	-0.72
L1VG	-0.43	-0.89	-0.46	-0.46	+1.04	+0.15	-0.92
L1VW	-0.21	-1.01	-0.29	-0.01	+1.55	+0.66	-0.42
L1VY	-0.68	-1.41	-0.50	-0.50	+1.20	+0.20	-0.86

Tab.4.6.4: Variazione di peso % delle tele L1.

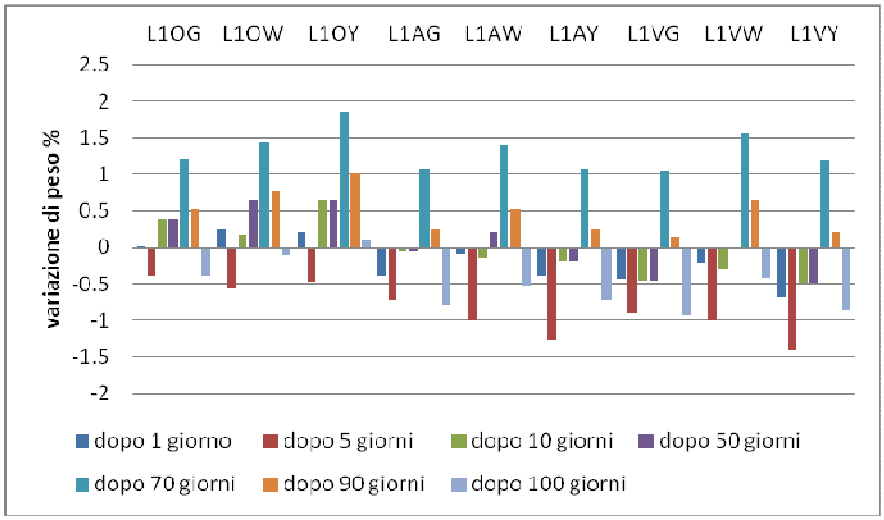


Fig.4.6.4: Grafico relativo alle variazioni di peso % delle tele L1.

4.6.2. Osservazioni delle superfici pittoriche ad occhio nudo e tramite microscopio ottico digitale

L'osservazione delle stesure su tela al microscopio ottico digitale ha consentito di vedere la morfologia superficiale dei film pittorici delle diverse tipologie di pitture. Come si può notare in fig.4.6.5., mentre le pitture ad olio e gli acrilici presentano una superficie più irregolare, dovuta alla maggiore viscosità e quindi alla minore facilità di stesura con pennello, le pitture viniliche presentano una superficie più liscia in quanto la pittura ha riempito le irregolarità superficiali della preparazione. Gli acrilici dimostrano maggiore lucentezza, al contrario dei vinilici che presentano un film pittorico dall'aspetto più opaco.

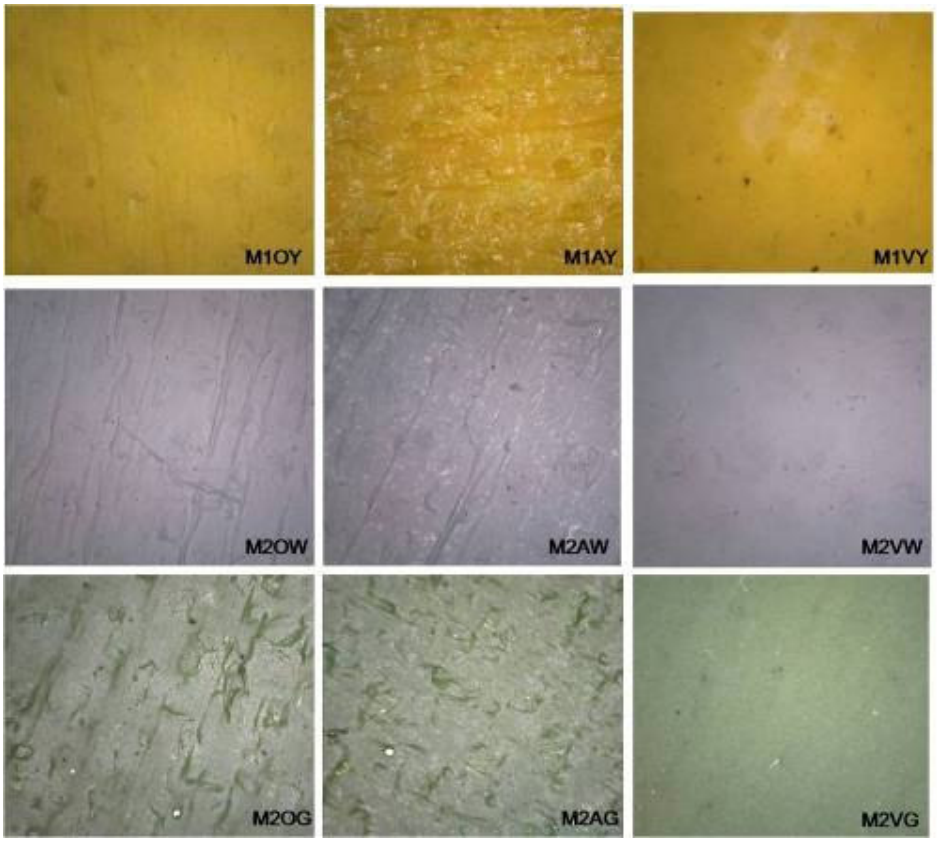


Fig.4.6.5.: Particolari della superficie pittorica di alcune tele.

L'osservazione ad occhio nudo delle tele, dopo il periodo di esposizione nei diversi ambienti, non ha permesso di percepire delle variazioni dell'aspetto morfologico e colorimetrico delle superfici pittoriche.

Mediante osservazione al microscopio ottico digitale è stato possibile osservare dei punti della superficie pittorica che presentavano delle caratteristiche particolari

(presenza di corpi filamentosi inclusi nel film pittorico, di irregolarità del film pittorico, di eccesso di pittura), tuttavia anche mediante questo strumento non sono stati riscontrati dei cambiamenti percepibili tra la condizione dei film pittorici prima e dopo l'esposizione.

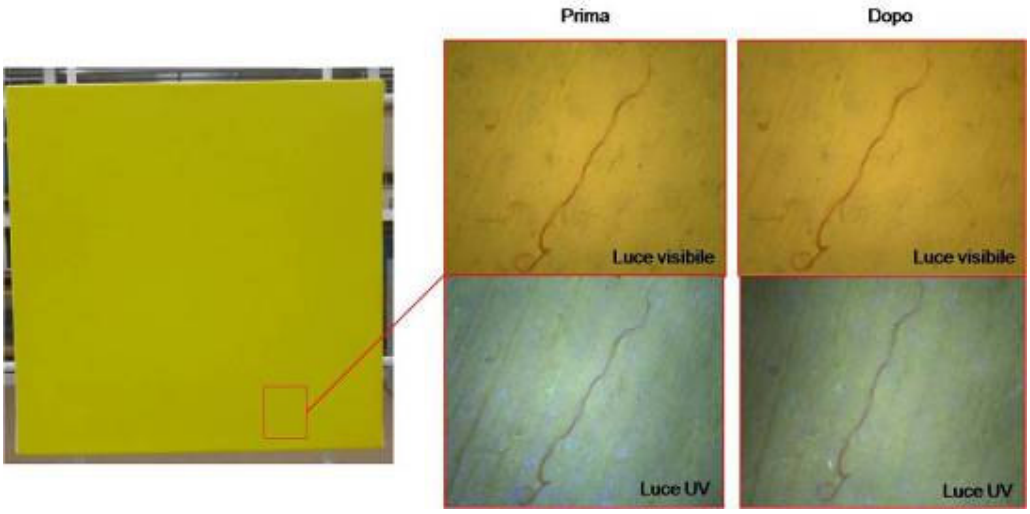


Fig.4.6.6.: Tela DOY- Particolare di un corpo filamentoso incluso nel film pittorico (in luce visibile e luce UV a 230x, prima e dopo il periodo di esposizione).

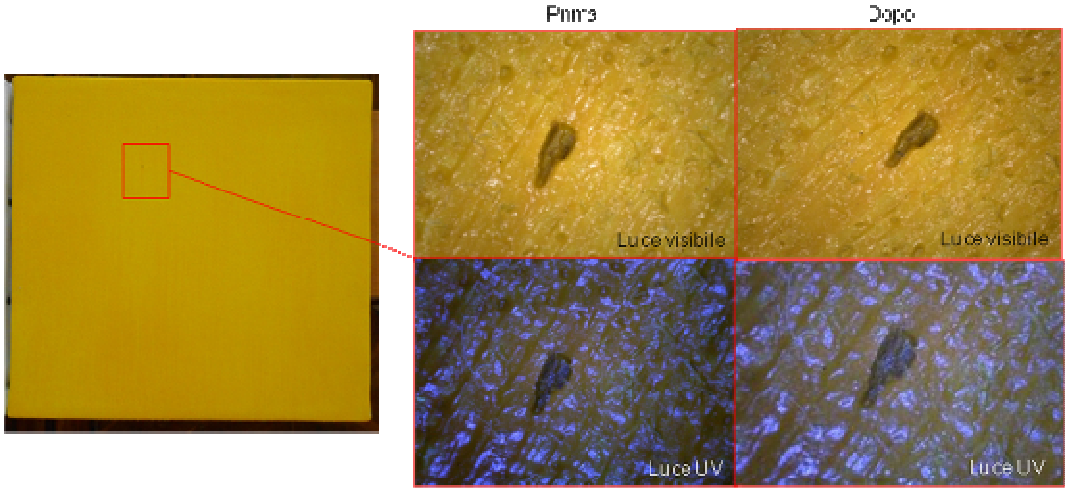


Fig.4.6.7: Tela M1AY- Particolare di una particella della preparazione (in luce visibile e luce UV a 55x, prima e dopo il periodo di esposizione).

Fig.4.6.8: Tela M1OG-Particolare di un'irregolarità del film pittorico (in luce visibile a 230x, prima e dopo il periodo di esposizione).

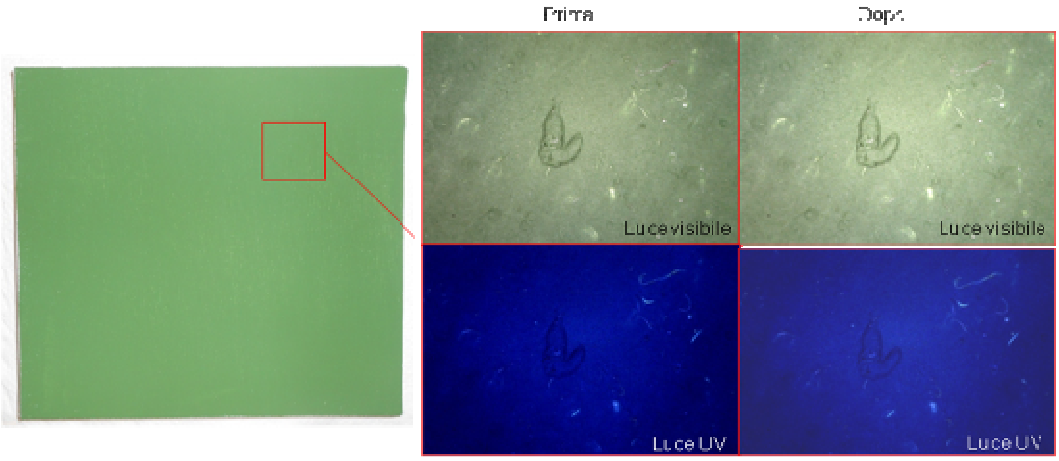


Fig.4.6.9: Tela L1VG-Particolare di un eccesso di pittura sul film pittorico (in luce visibile e luce UV a 55x, prima e dopo il periodo di esposizione).

4.6.3. Analisi colorimetriche delle superfici pittoriche

Le misurazioni colorimetriche sono state eseguite sulle tele prima di essere collocate nei diversi ambienti e dopo un periodo di esposizione di 80 giorni.

Nelle tabelle seguenti sono riportate le medie dei parametri L*, a* e b* (con le loro relative deviazioni standard) misurati per ciascuna tela prima (tab.4.6.5) e dopo l'esposizione in ambienti diversi (tab.4.6.6). I valori vengono riportati sia in modalità SCI che in modalità SCE.

Inoltre vengono riportati nelle tabelle 4.6.7, 4.6.8 e 4.6.9 i grafici relativi alla variazione di colore (ΔE) per ogni tela in seguito all'esposizione nei vari ambienti. I valori di ΔE sono calcolati rispetto ai parametri L*, a* e b* ottenuti in modalità SCI.

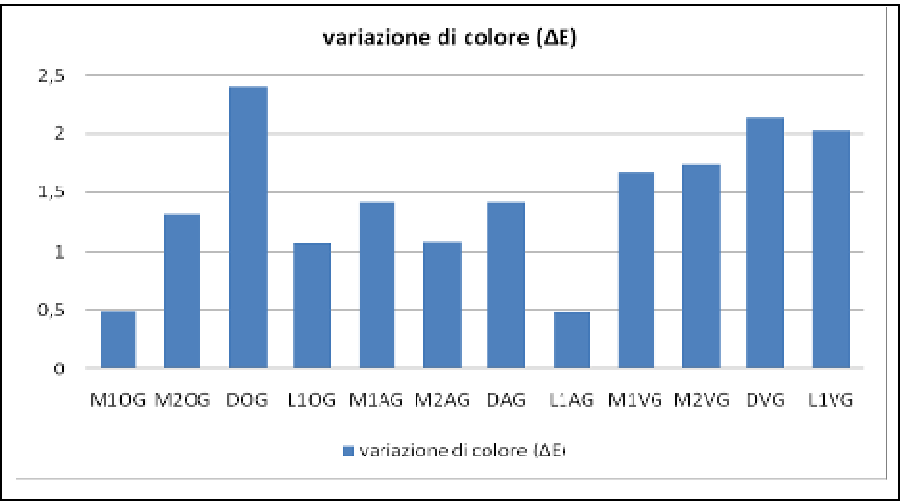
			SCI			SCE		
		Tela	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)
Tele verdi	olio	M1OG	32,91±0,57	-20,15±0,22	20,45±0,47	33,22±0,49	-19,90±0,14	20,23±0,31
		M2OG	32,59±0,31	-20,25±0,10	20,25±0,23	32,89±0,26	-20,01±0,16	20,07±0,12
		DOG	32,29±0,36	-20,17±0,07	20,28±0,12	32,65±0,35	-19,87±0,08	19,98±0,12
		L1OG	32,37±0,41	-20,16±0,14	20,31±0,29	32,67±0,28	-19,89±0,14	20,08±0,16
	acrilico	M1AG	35,99±1,37	-20,78±1,35	23,88±1,74	35,85±1,38	-20,92±1,37	24,35±1,83
		M2AG	35,71±0,25	-21,37±0,11	24,47±0,20	35,57±0,31	-21,52±0,18	24,96±0,35
		DAG	35,55±0,19	-21,52±0,09	24,61±0,13	35,33±0,20	-21,75±0,11	25,24±0,21
		L1AG	35,54±0,45	-21,53±0,15	24,43±0,26	35,34±0,54	-21,75±0,27	25,01±0,46
	viinilico	M1VG	35,46±0,90	-21,83±0,17	24,17±0,32	35,92±0,89	-21,43±0,16	23,67±0,29
		M2VG	35,03±0,50	-21,92±0,16	24,49±0,46	35,49±0,49	-21,51±0,14	23,96±0,45
		DVG	34,59±0,42	-22,17±0,17	24,92±0,44	35,08±0,41	-21,73±0,18	24,37±0,43
		L1VG	35,26±0,57	-22,06±0,18	24,67±0,24	35,72±0,56	-21,65±0,17	24,15±0,23
Tele bianche	olio	M1OW	94,36±0,10	-0,92±0,04	3,16±0,16	94,37±0,10	-0,85±0,05	3,17±0,16
		M2OW	94,26±0,17	-0,96±0,05	3,09±0,08	94,28±0,18	-0,89±0,05	3,09±0,08
		DOW	93,83±0,32	-0,94±0,03	3,07±0,17	93,86±0,31	-0,87±0,04	3,07±0,17
		L1OW	94,07±0,26	-0,93±0,06	2,98±0,18	94,07±0,26	-0,86±0,06	2,98±0,18
	acrilico	M1AW	95,30±0,26	-0,80±0,03	1,54±0,03	95,23±0,24	-0,77±0,03	1,55±0,04
		M2AW	95,11±0,21	-0,82±0,03	1,51±0,06	95,06±0,20	-0,79±0,03	1,53±0,06
		DAW	94,89±0,11	-0,80±0,04	1,46±0,02	94,82±0,10	-0,77±0,04	1,47±0,02
		L1AW	94,97±0,33	-0,80±0,02	1,51±0,05	94,92±0,35	-0,77±0,03	1,52±0,05
	viinilico	M1VW	94,88±0,26	-0,78±0,05	2,12±0,05	95,01±0,25	-0,74±0,05	2,12±0,05
		M2VW	94,70±0,33	-0,81±0,05	2,06±0,07	94,83±0,33	-0,78±0,05	2,06±0,07
		DVW	94,60±0,43	-0,85±0,07	2,03±0,08	94,72±0,43	-0,81±0,07	2,03±0,07
		L1VW	94,53±0,25	-0,84±0,06	2,08±0,12	94,66±0,24	-0,80±0,06	2,08±0,12
Tele gialle	olio	M1OY	86,13±0,50	-3,66±0,93	116,19±0,20	86,25±0,42	-3,65±0,93	116,09±0,20
		M2OY	85,84±0,71	-3,40±1,18	115,77±0,34	85,96±0,74	-3,38±1,18	115,68±0,32
		DOY	85,80±0,30	-3,96±0,89	115,80±0,39	85,91±0,30	-3,94±0,90	115,73±0,39
		L1OY	86,27±0,61	-4,26±0,96	116,10±0,28	86,39±0,64	-4,24±0,96	116,04±0,27
	acrilico	M1AY	82,09±0,57	10,73±1,02	123,04±0,99	82,03±0,58	10,83±1,01	125,92±0,76
		M2AY	81,93±0,57	11,04±1,63	125,09±0,85	81,88±0,60	11,15±1,66	126,80±0,92
		DAY	82,13±0,72	10,90±1,62	125,97±0,64	82,08±0,78	11,01±1,67	127,35±0,56
		L1AY	81,84±0,76	11,44±1,61	126,20±0,39	81,78±0,80	11,57±1,64	127,41±0,33
	viinilico	M1VY	83,53±0,43	6,48±0,89	128,23±0,30	83,72±0,43	6,46±0,89	127,88±0,32
		M2VY	83,79±0,61	6,90±1,51	128,89±0,30	83,98±0,61	6,89±1,50	128,54±0,30
		DVY	84,09±0,50	5,86±1,37	126,92±0,35	84,29±0,49	5,84±1,37	126,18±0,41
		L1VY	83,91±0,33	6,84±1,00	128,25±0,81	84,11±0,33	6,82±1,00	127,75±0,98

Tab.4.6.5: Medie dei parametri L*a*b* (con le loro relative deviazioni standard) ottenuti per tutte le tele prima dell'esposizione in ambienti diversi.

			SCI			SCE		
		Tela	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)
Tele verdi	olio	M1OG	33,16±1,24	-19,75±0,71	20,60±0,56	33,42±1,20	-19,50±0,68	20,39±0,37
		M2OG	33,35±1,70	-19,40±1,70	19,60±1,75	33,64±1,70	-19,12±1,66	19,39±1,74
		DOG	31,11±0,83	-21,80±0,31	21,60±0,25	31,45±0,80	-21,44±0,33	21,21±0,16
		L1OG	31,50±0,83	-20,59±0,24	20,76±0,53	31,85±0,72	-20,23±0,23	20,43±0,38
	acrilico	M1AG	35,04±0,77	-21,76±0,32	24,25±0,55	35,09±0,72	-21,71±0,32	24,33±0,53
		M2AG	34,69±2,34	-21,66±0,12	24,68±0,53	34,65±2,30	-21,69±0,22	24,91±0,51
		DAG	34,85±0,38	-22,72±0,28	24,86±0,34	34,81±0,33	-22,73±0,38	25,04±0,36
		L1AG	35,34±0,46	-21,96±0,23	24,43±0,38	35,30±0,47	-21,98±0,24	24,64±0,40
	viinilico	M1VG	35,12±1,15	-22,88±0,61	25,44±0,36	35,53±1,17	-22,44±0,60	24,93±0,36
		M2VG	34,66±1,22	-23,10±0,69	25,73±0,59	35,07±1,21	-22,66±0,70	25,28±0,54
		DVG	34,26±0,67	-23,77±0,82	26,30±0,95	34,70±0,66	-23,27±0,76	25,67±0,86
		L1VG	34,38±1,64	-23,21±0,35	26,10±0,81	34,81±1,63	-22,72±0,31	25,53±0,69
Tele bianche	olio	M1OW	94,01±0,61	-0,91±0,07	3,13±0,15	93,48±1,51	-0,77±0,11	3,09±0,22
		M2OW	93,89±1,01	-0,88±0,12	2,83±0,17	93,77±1,14	-0,79±0,13	2,86±0,19
		DOW	93,74±0,43	-0,96±0,03	3,13±0,23	93,74±0,41	-0,86±0,03	3,13±0,23
		L1OW	93,78±0,26	-0,85±0,05	2,97±0,17	93,69±0,28	-0,77±0,06	2,98±0,18
	acrilico	M1AW	94,92±0,49	-0,81±0,03	1,54±0,17	94,69±0,60	-0,74±0,04	1,52±0,20
		M2AW	94,75±0,63	-0,85±0,03	1,52±0,15	94,64±0,64	-0,79±0,03	1,54±0,15
		DAW	94,62±0,34	-0,78±0,05	1,61±0,05	94,52±0,35	-0,73±0,05	1,62±0,05
		L1AW	93,89±1,47	-0,77±0,08	1,73±0,16	93,76±1,52	-0,72±0,09	1,74±0,15
	viinilico	M1VW	94,78±1,50	-0,81±0,08	2,22±0,15	94,87±1,54	-0,75±0,08	2,23±0,16
		M2VW	94,94±0,54	-0,85±0,08	1,97±0,19	94,92±0,60	-0,80±0,08	1,99±0,21
		DVW	94,40±0,40	-0,84±0,08	2,08±0,09	94,46±0,40	-0,78±0,08	2,10±0,08
		L1VW	93,75±0,86	-0,79±0,08	2,20±0,21	93,79±0,86	-0,74±0,09	2,22±0,21
Tele gialle	olio	M1OY	84,90±0,67	-2,14±0,74	115,19±0,95	84,90±0,79	-2,10±0,73	114,99±1,04
		M2OY	84,75±1,87	-2,54±0,77	114,93±1,95	84,82±1,91	-2,51±0,77	114,82±2,00
		DOY	84,82±0,50	-2,56±1,03	114,99±0,54	84,93±0,46	-2,60±1,09	114,65±1,05
		L1OY	84,58±0,99	-3,35±0,59	114,76±0,85	84,65±1,02	-3,34±0,59	114,64±0,88
	acrilico	M1AY	81,69±1,96	10,04±1,58	123,44±1,85	81,31±2,61	10,10±1,58	124,67±2,70
		M2AY	81,76±1,27	10,87±1,34	123,68±1,15	81,72±1,27	10,93±1,35	125,16±1,48
		DAY	81,96±0,52	10,75±1,41	127,74±0,48	81,81±0,54	10,86±1,44	127,95±0,30
		L1AY	81,20±1,30	10,94±1,81	126,28±1,18	81,10±1,33	11,05±1,82	126,69±1,15
	viinilico	M1VY	83,24±1,46	6,09±1,22	127,16±1,73	83,32±1,50	6,10±1,22	126,83±1,66
		M2VY	84,40±1,24	5,91±1,95	129,15±0,52	84,53±1,25	5,92±1,94	128,80±0,51
		DVY	83,60±1,11	5,70±1,56	128,81±0,86	83,70±1,15	5,70±1,55	128,55±0,92
		L1VY	82,79±1,37	6,89±1,15	128,16±1,35	82,89±1,39	6,89±1,15	127,89±1,33

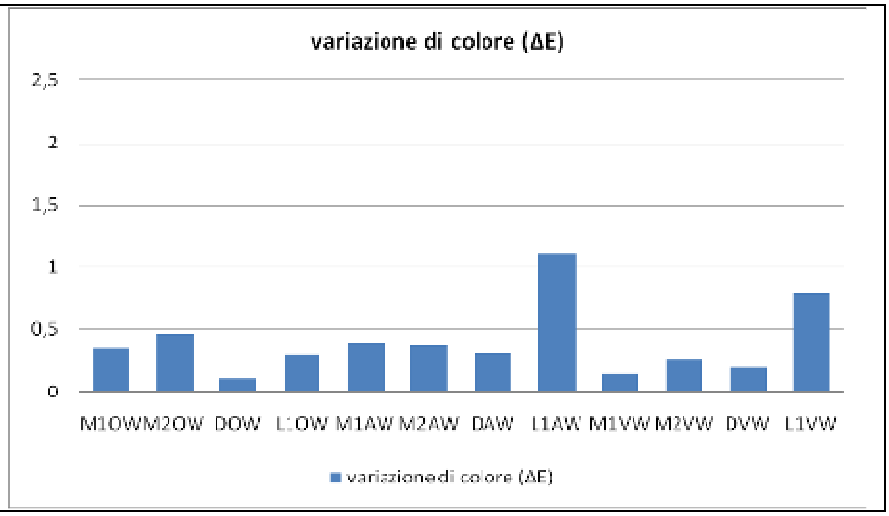
Tab.4.6.6: Medie dei parametri L*a*b* (con le loro relative deviazioni standard) ottenuti per tutte le tele dopo l'esposizione in ambienti diversi.

Tela	ΔE
M1OG	0,49
M2OG	1,32
DOG	2,41
L1OG	1,07
M1AG	1,41
M2AG	1,08
DAG	1,41
L1AG	0,48
M1VG	1,68
M2VG	1,75
DVG	2,14
L1VG	2,03



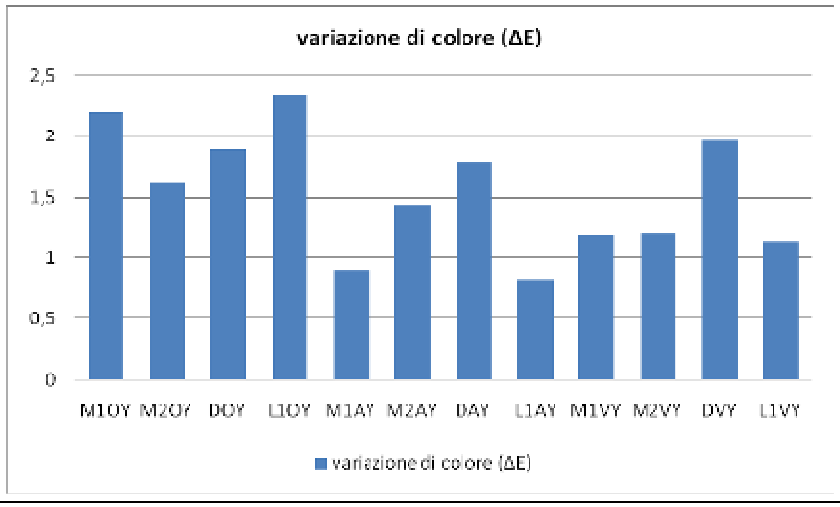
Tab.4.6.7: Grafico relativo alla variazione di colore (ΔE) delle tele verdi dopo esposizione.

Tela	ΔE
M1OW	0,35
M2OW	0,46
DOW	0,11
L1OW	0,30
M1AW	0,39
M2AW	0,37
DAW	0,31
L1AW	1,10
M1VW	0,15
M2VW	0,26
DVW	0,20
L1VW	0,79



Tab.4.6.8: Grafico relativo alla variazione di colore (ΔE) delle tele bianche dopo esposizione.

Tela	ΔE
M1OY	2,20
M2OY	1,62
DOY	1,89
L1OY	2,34
M1AY	0,90
M2AY	1,44
DAY	1,78
L1AY	0,82
M1VY	1,18
M2VY	1,19
DVY	1,96
L1VY	1,13



Tab.4.6.9: Grafico relativo alla variazione di colore (ΔE) delle tele gialle dopo esposizione.

Dalle analisi colorimetriche non sono state riscontrate delle variazioni consistenti dei parametri L*, a* e b*. inoltre le variazioni di colore (ΔE) risultano essere mediamente inferiori a 2.5, quindi i cambiamenti colorimetrici non sono percepibili ad occhio nudo.

Le pitture che mostrano una variazione di colore minore sono quelle bianche, mentre quelle le tele che vedono variare maggiormente il colore sono quelle dipinte ad olio gialle e quelle con stesure viniliche verdi.

In seguito all'esposizione delle tele in ambienti diversi non si sono riscontrate variazioni di colore consistenti delle stesure ad olio bianca e gialla, come invece si era notato nelle stesse stesure pittoriche sottoposte ai trattamenti in laboratorio, le quali presentano ΔE>10 (si veda il capitolo 4.3.).

Si è visto che i parametri L*, a* e b* apportano un contributo diverso alla variazione di colore delle superfici pittoriche delle tele. In particolare la variazione di colore delle stesure pittoriche bianche è dovuta principalmente alla variazione del parametro L*.

In tabella 4.6.10. sono riportati i parametri che maggiormente contribuiscono alla variazione di colore di ogni tela.

	Parametro che contribuisce maggiormente alla variazione di colore	
	SCI	SCE
M1OG	a*	a*
M2OG	a*	L*
DOG	a*	L*
L1OG	L*	L*
M1AG	a*	a*
M2AG	L*	L*
DAG	a*	a*
L1AG	a*	a*
M1VG	b*	b*
M2VG	b*	b*
DVG	a*	a*
L1VG	b*	b*
M1OW	L*	L*
M2OW	L*	L*
DOW	L*	L*
L1OW	L*	L*
M1AW	L*	L*
M2AW	L*	L*
DAW	L*	L*
L1AW	L*	L*
M1VW	b*	L*
M2VW	L*	L*
DVW	L*	L*
L1VW	L*	L*
M1OY	a*	a*

M2OY	L*	L*
DOY	a*	a*
L1OY	L*	L*
M1AY	a*	b*
M2AY	b*	b*
DAY	b*	b*
L1AY	L*	b*
M1VY	b*	b*
M2VY	a*	a*
DVY	b*	b*
L1VY	L*	L*

Tab.4.6.10.: Parametro che contribuisce maggiormente alla variazione di colore in ogni tela.

Considerando le variazioni di colore di una stessa pittura, esposta in ambienti diversi, si vede che le tele che subiscono maggiori variazioni di colore sono quelle collocate nel deposito del museo e in laboratorio. In tab.4.6.11 è indicato per ogni tipo di pittura l'ambiente in cui essa dimostra ΔE maggiori.

Pittura	Ambiente in cui si trova la tela che presenta maggiore variazione di colore
OG	Deposito
AG	Museo 1 piano - Deposito
VG	Deposito
OW	Museo 2 piano
AW	Laboratorio
VW	Laboratorio
OY	Laboratorio
AY	Deposito
VY	Deposito

Tab.4.6.11.: Pitture e rispettivi ambienti in cui esse dimostrano maggiore variazione di colore.

Contrariamente a quanto si potrebbe pensare, le stesure pittoriche su tela risultano variare il loro colore soprattutto in ambienti in cui l'illuminazione è scarsa o discontinua, come nel caso studiato del deposito del Museo. Sono noti gli effetti che la luce può provocare sui film pittorici, in particolare sull'invecchiamento e sul degrado dei film polimerici (si vedano i capitoli 1.1 e 1.2), per cui l'atteggiamento che si assume nei confronti delle opere è di protezione dall'esposizione alla luce. In realtà anche le condizioni di buio possono risultare dannose, in quanto alcuni stabilizzanti per materiali polimerici[5]., che agiscono poco in presenza della luce, sono più efficaci

[5] Ad esempio, gli *hindered phenols* sono la classe di stabilizzanti per materiali polimerici più conosciuta ed utilizzata per ridurre il rischio della perdita di additivi, per volatilizzazione, durante processi ad alte temperature. Gli *hindered phenols* reagiscono con i radicali perossidici per formare

in assenza di essa. Durante il fenomeno che porta alla loro autossidazione vengono prodotti dei composti che sono colorati. Nei film pittorici, soprattutto quelli di colorazione più chiara, questo cambiamento di colore può essere più facilmente riscontrato ed è per questo che l'uso di questi agenti stabilizzanti è piuttosto limitato.

4.6.4. Analisi delle stesure pittoriche su tela tramite spettrofotometria FTIR-ATR

Le analisi in spettrofotometria FTIR-ATR sulle tele prima e dopo l'esposizione non ha condotto all'individuazione di particolari differenze nella composizione delle pitture, ma la diminuzione dell'intensità dei picchi relativi al legante come si può vedere in fig.4.6.10.

Si è visto che il fenomeno è più accentuato nel caso delle tele esposte al primo piano del Museo. Le tele invece che sono state collocate nel deposito non manifestano differenze riscontrabili mediante il confronto tra gli spettri eseguiti prima e quelli eseguiti dopo il periodo di esposizione. Si può pensare che il diverso comportamento sia imputabile al diverso ambiente in cui sono state collocate le tele.

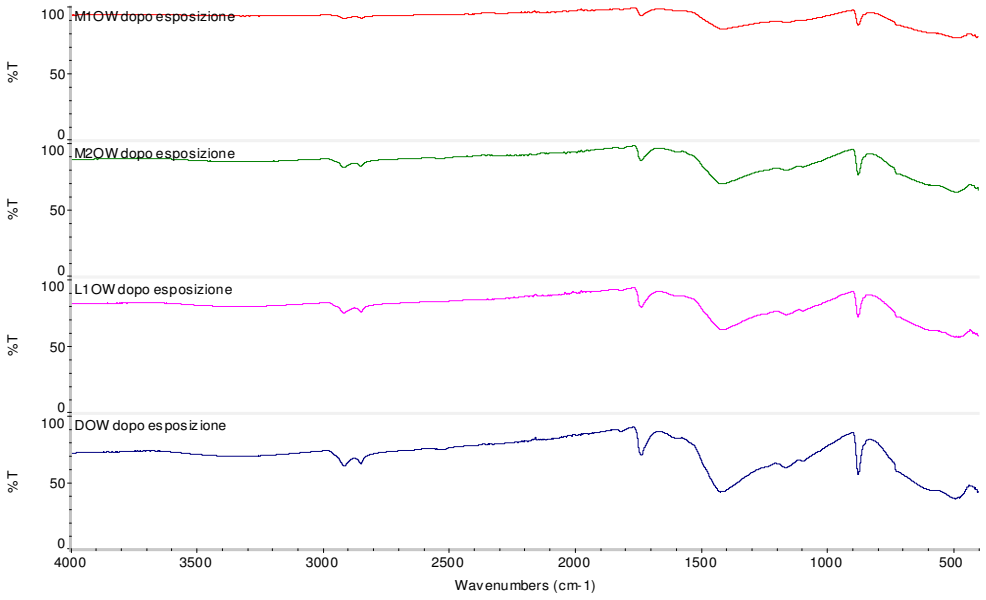


Fig.4.6.10.: Spettri FTIR-ATR delle tele M1OW (spettro rosso), M2OW (spettro verde), DOW (spettro blu), L1OW (spettro rosa) dopo l'esposizione in ambienti diversi per 80 giorni.

altri radicali più stabili, interrompendo di fatto i meccanismi a catena che sono la causa del degrado dei polimeri sintetici [26].

4.7. Discussione dei risultati

Le analisi di alcuni campioni delle stesure pittoriche, effettuate mediante l'utilizzo di più tecniche analitiche (XRF, FTIR-ATR, TG-DSC, Py-GC-MS), hanno permesso la determinazione dei composti chimici presenti nelle diverse pitture.

In particolare, dagli elementi chimici determinati mediante l'analisi XRF si è potuto ipotizzare il tipo di pigmento inorganico presente: le pitture verdi probabilmente contengono il pigmento verde ossido di cromo (Cr_2O_3), tutte le pitture bianche contengono titanio, riconducibile al pigmento bianco ossido di titanio (TiO_2). Nell'olio è contenuto anche zinco in quantità abbastanza elevata e questo fa pensare che si tratti di una miscela di bianco di titanio e bianco di zinco (ZnO). Non è stata, invece, riscontrata la presenza del pigmento PW5 (litopone, miscela di solfato di bario e solfuro di zinco), come invece indicato nel'etichetta del prodotto.

L'elemento calcio presente in tutte le pitture (tranne nella pittura acrilica bianca) determinato tramite analisi XRF faceva presupporre la presenza di $CaCO_3$ come materiale riempitivo. In realtà dalle analisi FTIR-ATR il $CaCO_3$ non è stato riscontrato in nessuna delle pitture acriliche e nemmeno nell'olio bianco. Probabilmente l'elemento calcio in queste pitture è riconducibile alla presenza di additivi, ovvero ad agenti disperdenti a base di sali di calcio.

Anche l'identificazione di elementi come ferro, cobalto, alluminio, rame, con grande probabilità sono riconducibili ai sali metallici utilizzati nelle pitture moderne come agenti disperdenti (come ad esempio lo stearato di alluminio), a pigmenti siccativi, ad agenti sequestranti e stabilizzanti.

Il fosforo, che è stato determinato in tutte le pitture viniliche si pensa sia dovuto alla presenza di agenti disperdenti come i polifosfati, e alla presenza di agenti sequestranti come l'esametafosfato.

Lo zolfo presente solo nella pittura ad olio gialla può essere dovuto a tensioattivi anionici (ad esempio il dodecilbenzene solfonato) o ad agenti disperdenti come gli zolfosuccinati o gli alchilaril solfonati.

Mediante analisi Py-GC-MS sono stati identificati anche altri additivi come gli ftalati, utilizzati nelle pitture acriliche e viniliche. Inoltre essa ha permesso di identificare sostanze riconducibili alla presenza di olio di ricino idrogenato (*castor wax*) nella pittura ad olio gialla e colofonia nella pittura gialla acrilica e vinilica. Sono sostanze

aggiunte in piccola quantità per stabilizzare le pitture o per conferire loro una certa consistenza.

Mediante quest'analisi sono stati identificati i pigmenti organici presenti nelle pitture gialle; si tratta di una miscela di pigmenti PY3-PY74 nell'olio e del pigmento PY74 nell'acrilico e nel vinilico. La presenza di questi pigmenti è stata evidenziata anche dall'analisi FTIR-ATR, la quale ha fornito inoltre informazioni relative ai leganti delle pitture.

Si tratta di un acrilico (una miscela di n-butilacrilato-metilmetacrilato), di un vinilico (una miscela di polivinilacetato-vinilversato) e di un olio, di cui però non è possibile identificare il tipo esatto tramite questa tecnica di analisi.

La natura dei leganti è stata confermata anche dall'analisi Py-GC-MS in quanto sono stati riscontrati i principali acidi grassi saturi che compongono gli oli, l'acido grasso insaturo oleico, e i vari prodotti di ossidazione dell'olio come gli acidi grassi dicarbossilici. Per quanto riguarda invece le pitture acriliche e viniliche sono stati determinati i monomeri di partenza costitutivi delle miscele polimeriche di cui sono costituite queste tipologie di pitture. Nel caso degli acrilici sono stati riscontrati il metilmetacrilato e l'n-butilacrilato, mentre nei vinilici in seguito al processo di pirolisi si forma soprattutto acido acetico.

Inoltre, dal pirogramma degli acrilici si sono osservati i picchi di alcuni acidi grassi come l'acido stearico e palmitico, probabilmente sono dovuti al trattamento di rivestimento delle particelle di carbonato di calcio eseguito spesso, per aumentarne la disperdibilità negli oli e nelle resine.

La composizione diversa delle formulazioni induce le pitture a comportarsi in modo diverso. E questo si è visto mediante l'analisi Termogravimetrica accoppiata alla Calorimetria a scansione differenziale (TG-DSC). L'analisi ha permesso di osservare i processi di decomposizione termica tipici degli oli, degli acrilici e dei vinilici. Mentre i primi manifestano processi di decomposizione dei perossidi (prodotti di ossidazione degli oli), gli acrilici e i vinilici mostrano picchi esotermici relativi alla degradazione delle catene polimeriche con conseguente formazione dei monomeri iniziali.

I risultati di questa analisi sono fortemente influenzati dalla natura del legante, dalla natura del pigmento e dalla sinergia dei due, in quanto le temperature a cui si registrano i processi endo- ed esotermici variano da pittura a pittura.

Per quanto riguarda le variazioni di massa registrate durante l'analisi termica, si è visto che le pitture gialle e gli acrilici sono quelli che perdono più peso %. Dal confronto con i risultati delle altre analisi effettuate, si suppone che le pitture gialle sono costituite prevalentemente da composti organici (legante, pigmento ed additivi) i quali subiscono combustione a temperature minori rispetto ai composti inorganici (contenuti soprattutto nelle pitture verdi e bianche). La perdita di peso degli acrilici, che si trovano in emulsione acquosa, è riconducibile alla perdita della componente di dispersione e degli additivi organici. La componente organica negli acrilici è prevalente in quanto in essi è assente qualsiasi tipo di materiale riempitivo di natura inorganica.

Il comportamento dei campioni di stesure pittoriche sottoposti a degradazione termica (in cui si raggiungono i 600°C) e il comportamento delle pitture fresche sottoposte ad asciugatura a 50°C mettono in luce la diversità del processo di asciugatura tra le diverse pitture.

Questo è evidente soprattutto nella pittura ad olio gialla, la quale a temperature elevate decompone perdendo più dell'80% del suo peso, mentre durante il processo di asciugatura a 50°C ha una perdita di peso dell'1%. Nelle pitture ad olio in un primo momento si verifica l'assorbimento di una certa quantità di ossigeno dell'aria, capace di innescare reazioni radicaliche che portano alla polimerizzazione dell'olio. Il processo di asciugatura degli oli richiede tempi molto più lunghi rispetto agli acrilici ed ai vinilici ed inoltre solo alcuni elementi volatili abbandonano il film pittorico. Per questo motivo se si considera il primo periodo di asciugatura, non si riscontrano perdite di peso consistenti. Le pitture acriliche e viniliche invece, sono interessate da una consistente evaporazione della fase acquosa utilizzata per la dispersione di pigmenti e polimeri, per cui la perdita di peso riscontrata in seguito all'asciugatura a 50°C per 80 giorni è notevole (i film pittorici ottenuti mostrano un calo del 45-60%).

Durante le analisi TG-DSC, le variazioni di peso % che si hanno nei campioni di stesure pittoriche è minore negli acrilici e nei vinilici, al contrario degli oli, in quanto essi hanno già perso gran parte del loro peso durante il processo di asciugatura avvenuto prima di sottoporli ad analisi TG-DSC.

	Composti individuati dalle analisi	Variazione di massa % (in TG)	variazione di peso % (asciugatura di 80 giorni a 50°C)
OG	Legante:olio di lino Pigmento: verde ossido di cromo Riempitivo: carbonato di calcio	-24.45	+0.50
AG	Legante:acrilico (n-BA/MMA) Pigmento: verde ossido di cromo Additivi: agenti disperdenti	-37.86	-44.55
VG	Legante: vinilico (PVA-VeoVA) Pigmento: verde ossido di cromo Riempitivo: carbonato di calcio Additivi: agenti disperdenti e/o sequestranti	-22.13	-44.09
OW	Legante:olio lino e cartamo Pigmento: bianco ossido di titanio e ossido di zinco Riempitivo: carbonato di calcio	-27.49	-0.08
AW	Legante:acrilico (n-BA/MMA) Pigmento: bianco ossido di titanio	-39.33	-44.07
VW	Legante: vinilico (PVA-VeoVA) Pigmento: bianco ossido di titanio Riempitivo: carbonato di calcio Additivi: agenti disperdenti e sequestranti	-26.45	-41.84
OY	Legante:olio di lino Pigmento: PY3-PY74 Additivi: agenti disperdenti, tensioattivi anionici, saponi metallici Altro:castor wax	-83.93	-1.14
AY	Legante:acrilico (n-BA/MMA) Pigmento: PY74 Additivi: saponi metallici, plastificanti, antischiuma, stabilizzanti Altro: colofonia	-95.89	-58.85
VY	Legante: vinilico (PVA-VeoVA) Pigmento: PY74 Riempitivo: carbonato di calcio Additivi: agenti disperdenti e/o sequestranti, plastificanti Altro: colofonia	-38.37	-51.74

Tab.4.7.1.: Interpretazione dei risultati ottenuti dalle analisi XRF, FTIR-ATR, Py-GC-MS, TG-DSC e variazioni di peso.

Oltre alla caratterizzazione, alcuni campioni di stesure pittoriche originali sono stati sottoposti a dei trattamenti con ozono, con umidità e a temperature elevate (100°C).

In seguito al trattamento con ozono i campioni hanno manifestato una perdita di consistenza e rammollimento soprattutto nel caso degli oli.

Confrontando gli spettri FTIR-ATR ottenuti dall'analisi delle stesure prima e dopo il trattamento con ozono, sono state notate alcune variazioni degli assorbimenti relativi alla parte organica delle pitture. I cambiamenti più evidenti si sono evidenziati negli oli e nelle pitture gialle. Infatti l'azione ossidante dell'ozono ha effetti sui doppi legami C=C e C=O delle catene polimeriche. Inoltre anche il legame C=O del carbonato di calcio, presente come riempitivo, è interessato in questo tipo di reazione. Per questo motivo i vinilici, che si è visto contengono $CaCO_3$, mostrano anch'essi dei cambiamenti nell'intensità dei picchi di assorbimento degli spettri FTIR-ATR rispetto ai film pittorici originali.

In seguito al trattamento a temperatura elevata (100°C per 24 ore) si è visto che i maggiori cambiamenti avvengono nei vinilici, in particolare viene interessata soprattutto la parte relativa al legante. Si suppone che l'energia termica apportata tramite riscaldamento a temperatura elevata, in presenza di ossigeno, genera idroperossidi che innescano poi reazioni radicaliche con conseguente frammentazione delle catene polimeriche.

Il trattamento ad umidità elevata (UR=83%) non ha portato dei cambiamenti nei film pittorici, riscontrabili dalle analisi FTIR-ATR. Solamente nel caso della pittura ad olio bianca e gialla si notano variazioni dell'intensità dei picchi di assorbimento nella zona della finger print.

Tutti gli oli, in seguito a tutti i tipi di trattamento, presentano nel loro spettro FTIR-ATR un picco di assorbimento intorno a 1500-1600 cm^{-1} che si suppone sia dovuto alla formazione di carbossilati (si vedano i capitoli 4.2 e 4.3).

Tutti i campioni di stesure pittoriche sottoposti a tutti i tipi di trattamenti mostrano delle variazioni legate all'intensità dei picchi del legante e del pigmento organico, a dimostrazione del fatto che l'effetto degradante, soprattutto causato da ozono e temperatura, viene incrementato dall'azione sinergica dei due fattori.

Le variazioni di peso maggiori sono state riscontrate nei campioni acrilici e vinilici. Il riscaldamento e valori di umidità bassi provocano una diminuzione del peso legata

nel primo caso all'evaporazione di acqua e altre sostanze che volatilizzano al di sotto dei 100° C, nel secondo caso alla cessione di acqua durante gli scambi di umidità con l'ambiente.

Valori di umidità elevate provocano, al contrario, un aumento del peso dei film pittorici, dovuto all'assorbimento di umidità dall'ambiente.

Cicli termoigrometrici ripetuti sono causa di continui aumenti e perdite di peso che a lungo andare creano degli stress nei film pittorici. In particolare si è visto che la sinergia dell'azione degradante di ozono, temperature elevate e umidità hanno comportato delle alterazioni visibili soprattutto nei campioni di stesure ad olio. Infatti la stesura in spessore bianca mostra delle alterazioni cromatiche come anche i film pittorici gialli, mentre la stesura in spessore gialla subisce addirittura una parziale liquefazione. Tale degrado potrebbe essere ricondotto al fatto che la pittura ad olio gialla è costituita prevalentemente da composti organici (come si è visto dalle analisi riportate nel capitolo 4.1), facilmente degradabili a temperature elevate e dall'azione ossidante dell'ozono.

	Trattamenti			
	ozono	**temperatura**	**umidità**	**Ozono-temperatura-umidità**
OG	X O	O		X O
AG		O	O	X O
VG		X O	O	X O
OW	X O	X O	X	X O
AW		O	O	O
VW		X O	O	X O
OY	X O	O	X	X O
AY	X	O	O	X O
VY	X	X O	O	X O

Tab.4.7.2.: Pitture, sottoposte ai trattamenti con ozono, umidità e temperatura elevata, in cui sono avvenuti dei cambiamenti riscontrati tramite analisi FTIR-ATR (segnati con X) e dei cambiamenti visibili anche ad occhio nudo (segnati con O).

Nelle stesure pittoriche su tela, invece, le variazioni di peso registrate non danno un'idea del solo comportamento del film pittorico, come invece si è potuto osservare nel caso degli standard pittorici e delle stesure su lastrina di vetro, poiché in questo caso l'influenza del supporto (tela e telaio ligneo, entrambi igroscopici) risulta essere determinante. Si sono registrate infatti variazioni di peso minori, con perdite di peso del 9-10% in seguito a trattamento con temperatura e aumenti dell'8.5-10% dopo trattamento con umidità. Vi è quindi prevalentemente uno scambio di umidità tra materiale ed ambiente, soprattutto negli acrilici e nei vinilici.

In seguito ai trattamenti con temperatura elevata, le perdite di peso delle tele dipinte con olio e acrilico giallo (pitture con maggior contenuto di sostanze organiche) sono maggiori rispetto alle altre, poiché sono legate anche alla volatilizzazione di sostanze come gli additivi.

In seguito alle analisi colorimetriche si è visto che, dopo i trattamenti con temperatura ed umidità elevate, le alterazioni cromatiche più evidenti (percepibili anche dall'occhio umano) coinvolgono le pitture ad olio gialla e bianca. Le analisi FTIR-ATR su questi due tipi di pitture, avevano dimostrato la presenza di un assorbimento a 1600 cm^{-1} causate dalla formazione di carbossilati in seguito a trattamenti con umidità e temperatura (si veda il capitolo 4.3).

	Cambiamenti riscontrati in seguito ai trattamenti a temperatura ed umidità elevate
L2OG	Perdita di peso a temperature elevate Aumento di peso con elevati valori di umidità Allentamento della tela
L2AG	Perdita di peso a temperature elevate Aumento di peso con elevati valori di umidità
L2VG	Perdita di peso a temperature elevate Aumento di peso con elevati valori di umidità Cambiamenti nello spettro FTIR-ATR
L2OW	Perdita di peso a temperature elevate Aumento di peso con elevati valori di umidità Variazione di colore percepibile dal'occhio umano (ΔE>3) Allentamento della tela Cambiamenti nello spettro FTIR-ATR
L2AW	Perdita di peso a temperature elevate Aumento di peso con elevati valori di umidità
L2VW	Perdita di peso a temperature elevate Aumento di peso con elevati valori di umidità Cambiamenti nello spettro FTIR-ATR
L2OY	Perdita di peso a temperature elevate Aumento di peso con elevati valori di umidità Variazione di colore percepibile dal'occhio umano (ΔE>3) Allentamento della tela
L2AY	Perdita di peso a temperature elevate Aumento di peso con elevati valori di umidità
L2VY	Perdita di peso a temperature elevate Aumento di peso con elevati valori di umidità Cambiamenti nello spettro FTIR-ATR

Tab.4.7.3.: Cambiamenti riscontrati nelle tele L2 in seguito ai trattamenti con temperatura ed umidità.

Nel caso delle tele esposte in ambienti diversi (al 1°e al 2° piano della Galleria, deposito del Museo e Laboratorio) le variazioni di colore maggiori avvengono per le stesure pittoriche ad olio gialle. Tuttavia non sono state misurate variazioni cromatiche percepibili dalla vista umana, infatti le variazioni di colore sono mediamente inferiori a 2.5.

Questo dato fa pensare che alterazioni cromatiche evidenti insorgono quando le stesure pittoriche subiscono delle sollecitazioni termiche ed igrometriche particolarmente estreme, o quando sono sottoposte all'azione degradante di ozono e di luce.

Nella Galleria Internazionale di Arte Moderna di Ca'Pesaro sono state riscontrate condizioni termoigrometriche idonee alla conservazione di pitture contemporanee, in quanto i valori medi rientrano all'interno degli intervalli di valori ottimali. Tuttavia c'è da prestare attenzione a particolari momenti in cui si verificano aumenti o abbassamenti eccessivi di umidità e temperatura.

Il salone principale al secondo piano risente molto di più, rispetto agli ambienti del primo piano, dei cambiamenti climatici esterni. Questo può essere dovuto sia al tipo di condizionamento adottato (si veda il capitolo 1.3.), sia alla presenza delle grandi finestre presenti a nord e a sud del salone che nel periodo estivo lasciano entrare radiazioni luminose che provocano un aumento di calore all'interno dell'edificio, mentre nel periodo invernale possono costituire dei punti di accesso del freddo. Inoltre, i lavori di allestimento e disallestimento delle mostre temporanee che hanno luogo in questo ambiente, incidono non poco sulle variazioni dei parametri termigrometrici.

All'interno del Museo è stata riscontrata la presenza di ozono che, come si è visto dalle analisi, è dannoso soprattutto per le pitture ad olio e quelle contenenti pigmenti organici. Tuttavia esso è presente in quantità inferiore rispetto ai livelli registrati all'esterno e in ogni caso si tratta di quantità minori di quelle utilizzate nel trattamento con ozono effettuato in laboratorio. Perciò i danni alle pitture esposte in Museo, legati all'ozono, risultano piuttosto contenuti se si considera il breve periodo di tempo di esposizione.

Dal punto di vista dell'illuminazione, l'utilizzo di luci LED, che non emettono radiazioni UV e IR, e di luci a fluorescenza che limitano la dispersione termica risulta la scelta migliore per evitare fenomeni di degrado fotochimico e termico alle pitture.

Al secondo piano del Museo vi è il problema della luce naturale proveniente dall'esterno, che può risultare dannosa per le opere soprattutto nel caso in cui essa colpisca direttamente le opere. Tuttavia l'applicazione di pellicole 3M® ai vetri di tutte le finestre risulta utile al fine di limitare la penetrazione di radiazioni UV e IR all'interno delle sale espositive.

Dalle misure colorimetriche si è visto che le pitture con maggiore variazione di colore sono quelle collocate nel deposito del Museo e nel Laboratorio. Molto probabilmente le condizioni di buio (in deposito) e di luce naturale diffusa (in laboratorio) favoriscono la formazione, da parte degli additivi presenti nelle pitture, di prodotti colorati.

In tabella 4.7.4. le tele sono ordinate in base ai valori di variazione di colore (ΔE), disponendole in ordine decrescente dall'alto al basso.

	OG	**AG**	**VG**	**OW**	**AW**	**VW**	**OY**	**AY**	**VY**
ΔE ↑	DOG	M1AG DAG	DVG	M2OW	L1AW	L1VW	L1OY	DAY	DVY
	M2OG		L1VG	M1OW	M1AW	M2VW	M1OY	M2AY	M2VY
	L1OG	M2AG	M2VG	L1OW	M2AW	DVW	DOY	M1AY	M1VY
	M1OG	L1AG	M1VG	DOW	DAW	M1VW	M2OY	L1AY	L1VY

Tab.4.7.4.: Pitture ordinate in base alla variazione di colore riscontrata dopo il periodo di esposizione (in alto le tele con maggior variazione di colore, in basso le tele con minore variazione di colore).

Bibliografia

[1] CAMUFFO D.U., BRIMBLECOMBEB P., VAN GRIEKENC R., BUSSED H.J., STURAROE G., VALENTINOE A., BERNARDI A., BLADESB N., SHOOTERF D., DE BOCKC L., GYSELSC K., WIESERD M., KIMD O., *Indoor air quality at the Correr Museum, Venice, Italy*, in The Science of the Total Environment, vol.236 (1999), pp. 135–152

[2] BLADES N., ORESZCZYN T., BORDASS B., CASSAR M., *Guidelines on pollution control in museum buildings,* in Museum Practice, London Museums Association, 2000.

[3] MECKLENBURG M. F*., Meccanismi di cedimento dei dipinti su tela: approcci per lo sviluppo di protocolli di consolidamento*, Padova, Il Prato, 2007.

[4] CANEVA G., NUGARI M.P., SALVADORI, *La biologia vegetale per i beni culturali-Biodeterioramento e Conservazione*, Nardini Editore, Firenze, 2005.

[5] MILLS S. J., WHITE R., *The organic chemistry of museum objects* (second edition), London, Butterworth, 1996.

[6] BERNARDI A., *Conservare opere d'arte: Il microclima negli ambienti museali*, Il Prato, 2004.

[7] THOMSON G., *The Museum Environment*, London, Butterworth, 1985.

[8] SHAVER C.L., CASS G.R., DRUZIK J.R., *Ozone and the deterioration of works of art*, in Environmental Science and Technology, vol.17 (1983), pp. 748–752.

[9] WATT J., TIDBLAD J., KUCERA V., HAMILTON R., *The effects of Air Pollution on Cultural Heritage*, New York, Springer, 2009.

[10] CAMPANELLA L., CASOLI A., MATTEINI M. ET ALII, *Chimica per l'Arte*, Bologna, Zanichelli Editore, 2007

[11] MATTEINI M, MOLES A., *La chimica nel restauro- I materiali nell'arte pittorica*, Firenze, Nardini Editore, 2004.

[12] D.M. 27 luglio 2000 *(Art. 150, comma 6, del D.Lgs. n. 112 del 1998*): *Atto di indirizzo sui criteri tecnico-scientifici e sugli standard di funzionamento e sviluppo dei musei.*

[13] D.M. 10 maggio 2001 *(Art. 150, comma 6, del D.Lgs. n. 112 del 1998*): *Atto di indirizzo sui criteri tecnico- scientifici e sugli standard di funzionamento e sviluppo dei musei*

[14] IZZO F. C., ZENDRI E., BISCONTIN G., BALLIANA E., *TG-DSC analysis applied to contemporary oil paints*, in Journal of Thermal analysis and Calorimetry, vol. 104 (2011), pp.541-546.

[15] IZZO F.C., *20th century artists' oil paints: a chemical-physical survey*, 2010.

[16] BURMESTER A., *Investigation of paint media by differential scanning calorimetry (DSC)*, in Studies in Conservation, vol.37 (1992), pp. 73-81.

[17] LAZZARI M., CHIANTORE O., *Drying and oxidative degradation of linseed oil*, in Polymer Degradation and Stability, vol.65 (1999), pp.303-313.

[18] MÖHLER H., KNAPPE S., *Focus on thermal anlysis for Paint*, Netzsch-Gerätebau, Selb, 2001.

[19] CAMPANELLA L., CASOLI A., MATTEINI M. ET ALII, *Chimica per l'Arte*, Bologna, Zanichelli Editore, 2007.

[20] LEARNER T.J.S., *Analysis of Modern Paints* – Research in Conservation, Los Angeles, The Getty Conservation Institute, 2004.

[21] BACCAREDDA BOY M., *Materie plastiche ed elastomeri*, Milano, Casa Editrice Ambrosiana, 1976.

[22] GRANDOU P., PASTOUR P., con la collaborazione dei membri A.F.T.P.V., *Peintures & Vernis, Les costituants*, Paris, Herman Editeurs Des Sciences set Des Arts, 1988.

[23] ROBINET L., CRBEIL M. C., *The characterization of metal soap*, in Studies in Conservation, vol.48 (2003), pp.23-40.

[24] KLAUSMEYER P.A., ALBERTSON R.P. ET ALII, *Analysis and treatment of painting by Kees Van Dongen:FTIR and ELISA as complementary techniques in the analysis of art materials*, 8th International Conference of the Infrared and Raman Users' Group (IRUG), Vienna, 26-29 Marzo 2008, pp.151-162.

[25] VAN DER WEERD J., VAN LOON A., BOOM JAAP J., *FTIR Studies of the effects of pigments on the aging of oil*, vol.50 (2005), pp.3-22.

[26] RENÉ DE LA RIE E., *Polymer stabilizers. A survey with referance to possible applications in the conservation field*, in Studies in Conservation, vol.33 (1988), pp.9-22.

[*27] Polymerization inhibitor and inhibiting method for vinyl compound, Brevetto EP 0485169 A1, 1995.*

[28] OSMOND G*., Zinc white: a review of zinc oxide pigment properties and implications for stability in oil-based paintings*, in AICCM Bulletin, vol. 32 (2011), pp.20-29.

[29] OSMOND G*., BOON J. J., PUSKAR L., DRENNAN J., Metal Stearate Distributions in Modern Artists' Oil Paints:Surface and Cross-Sectional Investigation of Reference Paint Films Using Conventional and Synchrotron Infrared Microspectroscopy,* in Applied Spectroscopy, vol. 66 (2012), pp. 1136-1144.

Sitografia

www.arpa.veneto.it

CONCLUSIONI

La seguente tesi si poneva come obiettivo lo studio del comportamento di pitture moderne e contemporanee realizzate su tela ed esposte a diverse condizioni ambientali. Per questo, oltre allo studio dei materiali costitutivi delle pitture e del loro comportamento in relazione a diversi fattori che possono provocarne il degrado, è di fondamentale importanza approfondire le conoscenze sulle condizioni ambientali e microclimatiche degli spazi espositivi in cui le opere stesse sono collocate.

Le pitture ad olio di produzione industriale sono state introdotte alla fine del XIX secolo, mentre la diffusione di pitture acriliche e viniliche in campo artistico si è avuta verso la metà del XX secolo. Per questo motivo si conosce ancora poco riguardo alla loro composizione chimica, al loro comportamento nel tempo e al degrado che possono subire se sottoposte a particolari condizioni microclimatiche. In particolare non ci sono molti studi riguardanti il degrado delle pitture esposte in ambiente museale.

Per questo motivo sono state studiate nove tipologie di pitture artistiche, presenti attualmente in commercio, composte da tre tipi di legante (olio, acrilico e vinilico) e da tre diversi tipi di pigmenti sintetici (verde ossido di cromo PG17, bianco di titanio PW6, e giallo organico PY74).

Tramite analisi XRF, FTIR-ATR e Py-GC-MS si è indagata la natura delle pitture, in particolare sono stati caratterizzati i composti costituenti (leganti, pigmenti, additivi, materiali riempitivi ed extender). Si è inoltre studiato il comportamento delle pitture e dei film pittorici ottenuti dalla stesura di queste, tramite analisi TG-DSC e monitoraggi del peso durante i primi 80 giorni di asciugatura. Campioni di stesure pittoriche su lastrine di vetro e stesure monocromatiche su tela sono stati sottoposti a dei trattamenti con ozono, temperatura ed umidità.

Dalle analisi si è visto che queste pitture, attualmente in commercio ed utilizzate dagli artisti negli ultimi decenni, presentano delle formulazioni abbastanza complesse. Esse infatti sono costituite non solo da leganti e pigmenti ma, a differenza delle pitture tradizionali, sono presenti svariati additivi, che vengono aggiunti nelle formulazioni industriali per migliorare caratteristiche precise delle pitture come la stendibilità o la conservabilità. Si è visto come la diversa formulazione delle pitture influenza sia il processo di asciugatura di queste, sia l'aspetto dei film pittorici che si formano, sia il loro comportamento rispetto ad ozono, temperatura ed umidità.

L’ozono risulta essere dannoso soprattutto per pitture ad olio e per le pitture con coloranti organici (nel nostro caso quelle gialle), mentre scambi di umidità interessano soprattutto gli acrilici e i vinilici. Temperature elevate (100°C), invece, risultano dannose per tutte le tipologie di pitture mentre osservazioni sul processo di asciugatura a 50°C mettono in luce la diversa modalità di essicazione dei film pittorici che si ottengono dalla stesura delle diverse pitture. Le pitture ad olio asciugano in tempi molto più lunghi, mentre acrilici e vinilici fin dai primi giorni di asciugatura hanno una consistente perdita di peso legata all’evaporazione della componente acquosa della dispersione.

Dalle analisi colorimetriche sulle superfici pittoriche sottoposte ai trattamenti si è visto che le maggiori variazioni di colore, percepibili anche dall’occhio umano, si sono verificati nelle pitture ad olio, bianca e gialla.

Nel caso delle tele esposte in diversi ambienti (la Galleria Internazionale d’Arte Moderna di Ca’ Pesaro a Venezia, il deposito del Museo stesso ubicato in un edificio presso il Parco Scientifico e Tecnologico di Venezia e il laboratorio di Chimica del Restauro presso il Dipartimento DAIS Ca’Foscari) non si sono rilevate variazioni di colore consistenti. Infatti come confermato dal monitoraggio di alcuni parametri ambientali (temperatura, umidità, luce e quantità di ozono), le condizioni a cui sono state sottoposte le tele non possono essere ritenute dannose, considerato anche il limitato periodo di esposizione.

Il monitoraggio eseguito nella Galleria Internazionale di Arte Moderna di Ca’Pesaro ha permesso di ottenere svariate informazioni riguardanti le condizioni microclimatiche all’interno di alcune sale espositive del Museo. Sulla base di queste informazioni è possibile trarre indicazioni sulla scelta di eventuali interventi che mirino a migliorare ulteriormente le condizioni espositive di tutte le opere presenti in Museo.

BIBLIOGRAFIA GENERALE

AA VV, *Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics*, New York, Oxford University press, 1994.

ADROVER GRACIA I., *Applicazioni della spettrofotometria IR allo studio dei Beni Culturali*, Padova, Il Prato, 2001.

BACCAREDDA BOY M., *Materie plastiche ed elastomeri*, Milano, Casa Editrice Ambrosiana, 1976.

BAER N.S., BANKS P.N., *Indoor pollution effect on cultural and historical materials*, in International Journal of Museum Management and Curatorship, vol.4 (1985), pp. 9–20.

BENSI P., *La chimica per l'arte del XX secolo: nuovi materiali per una nuova espressività*, Atti dell'VIII Convegno Nazionale "Storia e fondamenti della Chimica", Arezzo, 1999, pp.135-148.

BERNARDI A., *Conservare opere d'arte: Il microclima negli ambienti museali*, Il Prato, 2004.

BLADES N., ORESZCZYN T., BORDASS B., CASSAR M., *Guidelines on pollution control in museum buildings,* in Museum Practice, London Museums Association, 2000.

BONISSONI G., *Introduzione alla spettrometria dei Raggi X di fluorescenza*, Milano, Etas llibri, 1997.

BROWN & FOOTE, *Chimica organica- seconda edizione*, Napoli, EdiSES, 2005.

BURMESTER A., *Investigation of paint media by differential scanning calorimetry (DSC)*, in Studies in Conservation, vol.37 (1992), pp. 73-81.

CAMPANELLA L., CASOLI A., MATTEINI M. ET ALII, *Chimica per l'Arte*, Bologna, Zanichelli Editore, 2007

CAMUFFO D., *Microclimate for Cultural Heritage*, Developments in Atmospheric Science 23, Amsterdam, Elsevier, 1998.

CAMUFFO D.U., BRIMBLECOMBEB P., VAN GRIEKENC R., BUSSED H.J., STURAROE G., VALENTINOE A., BERNARDI A., BLADESB N., SHOOTERF D., DE BOCKC L., GYSELSC K., WIESERD M., KIMD O., *Indoor air quality at the Correr Museum, Venice, Italy*, in The Science of the Total Environment, vol.236 (1999), pp. 135–152

CANEVA G., NUGARI M.P., SALVADORI, *La biologia vegetale per i beni culturali-Biodeterioramento e Conservazione*, Nardini Editore, Firenze, 2005.

CAPPITELLI F., *I leganti nella pittura del XX secolo. Storia e indagini diagnostiche*, in Kermes, vol.47 (2002), pp. 35-40.

CAPPITELLI F., LEARNER T, CHIANTORE O, *An initial assessment of thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography/mass spectrometry for the identification of oils from dried paint films*, in Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol.63 (2002), pp-339-348.

CARLYLE L., *The Artist's Assistant: Oil Painting Instruction Manuals and Handbooks in Britain 1800–1900 with Reference to Selected Eighteenth-Century Sources,* Londra, Archetype Books, 2001.

CENNINO CENNINI, *Il libro dell'arte,* a cura di Frezzato F., Neri Pozza Editore, Vicenza, 2006.

CHIANTORE O., RAVA A., *Conservare l'arte contemporanea – problemi, metodi, materiali*, ricerche, Milano, Mondadori Electa, 2005.

COLOMBO A., *La calorimetria a scansione differenziale (DSC)*, in Colore e Coservazione, (2006), pp.123-128.

DECOCQ F., HEYMANS D., NOTENS C., *Leganti a base di Veo VA per pitture in emulsion di alta qualità*, in Pitture e Vernici, vol. 7 (1999), pp. 41-45.

DELCROIX G., HAVEL M., *Phénomènes physiques et peinture artistique*, Erec, Bayeux, 1988.

DOMENECH-CARBÓ M.T., *Novel analytical methods for characterising binding media and protective coatings in artworks,* in Analytica Chimica Acta, vol. 621 (2008), pp. 109–139.

FOSTER G., ODLYHA M., HACKNEY S., *Evaluation of the effects of environmental conditions and preventive conservation treatment on painting canvases,* in Thermochimica Acta, vol. 294 (1997), pp. 81-89.

FUNKE W., *Problems and progress in organic coatings science and technology*, in Progress in organic coatings, vol.31 (1997), pp.5-9.

GHAN T.Y.A., M. ODLYHA M., *The effect of relative humidity and pigment type on paint films*, in Thermochimica Acta, vol. 269/270 (1995), pp. 755-767.

GOLDEN M., *Mural Paints: Current and Future Formulations*, The Getty Conservation Institute, 2003.

GRANDOU P., PASTOUR P., con la collaborazione dei membri A.F.T.P.V., *Peintures & Vernis, Les costituants*, Paris, Herman Editeurs Des Sciences set Des Arts, 1988.

IZZO F. C., ZENDRI E., BISCONTIN G., BALLIANA E., *TG-DSC analysis applied to contemporary oil paints*, in Journal of Thermal analysis and Calorimetry, vol. 104 (2011), pp.541-546.

IZZO F.C., *20th century artists' oil paints: a chemical-physical survey*, 2010.

JABLONSKI E., LEARNER T., HAYES J., GOLDEN M., *Conservation concerns for acrylic emulsion paints: a literature review*, in Reviews in Conservation, vol.4 (2003), pp.3-12.

JONES F.N., MAO W, ZIEMER P.D., XIAO F., HAYES J., GOLDEN M., *Artists paints- an overview and preliminary studies of durability*, in Progress in Organic Coatings, vol. 52 (2005), pp.9-20.

KLAUSMEYER P.A., ALBERTSON R.P. ET ALII, *Analysis and treatment of painting by Kees Van Dongen:FTIR and ELISA as complementary techniques in the analysis of art materials*, 8th International Conference of the Infrared and Raman Users' Group (IRUG), Vienna, 26-29 Marzo 2008, pp.151-162.

LAZZARI M., CHIANTORE O., *Drying and oxidative degradation of linseed oil*, in Polymer Degradation and Stability, vol.65 (1999), pp.303-313.

LE PARLOUER P., *Simultaneous TG-DSC: a new technique for thermal analysis*, in Thermochimica Acta, vol. 121 (1987), pp. 307-322.

LEARNER T.J.S., *Analysis of Modern Paints* – Research in Conservation, Los Angeles, The Getty Conservation Institute, 2004.

MARINACH C., PAPILLON M. C., PEPE C., *Identification of binding media in works of art by gas chromatography-mass spectrometry*, in Journal of Cultural Heritage, vol. 5 (2004), pp. 231-240.

MATTEINI M, MOLES A., *La chimica nel restauro- I materiali nell'arte pittorica*, Firenze, Nardini Editore, 2004.

MATTEINI M., MOLES A., *Scienza e Restauro*, Nardini Editore, Firenze, 1984.

MECKLENBURG M. F*., Meccanismi di cedimento dei dipinti su tela: approcci per lo sviluppo di protocolli di consolidamento*, Padova, Il Prato, 2007.

MELCHIORRE DI CRESCENZO M., *Studio del comportamento di pitture acriliche applicate su supporto cementizio*, 2007.

MILLS S. J., WHITE R., *The organic chemistry of museum objects* (second edition), London, Butterworth, 1996.

MÖHLER H., KNAPPE S., *Focus on thermal anlysis for Paint*, Netzsch-Gerätebau, Selb, 2001.

OSMOND G*., BOON J. J., PUSKAR L., DRENNAN J., Metal Stearate Distributions in Modern Artists' Oil Paints:Surface and Cross-Sectional Investigation of Reference Paint Films Using Conventional and Synchrotron Infrared Microspectroscopy,* in Applied Spectroscopy, vol. 66 (2012), pp. 1136-1144.

OSMOND G*., Zinc white: a review of zinc oxide pigment properties and implications for stability in oil-based paintings*, in AICCM Bulletin, vol. 32 (2011), pp.20-29.

PALAZZI S., *Colorimetria- La scienza del colore nell'arte e nella tecnica*, Firenze, Nardini Editore,1995

PAVLOGEORGATOS G., *Environmental parameters in Museums*, in Building and Environment, vol.38 (2003), pp.1457-1462.

PERERA D.Y., *Effect of pigmentation on organic coating characteristics*, in Progress in Organic Coatings, vol.50 (2004), pp. 247-262.

Polymerization inhibitor and inhibiting method for vinyl compound, Brevetto EP 0485169 A1, 1995.

POPE M. I., JUDD M.D., *Differential Thermal Analysis. A guide to the technique and its applications*, London, Heyden & Son Ltd, 1997

QUAGLIERINI C., AMOROSI L., *Chimica e tecnologia dei materiali dell'arte*, Bologna, Zanichelli Editore,1991.

RANALLI G., ZANARDINI E., SORLINI C., *Biodeterioration - Including Cultural Heritage*, in Applied Microbiology, 2009, pp.191-205.

RENÉ DE LA RIE E., *Polymer stabilizers. A survey with referance to possible applications in the conservation field*, in Studies in Conservation, vol.33 (1988), pp.9-22.

ROBINET L., CRBEIL M. C., *The characterization of metal soap*, in Studies in Conservation, vol.48 (2003), pp.23-40.

SCHOLZ W., *Selezione e uso di additive appropriate per la produzione di paste concentrate di pigmenti*, in Pitture e Vernici, vol.14 (1985) pp.16-20.

SHAVER C.L., CASS G.R., DRUZIK J.R., *Ozone and the deterioration of works of art*, in Environmental Science and Technology, vol.17 (1983), pp. 748–752.

SKOOG D. A., LEARY J. J. , *Chimica analitica strumentale*, Napoli, EdiSES, 1995.

STERFLINGER K., *Fungi: their role in the deterioration of cultural heritage*, in Fungal Biology Reviews, vol.24 (2010), pp.47-55.

THOMSON G., *The Museum Environment*, London, Butterworth, 1985.

VAN DER WEERD J., VAN LOON A., BOOM JAAP J., *FTIR Studies of the effects of pigments on the aging of oil*, vol.50 (2005), pp.3-22.

WATT J., TIDBLAD J., KUCERA V., HAMILTON R., *The effects of Air Pollution on Cultural Heritage*, New York, Springer, 2009.

Normative e decreti legislativi

Normativa europea *EN ISO 12571 – Bestimmung der Hygröskopischen Sorptionseigenschaften*

D.M. 27 luglio 2000 *(Art. 150, comma 6, del D.Lgs. n. 112 del 1998*): *Atto di indirizzo sui criteri tecnico-scientifici e sugli standard di funzionamento e sviluppo dei musei.*

D.M. 10 maggio 2001 *(Art. 150, comma 6, del D.Lgs. n. 112 del 1998*): *Atto di indirizzo sui criteri tecnico- scientifici e sugli standard di funzionamento e sviluppo dei musei*

Carta del Restauro del 1987

UNI 10829 Luglio 1999, *Beni di interesse storico e artistico. Condizioni ambientali di conservazione. Misurazione e analisi.*

Sitografia

Siti relativi ai produttori di materiali artistici:
www.lefranc-bourgeois.com
www.winsornewton.com
www.liquitex.com

Siti relativi al Colour Index International:
www.colour-index.org
www.handprint.com

Sito della Konicaminolta (colorimetro):
http://www2.konicaminolta.eu/eu/Measuring/pcc/it/part1/index.html

Sito riguardante i datalogger utilizzati:
www.pce-italia.it

www.escortdataloggers.com

Sito riguardante l'ozonometro utilizzato:
www.aeroqual.com

Sito riguardante lampade museali:
www.regent.ch

Sito dell'ARPA:
www.arpa.veneto.it

Sito riguardante il biodeterioramento:
www.biodeterioramento.it

Sito dell'Opificio delle Pietre Dure:
www.opificiodellepietredure.it

Sito della Galleria Internazionale di Arte Modena di Ca' Pesaro:
www.capesaro.visitmuve.it

Ringraziamenti

La realizzazione di questa tesi è stata possibile grazie alla collaborazione tra l'Università Ca' Foscari e la Galleria Internazionale di Arte Moderna di Ca'Pesaro.

I miei più sentiti ringraziamenti sono rivolti alla Prof.ssa Elisabetta Zendri e alla dott.ssa Francesca Caterina Izzo per aver ideato il progetto di tesi da me realizzato.

In particolare ringrazio la dott.ssa Francesca Caterina Izzo, per avermi seguita durante il lavoro di tesi, dimostrandosi sempre disponibile a fornirmi chiarimenti, suggerimenti e anche incoraggiamenti continui, che mi hanno sempre stimolata a migliorare me e il lavoro che svolgevo. La sua tesi di dottorato si è rivelata un valido elaborato da cui trarre informazioni precise e specifiche sulle pitture ad olio del XX secolo. Ringrazio la dott.ssa Izzo, inoltre, per aver eseguito in collaborazione con il dott. Henk van Keulen le analisi di Py-GC-MS presso Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed-Cultural Heritage Agency of the Netherlands di Amsterdam e di essermi stata d'aiuto nell'interpretazione dei risultati.

Grazie alla Prof.ssa Elisabetta Zendri per essere sempre stata disponibile al confronto e a darmi adeguate indicazioni in merito a svariati argomenti.

Ringrazio tutto il personale del Museo di Ca'Pesaro (personale di direzione, segreteria, portineria, guardiani delle sale) per essere stati sempre cordiali con me e per aver dimostrato interesse e coinvolgimento durante la campagna di misurazioni da me effettuata in Museo. Ringrazio in particolare l'assistente conservatore dott. Matteo Piccolo, per la sua gentilezza, per la sua prontezza a fornirmi lo strumento per le misurazioni di illuminamento e per la sua disponibilità nel garantirmi l'accesso al deposito del Museo.

Grazie alle dott.sse Manuela Sgobbi , Eleonora Balliana e Laura Falchi del DAIS, con le quali ho condiviso questo periodo di tesi negli studi di Via Torino a Mestre. Le ringrazio per la loro disponibilità e compagnia.

Ringrazio di cuore i miei genitori per avermi permesso di raggiungere questo traguardo, tanto sudato e desiderato. Li ringrazio per avermi sostenuta, moralmente ed economicamente, e, insieme a mia sorella Veronica, per essermi stati sempre vicini soprattutto nei momenti più critici.

Grazie infine ad Alessandro che mi ha sempre incoraggiata, supportata, aiutata in qualsiasi modo gli fosse possibile. Lo ringrazio per aver sempre creduto in me, per tutto il bene che mi ha dimostrato finora e che continua a dimostrarmi.