



Periodico di Informazione
dei Chimici Italiani
www.chimici.it

Anno XIX n. 4-2008

IL CHIMICO ITALIANO

**LA CHIMICA E LA SCUOLA:
una questione di cultura**

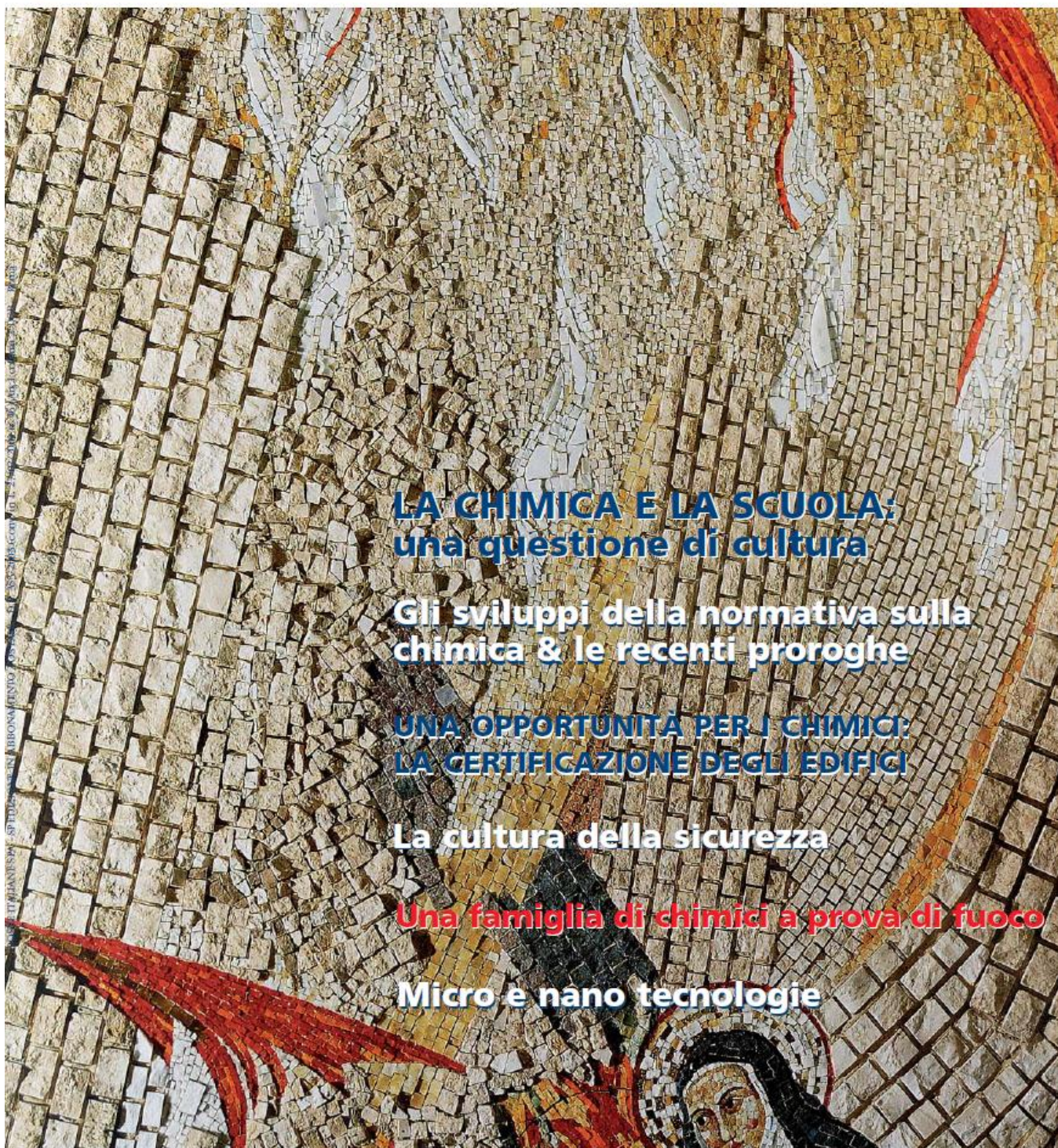
**Gli sviluppi della normativa sulla
chimica & le recenti proroghe**

**UNA OPPORTUNITÀ PER I CHIMICI:
LA CERTIFICAZIONE DEGLI EDIFICI**

La cultura della sicurezza

Una famiglia di chimici a prova di fuoco

Micro e nano tecnologie





Chimica dell'affresco ed una proposta di laboratorio Chimico didattico al liceo

di Giorgio Maggi¹

¹ Via XXV Aprile 26 - Castelverde (Cremona) - tel. 0372 471472
giorgio.maggi@istruzione.it
(consigliere dell'Ordine provinciale dei Chimici di Cremona e insegnante di Chimica al Liceo Artistico "Munari" di Crema e Cremona)

Riassunto: Il lavoro raccoglie una serie di esperienze didattiche di Chimica attraverso il laboratorio d'arte dell'affresco. Dunque: *"Dalla contemplazione alla osservazione, dalla sperimentazione alla applicazione, questa è anche la Chimica, quasi un connubio di Scienza ed Arte al servizio della umanità"* dice Antonio Ribezzo nel suo puntuale Editoriale^[1]. Da una originale esperienza interdisciplinare al Liceo Artistico Munari di Crema nasce dai ragazzi l'idea di costruire un semplice laboratorio di analisi che possa essere divulgato e riprodotto... a casa del neo-artista e che possa essere supporto didattico applicativo inteso a valorizzare l'importanza della diagnostica scientifica del prodotto d'arte.

Parole chiave: didattica, laboratorio, tempera ed affresco, diagnostica e restauro

Extended Abstract: This essay sums up a series of didactic experiences to talk about Chemistry through an Art laboratory of the "fresco". Therefore: "from the contemplation to the observation, from the experimentation to the application, this is also the Chemistry, a harmony of Science and Art to the service of the humanity" it says Antonio Ribezzo in his punctual Editorial [1]. From an original interdisciplinary experience, at the Liceo Artistico "Munari" of Crema, it same students developed the idea to build a simple laboratory of analysis that can be divulged and reproduced... at the young-artists' home and that can be a didactic support to valorise the importance of the diagnostic science of the artistic product.

Dalla preparazione in laboratorio ed osservazione della tradizione pittorica nostrana cremonese e lombarda sino al Cenacolo vinciano nel Refettorio in Santa Maria delle Grazie, alcuni studenti, curiosi e forse futuri chimici creativi, esaminano l'affresco, le tecniche miste su intonaco, i delicati e complessi interventi di restauro e propongono semplici tecniche analitiche. Le classi IV, VC e VF sperimentale del Liceo Artistico "Munari" di Crema indirizzo Catalogazione e Conservazione dei Beni Culturali, affrontano dunque un percorso didattico interdisciplinare che porterà ad avvicinarsi alla tecnica e Chimica dell'affresco, all'analisi delle interazioni chimico fisiche dei materiali sino alle problematiche del restauro ed ai problemi di conservabilità dell'opera murale. Le opere da noi osservate e, per quanto possibile studiate, datano in un intervallo di circa due secoli (XV e XVI sec.): siamo partiti indagando opere cremonesi "a fresco" di B. Bembo sino ai Campi (Cremona vanta notevoli esempi artistici dal tardo gotico al rinascimento) sino a tentare confronti con le esperienze di tecniche miste ("a secco") di Leonardo da Vinci^[2] (1494-1498) nel refettorio di Santa Maria alle Grazie a Milano. Secondo i restauratori che hanno realizzato decine di indagini scientifiche e monitoraggi^[2] molti artisti e lo stesso Leonardo utilizzarono spesso tempere grasse su muro a base di olio di lino e uovo su un intonaco trattato con una mistica proteico lipidica, forse nel tentativo di perfezionare metodi che il Vasari^[4] così descrive *"Ma bisogna guardarsi di non avere a ritoccarlo (l'intonaco) co' colori che abbiano colla di carnicci, o rosso d'uovo o gomma o draganti come fanno molti pittori"* (spesso si dipingeva a tempera su "scialbo" costituito da latte di calce misto a sostanze proteiche, dopo che l'intonaco "a fresco" si era asciugato perfettamente.). Cennino Cennini (1370-1440) accenna a tempere a *"rossume d'uovo"* adatte anche per muro, il Baldinucci (1681) ripropone *"il rosso dell'uovo ... per dipinger... sopra muro asciutto"* soprattutto quando si usino colori come^[8]: *"altremare... smaltino e nero non si può dare nell'affresco se non misto a colla ovvero a dell'uovo oppure a siero di sangue..."*.

Tecniche complesse spesso anche anticipatrici di degrado, come riportato in letteratura (si sono affinate tecniche di indagine in spettroscopia, spettrofotometria, spettrometria di massa e cromatografia): la presenza di ossalati, nitrati, amminoacidi come idrossiprolina, metionina e lisina o ammidi derivati da gelatine, collagene è stata determinante per accertare l'uso di leganti proteici diversi. Le diverse proporzioni di acido azelaico, acido palmitico e stearico permettono ad attenti ricercatori di differenziare la degenerazione organica di prodotti contenenti acidi grassi poliinsaturi di natura vegetale da monoinsaturi di provenienza animale (le complesse formulazioni mostrano la presenza di cere, caseina, colle animali o gomme, fielle di bue, glicerina, e miele). L'indagine Chimica ha evidenziato un degrado cosiddetto fisiologico da invecchiamento spesso associato a patologie congenite e indotte. Un fenomeno appariscente è la cattiva impermeabilizzazione del supporto con l'evidenziarsi di umidità e produzione di patine biancastre per la formazione di consistenti efflorescenze di sali di diversa natura Chimica (carbonati, nitrati, ma anche solfati e cloruri...). Può verificarsi anche, per effetto di una esagerata ventilazione, che il muro asciughi troppo in fretta non permettendo traspirazione ed essudazione lenta dei sali, formazioni di muffe e fenomeni di esfoliazione, decoesione con microcaduta delle campiture soprattutto se realizzate a secco (*"una certa crosterella pel caldo, pel freddo, pel vento e pe' ghiacci, che muffa e macchia tutto il lavoro"*^[4]). Può avvenire addirittura l'evento contrario dovuto alle condizioni ambientali della pianura spesso sommersa da umide nebbie. Da una lettera dell'abate Gallarati a Vittorio Emanuele II di Sardegna si legge: *"in certe giornate in cui dominava lo scilocco (scirocco), vedevasi steso su di essa pittura l'umidità, come se vi fosse piovviginato sopra"*. La ulteriore presenza di CO₂ nell'umidità induce idratazione, solubilizzazione e ricristallizzazione del carbonato a bicarbonato e viceversa. Un ulteriore motivo di degrado è osservabile nelle cosiddette croste nere (strati non omogenei, essenzialmente costituite da solfato di calcio bil-



drato (gesso) e da particelle carboniose che si depositano sulle superfici esposte ad idrocarburi di gas di scarico delle auto (blackening^[13]). L'aria, inquinata da anidride solforosa e solforica, innesca le reazioni di "solfatazione" del supporto pittorico: la reazione è catalizzata da microaggregati di carbonio ed ossidi metallici che successivamente partecipano alla reazione redox:^[9 pag.185] inducendone la modificazione del colore delle ocre e la trasformazione del carbonato delle pietre calcaree in solfiti e solfati di calcio. L'aria inquinata innesca altresì le reazioni di "nitratazione" da idratazione di ossidi di azoto e successivo doppio scambio con carbonati: i sali nitrati spesso si ritrovano come prodotto di essudazione di "mattoni già nitrosi"^[2-pag 443]. Un altro motivo di deterioramento è la presunta preparazione dell'intonaco dell'opera vinciana con una mestica oleosa su una superficie a pH alcalino tale da favorire una saponificazione della componente lipidica. Sia nell'ipotesi che il composto sia stato preparato volutamente^[9] per la successiva stesura, sia che possa essersi formato per successive interazioni chimiche tra oli e supporto caustico è certo che, successivamente alla formazione del sapone alcalino terroso, è avvenuto irrancidimento e una sua contrazione con precoce deterioramento degli strati superiori di pigmento. Un arriccio preparato con formulazioni diverse subisce comunque il fenomeno di carbonatazione e idratazione detto della presa e poiché l'acqua di cristallizzazione contribuisce nel tempo alla sfaldabilità dell'intonaco (esfoliazione a strati, disgregazione sabbiosa ed alveolizzazione), l'artista interviene aggiungendo colle e gelatine per tentare di aumentarne la compattezza. Una ulteriore variabile nella stabilità del supporto è la ossidazione delle proteine, perossidazione e successiva polimerizzazione degli oli siccativi: la presenza di gruppi amminici ed acidi sia negli amminoacidi che nelle proteine e di insaturazioni negli acidi grassi permette di comprendere il meccanismo di reazione di "indurimento"^[10] della imprimitura di base del supporto (la contemporanea presenza di oli siccativi e proteine fa supporre reazioni cosiddette di crosslinking con formazione di complesse strutture colloidali con struttura micellare o a membrana che possono interagire con l'umidità del supporto, gonfiare e favorire attacchi di muffe e batteri). L'uso di impregnanti a base organica è altresì giustificabile per impedire la interazione tra l'intonaco a reazione alcalina ed il chimismo dei pigmenti e loro veicolanti: è nota la reazione del

piombo contenuto nella biacca (ma anche nel minio e nel giallino) che passa da Pb^{2+} a Pb^{4+} con formazione di composti di ossidazione scuri. La reazione sembra avvenire per la presenza di umidità e leganti "magri" come la calce. Umidità, impurezze veicolanti inadeguati, e contaminanti sono colpevoli della ricristallizzazione della azzurrite blu o chessylite $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ in malachite verde $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (l'azzurrite è il lapis armenius di Plinio altrimenti detto azzurro d'Alemagna o Bergblau, noto a Dürer; utilizzata comunemente per affrescare i soffitti simboleggiando l'azzurro cupo del cielo è spesso ed irrimediabilmente degradata a verde spento). Nella pittura a fresco l'azzurrite annerisce (forse anche per la presenza di impurezze di ferro che ossidandosi ingialliscono oppure per le caratteristiche del medium: **"solo gli azzurri temperavano con colla di carnicci; perché la giallezza dell'uovo gli faceva diventar verdi"**)^[4], per cui si è sempre avuta l'accortezza di stenderla a tempera su base di sinopia e morellone (sinopia e nero di vite). I Sali di Cu, tra questi ad esempio il verdegris, possono annerire altresì in presenza di solfuri. Il miglior pigmento è comunque sempre l'oltremare naturale derivato dalla macinazione del lapislazzuli ($Na_8Ca_8[Al_6Si_6O_{24}](SO_4 \cdot S \cdot Cl)_2$) mentre il Cennini consiglia di usare indaco (Blu indiano) su muro in sostituzione dell'azzurrite ($2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), questo colorante organico poco resistente alla calce è stato individuato nel Cenacolo vinciano. La presenza in alcuni affreschi (Assisi, Basilica di San Francesco, Padova, Cappella degli Scrovegni) di paratacamite, clinocatacamite $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ e Brocantite $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ testimoniano il lento degrado della azzurrite indotto da inquinanti e fenomeni di solfatazione^[14]. Soffitti in cui il colore del cielo a fresco, originariamente forse azzurro o verdastro azzurro, sbiadisce nel verde. Diverse le ipotesi: azzurrite blu o chessylite ($2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$) che ricristallizza e decarbonata, complice il tempo e l'umidità, in malachite verde, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ oppure un esempio di sofisticazione ante litteram della azzurrite con il cosiddetto blu bice o blue Verditer (carbonato basico rameico impuro per la presenza di bornite contenente zolfo e ferro) molto più economico dell'azzurrite^[22]. Spesso il colore poco costoso serviva da base per l'ultima stesura di azzurrite e della dispendiosa lazurite (lapislazzuli $3NaAlSiO_4 \cdot Na_2S$).

Lapislazzuli o azzurrite erano spesso stesi su basi come lo smaltino a tempera o morellone (2 parti di

BIBLIOGRAFIA

- [1] EDITORIALE del n°5/6-2007 del Chimico Italiano
- [2] LEONARDO DA VINCI - Scritti - Trattato della Pittura - Scritti Letterari - Scritti Scientifici - pagg. 67-109-203-348 (BRAMBILLA BARCILON PININ - PIETRO MARANI - Leonardo: L'Ultima Cena - Electa 1999; GALLONE GALASSI - Analisi di campioni di intonaco e di colore dell'Ultima Cena di Leonardo da Vinci e delle lunette soprastanti; Pierangela Formaggini - capocantiere dell'equipe diretta da Brambilla Pinin Barcilon - conferenza - mercoledì 2 aprile 2008 - Pizzighettone)
- [2] H. KOHN - Bericht über die naturwissenschaftliche Untersuchungen der Malerei des Mailänder Abendmahls)
- [3] "MANUELA EVANGELISTA I vent'anni dell'Ultima Cena"
- [4] (GIORGIO VASARI, "Le vite de' più eccellenti pittori, scultori et architettori" - Firenze 1550)
- [5] F. WITTGENS, Restauro del Cenacolo in Leonardo - Saggi e ricerche a cura del Comitato Nazionale per le onoranze a Leonardo da Vinci nel quinto centenario della nascita, Roma 1954
- [6] CENNINO CENNINI - Trattato di Pittura - manoscritto - 1370-1440
- [7] BRAMBILLA BARCILON PININ - Il Cenacolo di Leonardo in Santa Maria delle Grazie - Storia, condizioni, problemi - Milano 1985
- [8] PIVA - Manuale pratico di tecnica pittorica
- [9] CAMPANELLA-CASOLI-COLOMBINI-MARINI-MATTEINI-MIGNECO-MONTENERO-NODARI-PICCIOLO-PLOSSI ZAPPALÀ-PORTALONE-RUSSO-SAMMARTINO; Chimica per l'Arte - Zanichelli
- [10] MATTEINI-MOLES Chimica del Restauro
- [11] GUIDA D'ITALIA. Milano, Touring Club Italiano, Milano 1998
- [12] RAI INTERNATIONAL 2001
- [13] ELISABETA SOGLIO - Smog sul cenacolo - Pm10 triplicato "Corriere della Sera 26 ottobre 2007
- [14] PIER PAOLO LOTTICI, DANILIO



BERSANI, GIANNI ANTONIOLI, ANTONELLA CASOLI, CARLA VIOLANTE, MARCELLO CASTRICHINI, LUCIA FORNARI SCHIANCHI "Indagini fisiche e chimiche sui dipinti murali del Parmigianino e dell'Anselmi nella chiesa abbaziale di San Giovanni evangelista a Parma

- [15] MATTEINI, MAURO. Ossidazione della biacca in pitture murali - Metodi proposti per la riconversione del pigmento ossidato. In: Atti del convegno sul restauro delle opere d'arte. Firenze, 2-7 novembre 1976. Redazione a cura di Anna Maria Giusti. Firenze, Edizioni Polistampa, 1981, vol. I, pp. 257-269, tavv. vol II, pp. 527-529 [affreschi, degrado e pulitura]
- [16] O. DORIA Gli affreschi di villa imperiale di terralba a Genova. L'uso della biacca, suoi processi di deterioramento e applicazione delle metodologie di riconversione (Atti del Convegno "Scienza e Beni Culturali" "Sulle Pitture Murali. Riflessioni, Conoscenze, Interventi" Bressanone 2005)
- [17] GIOVANNONI, MATTEINI, MOLES Studies in conservation n° 35 del 1990 15-20. Studies and developments concerning the problem of altered lead pigments in wall painting
- [18] MATTEINI, MAURO AND MOLES, A. The reconversion of oxidized white lead in mural paintings: a control after a five year period
- [19] ICOM Committee for Conservation 6th triennial meeting: Ottawa, 21-25 September 1981: preprints. International Council of Museums (1981)
- [21] VALERIO GHERSI- Nuovo ricettario industriale -1944 - pag 900
- [22] ANN.MUS.CIV.ROVERETO - F.FINOTTI - FZANDONAI - I colori degli affreschi della villa romana di Isera
- [23] RENATO MANCA - L'esame scientifico delle opere d'arte e il loro restauro - vol. I - pag 125

sinopia e una parte di nero vegetale) sia per impermeabilizzare lo strato colorato dalle interazioni chimiche del muro caustico, sia per evidenziare colori più o meno accesi: su smaltino l'azzurrite appare azzurra (affreschi di Leonardo al Castello Sforzesco a Milano^[23]) mentre su morellone appare di un blu intenso (le varietà di colore dal più scuro al più chiaro erano anche ottenute con macinazioni diverse). Esempi sono quelli dei fondi di affreschi attribuiti al Bembo ed al De Ferrari de Pavia che sembrano annunciare la purezza di colore delle vesti in azzurrite del Redentore di B. Boccaccino nell'abside della Cattedrale di Cremona e il Cristo nell'Ultima Cena, di Tommaso Aleni del 1508 in San Sigismondo. La tradizione del restauro degli affreschi compiuti nel XVIII sec. ci tramanda purtroppo tecniche di sovrapposizioni di blu di Prussia per ravvivare il colore ma che con il tempo hanno creato macchie di colore sbiadite per la denaturazione chimica dovuta a contatto con la calce. Si ritiene che Leonardo, per i colori della gamma del rosso, abbia utilizzato Orpimento arso (cioè calcinato) a base di solfuri di As, Cinabro rosso o vermiglione a base di solfuro di Hg, anche se questo tende a ricristallizzare nella forma metacinnabarite che è nera ed è chimicamente incompatibile con sali di piombo e rame per la formazione di solfuri. Disparate modificazioni chimiche del supporto potrebbero anche essere spiegate in presenza di umidità, ambiente alcalino e ricco di ossigeno e inquinanti. Il Bianco di piombo ed il minio subiscono questo processo ossidativo in ambiente basico con denaturazione evidente del colore originario che annarisce, come in alcuni affreschi del Cimabue^[10-pag 327]. L'uso di pigmenti a base di As, Pb, Hg, Cu, Fe su un supporto umido come l'intonaco potrebbe favorire dunque inopportune interazioni ossidative (**"Rosso è un colore che si chiama minio, il quale è artificiato per alchimia. Questo colore è solo buono a lavorare in tavola, chè se l'adoperi in muro, come vede l'aria subito diventa nero, e perde suo colore...Rosso è un colore che si chiama cinabro, ...stando all'aria vien nero quando è lavorato e messo in muro...Giallo è un colore che si chiama orpimento... in muro... però che viene negro come vede l'aria"**)^[6]. I ragazzi del Liceo Artistico affiancati dai docenti di discipline artistiche, affrontano la pratica dell'affresco individuando il supporto, preparando colori da pigmenti naturali, ocre, terre calcinate, accertando la qualità di calce, sabbia a granulazione diversa e polvere di marmo rosa e perfezionando quindi il progetto con opportune

equazioni chimiche. L'esperienza fatta è stata discussa alla presenza dell'insegnante di Chimica e d'Arte stimando criticamente il lavoro attraverso valutazioni soggettive e sperimentali. Si è successivamente proceduto a: 1) indagini microscopiche su sezione sottile o cross section e stereomicroscopiche per individuare stratificazioni interessanti sia di tipo organico che inorganico per fotografarle e rielaborarle al computer; 2) L'osservazione dei dipinti con UV e IR ha permesso di evidenziare sovrapposizioni, aree di impaintings, errori di stesura e valutare empiricamente pigmenti e leganti utilizzando altresì luxmetro e valutazione digitale del colore; 3) L'osservazione delle proprietà solventi di varie miscele (acqua deionizzata, alcool, alcool benzilico, ammoniaca, essenze, acetone, acetato di etile, diluente alla nitro, idrossidi svernicianti, acido citrico, EDTA, tensioattivi) ha permesso di elaborare competenze nell'uso di solventi. Semplici determinazioni di tipo qualitativo sono state: a) osservazione dell'ambiente acido/alcalino sull'intonaco verificato con misure successive di pH: la completa carbonatazione si riconosce alla scomparsa della alcalinità mediante fenolftaleina (l'esperienza è base per una discussione interessante sulle caratteristiche degli indicatori e loro pH di viraggio); b) determinazione della sostanza calcarea con un calcimetro autocostruito per misurare la quantità di CO2 che si forma per reazione di un campione di intonaco a base calcarea e acido; c) accertamento della presenza di adesivi e leganti a base di amido con una soluzione di iodio in ioduro di potassio; d) accertamento della presenza di leganti pittorici basati su oli siccativi è rilevata utilizzando reattivi noti come l'*oil red*, il *sudan black*; e) reazione delle proteine con reattivi specifici come solfato di rame, nero d'amido, fucsina, rosso ponceau con ninidrina adottando metodiche standard; g) accertamento della capacità di imbibizione d'umidità di campioni preparati su basi a diversa permeabilità.

RINGRAZIAMENTI

L'articolo è stato realizzato con il sostegno della professoressa Maria Luisa Carnini, Dirigente Scolastico e Preside del Liceo Artistico Munari di Crema, e dei professori di ornato e disegno: Elena Ceci, Elisabetta Barbieri, Domenico Bulfaro, Ivano Ceriani, Angelo Coletto, Gianni Macalli, Lucia Olivieri, Federico Pagliarini, Maria Antonietta Rossi, Adriano Rossoni, Maurizio Zurla, e gli studenti delle classi IVF, IVC e VF corso sperimentale "Catalogazione e Conservazione Beni Culturali" anno 2007-2008