

## **Studio preliminare sulla composizione di pitture commerciali ad olio, acriliche e viniliche e loro comportamento dopo invecchiamento accelerato**

**Francesca Caterina Izzo, Eleonora Balliana, Federica Pintón, Elisabetta Zendri**  
Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica  
Università Ca' Foscari di Venezia, Italia

*Parole chiave: pittura contemporanea, degrado, invecchiamento artificiale, conservazione preventiva*

### **1. Introduzione**

La conservazione, la pulitura e gli interventi generali su superfici pittoriche tradizionali hanno una lunga storia di pratiche, ricerche, occasionali insuccessi ed entusiasmanti sviluppi. Al contrario, la stabilità e le trasformazioni nel tempo a carico di opere d'arte contemporanee sono state solo recentemente riconosciute nella loro diversità rispetto a quelle rilevate sui sistemi pittorici tradizionali [1-2].

Lo sviluppo industriale del Ventesimo Secolo ha portato infatti ad una rapida produzione e diffusione di leganti pittorici sintetici, che hanno radicalmente modificato la formulazione dei materiali per l'arte [3]. Le interazioni che si verificano tra leganti, pigmenti, additivi e tutto ciò che viene introdotto per migliorare le qualità del film pittorico non sono ancora state sufficientemente approfondite, a causa della complessità materica di tali prodotti, con composizioni spesso non completamente note; in particolare non è ancora definito il ruolo che le diverse componenti possono avere nei processi di invecchiamento, degrado e stabilità nel tempo dei film stessi [4-7].

In aggiunta a ciò, molti artisti contemporanei, ricercando nuovi effetti visivi, hanno sperimentato e miscelato tra loro materiali di diversa composizione e modalità di asciugatura, compromettendo in alcuni casi la stabilità dell'opera stessa [8].

Recenti ricerche e lavori hanno puntato la loro attenzione allo studio del comportamento di questi materiali sottoposti a diverse condizioni ambientali e le informazioni ottenute sono correlate tipicamente a processi di degrado già avvenuti sulle opere d'arte [2, 8 -10].

Con l'intento di promuovere una concreta conservazione preventiva delle pitture contemporanee, abbiamo ritenuto di valutare la stabilità di alcuni colori industriali presenti ora sul mercato e comunemente utilizzati dagli artisti. Considerando l'ampia scelta di pitture industriali disponibili è stato fatto un sondaggio tra giovani artisti veneziani e studenti dell'Accademia di Belle Arti per sapere quali siano le marche più utilizzate. Il sondaggio ha evidenziato che attualmente sono preferiti i colori ad olio, acrilici e vinilici, in particolare i colori ad olio Winton (Winsor & Newton, UK), i colori acrilici Heavy Body (Liquitex, USA) e i colori vinilici Flashe (Lefranc & Bourgeois, France).

Per ogni prodotto sono stati scelti tre colori, il cui comportamento nei confronti dei leganti e la cui sensibilità alla luce fossero già noti: il verde ossido di cromo (PG17), un pigmento inorganico che sembra essere abbastanza stabile nei leganti organici; il bianco di titanio, molto diffuso nelle pitture contemporanee (PW6) e che generalmente forma film spugnosi in miscela con leganti lipidici; il giallo-azo (PY74), noto per la rapidità con cui sbiadisce e cambia di tonalità per azione della luce [11-12.]

### **2. Materiali e metodi**

#### **2.1 Preparazione dei campioni di pittura**

In Tabella 1 è riportato l'elenco completo delle pitture selezionate per questa ricerca. Per ogni pittura sono riportati il nome commerciale, la marca, la serie e la composizione dichiarata nel catalogo fornito dal produttore.

Tabella 1. Descrizione commerciale delle pitture studiate

<b>Sigla della pittura *</b>	<b>Produttore Serie</b>	<b>Nome commerciale e numero di catalogo (formulazioni riportate nel catalogo)</b>
OG	Winsor & Newton Winton	Ossido di Cromo 31 (Ossido di cromo anidro (PG17), Olio di lino puro)
OW		Bianco di Titanio 40 (Biossido di Titanio (PW6), Ossido di Zinco (PW4), Olio di cartamo)
OY		Tinta giallo Cadmio (Giallo Arylide) 7 (PY3-PY74 (Giallo Arylide), Olio di lino puro)
AG	Liquitex Heavy Body	Verde ossido di Cromo V166 (Sesquiossido di Cromo anidro (PG17), emulsione acrilica)
AW		Bianco di Titanio 432 (Biossido di Titanio (PW6), emulsione acrilica)
AY		Giallo Azo 412 (Giallo Arylide 5GX (PY74 LF), emulsione acrilica)
VG	Lefranc & Bourgeois Flashe	Verde ossido di Cromo 542 (PG17, colore vinilico)
VW		Bianco 001 (PW5-PW6, colore vinilico)
VY		Giallo Senegal (primario) 195 (PY74, colore vinilico)

\* O= pittura ad olio, A= pittura acrilica, V= pittura vinilica; G=verde, W=bianco, Y=giallo

Per ogni pittura commerciale sono state preparate quattro stesure su lastrine di vetro (cm 10x5) in film sottili dello spessore di 0.2-0.3 mm.

Tutti i campioni preparati sono stati lasciati asciugare in ambiente aperto a 25 ± 1 °C e 60 ± 3 %RH, condizioni costantemente controllate con un datalogger digitale Escort RH iLog®.

Il periodo di essiccazione è stato per tutte le stesure di 80 giorni, tempo considerato sufficiente per assicurare l'assorbimento di ossigeno da parte delle stesure con legante lipidico e il conseguente sviluppo del meccanismo di essiccazione [11, 13].



Figura 1. Stesure dei film pittorici commerciali W&N, Liquitex e Flashe.

## 2.2 Invecchiamento artificiale

L'invecchiamento artificiale è stato condotto applicando deliberatamente condizioni estreme di invecchiamento per accelerare le reazioni chimiche eventualmente coinvolte nel processo di indurimento delle pitture ad olio, acriliche e viniliche e verificarne le conseguenze a livello morfologico.

### 2.2.1. Esposizione all'ozono ( $O_3$ )

Il trattamento con ozono è stato condotto utilizzando un comune generatore di ozono industriale (Labor-und Verfahrenstechnik Ozon-Generator, Germany), dotato di raffreddamento ad acqua e utilizzando ossigeno come gas in entrata. L'ozono è prodotto in risposta alla quantità di  $O_2$  inviato con un controllo del rapporto ozono/ossigeno pari a 1/5. La bassa temperatura operativa permette una produzione stabile e costante, indipendentemente dalle variazioni di flusso, caricamento o contenuto di  $O_2$ .

I campioni sono stati introdotti in una camera in vetro e appoggiati su un piatto in Teflon. La concentrazione di ozono all'interno della camera è stata monitorata con un ozonometro Aeroqual S500 Monitor® (0-1 ppm) equipaggiato con software Aeroqual Monitor.

Il tempo di esposizione dei campioni all'ozono, in concentrazione media di 100 ppb, pari a circa 100 volte la soglia raccomandata per la conservazione indoor di manufatti a composizione organica, è stato di 8 ore [15].

### 2.2.2. Invecchiamento termico (T)

I film pittorici sono stati trattati termicamente in stufa a 100°C e 55% di umidità relativa (RH%) per 24 ore in assenza di luce. Le condizioni ambientali (T e RH%) sono state monitorate con un datalogger Escort RH iLog®.

In linea con precedenti studi, queste condizioni di esposizione sono considerate sufficientemente intense per valutare i processi di degrado e in accordo con quelli osservati per l'invecchiamento naturale di film pittorici [14, 16].

### 2.2.3. Trattamenti in ambiente a umidità elevata (RH)

Tutti i campioni sono stati conservati per 7 giorni in una camera sigillata a  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  e a umidità relativa pari all'83%, ottenuta utilizzando una soluzione salina satura di cloruro di potassio, come riportato nelle specifiche normative [17, 18]. Il valore di umidità all'interno della camera è stato controllato all'equilibrio con un datalogger Escort RH iLog® e monitorato durante la sperimentazione con un termoigrometro convenzionale.

### 2.3. Tecniche analitiche e strumentazione

Sono state utilizzate diverse tecniche analitiche complementari tra loro per valutare la composizione delle formulazioni commerciali (leganti, additivi, pigmenti, extenders, ecc.), per studiarne il comportamento durante il processo di asciugatura e indurimento e per valutarne le trasformazioni a seguito dei trattamenti di invecchiamento artificiale.

L'analisi elementare delle pitture è stata condotta utilizzando uno spettrometro in Fluorescenza X (XRF) Philips Minipal; gli spettri raccolti sono stati elaborati con il software Minipals.

Le analisi spettrofotometriche FTIR in riflettanza totale ottenute (FTIR-ATR) sono state condotte con uno spettrofotometro Thermo Nicolet FTIR NEXUS 750 equipaggiato con cella di diamante Smart Endurance ATR e gli spettri sono stati raccolti nell'intervallo tra 4000 e  $400\text{ cm}^{-1}$  con 32 scansioni e risoluzione di  $4\text{ cm}^{-1}$ . I dati sono stati raccolti con il software Thermo Nicolet OMNIC 6.0a e quindi elaborati con Origin 8 [16, 19].

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  $\mu\text{m}$ ). È stata effettuata una One-shot Pyrolysis a 550°C. La temperatura di inlet era di 300°C, mentre la temperatura 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 riscaldamento pari a 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,  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+\text{OH}^-$  al 2,5% in metanolo), usando l'acido tridecanoico come standard interno. I dati sono stati analizzati usando il software Xcalibur 1.4.

Il controllo delle variazioni di massa che si verificano durante il processo di asciugatura e di formazione del film pittorico è stato effettuato ogni giorno pesando i campioni con una bilancia analitica Mettler Toledo al204 (precisione 0.1 mg). Tutti i film pittorici esaminati sono stati anche pesati prima e dopo ogni singolo trattamento di invecchiamento per controllare le possibili variazioni di massa.

Le misure colorimetriche sono state eseguite sulle stesure pittoriche prima e dopo i cicli di invecchiamento, impiegando uno spettrofotometro Minolta CM-2600d/2500d nel range 360-720 nm, in modalità SCI (Spectral Component Included). Le coordinate colorimetriche  $L^*a^*b^*$  e il valore di  $\Delta E$  (differenza di colore) sono state determinate con una sorgente di illuminazione D65 inclinata a 10°, facendo riferimento allo spazio di colore CIEL\*a\*b\* 1976. Per ogni campione sono state eseguite cinque misurazioni, corrispondenti a cinque diversi punti individuabili esattamente con l'impiego di apposite maschere, ed è stato quindi calcolato il valore medio.

### 3. Risultati e discussione

#### 3.1 Caratterizzazione delle pitture commerciali

La tabella 2 riporta i dati ottenuti dall'utilizzo combinato delle diverse tecniche analitiche (XRF, FTIR-ATR e Py-GC-MS) per la caratterizzazione dei leganti, dei pigmenti, degli additivi, degli extenders e dei riempitivi identificati nelle pitture

Tabella 2. Risultati analitici relativi alle pitture ottenuti attraverso analisi XRF, FTIR-ATR e Py-GC-MS.

Pitture esaminate		Composizione delle pitture			
Sigla	Produttore Serie	Pigmento(i)	Riempitivo(i)	Legante(i)	Additivi
<b>OG</b>	Winsor & Newton (Winton)	Ossido di cromo verde	Carbonato di calcio	Olio di lino	Saponi metallici (probabilmente stearati di alluminio)
<b>AG</b>	Liquitex (Heavy Body)	Ossido di cromo verde	/	Emulsione acrilica (n-BA/MMA)	plastificanti (dimetilftalati), anti schiuma (oli di silicone), agenti stabilizzanti (dibutiltiocarbammato, dimetilformammide)
<b>VG</b>	Lefranc & Bourgeois (Flashe)	Ossido di cromo verde	Carbonato di calcio	Emulsione vinilica (PVA-VeoVA)	Agenti disperdenti e/o sequestranti (polifosfati)
<b>OW</b>	Winsor & Newton (Winton)	Ossido di titanio e zinco	Carbonato di calcio	Olio di lino e di cartamo	Saponi metallici (probabilmente stearati di alluminio), stabilizzanti (castor wax)
<b>AW</b>	Liquitex (Heavy Body)	Ossido di titanio	/	Emulsione acrilica (n-BA/MMA)	plastificanti (dimetilftalati), anti schiuma (oli di silicone), stabilizzanti (dibutiltiocarbammato, dimetilformammide)
<b>VW</b>	Lefranc & Bourgeois (Flashe)	Ossido di titanio	Carbonato di calcio	Emulsione vinilica (PVA-VeoVA)	Agenti disperdenti e/o sequestranti (polifosfati)
<b>OY</b>	Winsor & Newton (Winton)	Miscela di PY3-PY74	Carbonato di calcio	Olio di lino	Agenti bagnati (solfonati), tensioattivi anionici, saponi metallici (probabilmente stearati di alluminio), stabilizzanti (castor wax)
<b>AY</b>	Liquitex (Heavy Body)	PY74	/	Emulsione acrilica (n-BA/MMA)	Saponi metallici (saponi metallici di Cu, Ca, Fe), plastificanti (dimetilftalato), anti schiuma (oli di silicone), stabilizzanti (probabilmente dibutiltiocarbammato, dimetilformammide)
<b>VY</b>	Lefranc & Bourgeois (Flashe)	PY74	Carbonato di calcio	Emulsione vinilica (PVA-VeoVA)	Agenti disperdenti o sequestranti (probabilmente polifosfati), plastificanti (diisocitilalato), inspessenti (colofonia)

/= non rilevato

Le analisi Py-GC-MS hanno permesso la corretta identificazione dei leganti delle pitture [21-23]. Le pitture acriliche Liquitex sono delle emulsioni di co-polimero di n-butilacrilato e metil-metacrilato (n-BA / MMA), mentre il costituente principale delle pitture viniliche Flashe è un polimero di acetato di polivinile / vinil versatato (PVA / VeoVa) [19].

Sulla base dei rapporti tra acido palmitico e stearico (P/S) e la quantità relativa di acidi grassi specifici [9], i risultati Py-GC-MS indicano che le pitture a olio Winton sono caratterizzate dalla presenza di olio di lino nelle pitture OG e OY, mentre nella formulazione della pittura OB è presente come legante una miscela di olio di lino e di olio di cartamo.

Sebbene i produttori non indichino l'aggiunta di additivi, le analisi cromatografiche evidenziano la presenza di diversi additivi organici, come disperdenti, sequestranti,

agenti bagnanti, stabilizzanti, agenti plastificanti (vedi Tabella 2). A titolo d'esempio, la Figura 2 riporta lo spettro m/z del dibutiltiocarbammato e diisooctilfitalato, rispettivamente introdotti come stabilizzatore nella emulsione acrilica e come plastificante nella dispersione vinilica.

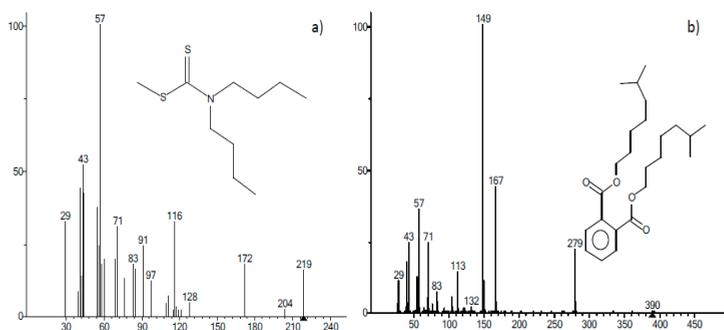


Figura 2. Spettro m/z di (a) dibutiltiocarbammato presente nell'emulsione acrilica e (b) diisodecitalato presente nella dispersione vinilica (come dimetilesteri dopo derivatizzazione e analisi PyGCMS)

Inoltre è stata rilevata la presenza di olio di ricino idrogenato (chiamato anche castor wax o acido 12-idrossistearico) nella pittura gialla Winton (OY), grazie alla identificazione di un marcatore specifico: l'acido 12-idrossi-ottadecanoico. La cera a base di olio di ricino è spesso aggiunta dai produttori nelle formulazioni commerciali di pitture ad olio come agente stabilizzante e modificatore della reologia [24].

Le analisi elementari, inorganiche e organiche dei pigmenti confermano quanto dichiarato dai produttori. Tutte le vernici verdi contengono sesquiossido di cromo anidro, commercialmente noto come verde cromo (PG17). Le analisi hanno sottolineato l'uso di una miscela di bianco di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) e ossido di zinco (ZnO) nella pittura ad olio bianco Winton, mentre è stata rilevata nella pittura ad olio gialla Winton una miscela di PY74 e PY3. Ad eccezione delle pitture acriliche Liquitex, il carbonato di calcio è stato identificato in tutte le altre, probabilmente utilizzato come riempitivo.

Accanto alla composizione chimica, anche le variazioni percentuali di massa dei film pittorici sono state monitorate per i primi 80 giorni dopo la stesura e legate a variazioni chimiche e fisiche che si verificano durante i processi di polimerizzazione ed essiccazione (Figura 3).

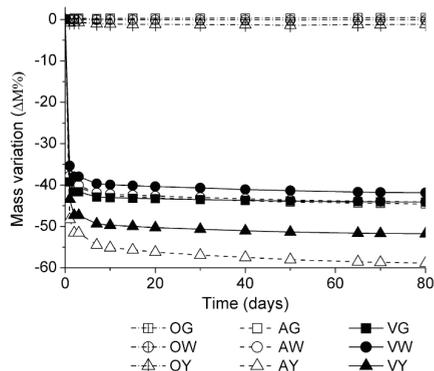


Figura 3. Variazioni di peso percentuale ( $\Delta M\%$ ) dei film ottenuti dalle pitture ad olio Winton (OG, OW, OY), dalle emulsioni acriliche Liquitex (AG, AW, AY) e dalle pitture viniliche Flashe (VG, VW, VY) monitorate durante i primi 80 giorni di essiccazione naturale.

I dati risultanti sono coerenti con le note proprietà di filmazione e di essiccazione delle pitture acriliche e viniliche [22, 25]. Il processo di indurimento delle dispersioni viniliche e acriliche comporta diverse fasi: l'evaporazione della frazione acquosa, la deformazione delle particelle disperse e il processo di coalescenza con formazione in fine di una pellicola solida ed essiccata [26]. Come illustrato nella Figura 3, i colori Liquitex e Flashe mostrano una variazione di massa durante tutto il periodo monitorato e in particolare in corrispondenza dei primi giorni, principalmente dovuta all'evaporazione dell'acqua dalle emulsioni. Queste variazioni sono piuttosto significative per i colori contenenti il pigmento giallo organico. Subito dopo il primo giorno, la pittura gialla Liquitex (AY) presenta una perdita di massa del 48%, mentre il colore giallo Flashe (VY) una perdita pari al 43%.

Colori a olio di tipo tradizionale di solito mostrano un iniziale aumento di massa legato all'assorbimento di ossigeno e successivamente una riduzione di massa legata alla perdita delle sostanze volatili [27, 28]. Questa tendenza, in genere tipica per leganti ad olio non pigmentati, non è stata osservata per i colori ad olio Winton analizzati, che riportano solo un lieve aumento di massa registrato nei primi giorni (Figura 2). Il diverso comportamento nella formulazione OB potrebbe essere spiegato con la presenza di olio di cartamo, soggetto a un diverso comportamento nella fase di asciugatura rispetto all'olio di lino tradizionale. Un'altra possibile spiegazione potrebbe essere collegata alla presenza di agenti bagnanti, stabilizzanti, cariche, ecc., nelle formulazioni che potrebbero esibire diversi tempi di induzione e assorbimento di ossigeno. [29, 30]

### 3.2. Analisi dei film pittorici dopo invecchiamento artificiale

#### 3.2.1 Esposizione all'ozono

Il trattamento con ozono ha comportato un ammorbidimento generale di tutti i colori, in particolare per quelli ad olio della Winton.

Dopo il trattamento con ozono, le pitture acriliche non mostrano variazioni chimiche rilevanti, mentre variazioni spettroscopiche di diversa entità sono state evidenziate sia per le pitture viniliche che ad olio, principalmente in corrispondenza delle bande di assorbimento del legante. La Figura 4 mostra gli spettri FTIR-ATR ottenuti per le stesure gialle OG, AG e VG sottoposte a trattamento con ozono.

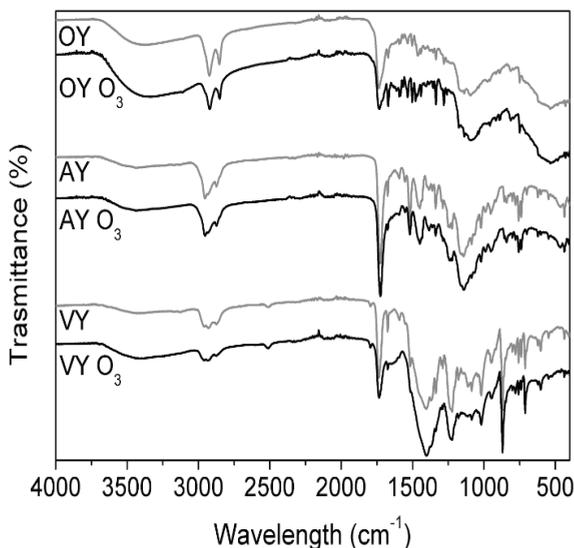


Figure 4. Confronto degli spettri FTIR-ATR dei film pittorici gialli con legante ad olio (OY), acrilico (AY) e vinilico (VY) prima e dopo il trattamento con ozono (OY\_O3, AY\_O3, VY\_O3)

Essendo un forte agente ossidante, l'ozono promuove la polimerizzazione radicalica dell'olio che porta alla reazione di doppi legami C=C e la scissione di legami C=O. Questo è evidente nel colore giallo Winton (OY), il cui profilo FTIR mostra una diminuzione dell'intensità della banda di assorbimento del carbonile a circa 1735  $\text{cm}^{-1}$  e delle bande di stretching CH a 2920  $\text{cm}^{-1}$  e 2850  $\text{cm}^{-1}$  [16, 19, 30]. Inoltre, dopo i trattamenti con ozono tutte le pitture ad olio presentano un assorbimento FTIR a circa 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$  probabilmente dovuto alla formazione di prodotti di ossidazione.

Un elevato grado di ossidazione delle pitture ad olio, dopo esposizione all'ozono, è stato rilevato anche dalle analisi Py-GC-MS, come visibile in Figura 5 che mostra il pirogramma del giallo Winton (OY) a base di olio dopo transesterificazione e analisi cromatografica. Accanto ai componenti caratteristici della siccazione dell'olio (acidi grassi saturi come palmitico, stearico, miristico, acido laurico e acidi grassi insaturi quali acido oleico), sono stati identificati diversi composti di ossidazione legati alla degradazione ossidativa dei trigliceridi originali. Essi sono principalmente acidi dicarbossilici (come gli acidi azelaico, suberico, sebacico, pimelico) e acidi ossidati ottadecanoici (acidi oxo-, eposs-, dimetossi-ottadecanoici) [32].

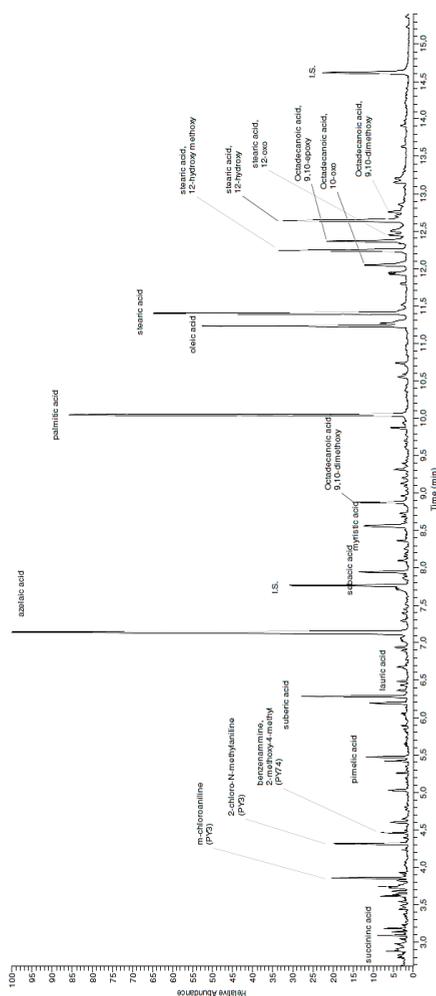


Figura 5. Cromatogramma TIC della pittura gialla ad olio Winton (OY) ottenuta dopo transesterificazione e analisi Py-GC-MS.

Per tutte le pitture gialle sono state osservate anche delle variazioni nelle bande di assorbimento FTIR nella regione tra 1600-1000  $\text{cm}^{-1}$ , corrispondente alla regione delle impronte digitali dei pigmenti gialli azoici, probabilmente causate dall'ossidazione del colorante organico come si può vedere anche nel relativo spettro di massa ottenuto tramite Py-GC-MS [2]. Questa tendenza è meno evidente per i colori vinilici e acrilici, probabilmente a causa della maggiore stabilità dei leganti polimerici rispetto all'olio quando esposti ad un forte agente ossidante. Il trattamento con ozono non sembra avere influenza sui pigmenti inorganici sia verdi che bianchi.

### 3.2.2 Trattamento termico (T)

Il trattamento termico (100°C per 24 ore) influisce chiaramente sull'aspetto dei film pittorici, in particolare su quelli ad olio. Per tutta questa tipologia di campioni si è osservata una parziale fusione del campione e la separazione del legante dalla pittura.

Le stesure a base di legante acrilico e vinilico risultano essere meno influenzate dal trattamento termico, comparate con i campioni non trattati.

La Tabella 3 riporta le variazioni di massa dopo trattamento termico, rispetto agli stessi campioni tal quali. Tutti i campioni mostrano una perdita di massa associata all'evaporazione dei prodotti volatili e dell'acqua. Le variazioni di massa sono generalmente più elevate per le pitture gialle con pigmenti organici, che risultano più sensibili al trattamento termico rispetto a quelli a base di ossido di titanio o di cromo [33, 34].

Di tutte le pitture esaminate, quelle in emulsione acrilica presentano chiaramente le variazioni di massa più elevate, superiori anche a -7.6% e legate al loro elevato contenuto di acqua.

Tabella 3. variazioni di massa (%) dei film pittorici dopo trattamento termico a 100°C per 24 ore e dopo trattamento a umidità relativa pari all' 83% per 7 giorni.

Campione	Variazioni di massa (%)	
	Dopo trattamento termico	Dopo trattamento a UR 83%
OG	-2.15	+0.25
OW	-1.73	+0.56
OY	-7.50	+1.34
AG	-3.86	+3.64
AW	-3.01	+3.01
AY	-7.62	+7.21
VG	-2.08	+2.22
VW	-2.92	+2.25
VY	-3.53	+2.91

La Figura 6 riporta a titolo d'esempio il confronto tra gli spettri FTIR-ATR ottenuti prima e dopo trattamento termico per le diverse stesure di colore bianco (OW, AW, VW).

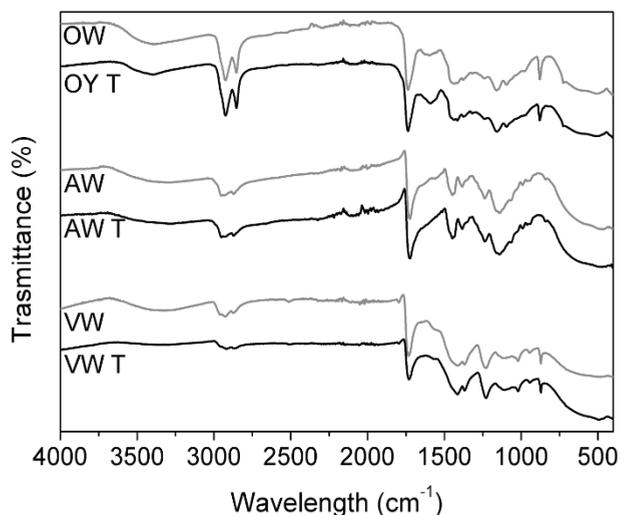


Figura 6. spettri FTIR-ATR dei campioni di stesure bianche Winton (OW), Liquitex (AW) e Flashe (VW) prima e dopo trattamento termico.

Il trattamento termico sembra essere più attivo nel caso delle pitture viniliche e a olio, sebbene si osservino anche evidenti cambiamenti nelle pitture acriliche. Le pitture Flashe (VW) mostrano un decremento di intensità nei picchi relativi al legante (stretching CH a circa  $2900\text{ cm}^{-1}$ , stretching C=O a  $1730\text{ cm}^{-1}$ ,  $1225\text{ cm}^{-1}$ ).

Per le pitture a olio, accanto alle già note modifiche spettrali relative al legante [31], è stata osservata la formazione di carbossilati metallici, rilevati grazie ai tipici picchi di assorbimento attorno a  $1590\text{ cm}^{-1}$ . Come evidenziato dalle analisi XRF, nella composizione della pittura bianca Winton (OW) è presente ZnO in associazione con  $\text{TiO}_2$ . La formazione di zinco carbossilato nelle pitture moderne e contemporanee sembra derivare, come già rilevato, da un comune processo di degrado, specialmente quando i saponi metallici sono combinati con acidi grassi aggiunti come agenti disperdenti [35].

### 3.2.3 Trattamenti in ambiente a umidità elevata

Dopo 7 giorni di esposizione a umidità pari all'83% sono state osservate evidenti variazioni di aspetto, in particolare nel caso delle stesure acriliche e viniliche. I film acrilici mostrano un aumento di lucentezza, mentre i film vinilici riportano un aumento di opacità.

Tutte le pitture mostrano variazioni della loro massa come conseguenza del trattamento (Tabella 3). In generale, questi cambiamenti sono più marcati per i film acrilici e vinilici, che risultano più sensibili all'umidità rispetto alle pitture a olio [18, 23, 25]. Come atteso, all'83% di umidità i film acrilici mostrano le maggiori variazioni di massa, superiori al 7% (pittura gialla Liquitex, AY), rispetto ai campioni non trattati.

Nel caso delle pitture acriliche e viniliche non si evidenziano rilevanti modifiche chimiche dopo trattamenti ad elevate umidità. Come già osservato nel caso dei trattamenti termici, gli elevate livelli di umidità sembrano invece promuovere la formazione di carbossilati metallici per tutte le formulazioni ad olio analizzate [19, 28].

### 3.2.4 Variazioni colorimetriche totali

Nella Figura 7 sono riportate le variazioni cromatiche complessive, espresse come  $\Delta E$ , ottenute comparando le componenti colorimetriche prima e dopo i diversi processi di invecchiamento dei film pittorici.

Le variazioni cromatiche sono chiaramente visibili nel caso delle stesure ad olio bianche e gialle della Winton, che risultano rispettivamente ingiallite e con un aumento della saturazione nella componente rossa ( $a^*$ ).

Minori variazioni cromatiche sono rilevabili nei trattamenti con ozono. In generale invece, significativi sono stati i valori di  $\Delta E$  ottenuti quando le pitture sono state sottoposte a trattamenti ad elevate temperature e umidità, in particolare per le pitture bianche (OW) e gialle (OY) Winton.

Tutte le pitture di colore bianco mostrano un incremento della coordinata colorimetrica corrispondente alla componente gialla ( $b^*>0$ ); aumenta anche la coordinata  $a^*$ , corrispondente ad una diminuzione della componente verde del colore complessivo. Le stesure bianche della Winton (OW) presentano le variazioni più rilevanti in tutte le coordinate cromatiche:  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ .

Infine, tutte le stesure di colore giallo mostrano un andamento simile, con un decremento della coordinata relativa alla componente gialla ( $b^*>0$ ) e un aumento dei valori di  $a^*$ , corrispondenti ad uno spostamento del colore verso la componente rossa.

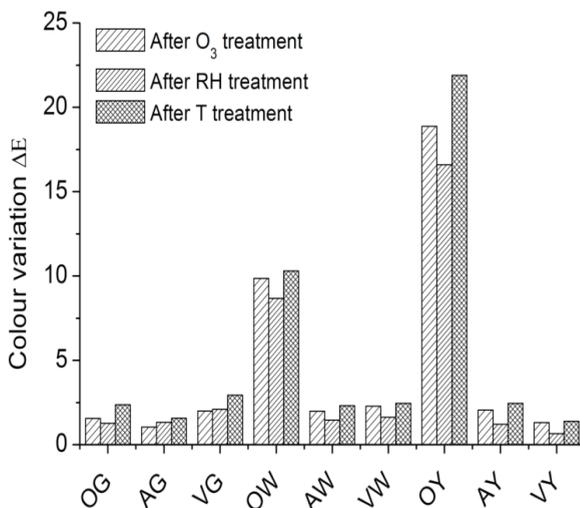


Figura 7. variazioni totali di colore ( $\Delta E$ ) delle stesure pittoriche dopo invecchiamento artificiale.

#### 4. Conclusioni e prospettive future

Questo studio preliminare fornisce importanti informazioni sulla composizione e il comportamento di alcune pitture commerciali tra le più utilizzate da giovani artisti veneziani e studenti di Belle Arti: i colori a olio Winton (Winsor & Newton, Regno Unito), i colori acrilici Heavy Body (Liquitex, USA) e i colori vinilici Flashe (Lefranc & Bourgeois, Francia).

Come prevedibile nel caso dei prodotti commerciali, le pitture analizzate mostrano delle formulazioni piuttosto complesse, dove, accanto al legante e ai pigmenti dichiarati nelle schede tecniche, sono stati trovati molti altri prodotti:

- le pitture acriliche Liquitex contengono *n*-butilacrilato e metil-metacrilato (*n*-BA/MMA); le pitture viniliche Flashe risultano essere emulsioni di polivinilacetato/vinilversato (PVA/VeoVa); le pitture a olio Winton contengono olio di lino, tranne nel caso della pittura bianca (OW) dove il legante risulta essere composto da una miscela di olio di lino e olio di cartamo, un olio semi-siccato;
- additivi come olio di ricino idrogenato (castor wax) nelle pitture ad olio, dibutiltiocarbammati come agente stabilizzante nelle emulsioni acriliche e diisocittilato come plastificante nelle dispersioni viniliche;
- carbonato di calcio utilizzato come riempitivo sia nelle pitture Winton e Liquitex.

*Le pitture sono state sottoposte a differenti trattamenti di invecchiamento accelerato ed i risultati indicano diversi comportamenti in relazione sia al tipo di legante che dei pigmenti presenti nelle diverse formulazioni. Lo studio ha sottolineato come non solo i leganti presenti, ma anche i pigmenti siano elementi importanti per valutare il comportamento di essiccazione, la stabilità e le interazioni rispetto alle variazioni di T, UR e in presenza di O<sub>3</sub>.*

*I risultati ottenuti dallo studio di questi film pittorici mostrato che l'ozono svolge un ruolo importante nella stabilità delle pitture a olio, in particolare in quelle contenenti il pigmento giallo azo- (OY); il trattamento con ozono produce variazioni minime nel caso delle pitture acriliche e viniliche. L'invecchiamento termico, come previsto, gioca un ruolo importante in tutte le pitture analizzate con formazione di prodotti di degrado e alterazioni visibili. Elevati tenori di umidità influiscono principalmente sui colori acrilici e vinilici, venduti commercialmente come emulsioni acquose, come rilevato soprattutto attraverso le variazioni di massa. L'influenza dei trattamenti di invecchiamento ha comportato cambiamenti evidenti anche nelle coordinate colorimetriche, in particolare per le pitture a olio di colore bianco e giallo.*

*I risultati di questo studio possono dare un contributo alla promozione e definizione di piani di prevenzione e monitoraggio per la conservazione di dipinti contemporanei, ponendo particolare attenzione ai parametri ambientali di maggior impatto in relazione alla natura dei leganti e dei pigmenti presenti.*

### **Ringraziamenti**

*Gli autori esprimono la loro gratitudine a: Henk van Keulen del Cultural Heritage Agency of The Netherlands (RCE) per l'aiuto nell'interpretazione dei dati Py-GC-MS, Dr. Laura Falchi dell'Università Ca' Foscari di Venezia per il paziente aiuto nella revisione delle immagini.*

### **Note biografiche**

**Francesca Caterina Izzo**, laureata in Scienze e Tecnologie Chimiche per la Conservazione dei Beni Culturali presso l'Università Ca' Foscari di Venezia nel 2007. Durante il suo dottorato europeo in Scienze Chimiche, ha collaborato con l'Agenzia Beni Culturali dei Paesi Bassi (RCE) nel Modern Oil Project. Dal 2012 è ricercatrice in Chimica dei materiali dell'Arte Contemporanea presso l'Università Ca' Foscari di Venezia. Collabora con diverse organizzazioni e istituzioni italiane e internazionali, con restauratori, conservatori, collezioni pubbliche e private. Ha partecipato a diversi progetti europei riguardanti la scienza, l'istruzione e la Conservazione dei Beni Culturali.

**Eleonora Balliana** ha ottenuto un diploma professionale in Conservazione dei materiali lapidei presso l'Università Internazionale dell'Arte di Venezia nel 1997. Laureata in Scienze e Tecnologie Chimiche per la Conservazione e il Restauro all'Università Ca' Foscari di Venezia nel 2007. Dal 2009 è ricercatrice in Chimica dei Beni Culturali presso l'Università Ca Foscari di Venezia. I suoi temi di interesse sono: lo studio dei materiali artistici e di interazione con l'ambiente, la caratterizzazione e lo studio dei processi di degrado di intonaco, pietra naturale, lo sviluppo e la caratterizzazione di soluzioni sostenibili e a basso impatto per il settore dei Beni Culturali.

**Federica Pinton**, laureata in Scienze Chimiche per la Conservazione e il Restauro presso l'Università Ca'Foscari di Venezia nel 2012 con una tesi relativa al degrado delle pitture commerciali contemporanee. Dopo la laurea ha preso parte a un periodo di stage interno nel gruppo di Chimica per la Conservazione dei Beni Culturali diretto dalla Prof. Elisabetta Zendri, durante il quale ha studiato il degrado delle pitture commerciali contemporanee e il loro comportamento in ambiente museale, in collaborazione con la Galleria Internazionale d'Arte Moderna di Venezia.

**Elisabetta Zendri**, laureata in Chimica Industriale nel 1988 presso l'Università Ca 'Foscari di Venezia, dal 2001 è professore associato presso la stessa Università. È stata ed è responsabile di unità di ricerca in diversi progetti MIUR-FIRB, MIUR-PRIN sullo studio di materiali e tecnologie per la conservazione della pittura contemporanea, e di un progetto JPI. È responsabile scientifica per Ca' Foscari nel Centro MACC (Modern Art Conservation Centre). L'attività di ricerca è sviluppata in collaborazione con numerose Università nazionali e internazionali. Ha pubblicato più di 150 lavori in riviste nazionali e internazionali e in convegni