

FTALOCIANINE E GIALLI HANSA.

CONTRIBUTO PER L'IDENTIFICAZIONE DI PIGMENTI DEL XX SECOLO,
ANCHE DI RESTAURO, MEDIANTE ANALISI NON INVASIVE.



simonecaglio
ricerca scientifica

Silvia Bruni*, Simone Caglio**, Gianluca Poldi***

* Dipartimento di chimica inorganica, metallorganica e analitica, Università degli Studi di Milano, silvia.bruni@unimi.it

** Libero professionista, Ricerca Scientifica, Carate Brianza (MB), info@simonecaglio.it

*** Dipartimento di lettere, arti e multimedialità, Università degli Studi di Bergamo, g.poldi@gmail.com

SCOPO E METODI

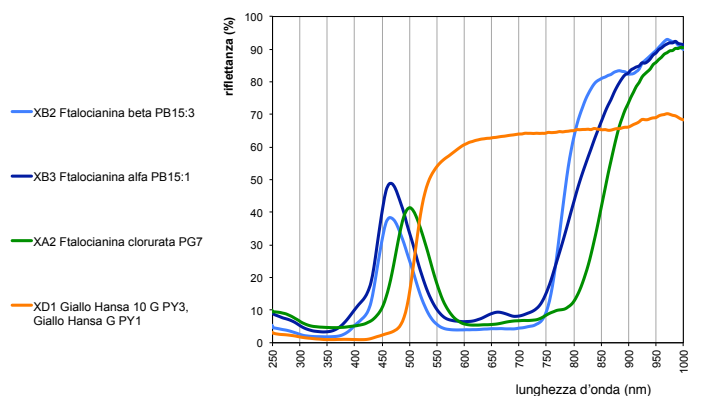
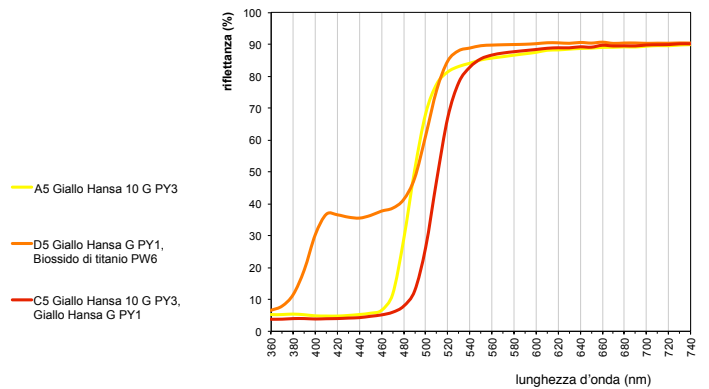
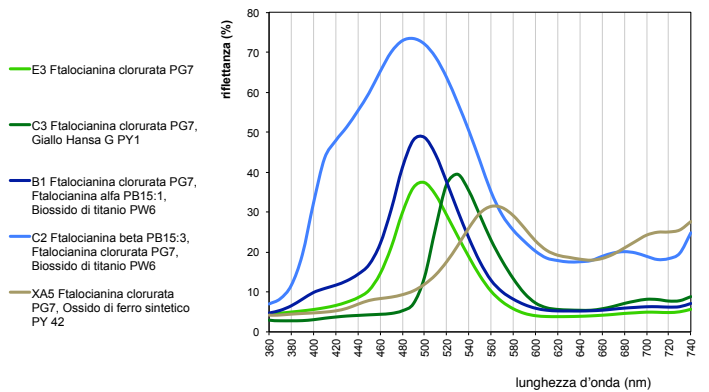
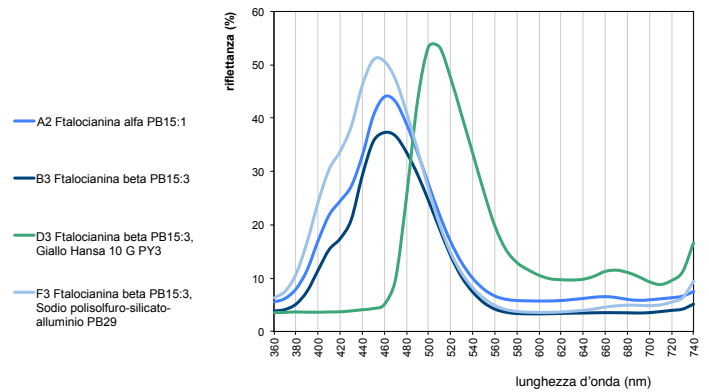
La ricerca si è concentrata sulla verifica dei metodi analitici non invasivi più idonei per il riconoscimento di alcuni pigmenti impiegati nell'arte contemporanea e nel restauro, in funzione di una banca dati che contempla diverse metodologie diagnostiche, di immagine e spettroscopiche. Le analisi - dove possibile eseguite con strumentazione portatile - si sono concentrate su pigmenti e coloranti disponibili in commercio, realizzando circa 300 stesure di pigmenti o coloranti diversi: colori a vernice, a tempera, ad acquerello e ad acrilico su opportuni supporti, come pure stesure a pastello su carta. Parte del database è dedicato ai pigmenti fluorescenti. Per le metodologie spettroscopiche si sono adoperate fluorescenza X caratteristica (ED-XRF), spettrometria in riflettanza tra 200 e 1000 nm (UV-vis-NIR RS), spettroscopia micro-FTIR in riflessione e spettroscopia Raman. A queste si sono affiancati, con lo scopo di acquisire ulteriori informazioni utili nello studio di casi reali - soprattutto nel caso di opere restaurate nelle quali individuare i ritocchi - esami d'immagine di tipo multispettrale: riflettografia nell'infrarosso in più bande tra 850 e 2500 nm, infrarosso in falso colore (IRC) tradizionale ed esteso, fluorescenza UV, UV riflesso e UV in falso colore.

Una particolare attenzione è stata dedicata a pigmenti che sovente si individuano sia in dipinti contemporanei sia in opere sottoposte a restauro negli ultimi decenni, ossia azzurri (PB15:1 e PB15:3 nei grafici) e verdi (PG7 nei grafici) di ftalocianina e, frequentemente miscelati a questi, gialli di tipo hansa (PY1 e PY3 nei grafici). Su tali pigmenti presentiamo alcuni dei risultati più significativi, funzionali alla caratterizzazione. La coerenza tra i pigmenti dichiarati dal produttore e quelli individuati è stata accertata.

ANALISI UV-vis-NIR RS

Gli spettri RS misurati (in parte mostrati nei grafici) permettono di osservare:

- l'indipendenza degli spettri dal tipo di legante impiegato;
- la presenza della spalla a ~ 410 nm, tipica del bianco di titanio (rutile), talora non dichiarato nell'etichetta dei tubetti;
- la significatività della regione 300-850 nm, che include le caratteristiche degli spettri utili al riconoscimento, e la parziale adeguatezza di strumentazioni portatili operanti tra 360-740 nm (spettrofotometri adoperati in genere come colorimetri);
- la riconoscibilità delle ftalocianine rispetto ad altri pigmenti (tradizionali) grazie al doppietto/tripletto di bande di assorbimento tra 580 e 800 nm, mentre la posizione del massimo di riflettanza nei blu o verdi è poco significativa, soggetta a *shift* in miscele con gialli. Come sempre, le misure in colori molto scuri non permettono l'adeguata lettura della posizione delle bande;
- le bande di assorbimento caratteristiche dei blu ftalocianina **PB15:1** (A2, XB3) e **PB15:3** (B3, XB2) a 580-620, 690-730 nm, quest'ultima - caratteristica particolarmente significativa - sdoppiata a 690-700 nm (più intensa) e 730 nm (più debole, bordo); massimi nella regione del visibile a 460-470 nm (assoluto) e ~ 660 nm (relativo, con *shift* fino a 680 nm in miscele). I due blu non paiono in generale distinguibili tra loro, se non forse per una diversa posizione del flesso nel NIR (~ 800 nm per PB15:1; ~ 780 nm per PB15:3);
- le bande di assorbimento caratteristiche della ftalocianina clorurata verde **PG7** (E3) a 620-650 nm (~ 640 nm), ~ 720 nm, 790-800c; massimi nella regione del visibile a 490-500 nm (assoluto) e 700-710 nm (relativo);
- la presenza di ossidi di ferro (es.: debole spalla a ~ 450 nm e flesso a ~ 530 nm in **XA5**) non compromette la leggibilità delle bande



Spettri UV-vis-NIR: i primi tre grafici si riferiscono alle misure acquisite con lo spettrofotometro Minolta, l'ultimo qui sopra a quelle acquisite con lo spettrometro Ocean Optics.

delle ftalocianine;

- che la sola caratteristica dei gialli Hansa leggibile in RS è la posizione del flesso lungo la risalita della curva, generalmente collocato a ~ 490 nm per il **PY3 (A5)** e a ~ 500-510 nm per il **PY1 (D5)**, dato insufficiente a un adeguato riconoscimento, potendosi confondere con altri pigmenti gialli. Nel caso di miscele tra ftalocianine e hansa (**C3**) gli spettri vis-RS suggeriscono la presenza di entrambi, e le bande permettono di determinare la classe di ftalocianine presenti.

ANALISI MICRO-FTIR

Gli spettri micro-FTIR mostrati permettono di osservare:

- il prevalente contributo delle bande del legante e soprattutto del filler inorganico rispetto a quelle del pigmento, da cui deriva la sostanziale analogia del pattern spettrale dei prodotti **G3**, **D3**, **A5**, **C5** e **C3** classificati come "*tempera gouache*", dominato dal segnale a ~1100 cm⁻¹, e di quello dei prodotti **B3** ed **E3** classificati come "*tempera fine*", dominato dal segnale a ~1510 cm⁻¹;
- i segnali relativamente deboli rilevati per i blu ftalocianina **PB15:3 (B3)** e **PB15:1 (G3)** e per il verde ftalocianina **PG7 (E3)**;
- il pattern spettrale caratteristico dei gialli Hansa **PY3 (A5)** e **PY1 (C5)**, ben distinguibili uno dall'altro, e predominante anche negli spettri dei prodotti ottenuti da miscele di questi pigmenti con blu ftalocianina (**D3**) e verde ftalocianina (**C3**).

CONCLUSIONI

La ricerca evidenzia come per l'identificazione di ftalocianine e gialli hansa mediante metodologie non invasive:

- le analisi XRF non sono utili, trattandosi di pigmenti (coloranti) organici. Neppure nel caso delle ftalocianine, i cui esigui contenuti di rame (PB15, nelle varie sottoclassi) o cobalto (PB75), o le impurezze di cloro, non permettono il riconoscimento univoco;
- le analisi Raman, come noto dalla letteratura, sono particolarmente adatte allo scopo, sebbene risentano talvolta di fenomeni di fluorescenza dovuti a leganti e vernici presenti nelle opere reali;
- le analisi FTIR in riflessione totale consentono in genere di rilevare le bande dei gialli hansa, ma di rado quelle delle ftalocianine a causa della predominanza dei segnali dei filler inorganici;
- le analisi RS permettono di riconoscere la presenza di ftalocianine ma non quella di gialli hansa.

Nei casi reali, quindi, appare adeguato e particolarmente promettente l'impiego congiunto della spettroscopia FTIR e della spettrometria in riflettanza (FORS o non-FORS, eventualmente limitata allo spettro visibile: vis-RS), permettendo di riconoscere rispettivamente i gialli hansa e le ftalocianine, tra queste ultime distinguendo tra azzurre e verdi, anche in miscele.

STRUMENTAZIONE

Analisi d'immagine: Fotocamera Digitale con sensore CCD 9 Mpx, lampada con bulbo a scarica di gas (tecnologia MPXL) con picco di emissione a 356 nm, filtri passa-alto da 415 nm e passa banda con picco a 365 nm (**UVF**, **UVR** e **UVFC**); lampada alogena 1000W e filtro interferenziale passa-alto 850 nm (**IRR** e **IRC**).

Analisi spettroscopiche: spettrofotometro portatile Minolta CM2600d (UV incluso, SPIN e SPEC) e spettrofotometro Ocean Optics HR2000 in modalità FORS (**UV-vis-NIR-RS**); spettrometro portatile Niton con anodo di Au, tensione massima di 40 kV, corrente 0,035 mA e rivelatore HP Si-PIN, spettrometro portatile Assing con anodo di Mo, tensione massima di 30 kV, corrente 0,05 mA e rivelatore Si-PIN (**EDXRF**); spettrometro IR Jasco IRT-3000 con range spettrale 4000-600 cm⁻¹, risoluzione 4 cm⁻¹ in riflessione speculare (**FTIR**).

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- W. Herbst, K. Hunger, "Industrial Organic Pigments" (3rd Edition), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2004
- P. Vandenabeele, L. Moens, H. G. M. Edwards, R. Dams, "Raman spectroscopic database of azo pigments and application to modern art studies", Journal of Raman Spectroscopy, 31, 509-517 (2000).
- T. Learner, "Analysis of Modern Paints", The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2005.

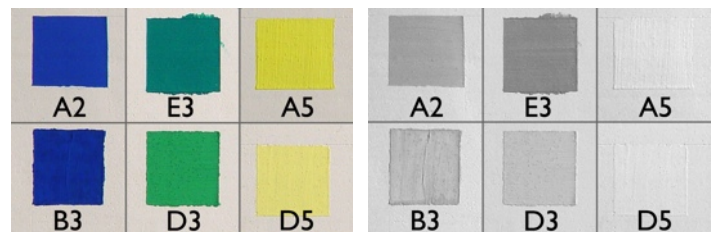
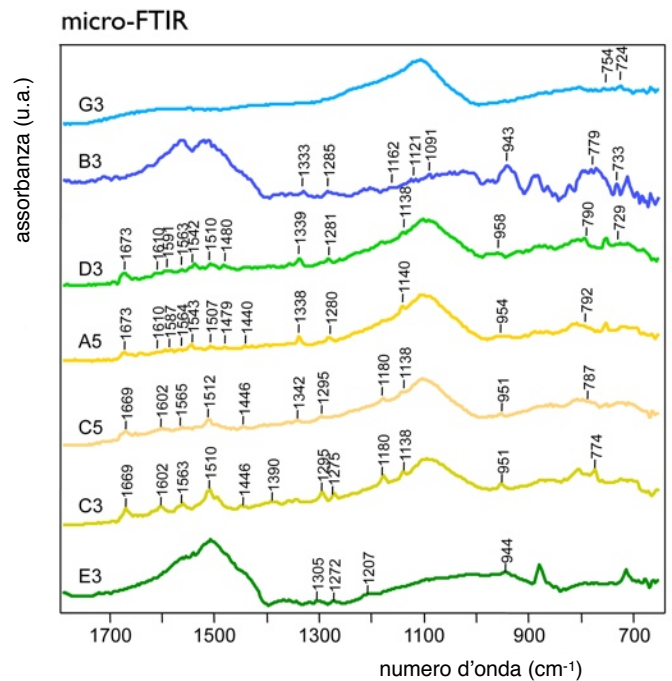


Immagine visibile
di parte delle stesure

Immagine in infrarosso
di parte delle stesure

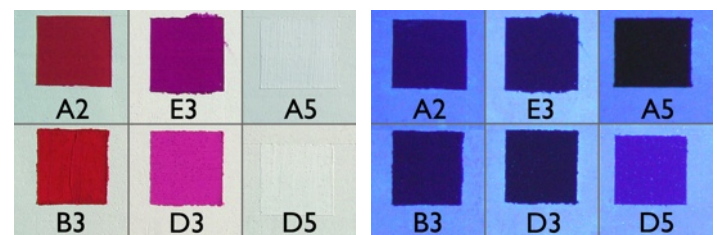


Immagine in infrarosso falso
colore di parte delle stesure

Immagine della fluorescenza
UV di parte delle stesure

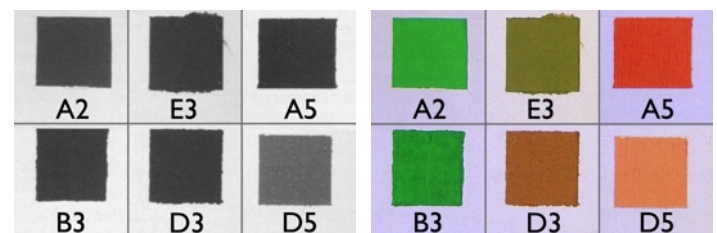


Immagine in UV riflesso
di parte delle stesure

Immagine in UV falso colore
di parte delle stesure

- C. E. Silva, L. P. Silva, H. G. M. Edwards, L. F. C. de Oliveira, "Diffuse reflection FTIR spectral database of dyes and pigments", Analytical and Bioanalytical Chemistry, 386, 2183-2191 (2006)
- S. Lake, S. Quillen Lomax, "Arylide (Hansa) Yellow Pigments", in "Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics. Volume 4", B.H. Berrie ed., 179-222, Washington and London, 2007.
- N. C. Scherrer, S. Zumbuehl, F. Delavy, A. Fritsch, R. Kuehnen, "Synthetic organic pigments of the 20th and 21st century relevant to artist's paints: Raman spectra reference collection", Spectrochimica Acta Part A, 73, 505-524 (2009).