

Analisi scientifiche sulle tempere murali di villa Pace

Dai risultati ottenuti attraverso le analisi in Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FT-IR), Gas Cromatografia accoppiata a Spettrometria di Massa (GC-MS), Fluorescenza ai Raggi X (XRF), in aggiunta alle osservazioni al Microscopio Ottico (MO) e alla Microscopia Elettronica a Scansione accoppiata a microsonda per l'analisi elementare (SEM-EDS) è stato possibile caratterizzare i materiali e la tecnica pittorica del ciclo pittorico di Villa Pace e di quello, più o meno coevo, della Villa Della Torre a Castelnuovo di Sagrado.

I dipinti di villa Pace sono caratterizzati da una complessa stratigrafia come evidenziato nelle immagini ottenute al microscopio ottico ed elettronico. (fig. 1) L'intonaco risulta costituito da un doppio strato preparatorio: il primo, più spesso e grossolano, caratterizzato da inclusi medio-grandi (spessore 420 μm); il secondo, più sottile, applicato con lo scopo di rendere la superficie più uniforme ed omogenea (spessore 120 μm). La pittura risulta anch'essa costituita dalla sovrapposizione di più strati pittorici, tutti sui toni del grigio (spessore 170 μm).

Dalle analisi FTIR è stato possibile ottenere informazioni sulla frazione inorganica del campione; lo spettro risultante (fig. 2) mostra i composti tipici delle decorazioni parietali, come la presenza di carbonato di calcio (CaCO_3), silicati (dovuti all'inerte presente nella malta) e gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) utilizzato probabilmente nell'impasto dell'intonaco e/o presente come prodotto di degrado della matrice carbonatica. Questi risultati sono confermati anche dalle analisi EDS effettuate sugli strati più interni del campione. Lo spettro EDS (fig. 3) infatti, mette in luce elementi come Ca, C, O, Mg, Si e Al, la cui distribuzione nello spessore degli strati è stata identificata grazie ad una mappatura elementare (ripor-

tata in fig. 3). Lo strato più interno risulta costituito da una calce di tipo magnesiaco associata a sabbia, mentre il successivo strato da calce magnesiaca e un inerte di tipo calcareo. Analisi elementari puntuali SEM-EDS dello strato pittorico (fig. 4) hanno evidenziato inoltre la presenza di Fe, legato probabilmente al pigmento utilizzato per le stesure monocromatiche, e S forse associabile a prodotti di degrado (quali ad esempio il gesso).

In base ai dati ottenuti sugli strati pittorici, la tavolozza utilizzata dall'artista comprende pigmenti bianchi (come il Bianco San Giovanni a base carbonatica, CaCO_3) miscelati con pigmenti scuri come il Nero ossido di ferro (Fe_2O_3) o pigmenti di origine organica come un Nero fumo o un Nero animale ($\text{Ca}_3(\text{PO})_4$). L'uso di un pigmento o di un legante di origine organica per lo strato pittorico troverebbe conferma nell'analisi XRF (fig. 5), che ha evidenziato la presenza di fosforo (P).

L'origine organica del legante utilizzato per le stesure ha trovato riscontro anche nello spettro FT-IR ottenuto su una porzione di campione (previa estrazione della componente organica con acido acetico). Lo spettro dell'estratto (fig. 6) mostra infatti gli assorbimenti tipici dei composti proteici, caratteristici di composti come caseina, colla e tuorlo d'uovo.

L'utilizzo di un legante di tipo proteico è stato ulteriormente confermato dai risultati ottenuti con GC-MS. Il cromatogramma ottenuto dall'analisi della pellicola pittorica (fig. 7) ha evidenziato la presenza dei tipici amminoacidi e acidi grassi (palmitico, stearico e azelaico) presenti nell'uovo¹. E' stato dunque ipotizzato che i dipinti fossero realizzati a secco, con leganti di natura proteica, come uovo, colla animale o caseina.

Il campionamento delle pitture di Villa della Torre è stato eseguito su due delle dodici figure allegorico-mitologiche i del salone al piano nobile². In figura 8 sono indicati i pun-

ti di prelievo sul dipinto raffigurante la personificazione della *Fortuna*. Il dipinto, come mostrano le immagini al microscopio ottico, presenta una complessa stratigrafia. Lo strato preparatorio, di spessore variabile da 203 a 696 μm , è caratterizzato da una pasta di fondo bianca in cui sono racchiusi inclusi medio-grandi (spessore variabile da 108 a 517 μm) di differenti sfumature di colore, mentre lo strato pittorico è costituito dalla sovrapposizione di più strati di cui un primo color verde chiaro (spessore 26-48 μm) e i successivi sui toni del rosso (spessore circa 59-104 μm), contenenti granuli di colore rosso intenso, verde e nero.

I campioni prelevati dall'*Ercole* sono caratterizzati dalla medesima struttura, ma, come è possibile vedere dalle sezioni stratigrafiche in figura 9, presentano una pellicola pittorica costituita da un primo strato di colore verde chiaro (spessore 46-98 μm) ed un secondo di colore grigio scuro dall'aspetto uniforme e compatto (spessore 38-64 μm).

Dalle analisi FTIR dei campione è emerso che i dipinti presentano una matrice inorganica caratterizzata da carbonato di calcio (CaCO_3) e silicati (inerte della malta), in seguito confermato dalle analisi EDS effettuate sulle sezioni lucide³⁻⁴.

Lo spettro EDS ottenuto analizzando lo strato più interno del campione (si veda punto [d] in fig. 10) mostra la presenza degli elementi Ca, C, O, Mg, Si e Al, la cui distribuzione nello spessore del campione ha permesso di dedurre l'utilizzo per lo strato preparatorio di una calce di tipo magnesiaco associata a sabbia.

Analisi elementari puntuali SEM-EDS effettuate nello strato pittorico del dipinto rappresentante la personificazione della *Fortuna* hanno messo in evidenza, per quanto riguarda la stesura rossa (si veda punto [a] di fig. 11), la presenza in particolare di Pb e Fe, che farebbe ipotizzare l'utilizzo per que-

sto strato di pigmenti come Minio, un ossido misto di piombo (Pb_3O_4), oppure pigmenti a base di ossidi di ferro come ocre o terre rosse (Fe_2O_3). Per quanto riguarda la stesura verde (si veda punto [c] di fig. 11) gli elementi messi in luce dall'analisi, ovvero Mg, Al, Si, K e Fe, potrebbero invece indicare l'utilizzo di una terra verde (Silicato di magnesio, silicato di ferro, silicato di potassio)⁵⁻⁶.

Indagini elementari puntuali (vedi punto [c] di fig. 12) effettuate nello strato pittorico dell'*Ercole* hanno messo in evidenza, per la stesura verde chiaro, gli stessi elementi riscontrati in precedenza, potendone così ipotizzare la medesima derivazione. Lo spettro EDS dello strato grigio scuro (si veda punto [b] di fig. 12) mostra invece la presenza in particolare degli elementi P e Fe, il primo potrebbe indicare l'utilizzo di un pigmento di origine organica come un Nero fumo o un Nero animale ($Ca_3(PO)_4$), mentre il ferro potrebbe derivare da un pigmento inorganico come il Nero ossido di ferro (Fe_2O_3)⁵⁻⁷.

Gli spettri FT-IR (previa estrazione con acido acetico e acqua calda⁸ dei campioni 1D e 2C) hanno inoltre messo in evidenza nello strato pittorico la presenza di una componente organica, derivante probabilmente dal legante utilizzato per le stesure. Tale ipotesi potrebbe essere ulteriormente confermata da un'analisi EDS che ha evidenziato la presenza di fosforo (P) negli strati più superficiali.

Nello spettro FT-IR di Figura 13 si trovano gli assorbimenti caratteristici dei composti proteici, gli stessi rilevati analizzando i campioni di villa Pace: sono visibili i picchi che indicano la presenza di gruppi amminici e quelli relativi a stretching e deformazioni dei gruppi C-H, N-H e C=O.

L'analisi FT-IR non consente un riconoscimento specifico; tuttavia, il picco a 1772 cm^{-1} farebbe presupporre l'utilizzo del tuorlo d'uovo poiché indice della presenza di idroperossidi (R-OOH) dovuti a un processo di degrado che interessa la frazione lipidica presente nell'uovo.

Dai risultati ottenuti è stato quindi possibile stabilire che le due figure allegorico-mitologiche di Castelnuovo sono state realizzate con un legante di natura proteica ovvero con tecnica a tempera. La pittura a tempera dunque - come si è potuto constatare anche dallo studio dei dipinti di villa Pace e villa Della Torre - continuò ad avere un vasto impiego in Italia nella pittura decorativa, nei paesaggi e la scenografia anche dopo l'introduzione della pittura ad olio come risulta anche dall'esame dei trattati coevi (L. Marcucci, B. Del Vecchio, N.P. de Montabert) e dalle analisi effettuate sui dipinti di altri famosi paesaggisti veneti dell'Ottocento come Giuseppe Bernardino Bison ed Ippolito Caffi⁹:

*Ilaria Trevisan, Francesca C.Izzo
Eleonora Balliana*

1. I. TREVISAN, tesi di laurea *Studio tecnico e analitico delle tecniche murali a tempera nella pittura settecentesca: Il caso delle pitture di villa Pace a Tapogliano (UD)*, Università Cà Foscari di Venezia, 2015
2. M. DELLA VALLE, M. DELLASORTE M., *Castelnuovo passato e presente futuro*, Mariano, 2010
3. R.M. DERRICK, D. STULIK, M.J. LANDRY *Infrared Spectroscopy in Conservation Science The Getty Conservation Institute*, Los Angeles, 1999
4. A.I. GRACIA, *Applicazioni della Spettrofotometria IR allo studio dei Beni Culturali*, Padova, 2001
5. K. HELWIG, *Iron Oxide Pigments, natural and synthetic*, in: *Artists' Pigments a handbook of their history and characteristics*, Washington, 2007
6. G. MONTAGNA, *I Pigmenti, prontuario per l'arte e il restauro*, Firenze, 1993
7. J. WINTER., E.WEST FITZHUGH, *Pigments based on Carbon*, in: *Artists' Pigments*, op.cit.
8. I. CAPUTO, M.LEPRETTI, C. SCARABINO, C. ESPOSITO, A. PROTO, *An acetic acid-based extraction method to obtain high quality collagen from archeological bone remains* in: "Analytical Biochemistry," 412, 2012
9. V. CASELLATO, tesi di laurea *Studio dei materiali e tecnica esecutiva del pittore Veneto Ippolito Caffi*, Università Cà Foscari di Venezia, 2012-13

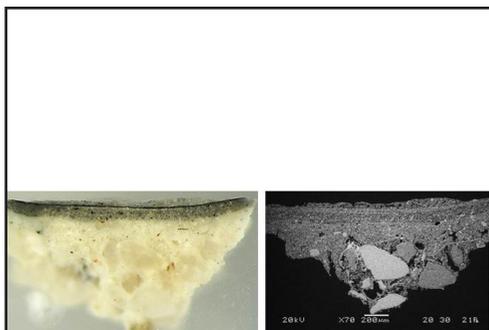


Figura 1 Sezione lucida trasversale del campione di villa Pace; a sinistra immagine ottenuta con MO a luce Visibile (40X); a destra immagine SEM (70X).

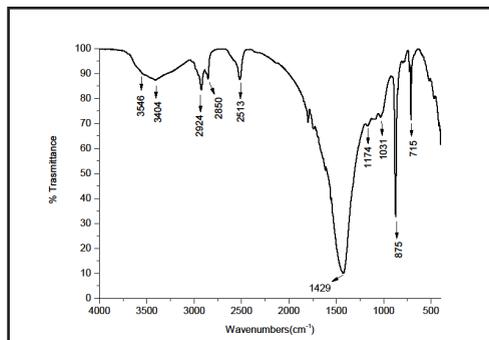


Figura 2 Spettro FTIR di un campione di villa Pace. Si registra la presenza di carbonato di calcio (picchi a 2513, 1796, 1429, 875 e 715 cm^{-1}), silicati (1000-1100 cm^{-1}), gesso (3546, 3404, 1682, 1614, 1110, 670 cm^{-1} e 600 cm^{-1})

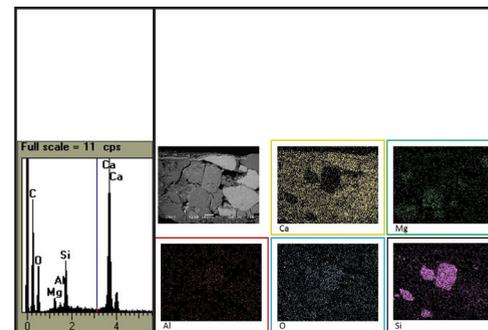


Figura 3 A sinistra spettro ottenuto con microsonda EDS in corrispondenza degli strati più interni di un campione di villa Pace; a destra mappatura elementare che mostra la distribuzione degli elementi dello stesso campione.

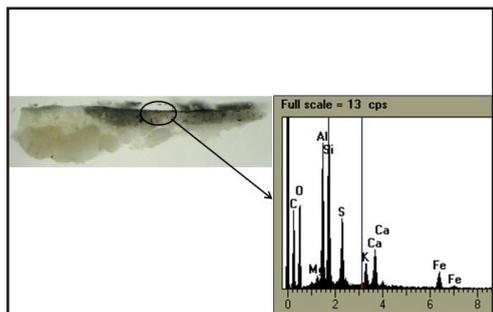


Figura 4 Spettro ottenuto con microsonda EDS che evidenzia la presenza degli elementi ferro e zolfo.

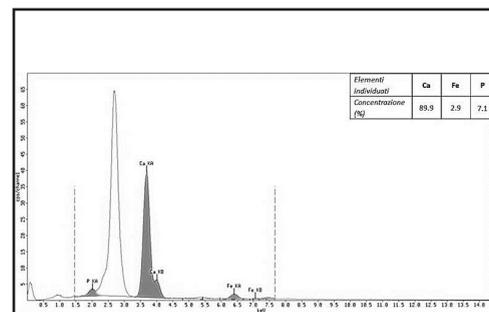


Figura 5 Spettro XRF di un campione di villa Pace con le concentrazioni semiquantitative % degli elementi, si nota in particolare la presenza di fosforo (P).

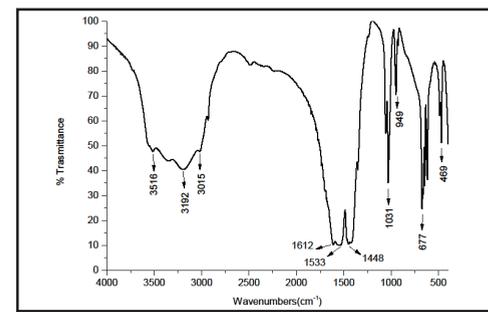


Figura 6 Spettro FTIR dei dipinti di villa Pace, ottenuto mediante estrazione con acido acetico (CH_3COOH 0.5M): si registra la presenza di una componente proteica (3192, 3015, 1732 - 1234 cm^{-1}) e di idroperossidi (1770 cm^{-1}) associabili alla presenza di trigliceridi ossipolimerizzati per il degrado della frazione lipidica presente nell'uovo.

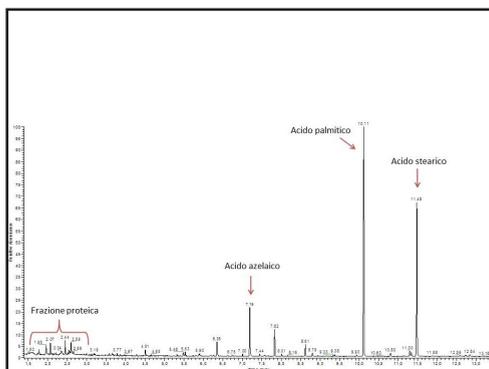


Figura 7 Cromatogramma dei dipinti di villa Pace: la presenza del tuorlo d'uovo è confermata dal rapporto tra la quantità di acido azelaico e acido palmitico ($A/P < 0.3$).



Figura 8 Sagrado, Castelnuovo, FORTUNA. I punti gialli indicano i prelievi dei campioni 1A e 1D (campiture rosso-viola). A destra sezioni lucide trasversali dei campione 1A (MO 300X) e 1D (MO 345X).

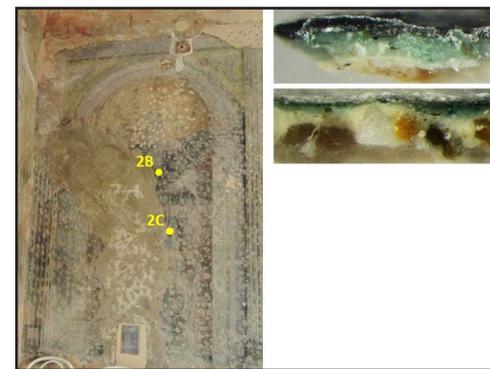


Figura 9 Sagrado, Castelnuovo, ERCOLE. I punti gialli indicano i prelievi dei campioni 2B e 2C (campiture grigio scuro). A destra sezioni lucide trasversali dei campione 2B (MO 345X) e 2C (MO 300X).

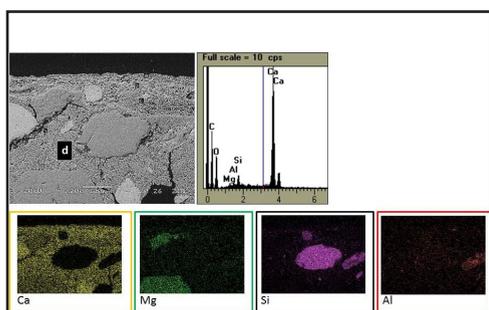


Figura 10 Immagine del campione 1D (200X) in cui è stata eseguita l'analisi elementare. A destra spettro ottenuto con microsonda EDS in corrispondenza del punto [d]. In basso mappatura elementare che mostra la distribuzione degli elementi relativi allo stesso campione.

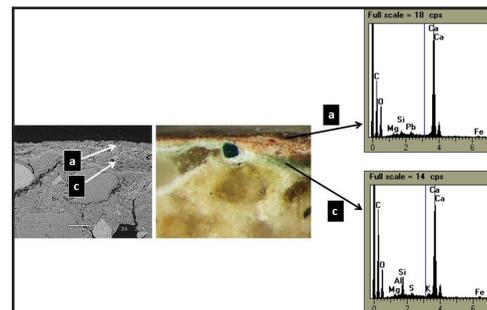


Figura 11 A sinistra immagine SEM del campione 1D (200X) in cui sono state eseguite le analisi elementari; a seguire immagine MO a luce Visibile del campione 1D relativa alla stessa area (345X). In alto a destra lo spettro ottenuto con microsonda EDS in corrispondenza del punto [a] sulla stesura rossa ha messo in luce la presenza degli elementi Pb e Fe. Lo spettro EDS in corrispondenza del punto [c] relativo allo strato pittorico verde mostra la presenza degli elementi Ca, Si, Al, Mg, K e Fe.

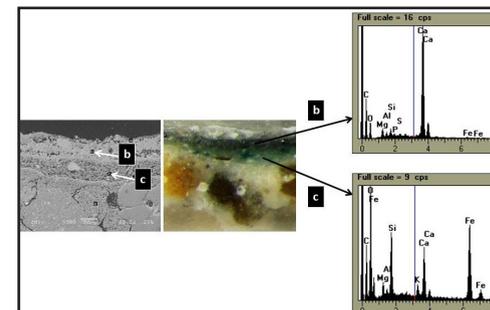


Figura 12 A sinistra immagine SEM del campione 2C (300X) in cui sono state eseguite le analisi elementari; a seguire immagine MO a luce Visibile del campione 2C relativa alla stessa area (300X). In alto a destra lo spettro ottenuto con microsonda EDS in corrispondenza del punto [b] sulla stesura grigio scuro ha messo in evidenza la presenza in particolare degli elementi P e Fe. Lo spettro EDS in corrispondenza del punto [c] relativo allo strato pittorico verde chiaro mostra la presenza degli elementi Ca, Si, Al, Mg, K e Fe che, come nel caso del campione 1D, indicherebbero l'utilizzo di una terra verde.