

¹Veronica Marchiafava
v.marchiafava@ifac.cnr.it
¹Giovanni Bartolozzi
g.bartolozzi@ifac.cnr.it
¹Costanza Cucci
c.cucci@ifac.cnr.it
¹Marco De Vita
marcodevita@live.it
¹Marcello Picollo
m.picollo@ifac.cnr.it

¹Istituto di Fisica Applicata
"Nello Carrara" del Consiglio
Nazionale delle Ricerche

Misure di colore per la caratterizzazione e il monitoraggio di opere d'arte contemporanea

1. INTRODUZIONE

Nell'ambito dell'arte contemporanea l'espressione del messaggio creativo dell'artista è spesso considerata più importante della conservazione dell'opera d'arte stessa. Considerando i dipinti murali conservati all'aperto, risulta evidente che questi tendono a perdere col tempo le loro originali caratteristiche estetiche, in particolare il colore. È pertanto molto importante, per fini documentaristici e conservativi, misurare i valori colorimetrici di tali manufatti. Le misure di colore, infatti, rendono possibile seguire le procedure conservative cui l'opera è sottoposta, controllare la resa cromatica dei ritocchi o di altri processi di restauro e monitorare il comportamento dell'opera stessa durante esposizioni temporanee e permanenti. Per tale ragione, ogni studio e/o intervento conservativo dovrebbe prevedere una campagna preliminare di indagini diagnostiche.

Il murale *Tuttomondo* (1989), dipinto dall'artista statunitense Keith Haring su una parete esterna della Chiesa di Sant'Antonio Abate a Pisa, è uno dei pochi murali di grandi dimensioni dell'artista ancora esistenti al mondo. Esso copre una superficie di circa 180 m² ed è costituito da 30 figure che rappresentano il tema "dell'armonia e della pace nel mondo" [1-2]. Vent'anni dopo la sua realizzazione l'opera si presentava ancora in buono stato, seppur non paragonabile all'aspetto originario. Il murale infatti presentava un ingiallimento in tutto il bianco di fondo dello strato preparatorio, uno scolorimento delle linee nere che contornano le figure e una notevole desaturazione delle aree colorate. Nel 2011 è stato intrapreso un intervento conservativo focalizzato alla pulitura della superficie pittorica e alla sua protezione dagli agenti atmosferici. Una campagna diagnostica a supporto dell'intervento di restauro, finanziato dal Progetto CoPAC (Conservazione Preventiva dell'Arte Contemporanea), dal Comune di Pisa e dall'associazione "Friends of Heritage Preservation" (USA), è stata realizzata al fine di comprendere i materiali e il loro stato di degrado.

In particolare in questo lavoro vengono riportati i dati acquisiti in situ mediante Spettroscopia di Riflettanza con Fibre Ottiche (FORS) nell'intervallo spettrale UV-Vis-NIR [3-4] e colorimetria [5]. Le indagini FORS sono state principalmente

focalizzate all'acquisizione di informazioni preliminari sulla composizione delle pitture acriliche impiegate dall'artista. Le misure di colore sono state invece finalizzate alla valutazione delle variazioni di colore eventualmente occorse durante il processo di pulitura e al monitoraggio della stabilità dell'intervento conservativo nel tempo.

2. STRUMENTAZIONE

Il sistema impiegato per l'acquisizione degli spettri di riflettanza (nell'intervallo spettrale 320-2500 nm) è costituito da due spettroanalizzatori Zeiss modelli MCS601 e MCS611 NIR 2.2 WR. I due strumenti sono montati in un unico chassis insieme alla sorgente luminosa, una lampada alogena al tungsteno (mod. CLH 600, 20W) con temperatura di colore di circa 3000 K e intervallo di emissione tra 320 e 2500 nm. I due moduli strumentali, utilizzati in cascata, consentono di ottenere, in un'unica scansione, spettri di riflettanza nell'intervallo di lunghezze d'onda dall'ultravioletto al vicino infrarosso (190 – 2200 nm) con il seguente passo di campionamento:

- 0.8 nm/pixel nell'intervallo 190-1015 nm (modello MCS601 con rivelatore lineare di 1024 fotodiodi al silicio);
- 0.6 nm/pixel nell'intervallo 910-2200 nm (modello MCS611 NIR 2.2 WR con rivelatore lineare di 256 fotodiodi di arseniuro di indio e gallio, InGaAs).

Il sistema è equipaggiato con fibre ottiche per l'invio e la raccolta della radiazione elettromagnetica. In particolare, la configurazione utilizzata prevede l'impiego di una sonda con geometria di illuminazione/ripresa 8°/8°, realizzata su disegno dell'IFAC-CNR. In questo modo un fascio di fibre ottiche lineari invia, a un angolo di 8°, la radiazione elettromagnetica emessa dalla sorgente sull'area da analizzare (circa 2 mm di diametro), quindi raccoglie, a un angolo di 8°, la radiazione retrodiffusa dal campione e la invia ai sensori dei due spettroanalizzatori.

La taratura del sistema è stata realizzata mediante uno standard di riflettanza certificato (Spectralon® 99%) prima di iniziare ad acquisire gli spettri ed è poi stata ripetuta a intervalli regolari durante la campagna di misure.

L'acquisizione e l'elaborazione degli spettri è stata realizzata mediante software Aspect Plus®Zeiss.

Lo strumento impiegato per le misure colorimetriche è uno spettrocolorimetro Konica-Minolta mod. CM700d che lavora con una geometria di misura $d/8^\circ$ e permette di acquisire spettri di riflettanza nell'intervallo 400-700 nm sia in riflettanza totale (componente speculare inclusa) sia in sola riflettanza diffusa (componente speculare esclusa). La sorgente interna è una lampada xeno pulsata, mentre il sensore è costituito da fotodiodi al silicio che forniscono un passo di campionamento spettrale di 10 nm. Per la taratura del colorimetro sono stati utilizzati un riferimento bianco (superficie riflettente al 100%) e una "trappola di luce" che simula una superficie totalmente assorbente (superficie nera ideale), entrambi in dotazione allo strumento. Le misure di colore sono state realizzate in riferimento all'illuminante standard D65, all'Osservatore Standard 10° , escludendo la componente speculare della radiazione. I dati colorimetrici sono riportati in riferimento allo spazio di colore CIEL*a*b* 1976.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Spettroscopia di riflettanza con fibre ottiche (FORS)

Le misure FORS sono state effettuate su piccole aree della superficie pittorica al fine di determinare la tavolozza dei colori impiegati dall'artista (Tabella 1).

e poco definite centrate intorno a 1200 nm e a 1950 nm attribuibili alla presenza di acqua adsorbita dalla superficie muraria. Le tre bande che si osservano fra 1680 nm e 1770 nm circa sono probabilmente dovute al legante utilizzato (Figura 1).

La presenza degli assorbimenti del rutilo anche negli spettri acquisiti sulle campiture di colore fa supporre che l'artista lo abbia impiegato in miscela con i colori puri per creare la tonalità desiderata. In tutti gli spettri delle aree colorate sono state individuate inoltre le due bande di assorbimento caratteristiche della caolinite nella regione del vicino infrarosso a 1394 nm e 1414 nm, dovute alla prima overtone dello stretching del gruppo ossidrilico [7]. Considerando che gli assorbimenti della caolinite non sono presenti negli spettri acquisiti sul background è ipotizzabile che essa sia presente come inerte soltanto nei colori puri.

Gli spettri acquisiti sull'area burgundy mostrano due bande di assorbimento a circa 530 nm e 865 nm attribuibili alla presenza di ossidi di ferro (ematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Gli spettri raccolti sulle campiture rosso e rosa mostrano invece l'andamento caratteristico di coloranti organici. In particolare, nella campitura rosso due bande di assorbimento a circa 520 nm e 556 nm permettono di ipotizzare la presenza di quinacridone red [8]. Le bande a 498 nm e 535 nm negli spettri acquisiti sulle campiture rosa sono attribuibili invece alla presenza di un colorante arancione, forse tetracene.

area	pigmento	legante	inerte
background	bianco di titanio (rutilo)	resina acrilica	---
burgundy	ossidi di ferro/rutilo	resina acrilica	caolinite
rosso	rosso quinacridone/rutilo	resina acrilica	caolinite
rosa	tetracene/rutilo	resina acrilica	caolinite
giallo	giallo arilide/rutilo	resina acrilica	caolinite
verde	verde ftalocianina/rutilo	resina acrilica	caolinite
blue	blue ftalocianina/rutilo	resina acrilica	caolinite
violetto	carbazoio diossazina/rutilo	resina acrilica	caolinite
nero	---	---	---

Tabella 1 – Elenco dei materiali rilevati con l'indagine FORS

L'analisi del background su cui l'artista ha realizzato l'opera, costituito da un sottile strato di granuli di quarzo con un legante acrilico, ha evidenziato la presenza di un pigmento bianco identificato come biossido di titanio (TiO_2) della varietà rutilo. Infatti gli spettri mostrano un forte assorbimento nella regione al confine tra ultravioletto e visibile, con flesso intorno ai 400 nm, dovuto al band gap tra la banda di valenza e la banda di conduzione, che nel rutilo è di circa 3.0 eV [6]. Lo spettro mostra inoltre delle bande di assorbimento abbastanza larghe

Gli spettri acquisiti sulle campiture giallo mostrano un flesso intorno a 505 nm e un andamento che fa supporre la presenza di un pigmento della famiglia dei gialli arilidici [9].

Le misure effettuate sulle campiture verde e blue mostrano spettri con andamento simile, sebbene con assorbimenti in posizioni diverse, che permettono di ipotizzare l'impiego di due pigmenti della stessa natura (Figura 2). L'andamento degli spettri è sovrapponibile a quello tipico delle ftalocianine. Per quanto riguarda il verde si osservano bande di

Figura 1 - Spettro FORS del background

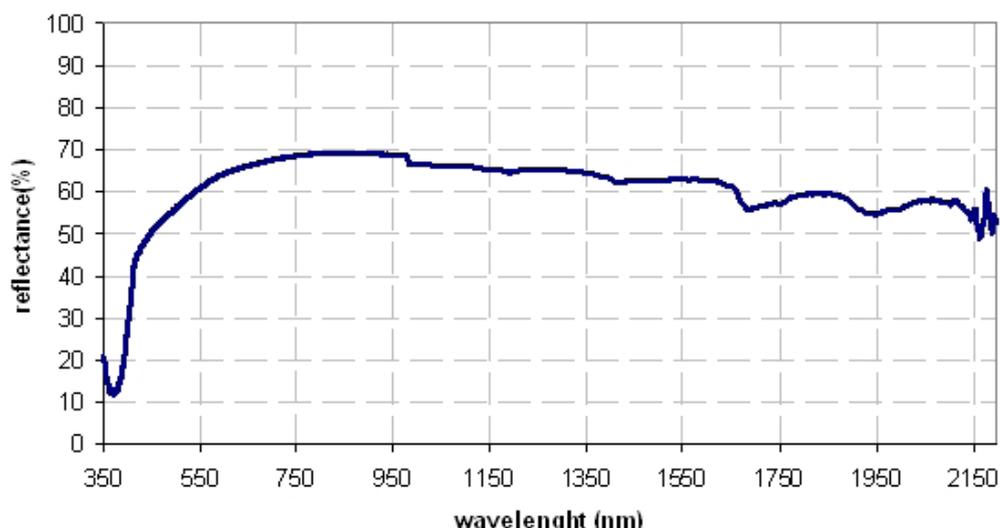


Figura 2 - Spettri FORS delle aree verde (linea verde) e blue (linea blu)

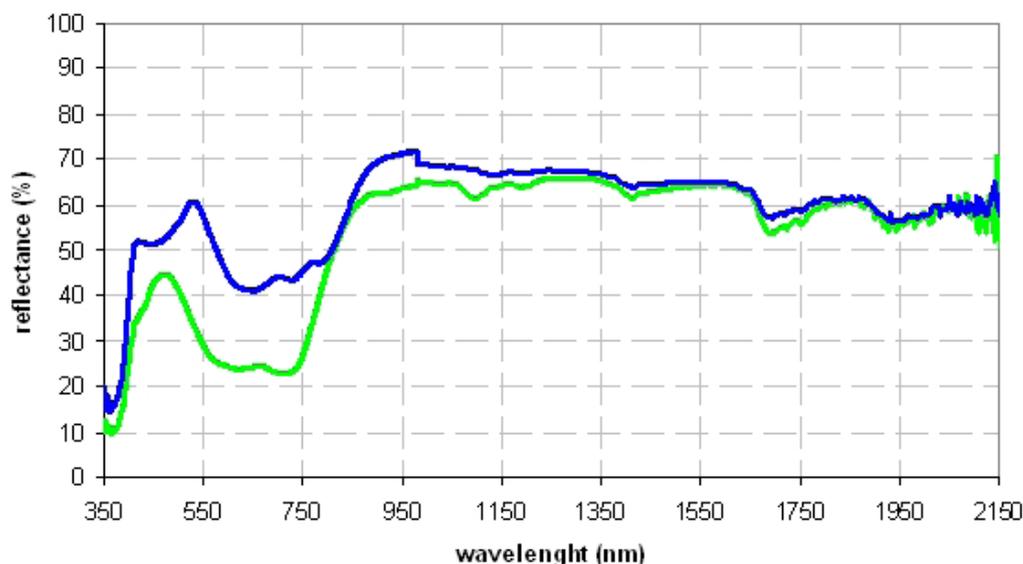


Figura 3 - Tuttomondo, particolare delle aree investigate

assorbimento a 450 nm, 650 nm, 730 nm e 780 nm, attribuibili al verde ftalo. Per il blue si hanno assorbimenti attribuibili al blu ftalo: due bande di assorbimento a 620 nm e 715 nm circa, con una spalla intorno ai 430 nm, dovute a transizioni $\pi-\pi^*$, e altre due bande, a circa 910 nm e 1100 nm, quest'ultima dovuta alla seconda overtone dello stretching del gruppo C-H [10]. Infine gli spettri acquisiti sulle campiture di colore viola mostrano tre bande di assorbimento a circa 540 nm, 567 nm e 627 nm che fanno supporre l'utilizzo di un pigmento organico di sintesi a base di carbazolo diossazina [8]. Gli spettri di riflettanza UV-Vis-NIR registrati sulle linee nere delle figure non hanno fornito alcuna informazione sulla composizione chimica dei pigmenti usati dall'artista, a causa della presenza di un forte assorbimento che copre

l'intero intervallo spettrale indagato.

3.2 Colorimetria

Le misure di colore sulle diverse campiture (Figura 3) sono state focalizzate alla valutazione dell'efficacia della procedura conservativa applicata. L'intera superficie del murale, a esclusione delle linee nere che contornano le figure, è stata sottoposta a un trattamento di pulitura con una miscela acquosa, scaldata a 60°C, di:

- agar gel (5 %),
- EDTA disodico (1%),
- carbonato d'ammonio (0.2 %).

Le linee nere, che mostravano una tendenza a perdere materiale per semplice contatto, sono

	colore	t0 – prima della pulitura			t1– dopo la pulitura			t2 – dopo il trattamento protettivo			t3 – 1 anno dopo		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Area 17	violetto	73.8	1.7	-3.2	73.1	3.8	-12.3	72.6	3.9	-11.9	72.7	3.7	-11.1
Area 18	blue	62.6	-9.5	-15.5	57.5	-15.4	-26.8	56.8	-15.6	-26.4	56.1	-15.4	-26.2
Area 19	giallo	81.9	2.7	28.4	83.1	1.7	35.9	83.1	2.0	36.3	81.9	1.8	35.2
	nero	28.8	0.5	0.2	25.1	0.5	-0.2	24.5	0.5	-0.1	24.3	0.5	0.0
	rosa	74.5	18.1	13.5	73.9	23.2	15.4	73.1	24.1	16.1	72.9	23.9	16.3
Area 20	verde	70.4	-14.4	4.8	67.7	-22.8	0.8	66.6	-21.8	1.6	66.7	-22.0	1.5
	background	78.1	0.9	11.0	78.2	1.0	10.2	79.6	0.8	9.7	79.3	0.9	9.7
	burgundy	54.7	17.4	7.7	52.4	21.4	9.3	50.7	20.1	8.8	51.1	20.4	9.4
Area 21	rosso	64.9	32.0	10.7	65.0	31.9	10.0	62.7	35.7	11.3	57.7	39.9	12.6

	colore	ΔE (t1-t0)	ΔE (t2-t1)	ΔE (t3-t2)
Area 17	violetto	9.4	0.6	0.9
Area 18	blue	13.7	0.7	0.8
Area 19	giallo	7.7	0.4	1.7
	nero	3.8	0.6	0.2
	rosa	5.5	1.4	0.4
Area 20	verde	9.7	1.7	0.3
	background	0.8	1.6	0.3
	burgundy	4.8	2.2	0.8
Area 21	rosso	0.7	4.6	6.6

in seguito al trattamento di consolidamento. Considerando il trattamento protettivo, le variazioni di colore sono state minime in seguito all'applicazione di Hydrophase® con ΔE intorno a 1 (aree violetto, blue, giallo, rosa e nero) o a 2 (aree background, verde e burgundy). Solo per l'area rosso è stato registrato un $\Delta E \approx 5$. Infine le analisi colorimetriche ripetute un anno dopo l'intervento conservativo non hanno mostrato variazioni significative tranne che per l'area rosso ($\Delta E \approx 7$). Questo anomalo comportamento dovrà essere ulteriormente investigato al fine di giustificare tali differenze.

Tabella 2 – Valori colorimetrici (L*, a*, b*) per ciascuna area di colore prima (t0), durante (t1 and t2) e dopo l'intervento conservativo

Tabella 3 – Differenze di colore ΔE calcolate per lo spazio CIEL*a*b*1976

state invece consolidate con una emulsione microacrilica (Microacril® IMAR) diluita al 5% in acqua. Su tutta la superficie muraria è stato infine applicato un protettivo alchilalcolossilano (Hydrophase®).

Le misure di colore, eseguite prima e dopo i trattamenti di pulitura/consolidamento, sono state ripetute dopo l'applicazione del protettivo e un anno dopo l'intervento conservativo. I risultati sono riportati in Tabella 2 e 3.

Dalle analisi effettuate si evince che tutte le aree colorate risultano più sature dopo la pulitura, tranne le campiture background e rosso per le quali non sono state registrate significative variazioni di colore.

Le aree rosa e violetto hanno mostrato il medesimo comportamento: dopo il trattamento di pulitura si nota un aumento delle coordinate a* e b*, mentre la coordinata L* è rimasta invariata. Valori più elevati sono stati registrati per a* e b* nell'area burgundy, che risulta però più scura dopo la pulitura ($\Delta L^* \approx -2$).

Nel caso delle aree blue e verde, tutte le tre coordinate di colore sono diminuite dopo il trattamento. In particolare, le variazioni più significative sono state osservate per b* nell'area blue ($\Delta b^* \approx -11$) e per a* nell'area verde ($\Delta a^* \approx -8$) risultando, come aspettato, un aumento del grado di blu e del grado di verde, rispettivamente.

Per l'area giallo sono stati registrati un aumento della coordinata b* ($\Delta b^* \approx 8$) e una leggera diminuzione della componente rossa.

Le linee nere sono diventate più scure e più sature

4. CONCLUSIONI

Le indagini spettroscopiche e colorimetriche condotte all'interno del progetto conservativo del murale Tuttomondo di Keith Haring sono state eseguite al fine di:

- identificare i pigmenti presenti nelle pitture acriliche usate dall'artista;
- controllare i valori delle coordinate di cromaticità prima, durante e dopo il trattamento di pulitura delle aree colorate e il consolidamento delle linee nere;
- controllare eventuali variazioni dei parametri colorimetrici in seguito al trattamento protettivo;
- creare una mappatura di colore al termine del trattamento per fornire valori colorimetrici di riferimento da impiegare durante i processi di manutenzione dell'opera.

I risultati FORS hanno reso possibile la caratterizzazione tentativa della tavolozza di colori usata dall'artista.

La campagna diagnostica ha confermato l'efficacia del trattamento di pulitura che ha indotto variazioni di colore significative in tutta la superficie. Infatti, tutti i colori, che risultavano sbiaditi dopo vent'anni di esposizione ambientale, appaiono più saturi e luminosi dopo il trattamento conservativo. Il trattamento

protettivo, invece, non ha indotto variazioni di colore sulla superficie, tranne che per l'area rosso, confermando la caratteristica di buona trasparenza del prodotto.

Un anno dopo il trattamento conservativo, il murale non ha subito variazioni significative confermando l'efficacia del trattamento prescelto.

RINGRAZIAMENTI

Il presente lavoro è stato svolto nell'ambito del progetto Conservazione Preventiva dell'Arte Contemporanea (COPAC) finanziato dalla Regione Toscana (P.A.R. FAS 2007-2013 REGIONE TOSCANA Linea di Azione 1.1.a.3 avviso pubblico regionale 2009 per il sostegno di progetti di ricerca in materia di scienze socio economiche e umane, Decreto 155/2010).

BIBLIOGRAFIA

[1] Bardelli A., Keith Haring a Pisa: cronaca di un murales, Pisa, ETS, 2003

[2] Barilli A., Haring. Art Dossier, Firenze, Giunti editore, 2000

[3] Aldrovandi A., Piccolo M., Radicati B., I materiali pittorici: analisi di stesure campione mediante spettroscopia in riflettanza nelle regioni dell'ultravioletto, del visibile e del vicino infrarosso, 1998, OPD Restauro, 10:69-74

[4] Bacci M., Casini A., Lotti F., Piccolo M., Porcinai S., Radicati B., Stefani L., Spettroscopia in riflettanza non-invasiva mediante l'uso di fibre ottiche in Metodologie integrate per l'analisi di dipinti, 2003, Edizioni Progetto, Padova, 101-116

[5] Brommelle N., Colour and Conservation, 1955, Studies in Conservation, Vol.2-2:76-85

[6] Hunt G.R., Salisbury J.W., Lenhoff C.J., Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks. III. Oxides and hydroxides, Modern Geology, 1971, Vol. 2:195-205

[7] Bacci M., Bellucci R., Cucci C., Frosinini C., Piccolo M., Porcinai P Radicati B., Fiber Optics Reflectance Spectroscopy in the Entire VIS-IR Range: a Powerful Tool for the Non-invasive Characterization of Paintings, Materials Research Society Symposium, Proceedings, 2005, Vol 852, 00.2.4.1 - 00.2.4.6:297-302

[8] Johnston-Feller R., Color science in the examination of museum objects. Non destructive procedures, Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2001

[9] Schunck R.P., Hunger K., Hansa@Yellows and Oranges in Lewis P.A., Pigment Handbook, WileyInterscience, 1:535-546

[10] Tomas Rubio M., UV-Vis-IR spectroscopic characterization of two modern blue pigments: blue phthalocyanine and blue indanthrene, 2006, 1st level Master thesis in "Materials and diagnostic techniques for Cultural Heritage", University of Pisa