

Laboratorio di Risonanza Magnetica “Annalaura Segre”

Area della Ricerca Roma 1. Via Salaria Km. 29.300

Monterotondo 00016 (RM)

Valeria Di Tullio, [valeria.ditullio@cnr.it](mailto:valeria.ditullio@cnr.it)

Noemi Proietti, [noemi.proietti@cnr.it](mailto:noemi.proietti@cnr.it)

**Report: Progetto “GNAM.CAPOGROSSI PROBLEMATICHE DI PULITURA DELLE OPERE MODERNE: IL CASO STUDIO DELLE OPERE DI GIUSEPPE CAPOGROSSI ALLA GALLERIA NAZIONALE DI ROMA. INDAGINI SULLE TECNICHE ESECUTIVE E DIAGNOSTICA DI SUPPORTO ALL'INTERVENTO DI RESTAURO.”**

Galleria Nazionale di Arte Moderna, Roma - Misure con NMR (RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE) unilaterale sulle opere pittoriche del Capogrossi.

**Introduzione**

Attraverso l'utilizzo della risonanza magnetica nucleare, NMR unilaterale, si possono eseguire misure del nucleo di idrogeno direttamente sull'oggetto senza effettuare prelievi di campione. L'utilizzo dell' NMR portatile può quindi entrare in gioco nella diagnostica e nella fase di controllo dello stato di conservazione del bene artistico prima e dopo il restauro.

Oltre ad essere non-distruttiva, la NMR unilaterale è una tecnica non-invasiva, le misure infatti vengono condotte accostando la sonda alla superficie del manufatto senza alterare il materiale costitutivo.

Lo strumento consiste di un piccolo magnete e di una radiofrequenza che viene accostato al campione da una parte sola, aggirando quindi completamente il problema delle dimensioni dell'oggetto da caratterizzare. La sonda NMR permette di effettuare profili stratigrafici ad alta risoluzione fino ad 1 centimetro di profondità, effettuando in questo modo come dei “carotaggi virtuali” all'interno del manufatto. È possibile ottenere informazioni diverse a seconda del caso e della problematica affrontata.

Ad esempio, è possibile ottenere profili stratigrafici dei materiali che costituiscono l'opera in caso di dipinti su tela e tavola, dipinti murali strappati, manufatti decorati con tecniche miste e di materiali usati in precedenti restauri o in caso di ritocchi e ridipinture. In Figura 1 è mostrata la strumentazione durante l'analisi di un dipinto su tavola.



Figura 1. NMR unilaterale portatile, durante la campagna di misura su dipinti strappati dal sito di Sonqi Tino (Sudan). Nella foto partendo da destra, è possibile vedere la sonda allocata su un apposito sostegno in alluminio e appoggiata alla superficie del dipinto, l'elettronica e il pc dotato di software dedicato al funzionamento dello strumento.

Con L'NMR unilaterale è possibile studiare e monitorare il degrado e, in generale, lo stato di conservazione di carta, papiri, tessuti, legno e, in generale, di materiali a base cellulosa o plastica in maniera completamente non invasiva e direttamente nel museo o nel sito archeologico.

Un'altra applicazione molto importante della NMR unilaterale portatile è quella di ottenere informazioni sulle operazioni di restauro come le puliture o i consolidamenti, è possibile infatti monitorare la superficie pittorica, in particolare il suo spessore, durante le applicazioni di solventi e/o impacchi. Monitorando le variazioni dello spessore del dipinto e la presenza di residui dei solventi sullo strato pittorico è possibile confrontare i metodi di pulitura e valutarne l'effetto nel tempo. Infine, misurando il contenuto di idrogeno e le proprietà diffusive dell'acqua e/o dei solventi, l'NMR potrà risultare di fondamentale aiuto nella valutazione e nella messa a punto di nuovi metodi di pulitura con agenti gelificanti (agar-agar, gellano, ecc.). Potranno essere definiti dei protocolli analitici in grado di valutare l'efficacia e la controllabilità del metodo pulente e della suo effetto nel tempo.

Nella campagna di misure effettuate sui dipinti del Capogrossi l'NMR portatile è stato utilizzato al fine di ottenere i profili stratigrafici direttamente in situ e per monitorare diverse aree dei dipinti.

**Cos'è una stratigrafia NMR?** A titolo di esempio si riporta un profilo stratigrafico ottenuto con NMR portatile su un provino dipinto, il confronto con l'immagine ottenuta in microscopia ottica può aiutare a capire il tipo di informazione che può essere ottenuta con questa analisi. In questo esempio è possibile vedere che analizzando il contenuto di idrogeno, nei diversi materiali che costituiscono il dipinto, è possibile ottenere la sequenza dei diversi strati che lo compongono e calcolare così il loro spessore. La stratigrafia NMR non può sostituire lo studio delle sezioni stratigrafiche in microscopia ottica ed elettronica, ma risulta utile quando si vogliono scansionare ampie aree per individuare eventuali anomalie sull'opera d'arte (fratture, ripensamenti, preparazioni dei supporti come camottature o intelaiaggi etc.) oppure quando si vuole monitorare lo stato fisico degli strati pittorici (spessore, rigidità, viscoelasticità) sia per valutare lo stato di degrado sia per valutare l'effetto di operazioni di restauro sulle proprietà chimico-fisiche dello strato pittorico.

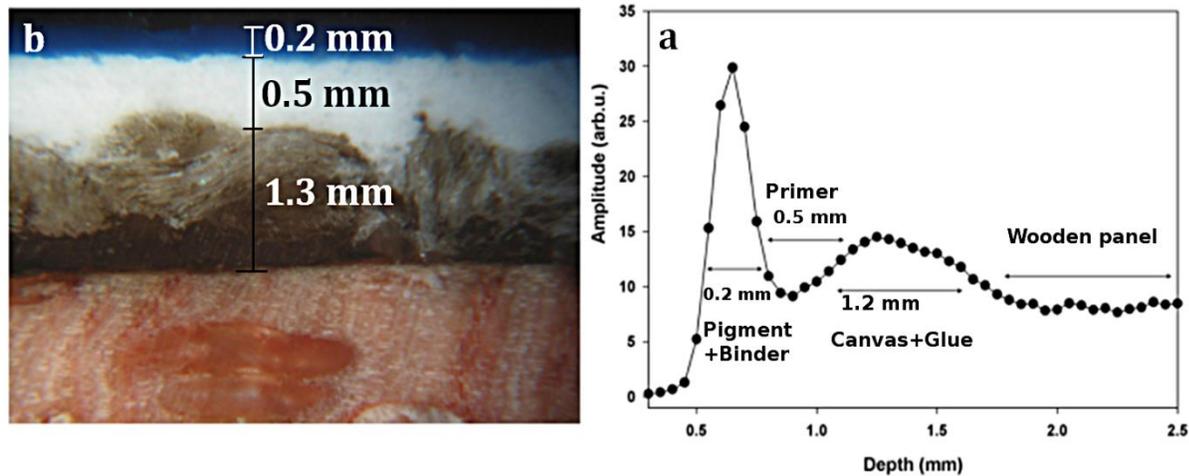
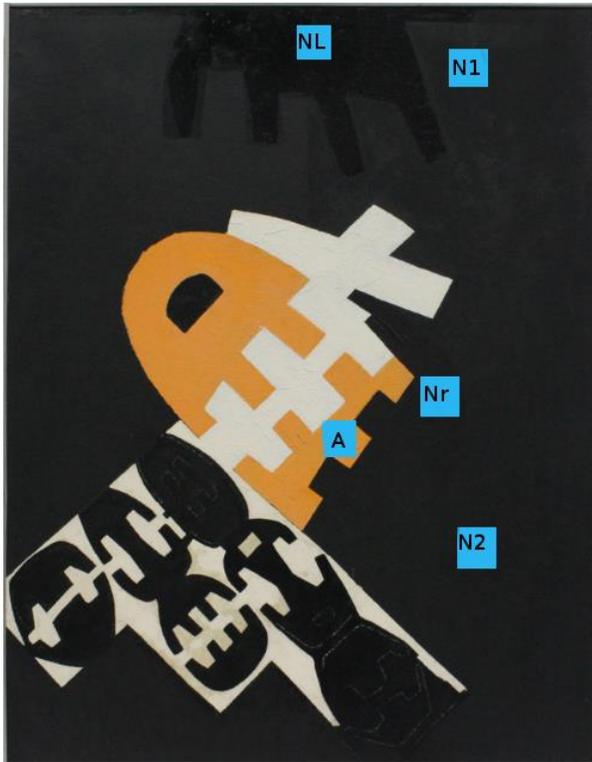


Figura a) Sezione in Microscopia Ottica di un campione prelevato da un provino di dipinto su tavola  
b) profilo stratigrafico NMR ottenuto misurando il provino in modo completamente non invasivo.

### Campagna di Misure sui Dipinti del Capogrossi: Studio della sovrapposizione degli strati pittorici

Nella campagna di misure effettuata sui dipinti del Capogrossi sono stati analizzati 3 dipinti: 207, 553, 538. Tutte le aree analizzate hanno la dimensione di  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ , ed uno spessore micrometrico di circa 20 micrometri. I profili sono stati eseguiti analizzando tutto lo spessore del dipinto di circa 1.5 mm con uno step di circa 50 micrometri.

#### 1) Dipinto 538



CAPOGROSSI 538

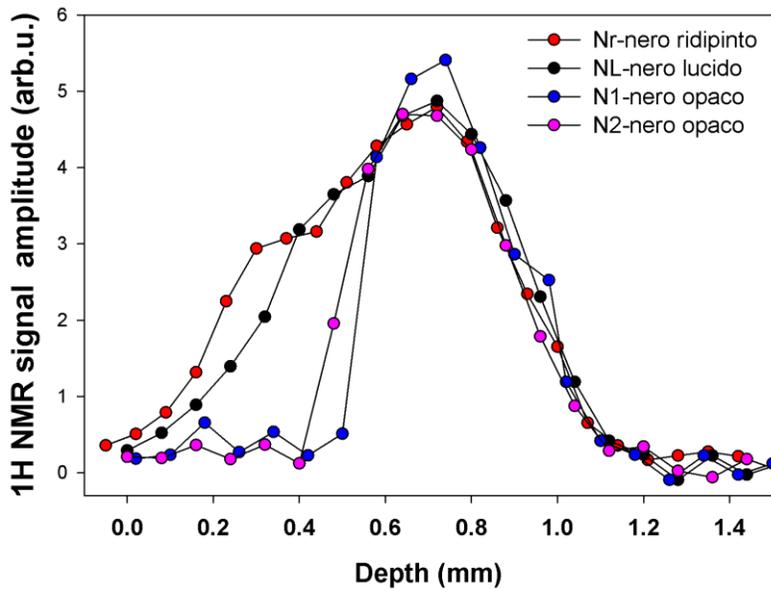


Figura 2. Profili 1H NMR

NL Area nero lucido

A area arancione

Nr Area nera, ridipinta

N2 Area nera senza ri-dipintura

In figura 2 sono mostrati i profili acquisiti nelle aree sopra descritte. Il dipinto, comprensivo della tela, risulta avere uno spessore di circa 1.2 mm.

Le aree dipinte in nero opaco, risultano costituite da uno spessore di circa 0.4 millimetri. Le aree nero lucido e nero ridipinto mostrano invece un aumento di spessore, dovuto alla presenza di più strati pittorici. In particolare, lo strato pittorico più spesso è osservabile sull'area nera ridipinta Nr, con uno spessore quasi doppio rispetto alle altre aree analizzate e di circa 0.7 mm. L'area lucida, NL, mostra la sovrapposizione di due strati pittorici a diverso spessore: lo strato più superficiale relativo allo strato lucido di circa 0.2 mm e un sottostante strato di circa 0.4 mm probabilmente relativo alla strato pittorico nero opaco del dipinto.

In figura 3 è riportato il profilo dell'area arancione, questo punto mostra il profilo di uno strato pittorico più spesso delle altre aree, probabilmente costituito da più di due strati. Lo spessore totale è di circa 0.9 mm. Ulteriori accertamenti verranno effettuati su questa area.

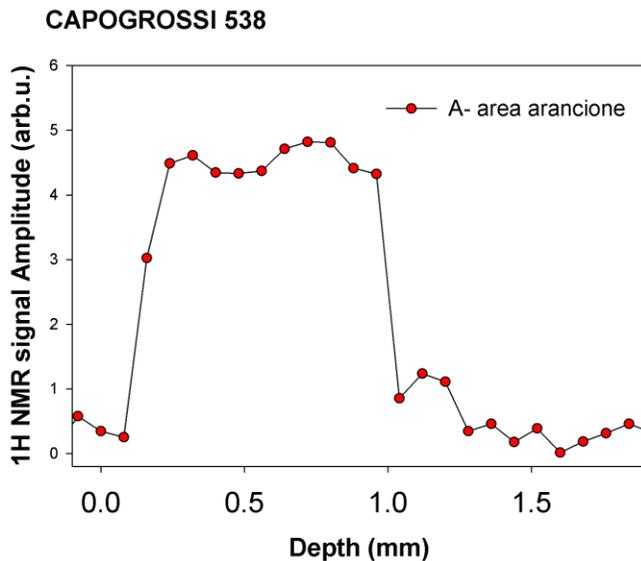
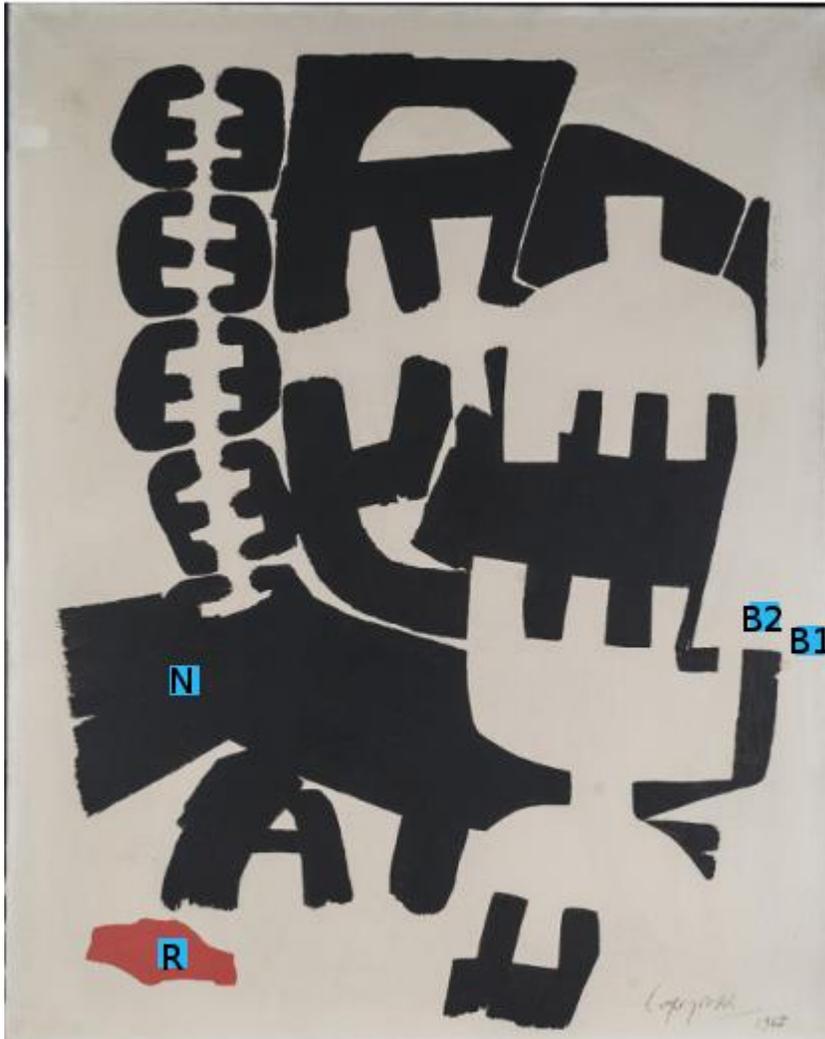


Figure 3 . Profilo 1H NMR area arancione

2) Dipinto 553



Sono stati analizzati 4 punti, nella descrizione delle aree analizzate sono riportate alcune informazioni ottenute dalle analisi all'infrarosso che vennero eseguite in contemporanea alle misure con l'NMR portatile.

Il punto B1- area bianca, in corrispondenza della cornice che è stata tolta. L'area risulta più chiara e priva di uno strato superficiale incurito che invece è osservabile su tutta l'area del dipinto. L'area all'esame IR non mostra la presenza di carbossilati presumibilmente di zinco. (legante ad Olio possibile miscela bianco di titanio e bianco di zinco, solfati);

il punto B2 – area bianca interno, rispetto al punto B1 l'area è caratterizzata dalla presenza di carbossilati e ossalati di ossido di zinco, oltre alla presenza delle sostanze sopra descritte, La preparazione del dipinto risulta analizzata da un punto preso di lato in cui sono presenti bianco di titanio ed olio);

il punto R- area rossa, dalle analisi IR l'area è caratterizzata dalla presenza di cera, olio, ossalati e carbossilati a concentrazione minore rispetto alle aree contigue.

### CAPOGROSSI 553

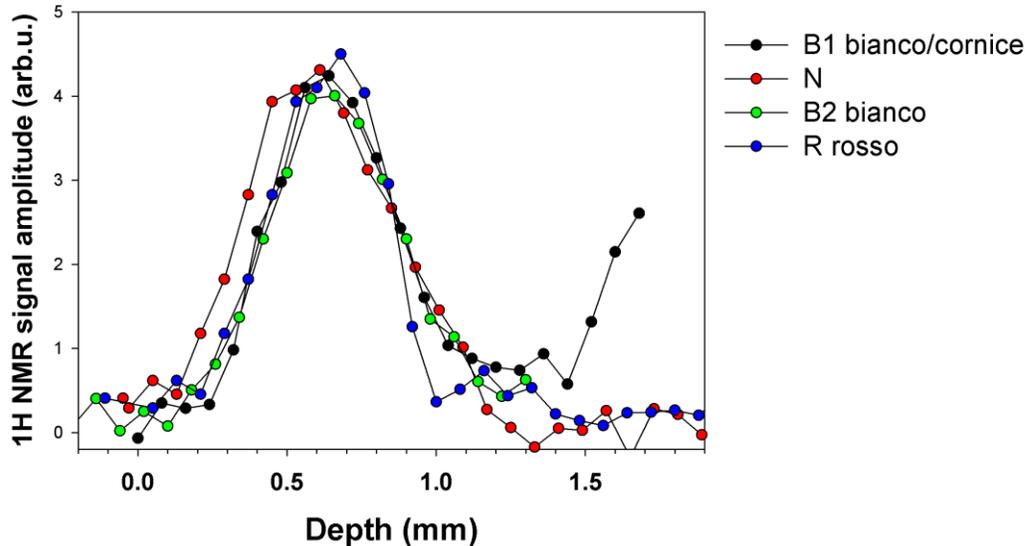
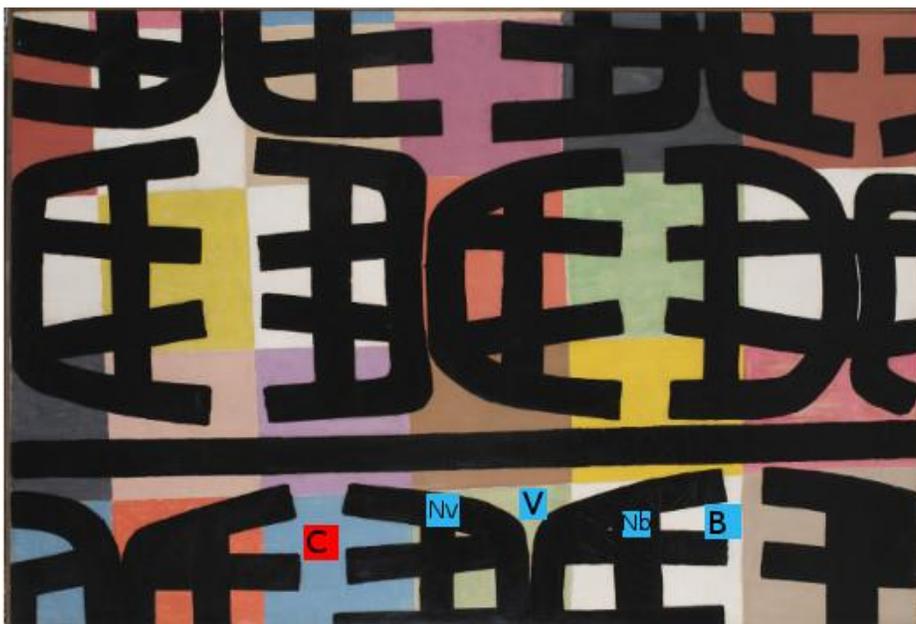


Figura 4. Profili  $^1\text{H}$  NMR sul dipinto 553.

I profili mostrano uno strato pittorico con uno spessore di circa 0.6 mm in tutte le aree analizzate, vedi Figura 4. L'area dipinta in nero mostra un leggero aumento di spessore di circa 0.1 mm. Nel profilo acquisito sull'area bianca in corrispondenza della cornice è possibile osservare ad una profondità di circa 1.5 mm il segnale del contenuto di idrogeno dell'asse di legno posizionato al disotto della tela e che costituisce l'intelaiatura del dipinto. Questo dato conferma che lo spessore del dipinto compresa la tela risulta essere di circa 1.2 mm.

L'area sotto la cornice non mostra uno spessore inferiore all'area ingiallita. Si ipotizza che l'ingiallimento non sia dovuto al degrado di uno strato sovrapposto (tipo vernice) che di conseguenza avrebbe dovuto aumentare lo spessore del dipinto, ma ad altri tipi di degrado riguardanti proprio la pellicola pittorica.

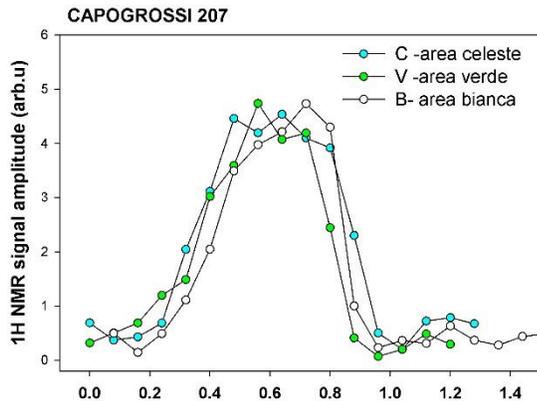
### 3) Dipinto 207



C- area celeste  
Nv -area nera opaca sovrapposta ad area verde  
V- area verde  
Nb - area nera sovrapposta ad aree bianca  
B – area bianca

In figura 5 sono riportati i profili ottenuti nelle aree verde, celeste e bianco.

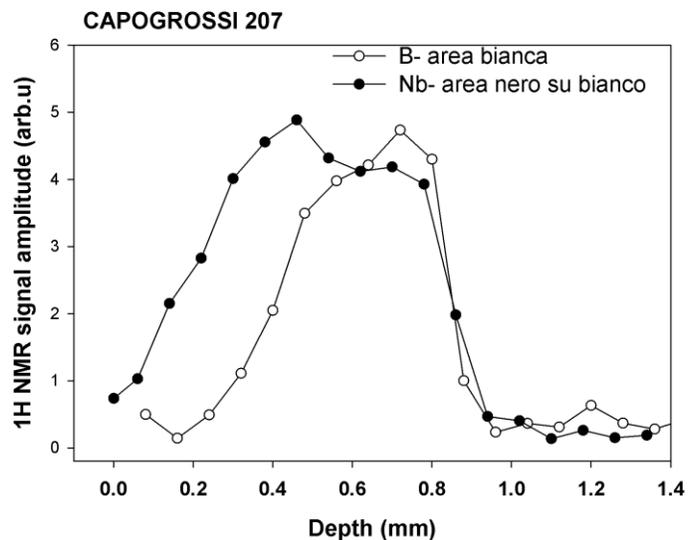
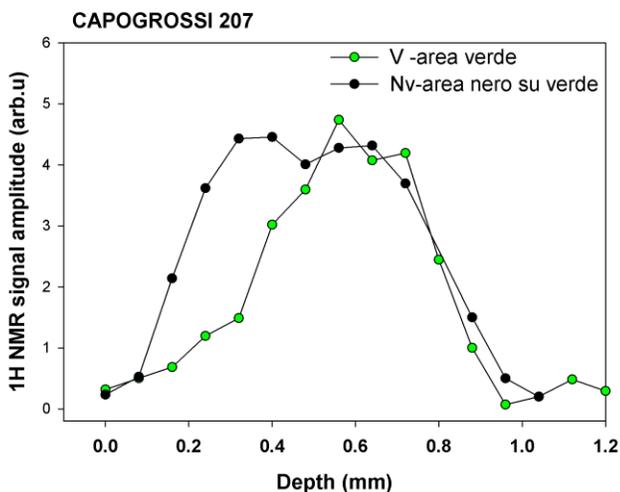
Figura 5.  $^1\text{H}$  NMR profili su aree colorate CAPOGROSSI dipinto 207



Le aree analizzate mostrano lo strato pittorico con uno spessore di circa 0.6 mm.

In figura 6 e 7 sono riportati i profili misurati sulle aree ridipinte di nero. Entrambe le zone analizzate mostrano la presenza di due strati pittorici, quello nero superficiale di circa 0.4 mm e quello sottostante di circa 0.6 mm relativo all'area colorata.

Figura 6 (sinistra) e 7 (destra), confronto dei profili  $^1\text{H}$  NMR ottenuti sulle aree colorate e sulle aree nere sovrastanti.

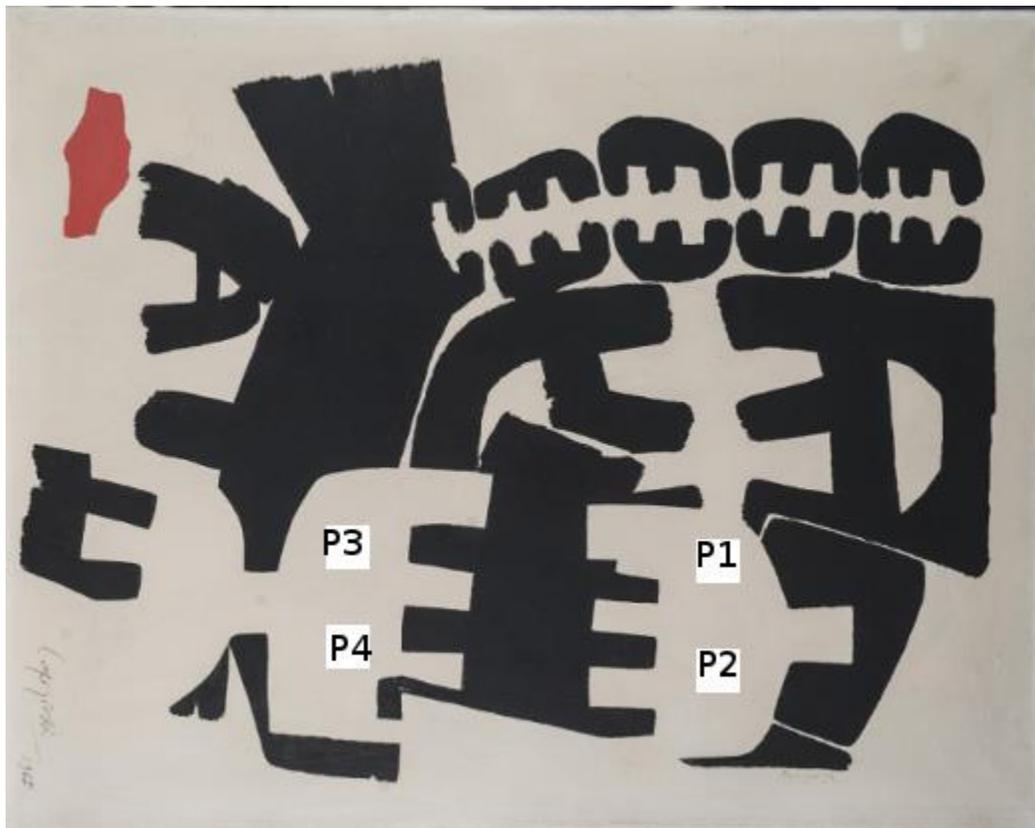


## Conclusioni

Le misure con NMR unilaterale hanno permesso di valutare lo spessore degli strati pittorici in diverse aree dei tre dipinti realizzati dal Capogrossi. È stato possibile ottenere informazioni sullo spessore dei diversi strati sovra messi e delle ridipinture sia degli strati lucidi che di quelli interessati dai ripensamenti, come l'area bianca ridipinta di nero nel dipinto 538.

## 2. Campagna di Misure sui Dipinti del Capogrossi: Studio dei diversi sistemi di pulitura – dipinto 553.

Nel dipinto 553 sono state selezionate 4 aree sullo strato pittorico bianco interessato da ingiallimento, vedi Figura 7.



**Figura 7.** Dipinto 553- P1-P4 aree monitorate con NMR portatile prima e dopo la pulitura.  
Dimensioni aree 5x5 cm circa.

Le aree P1-P4 sono state trattate con:

P1: Soluzione tampone+ aspiratore

P2: Soluzione tampone/velvesil+ aspiratore

P3: Soluzione tampone/vanzan + aspiratore

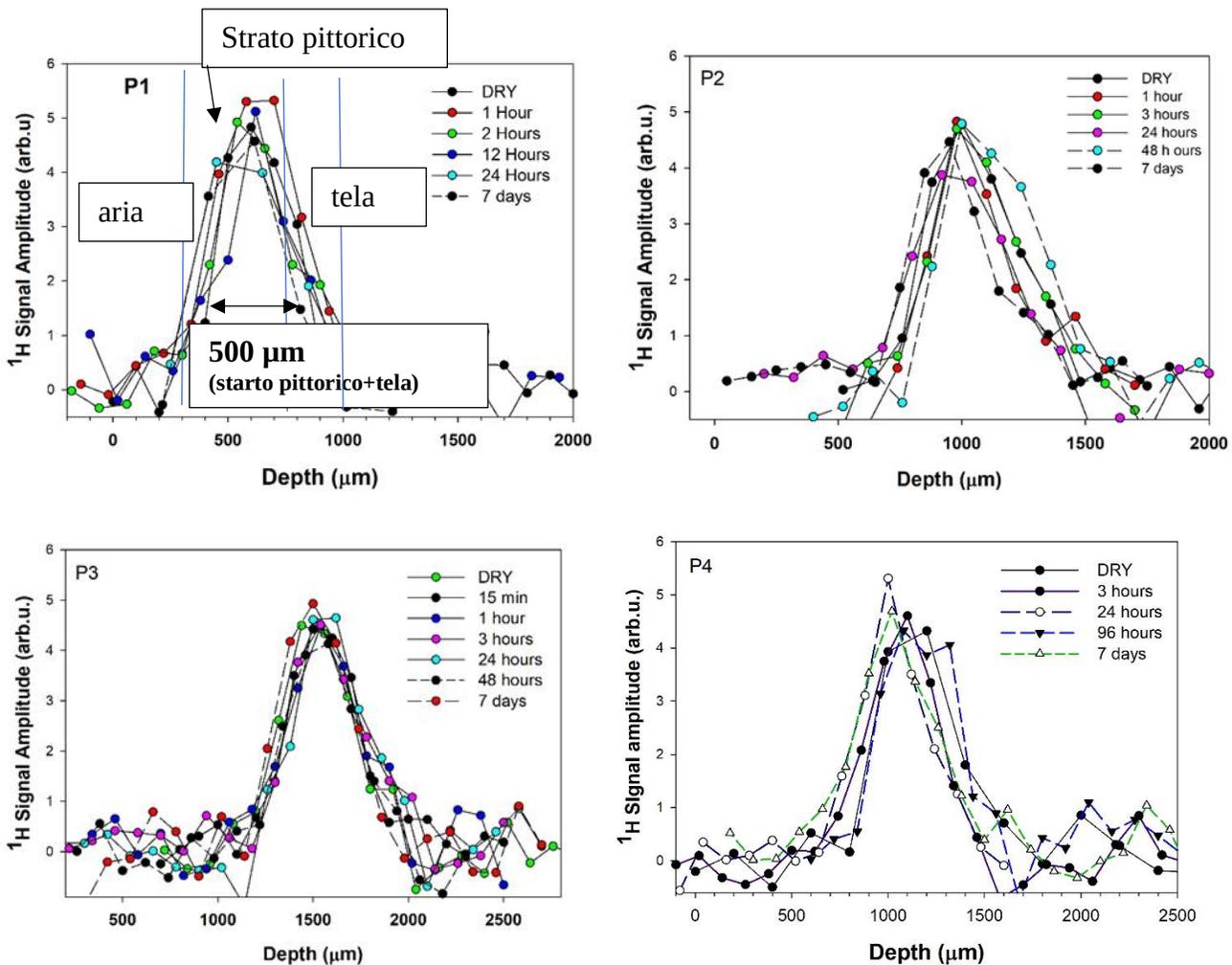
P4: soluzione tampone/agar + aspiratore

Sono state effettuate due diversi esperimenti NMR: il primo è stato quello di acquisire il profilo stratigrafico delle aree selezionate per valutare la variazione dello spessore dello strato pittorico dopo l'operazione di pulitura; il secondo esperimento chiamato CPMG ovvero misure dei tempi di rilassamento trasversale  $T_2$ , è stato effettuato sulla superficie, per ottenere informazioni sulle modifiche della dinamica dei moti molecolari delle molecole organiche dello strato pittorico, in particolare dell'olio polimerizzato, a seguito della pulitura. (NB. Il significato dei tempi di rilassamento  $T_2$ , verrà spiegato durante il commento dei risultati)

Risultati: A) i profili stratigrafici nelle aree P1-P4: studio variazione dello spessore (swelling)

In tutte le aree lo spessore dello strato pittorico più lo spessore della tela risulta omogeneo ed è di circa 500  $\mu\text{m}$ .

Confrontando i diversi profili stratigrafici delle aree analizzate, non si riscontrano significative variazioni dello spessore dello strato pittorico a seguito della pulitura. In particolare l'area P3 si è dimostrato la zona più inerte a seguito della pulitura, sia a tempi brevi, circa 1 ora dopo la pulitura, sia dopo 7 giorni.



Nelle aree P1 P2 e P4, si può riscontrare un leggero rigonfiamento, di poco più di 25 µm, questo aumento di spessore diminuisce fino a scomparire dopo 7 giorni. Nel punto P1 e P4 si riscontra invece un leggero aumento del contenuto di idrogeno nelle prime ore dopo l'applicazione. Tuttavia, a seguito dell'evaporazione della soluzione nelle prime 24 ore, il contenuto d'idrogeno ritorna a valori iniziali.

### B) Studio della variazione della dinamica molecolare dello strato pittorico (misura dei tempi di rilassamento $T_2$ )

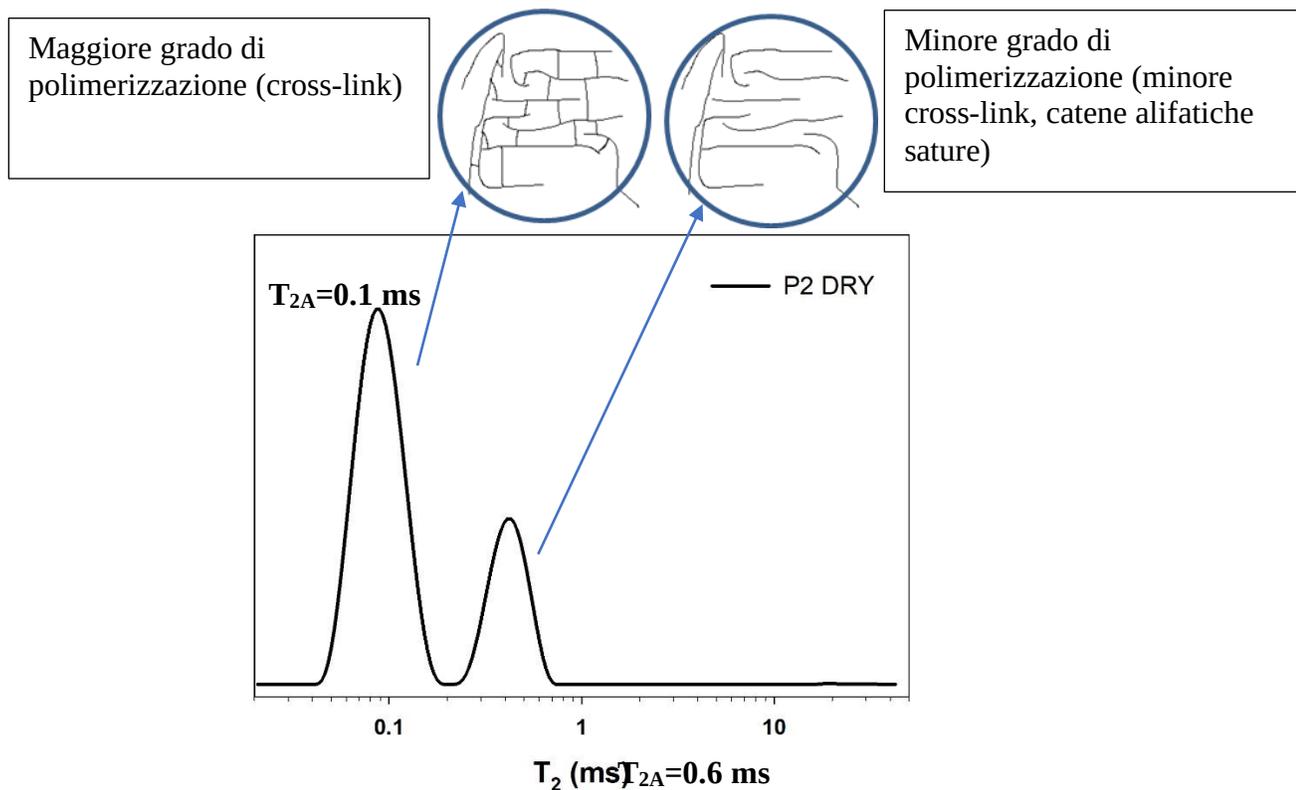
Prima di commentare i risultati ottenuti, è fondamentale spiegare che tipo d'informazione è possibile ottenere misurando i tempi di rilassamento trasversale  $T_2$ .

Il tempo di rilassamento trasversale,  $T_2$ , è un importante parametro NMR che può dipendere da numerosi fattori, nel caso dei dipinti ad olio i valori  $T_2$  sono correlati al grado di cross-link, al grado di idrolisi ed al peso molecolare delle componenti dell'olio di lino quindi alle sue proprietà visco-elastiche e di rigidità.

Nel caso del dipinto del Capogrossi, le aree selezionate P1-P4, analizzate PRIMA delle operazioni di pulizia mostrano delle sottili differenze in termini dei valori di  $T_2$ .

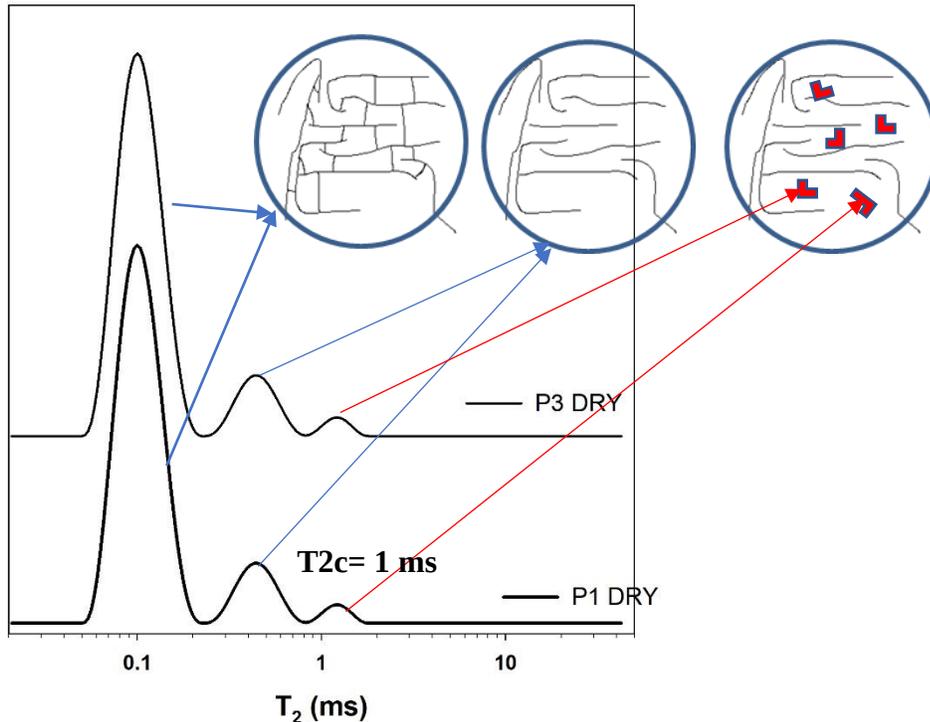
In figura 8 è possibile vedere la distribuzione dei tempi di rilassamento  $T_2$  che caratterizzano lo strato pittorico del punto P2.

Il grafico mostra due valori di  $T_2$  uno di circa 0.1 ms e l'altro intorno a 0.5-0.6 ms. La presenza di due tempi di rilassamento viene spiegata dalla presenza di due domini che si distinguono per diversa mobilità (moti molecolari) dell'idrogeno. Il  $T_2$  più corto è riferito a nuclei di idrogeno presenti in molecole che hanno un moto ridotto perché più cross-linkate (maggiore grado di polimerizzazione dell'olio), il  $T_2$  più lungo invece è relativo ad idrogeni con una maggiore mobilità all'interno del network polimerico dell'olio (idrogeni delle catene alifatiche sature). La presenza di due tempi di rilassamento  $T_2$  nel caso di olio polimerizzato è del tutto caratteristico, ed è stato trovato precedentemente in altri dipinti. L'area dei singoli picchi indica quanti idrogeni hanno quel tempo di rilassamento  $T_2$ , in questo caso quasi l'80% degli idrogeni appartiene all'olio polimerizzato a più alto grado di polimerizzazione.



**Figura 8: Distribuzioni  $T_2$  Punto P2**

I valori di  $T_2$ , sopra riportati, sono stati trovati in tutte le aree analizzate. Tuttavia per l'area P3 e P1 è stato trovato un terzo tempo di rilassamento,  $T_{2c}$  di circa 1 ms, vedi **Figura 9**.



Il terzo valore  $T_{2c}$ , di circa 1 ms può essere attribuito alla presenza di molecole a basso peso molecolare che mostrano una più alta mobilità. L'attribuzione di questa terza componente è molto interessante e sarà oggetto di un nuovo studio di ricerca. Per ora si ipotizza che trovandosi solo su due aree e non su tutte quelle analizzate, possa essere correlato ad un maggiore grado di idrolisi dell'olio causato dal suo naturale invecchiamento leggermente più avanzato sulle aree P1 e P3. E' noto infatti che i prodotti d'idrolisi dell'olio di lino sono acidi grassi sia saturi che insaturi, queste molecole in particolare quelle con catene alifatiche più corte (palmitico, stearico, ecc) possono avere una mobilità maggiore e per questo mostrare valori di  $T_2$  più lunghi. Non a caso queste molecole sono molto dinamiche e coordinandosi con particelle metalliche, possono essere responsabili della formazione e precipitazione dei saponi metallici osservabili sottoforma di protrusioni sui dipinti ad olio [1].

I risultati ottenuti mostrano che le aree seppur omogenee in spessore mostrano delle leggere differenze sullo stato di naturale invecchiamento dell'olio.

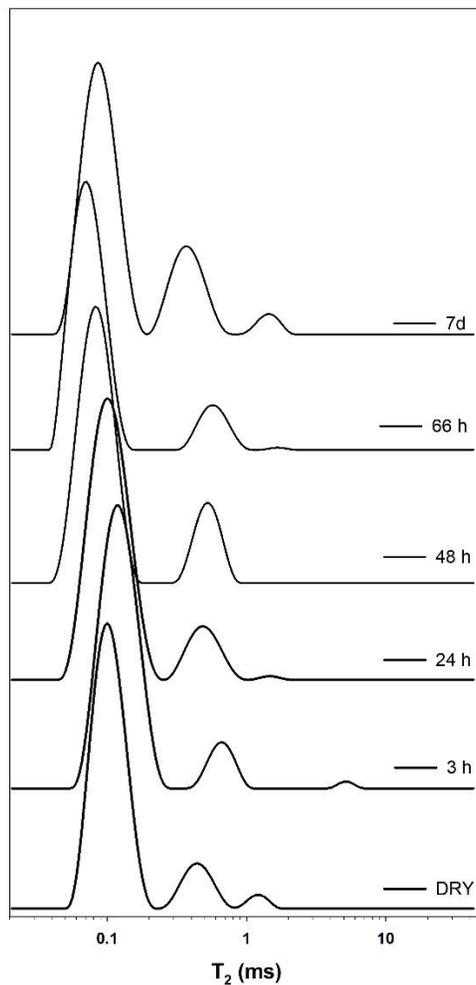
Nelle figure successive, sono mostrati valori dei  $T_2$  misurati sulle aree P1-P4 DOPO la pulitura, la superficie del dipinto è stata monitorata fino a 7 giorni dalla pulitura.

<sup>1</sup> *Metal Soaps in Art: Conservation and Research*; (Eds. Casadio, F.; Keune, K.; Noble, P.; van Loon, A.; Hendriks, E.; Centeno, S.; Osmond, G.) Rijksmuseum: Amsterdam, 2019.

### P1 Soluzione tampone+aspiratore

P1/time (hours)	Wa	T2a	Wb	T2b	Wc	T2c
DRY	85%	0.10	12%	0.5	3%	1.2
3h	89%	0.12	10%	0.7	1%	5
24h	86%	0.10	13%	0.5	<1%	1.5
48h	82%	0.08	18%	0.5	-	-
66h	87%	0.07	12%	0.6	<0.5%	1.8
7d	74%	0.10	23%	0.4	3%	1.5

Tabella: Valori dei tempi di rilassamento trasversale T<sub>2</sub>

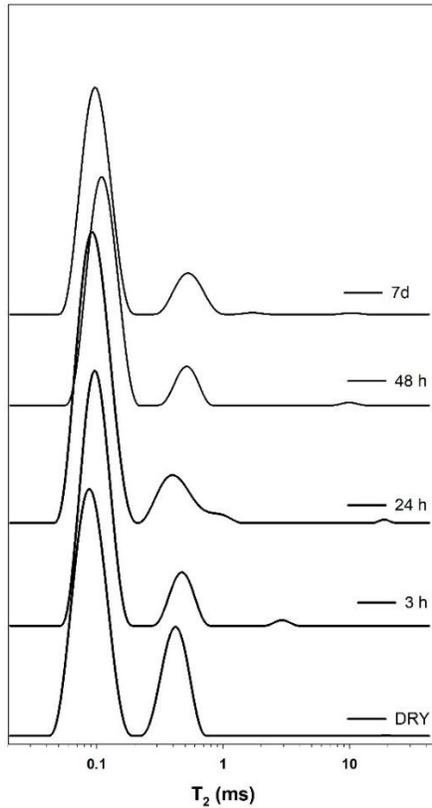


### P2 Velvesil

Tabella: Valori dei tempi di rilassamento trasversale T<sub>2</sub>

P2/time (hours)	Wa	T2a	Wb	T2b	Wc	T2c
DRY	74%	0.09	26%	0.4	-	-

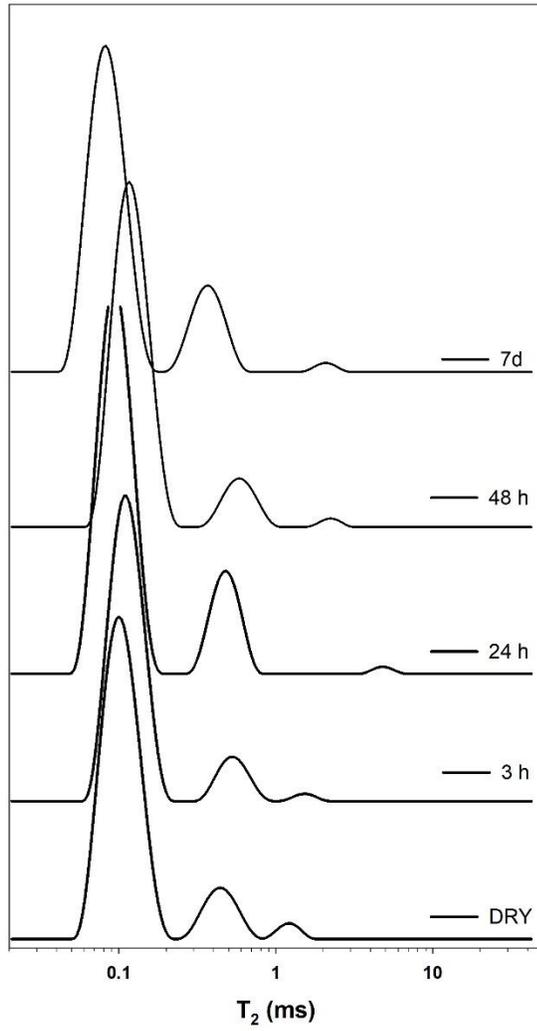
3h	84%	0.1	15%	0.5	1%	3.0
24h	84%	0.1	14%	0.4	2%	0.7
48h	89%	0.1	11%	0.5	-	-
7d	85%	0.1	15%	0.5	-	-



### P3 Vanzan+aspiratore

Tabella: Valori dei tempi di rilassamento trasversale  $T_2$

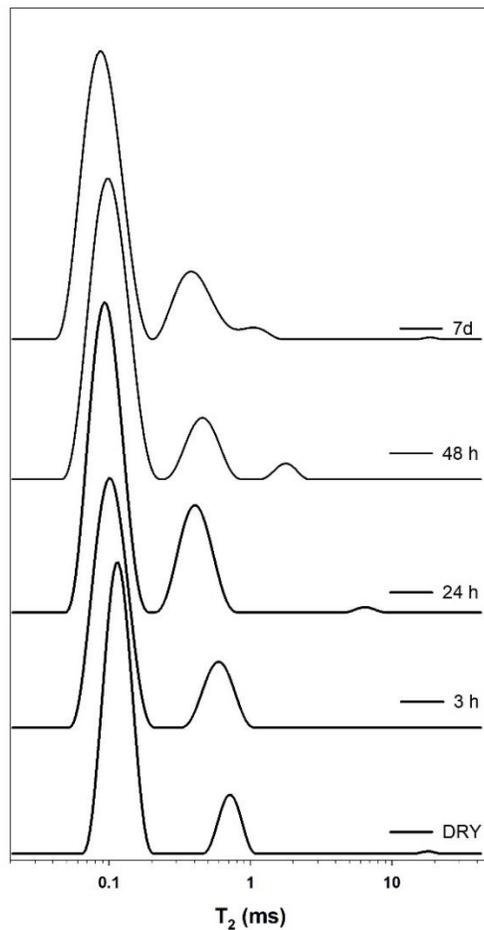
P3/time (hours)	Wa	T2a	Wb	T2b	Wc	T2c
DRY	85%	0.10	12%	0.47	3%	1
3h	87%	0.11	12%	0.54	1%	1.6
24h	81%	0.10	18%	0.50	1%	5
48h	87%	0.12	11%	0.60	2%	2
7d	80%	0.09	18%	0.40	2%	2



#### P4 AGAR

Tabella: Valori dei tempi di rilassamento trasversale  $T_2$

P4/time (hours)	Wa	T2a	Wb	T2b	Wc	T2c
DRY	86%	0.12	14%	0.7	-	-
3h	81%	0.10	19%	0.6	-	-
24h	74%	0.10	25%	0.4	1%	7
96h	84%	0.10	14%	0.5	2%	2
7d	80%	0.10	18%	0.4	2%	1



**Conclusioni:** I risultati mostrano che un aumento della mobilità e quindi un leggero aumento della viscoelasticità dell'olio si ha particolarmente nel P1, dove è stata trovata una aumento degli idrogeni nel dominio più mobile, una diminuzione degli idrogeni più fortemente cross-linkati ed un aumento delle componenti a basso peso molecolare. Nei punti P2- P4 questo effetto è notevolmente inferiore, e



tutte le puliture hanno comportato un blando effetto sulle proprietà viscoelastiche dello strato pittorico. Tuttavia, si osserva un maggiore effetto delle puliture nelle aree più idrolizzate. In termini di variazione della mobilità (rigidità e viscoelasticità) il punto P2 risulta quello meno influenzato dalle puliture.

Roma 29 Marzo 2019