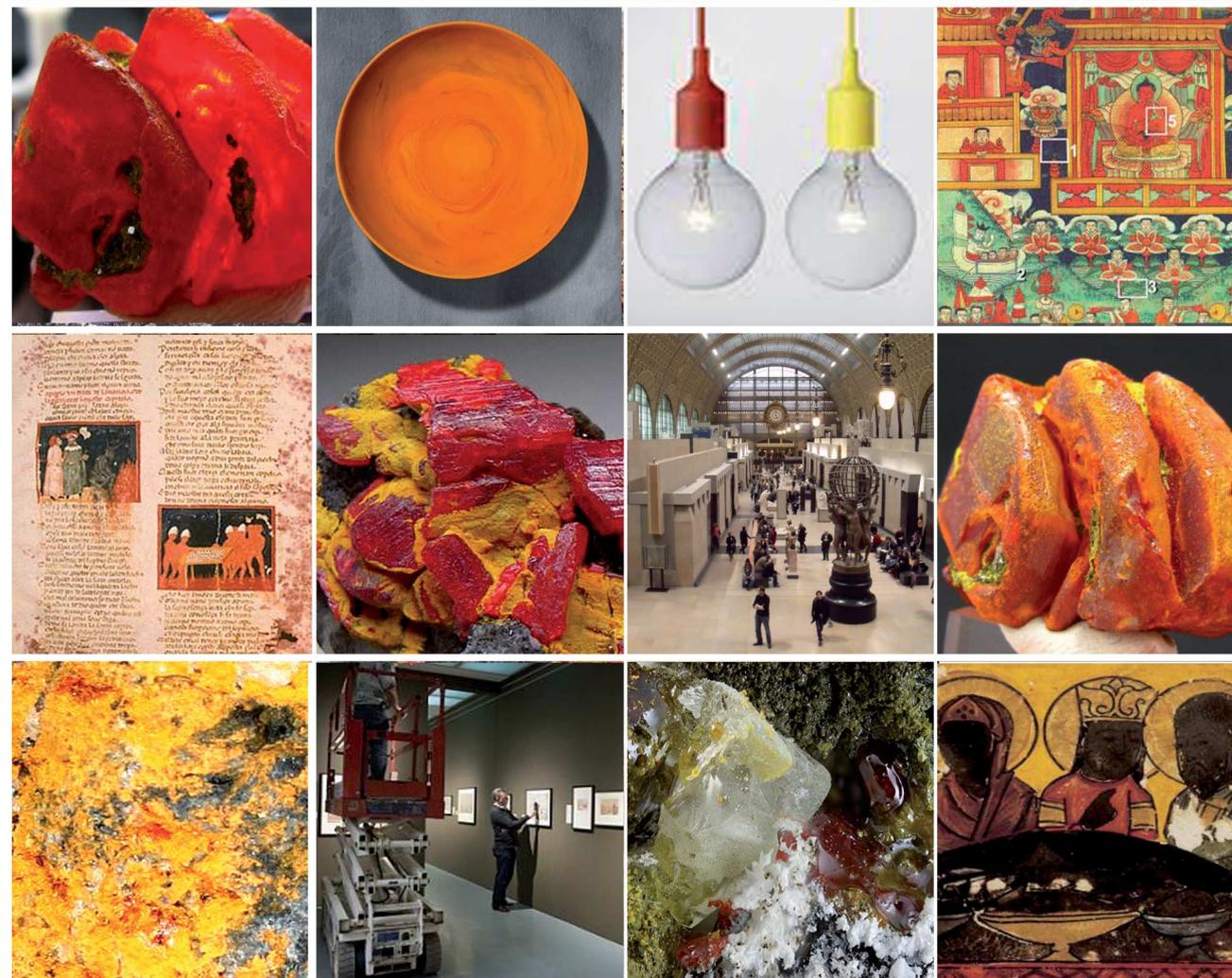


La trasformazione del realgar come sistema per lo studio della migliore illuminazione applicata ai beni culturali

Andrea Macchia





SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Dottorato di ricerca:
**Scienze Applicate alla Protezione
dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

Dipartimento di Scienze della Terra

Coordinatore: **Prof. Adriana MARAS**

Tutore Scientifico:
Prof. Luigi CAMPANELLA
Prof. Adriana MARAS

Referente interno:
Dr. Stella NUNZIANTE

Referente esterno:
Prof. Enrico CILIBERTO

Docenti Esaminatori:
Prof. Guido BISCONTIN
Prof. Giovanni Ettore GIGANTE
Dr. Anna Maria MERCURI

**La trasformazione del realgar
come sistema per lo studio della
migliore illuminazione
applicata ai beni culturali**

**The case of realgar photo
oxidation: looking for the best
lighting system applied to
cultural heritage**

Andrea MACCHIA

XXIV Ciclo

Abstract

In a museum all objects are subjected to decay caused by many contributing factors: temperature, humidity, pollutants. Among these environmental risks, light remains unique because it can neither be eliminated nor completely controlled. Light is necessary for viewing a work of art, but, as it involves the transmission of energy, it can damage the artwork. Nowadays, the most common methods for controlling light are based on the spectrum of the sources and on the control of the overall lighting intensity. In particular, museum lighting guidelines recommend to limit the time of illumination or to remove wavelengths of light to which human eyes are insensitive. The most important parameters are illuminance and time of exposure. According to CIE 157:2004, cultural heritage objects are classified according to their sensibility to light exposure in no sensibility, low sensibility, medium sensibility and high sensibility, but no guidelines directly consider the photo-chemical interaction between artwork and light. This survey aims at determining how lighting systems can be standardized and developed, by studying the interaction between light and the materials constituting cultural property. To develop this research, an interesting case-study was considered as starting point: the arsenic sulphides photo-oxidation induced by visible light. In particular, among arsenic sulphides, realgar photo-degradation was studied, as this pigment was used since antiquity. Light transforms realgar (red mineral, As_4S_4) in arsenolite (white if powdered, As_2O_3) and pararealgar (yellow, As_4S_4), a compound with the same formula of realgar but characterized by a different disposition of sulphur and arsenic atoms. The process isn't still completely clarified. This study deepens realgar degradation and determines the capacity of inducing degradation by different halogen lamps and a LED lamp, used in museum exhibitions. The survey was carried out by means of FT-IR, micro-RAMAN spectroscopy, SEM/EDX, XRD, XPS and spectra colorimeter analysis. Because vision is generated by the brain interactions with energy and matter, the capacity of eyes to evidence the realgar transformation has been studied. This aspect allows to know the best lighting source in terms of lighting reproduction and quality. The results partly confirm literature studies about the realgar degradation induced by light, but also suggest that some mechanisms are still not completely clarified. The LED lamp produces a less degradation, keeping a high quality of lighting.

...Dovete portar pazienza con me. Specialmente perché nelle scienze è tutto diverso da quello
che sembrerebbe secondo il buon senso....
Bertolt Brecht in Vita di Galileo

Indice

Capitolo I: Introduzione

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 1.1 Scopo della ricerca | Pag. 1 |
| 1.2 I solfuri di arsenico | Pag. 2 |
| 1.3 Il realgar | Pag. 3 |
| 1.4 Orpimento | Pag. 4 |
| 1.5 Il realgar, l'orpimento e il pararealgar come pigmento | Pag. 5 |
| 1.6 Illuminamento | Pag. 6 |
| 1.7 Reazioni di foto ossidazione | Pag. 9 |
| 1.8 Illuminazione in ambito museale e sorgenti di illuminazione considerate nella sperimentazione | Pag. 10 |
| 1.9 Arsenico nei sistemi biologici | Pag. 12 |
| 1.9 Bibliografia | Pag. 20 |

Capitolo 2: Caratterizzazione del pararealgar e degli altri prodotti dovuti alla trasformazione fotochimica del realgar mediante microRaman

| | |
|--------------------------------------------------------------------|---------|
| 2.1 Background | Pag. 27 |
| 2.2 Materiali e metodi utilizzati nell'analisi Raman | Pag. 28 |
| 2.3 Risultati | Pag. 30 |
| 2.3.1 Degrado del realgar | Pag. 30 |
| 2.3.2 Degrado del realgar mescolato a differenti medium pittorici | Pag. 34 |
| 2.3.3 Degrado indotto da diverse sorgenti alogene di illuminazione | Pag. 36 |
| 2.4 Sintesi dei risultati | Pag. 38 |
| 2.5 Bibliografia | Pag. 39 |

Capitolo 3: Studio del realgar mediante diffrazione a raggi X (XRD)

| | |
|---------------------------|---------|
| 3.1 Background | Pag. 40 |
| 3.2 Materiali e metodi | Pag. 41 |
| 3.3 Risultati | Pag. 41 |
| 3.4 Sintesi dei risultati | Pag. 45 |
| 3.5 Bibliografia | Pag. 46 |

Capitolo 4: Indagini FTIR per lo studio del processo di trasformazione del realgar

| | |
|-----------------------------------|---------|
| 4.1 Materiali e metodi | Pag. 48 |
| 4.2 Risultati | Pag. 48 |
| 4.2.1 Degrado con lampada alogena | Pag. 48 |
| 4.2.2 Degrado con lampada LED | Pag. 51 |
| 4.2.3 Orpimento | Pag. 53 |
| 4.3 Sintesi dei risultati | Pag. 54 |
| 4.4 Bibliografia | Pag. 54 |

Capitolo 5: Studio del degrado del realgar mediante microscopia elettronica a scansione con sistema di microanalisi EDS

| | |
|---------------------------|---------|
| 5.1 Materiali e metodi | Pag. 55 |
| 5.2 Risultati | Pag. 55 |
| 5.3 Sintesi dei risultati | Pag. 56 |
| 5.4 Bibliografia | Pag. 57 |

| | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------|----|
| Capitolo 6: Studio della cinetica di ossidazione del realgar in aria e soluzione acquosa | Pag. | 58 |
| 6.1 Materiali e metodi | Pag. | 58 |
| 6.2 Risultati | Pag. | 59 |
| 6.2.1 Soluzione acquosa | Pag. | 60 |
| 6.2.2 Ossidazione in aria | Pag. | 63 |
| 6.4 Sintesi dei risultati | Pag. | 65 |
| 6.5 Bibliografia | Pag. | 66 |
| Capitolo 7: Analisi spettrocolorimetriche per lo studio della trasformazione realgar | Pag. | 67 |
| 7.1 Background | Pag. | 67 |
| 7.2 Materiali e metodi | Pag. | 67 |
| 7.3 Risultati | Pag. | 68 |
| 7.3.1 Influenza del copri – oggetto nelle misura di colore | Pag. | 68 |
| 7.3.2 Analisi del realgar | Pag. | 68 |
| 7.4 Sintesi dei risultati | Pag. | 70 |
| 7.5 Bibliografia | Pag. | 70 |
| Capitolo 8. L'antisetico realgar | Pag. | 71 |
| 8.2 Materiali e Metodi | Pag. | 71 |
| 8.3 Risultati | Pag. | 71 |
| 8.3.1 Sperimentazione con il lievito | Pag. | 71 |
| 8.3.2 Sperimentazione con batteri e test di inibizione della proliferazione del lievito | Pag. | 72 |
| 8.4 Sintesi dei risultati | Pag. | 73 |
| Capitolo 9: Studio del degrado del realgar mediante XPS | Pag. | 73 |
| 9.1 Materiali e Metodi | Pag. | 74 |
| 9.2 Risultati | Pag. | 75 |
| 9.3 Sintesi dei risultati | Pag. | 77 |
| 9.4 Bibliografia | Pag. | 77 |
| Capitolo 10: Aspetto percettivo relativo al degrado del realgar | Pag. | 78 |
| 10.1 Materiali e metodi | Pag. | 78 |
| 10.2 Risultati | Pag. | 78 |
| 10.3 Sintesi dei risultati | Pag. | 82 |
| Capitolo 11: Discussione | Pag. | 83 |
| 11.1 Bibliografia | Pag. | 85 |
| Capitolo 12: Conclusioni | Pag. | 86 |
| Ringraziamenti | Pag. | 87 |

Indice Tabelle

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Tabella I. Minerali caratteristici del sistema As-S | Pag. 2 |
| Tabella II. Studi riferiti ai polimorfi dei solfuri di arsenico | Pag. 2 |
| Tabella III- Sintesi delle caratteristiche del realgar e orpimento | Pag. 5 |
| Tabella IV. Esposizione luminosa totale per differenti classi di beni culturali (CIE 157:2004) | Pag. 13 |
| Tabella V_ Linee guida per danni dovuti a radiazione luminosa in ambiente museale | Pag. 13 |
| Tabella VI_ valori di massima luminescenza suggeriti per le esibizioni nei musei | Pag. 14 |
| Tabella VII_ Sorgenti di illuminazione utilizzate nella sperimentazione | Pag. 15 |
| Tabella VIII_ Categorie relative all'indice di resa cromatica | Pag. 19 |
| Tabella IX_ Indice di resa cromatica riferito alle diverse lampade utilizzate nella sperimentazione | Pag. 20 |
| Tabella X_ Posizione dei picchi e relative intensità degli spettri Raman dei principali solfuri di arsenico | Pag. 27 |
| Tabella XI_ Sorgenti di illuminazione utilizzate nella sperimentazione Raman | Pag. 29 |
| Tabella XII_ Caratteristiche lampada a Led | Pag. 29 |
| Tabella XIII_ Picchi Raman dell'arsenolite | Pag. 32 |
| Tabella XIV_ Sommario delle informazioni cristallografiche relative ai solfuri di arsenico [Kyono,2010] | Pag. 40 |
| Tabella XV_ Sorgenti di illuminazione utilizzate nella sperimentazione mediante XRD | Pag. 41 |
| Tabella XVI_ Posizione dei picchi e relative intensità IR del realgar e dell'orpimento | Pag. 47 |
| Tabella XVII_ Sorgenti di illuminazione utilizzate nella sperimentazione mediante FTIR | Pag. 48 |
| Tabella XVIII_ Arsenico e zolfo contenuto nei campioni al tempo=0 (Analisi SEM/EDS) | Pag. 56 |
| Tabella XIX_ Analisi EDS relative al l'analisi EDS del campione 1 al tempo 0 | Pag. 56 |
| Tabella XX_ Rapporto As/S molare | Pag. 57 |
| Tabella XIX_ Analisi colorimetriche per valutare l'influenza del copri oggetti | Pag. 68 |
| Tabella XX_ Parametri L*,a*.b* medi relativi al realgar tal quale (orig) e nei diversi tempi di irraggiamento indicati come ore+h (std<0.5) | Pag. 69 |
| Tabella XXI_ Differenze dei parametri colorimetrici nei diversi tempi rispetto al realgar originale (orig) | Pag. 69 |
| Tabella XXII_ consumo di ossigeno in ppm dopo 20 minuti misurato con differente numero di pasticche (past) di realgar + agar | Pag. 72 |
| Tabella XXIV_ Verifica capacità di inibizione respiratoria(differenza dei ppm di O2 cons del realgar e del realgar dopo esposizione alla luce visibile per 36 ore (realgar degr.) | Pag. 72 |
| Tabella XXV_ Colori del sistema Pantone utilizzati e relativi parametri CIE-L*a*b* | Pag. 79 |
| Tabella XXVI_ Percentuali degli individui che ha associato il colore percepito all'esatto colore nel sistema Pantone | Pag. 79 |
| Tabella XXVII_ Variabilità tasselli divisi per legante: para | Pag. 79 |
| Tabella XXVIII_ Differenze cromatiche medie dei tasselli, prima e dopo degradazione con Suntest espressi in ΔE | Pag. 79 |
| Tabella XXIX. Colori del sistema Pantone indicati come colori dei tasselli da l maggior numero di persone per ogni gruppo | Pag. 80 |
| Tabella XXX. Degrado indotto a tempi differenti di esposizione al Suntest e colore percepito | Pag. 81 |

Indice Figure

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Figura 1_Diagramma di fase sistema Cu-S | Pag. 3 |
| Figura 2_Schema del degrado del realgar [Kyono, 2005] | Pag. 4 |
| Figura 3_Thangka n.ET98 da Buriazia (19 ° secolo) | Pag. 6 |
| Figura 4_Rappresentazione schematica degli orbitali dell'ossigeno biatomico in diversi stadi di riduzione. | Pag. 11 |
| Figura 4_Schema relative alle possibili foto ossidazioni | Pag. 12 |
| Figura 6_ Attuali tipi di sorgenti luminose | Pag. 14 |
| Figura 7. Temperatura di colore: diagramma CIE | Pag. 15 |
| Figura 8_Spettro caratteristico lampade alogene con filamento di tungsteno | Pag. 16 |
| Figura 9_Spettro relativo alla irradianza assoluta di una lampada Masterline ES 35W | Pag. 17 |
| Figura 10_Spettri relative alla lampada Decostar (www.osram.com) | Pag. 17 |
| Figura 11_Spettro relative alla lampada Halostar 50W (www.osram.com) | Pag. 18 |
| Figura 12_Spettro Lampada CFL a vapori di mercurio | Pag. 18 |
| Figura 13_Spettro LED a luce bianca calda | Pag. 19 |
| Figura 14_Diagramma Eh- pH per le specie di As in H ₂ O [Bissen e Frimmel, 2003]. | Pag. 21 |
| Figura A_Cella di degrado: sistema 1 | Pag. 28 |
| Figura B_Cella di degrado: sistema 2 | Pag. 28 |
| Figura 15_Spettri realgar naturale, realgar sintetico e orpimento | Pag. 30 |
| Figura 16_Spettri realgar sintetico irradiato per diversi tempi | Pag. 31 |
| Figura 17_Ipotesi di trasformazione da realgar in pararealgar, pallina rossa=arsencio, pallina gialla=zolfo [Bonazzi et al., 2011] | Pag. 31 |
| Figura 18_Rappresentazione dello spettro relativo a realgar dopo 72 ore di irraggiamento con lampada alogena ed illustrazione dei risultati della procedura di curve fitting. | Pag. 32 |
| Figura 19_Spettri raccolti su realgar sintetico a differenti tempi di degrado(0-10.5 h) | Pag. 32 |
| Figura 20_Spettri relativi all'orpimento tal quale e dopo 72 ore di irradiazione con lampada alogena | Pag. 33 |
| Figura 21a e 21b_a)Spettri relativi all'orpimento tal quale, dopo 1 e 2 settimane di irraggiamento con lampada alogena b) Particolare della zona compresa tra 180 cm ⁻¹ e 260 cm ⁻¹ | Pag. 33 |
| Figura 22_Spettri riguardanti il realgar degradato in atmosfera di N ₂ per vari tempi | Pag. 34 |
| Figura 23_Confronto tra realgar in olio di lino e in uovo, degradato con lampada alogena per 72 ore | Pag. 34 |
| Figura 24_Spettri Raman relativi a zone differenti dello spettro campione di realgar degradato mediante Suntest per 24 ore | Pag. 35 |
| Figura 25_Spettri del realgar con i diversi leganti degradati con il Suntest per 24 h | Pag. 35 |
| Figura 26_Spettri Raman realgar degradato con diverse lampade a 72 ore; duluxstar=os11W, halostar=osAlo50w, Masterline=masterLine e decostar=decos35W | Pag. 36 |
| Figura 27_Spettri di emissione concernenti le lampade utilizzate nella sperimentazione | Pag. 36 |
| Figura 58_Spettri Raman realgar disperso in gomma arabico degradato con diverse lampade a 72 ore | Pag. 37 |
| Figura 29_Spettro di emissione LED Osram Sylvania | Pag. 37 |
| Figura 30_Spettri Raman realgar degradato lampada LED per diversi tempi | Pag. 38 |
| Figura 31_Diffratogrammi espressi in 2θ del realgar utilizzato nella sperimentazione, dal basso verso l'alto rispettivamente: Realgar sintetico; campione 1 realgar naturale; campione 2 realgar naturale; campione 3 realgar naturale; campione 4 realgar naturale; campione 5 realgar naturale. | Pag. 42 |
| Figura 32_Profilo XRD relativi a realgar irradiato mediante lampada alogena da 100W. $\chi = \chi$ fase, PR=pararealgar, As=Arsenolite | Pag. 42 |
| Figura 33_Realgar degradato mediante alogena per una settimana. Pr: i picchi del pararealgar, As: i picchi dell'arsenolite | Pag. 43 |
| Figura 34_Andamento % realgar, pararealgar, arsenolite in funzione del tempo ottenuto dall'analisi semiquantitativa dei diffratogrammi nei diversi tempi | Pag. 43 |
| Figura 35_Realgar + uovo degradato a diversi tempi con lampada alogena 110w. Rea0= realgar originale; Uovo 1h,36h,72h= campione di realgar mescolato con uovo degradato per 11,36 e 72 ore | Pag. 44 |
| Figura 36_Diffratogrammi realgar + media:gomma Arabica (gomma), olio di lino (olio), uovo (uovo) degradati mediante Suntest | Pag. 44 |
| Figura 37_Diffratogrammi realgar degradato con diverse lampade a 36 ore; duluxstar=os11W, halostar=osAlo50w, Masterline=masterline e decostar=decos35W | Pag. 45 |
| Figura 38_Spettro IR del realgar | Pag. 48 |
| Figura 39_Spettro IR Realgar degradato mediante alogena a diversi tempi di esposizione. Tempi in ore (h): 0, 1, 3, 6, 9, 16, 36, 168. In alto sono riportate le bande dello spettro ad una settimana di degrado (168 h) | Pag. 49 |
| Figura 40_Spettri IR: realgar degradato mediante alogena a diversi tempi di esposizione. Le linee indicano i picchi intensi del realgar al fine di monitorare l'evoluzione | Pag. 49 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Figura 42. Spettro realgar a 9 ore di degrado. Picchi identificati mediante elaborazione con il software PeakFit | Pag. 50 |
| Figura 43_ Dettaglio della zona spettrale compresa tra 400-520 cm^{-1} per i campioni di realgar degradati a 9h, 16h 36 h | Pag. 51 |
| Figura 44_ Spettro IR di Realgar, esposizione lampada LED a diversi tempi | Pag. 52 |
| Figura 45_ Confronto tra gli spettri relativi a realgar degradato con lampada alogena per 36 ore (alo36h) e degradato con led per 40 ore (Led40h): dettaglio spettrale 220-375 cm^{-1} | Pag. 52 |
| Figura 46_ Spettri IR relativi a realgar degradato 1 settimana con LED (=Led1week) e lampada alogena(=ALo1week) | Pag. 53 |
| Figura 47_ Spettro IR relativo all'orpimento | Pag. 53 |
| Figura 48_ Variazione del rapporto AS/S a diversi tempi di esposizione | Pag. 56 |
| Figura 49_ Schema della cella utilizzata nella sperimentazione | Pag. 58 |
| Figura 50_ Tipica curva potenziale tempo ottenuta dalle misure eseguite | Pag. 60 |
| Figura 51_ Fitting curva di potenziale (polinomiale di 5° grado) | Pag. 60 |
| Figura 52_ Andamento medio delle curve di potenziale misurato e relativa deviazione standard | Pag. 61 |
| Figura 53_ Confronto degli andamenti medi relativi a diverse temperature (80°C, 40°C, 15°C) nell'intervallo 200-700 minuti | Pag. 61 |
| Figura 6. Elaborazione dell'andamento relative a 80°C con PeakFit | Pag. 62 |
| Figura 55_ Confronto come fig. 5 dopo elaborazione con PeakFit | Pag. 62 |
| Figura 7_ Andamento del processo a differenti pH | Pag. 63 |
| Figura 57_ Andamento in funzione della temperature (45 C°=45, 90 C°=90) del processo di ossidazione monitorato mediante sensore per O2 Detcon | Pag. 64 |
| Figura 58_ Logaritmo della percentuale media di ossigeno monitorata mediante sensore Detcon | Pag. 66 |
| Figura 59_ Analisi colorimetriche per valutare l'influenza del copri oggetti: dischetto non coperto dal copri-oggetti (n.c.); coperto (c1); scopeto e ricoperto nuovamente (c2) | Pag. 69 |
| Figura 60_ Curve spettrali medie relativi al realgar tal quale (orig) e nei diversi tempi di irraggiamento indicati come ore+h (std<0.5) | Pag. 70 |
| Figura 61_ Diagramma spazio CIE L*a*b* | Pag. 71 |
| Figura 62_ Andamento nel tempo dei parametri L*a*b* (std<0.5) | Pag. 71 |
| Figura 63_ Test di inibizione della crescita radiale del lievito in presenza di realgar | Pag. 74 |
| Figura 64_ XPS: Perkin Elmer PHI ESCA/SAM 5600 Monocromator System | Pag. 75 |
| Figura 65_ XPS: Deconvoluzione del picco dell'arsenico | Pag. 76 |
| Figura 66_ Spettro As 3d relativo al realgar degradato a 120 ore con lampada alogena | Pag. 77 |

Capitolo 1: Introduzione

1.1 Scopo della ricerca

Gli oggetti, esposti in museo o una galleria d'arte, sono costantemente soggetti a degrado dovuto al loro equilibrarsi con l'ambiente, anche il più puro e fra le singole parti del sistema o delle molecole presenti. Diviene fondamentale verificare la qualità dell'ambiente di esposizione espressa in termini di condizioni microclimatiche, quali la temperatura, l'umidità, la concentrazione di inquinanti all'interno e all'esterno dello spazio espositivo, il numero di visitatori nonché la luce che illumina il bene e il relativo spettro. Tra questi rischi derivanti dall'ambiente, la luce è senza dubbio il più complesso da eliminare o da controllare completamente: per rendere un'opera fruibile al visitatore è necessario illuminarla, ovvero trasmettere energia con cui interagirà.

Nel corso degli anni, le linee guida inerenti l'illuminazione si sono evolute significativamente suggerendo le condizioni ottimali per i possibili materiali, suddivisi in base alla loro sensibilità alla luce. I metodi più comuni ed efficaci di controllo della luce propongono, per la riduzione del possibile danno indotto, la limitazione del tempo di esposizione e l'eliminazione di alcuni intervalli spettrali quali l'UV e l'IR, ovvero quelle lunghezze d'onda a cui l'occhio umano non è sensibile.

La sfida riguarda due aspetti: quello percettivo, migliore resa dei colori e dei dettagli, con ricadute di valore espositivo, culturale e turistico, e quello conservativo, minore danno, che divulgato al pubblico, diviene parte dell'esposizione e della conoscenza dell'opera e quindi conservativo-culturale. Ulteriormente per una gestione complessiva dell'illuminazione è necessario considerare l'aspetto manageriale, inteso a massimizzare il risparmio e all'utilizzo di nuove fonti di illuminazione caratterizzate da un design proprio e accattivante.

Gli attuali indici, definiti per bilanciare i diversi aspetti e per determinare la qualità della luce, non considerano direttamente le reazioni prodotte dall'interazione tra le radiazioni e gli oggetti esposti.

Questo progetto scientifico come ogni altro studio inizia con questa domanda: ... cosa succede se? E' possibile considerare un materiale già presente nell'opera o nel bene, come ad esempio un pigmento, per determinare l'energia totale trasferita dalla sorgente di illuminazione e per fornire informazioni sui livelli di luce o di resa dei colori? Lo scopo della ricerca è proprio questo: determinare la misura in cui i sistemi utilizzati per illuminare le opere d'arte, possano essere caratterizzati, implementati, standardizzati, migliorati o modificati, in presenza o mediante lo stesso materiale del patrimonio culturale da proteggere. Questo approccio rappresenta una possibile innovazione per il settore, abbandonando la definizione dell'interazione radiazione materia mediante la sola caratterizzazione dell'illuminamento e permettendo di comprendere direttamente i processi di degrado in corso.

Definito lo scopo, la seconda domanda che ci si pone è... da dove partire? La "sensibilità" degli operatori finalizzata a limitare le sorgenti caratterizzate da componenti UV e IR restringe il campo della nostra ricerca allo spettro del visibile e a materiali che interagiscono con tali energie. Tra questi, due pigmenti notevolmente utilizzati nel settore: orpimento (As_2S_3) e realgar (As_4S_4), rappresentano un ideale punto di partenza per la loro fotosensibilità alla radiazione visibile. La foto alterazione del realgar in pararealgar, riportata in letteratura in diversi studi, e l'alterazione di orpimento in arsenolite, sono fenomeni ben noti sebbene le reazioni coinvolte non siano ancora completamente definite e chiarite. La tesi è stata mirata ad accrescere le informazioni sul processo di foto ossidazione del realgar al fine di utilizzarlo come detector per definire le potenzialità, positive e negative, delle attuali forme d'illuminazione per l'utilizzo nel settore beni culturali.

Tale estensione di conoscenze permette di ottenere la base critica e chimica a cui aggiungere le informazioni percettive al fine di evidenziare la qualità della luce prodotta da diversi sistemi di illuminazione.

1.2 I solfuri di arsenico

Nel sistema As – S vi sono molti composti, caratterizzati da stechiometria differente, conosciuti come minerali, come illustrato in tabella I:

Tabella I. Minerali caratteristici del sistema As-S

| Minerale | Formula | Sistema | Colore |
|-------------|--------------------------------|-------------|------------------------------------------------------------|
| Duranusite | As ₄ S | Ortorombico | Grigio nero, traslucido |
| Uzonite | As ₄ S ₅ | Monoclino | Giallo |
| Alacranite | As ₈ S ₉ | Monoclino | Aranzone a grigio chiaro, con riflessi interni rosa-giallo |
| β-Dimorfite | As ₄ S ₃ | Ortorombico | Giallo-arancio, trasparente |
| Realgar | As ₄ S ₄ | monoclino | rosso vivo |
| Pararealgar | As ₄ S ₄ | monoclino | Giallo brillante |
| Orpimento | As ₂ S ₃ | monoclino | Giallo limone, giallo bruno, giallo arancio |

Il polimorfo β-As₄S₄, stabile ad alte temperature, sebbene sia stato sintetizzato in laboratorio, recentemente è stato rinvenuto come fase naturale [Bonazzi et al., 2003]. Ad eccezione del pararealgar, il quale è un prodotto dell'alterazione del realgar, i minerali composti da solfuri d'arsenico si formano sia come prodotti di sublimazione nelle aree vulcaniche attive, sia come costituenti minori nelle "vene" idrotermali dei solfuri formatesi a basse temperature. Essi si trovano anche in depositi minerali di piombo, argento o oro associati con altri solfuri di arsenico, presenti in rapporto stechiometrico As/S diverso, come la getchellite o la wakabayashilite. Ad oggi, il solfuro con stechiometria incerta As₄S_{4+x}, viene considerato come prodotto di sublimazione formato dalla fuga di gas e vapori prodotti da miniere sotterranee caratterizzate dalla presenza di arsenico e zolfo [Zacek and Ondrus 1997]. La maggior parte dei solfuri d'arsenico presenta una struttura cristallina che consiste in un impacchettamento delle celle di As₄S_n (n= 3, 4 ,5) legate covalentemente e tenute insieme attraverso interazioni deboli di Van der Waals. Al contrario l'orpimento, con rapporto stechiometrico tra l'AS e S di 4: 6, presenta un arrangiamento della struttura a strati.

Molti autori hanno indagato le strutture cristalline, le transizioni di fasi (fig.1) e i campi di stabilità dei vari polimorfi del solfuro d'arsenico:

Tabella II. Studi riferiti ai polimorfi dei solfuri di arsenico

| Minerale | Autore/i principali | Anno di pubblicazione |
|---------------------------------------------|---------------------|-----------------------|
| Realgar (α-As ₄ S ₄) | Ito et al. | 1952 |
| | Penkov and Safin | 1972 |
| | Forneris | 1969 |
| | Mullen and Nowacki | 1972 |
| | Bues et al. | 1983 |
| Pararealgar | Bryndzia and Leppa | 1988 |
| | Roberts et al. | 1992 |
| | Bonazzi et al. | 1995 |
| Fase-χ | Douglass et al. | 1992 |
| | Bonazzi et al. | 1996 |
| β-As ₄ S ₄ | Clark | 1970 |
| | Bonazzi et al. | 2003 |

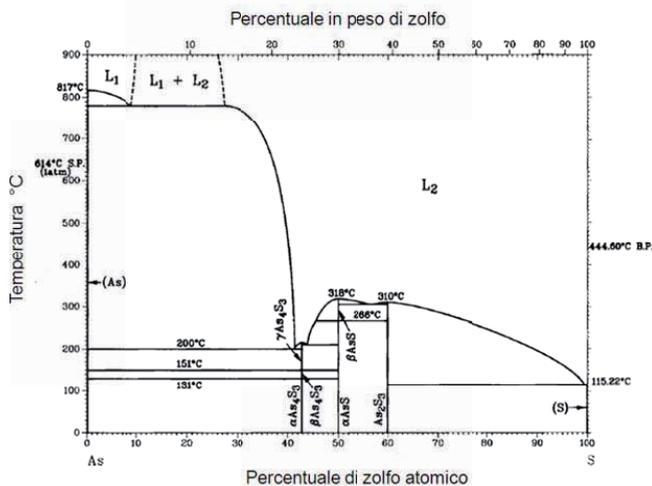


Figura 2_Diagramma di fase: sistema Cu-S

I solfuri di arsenico sono, attualmente, di grande interesse per fisici e scienziati dei materiali per le loro potenzialità come materiali applicati all'ottica e all'elettronica, a causa della loro reversibile/irreversibile trasformazione indotta dalla radiazione luminosa e delle conseguenti modifiche nelle loro proprietà chimiche [Holomb et al. 2005; Nemeč et al. 2005].

Grazie ai loro colori vivaci, i solfuri di arsenico hanno trovato applicazione nel settore dei beni culturali come pigmenti, quali il realgar, il pararealgar e l'orpimento. E' verosimile che per i solfuri giallo-rosso-arancioni, in molti casi gli artisti abbiano selezionato il pigmento più per la cromia che per l'effettivo composto.

1.3 Il realgar

Il realgar è un solfuro di arsenico di formula As_4S_4 . La sua origine è idrotermale, deriva da sorgenti fredde, in cui è associato particolarmente ad altri solfuri di ferro e arsenico, oppure si forma come prodotto di sublimazione vulcanica, nelle fumarole e nei depositi di sorgenti calde e in rocce sedimentarie (dolomie e scisti bituminosi). Inoltre si può trovare in giacimenti di metalli talvolta associato ad orpimento, antimonte ed altri solfuri.

L'esposizione del realgar alla luce genera un'alterazione che inizia come un sottile film friabile giallo-arancione o micro-noduli sulla superficie e/o delle fessure. Questa alterazione è dovuta alla trasformazione del realgar in pararealgar, un minerale scoperto da Roberts et al., 1980 [Roberts et al., 1980]. Il prodotto del degrado è identificato come pararealgar, questa trasformazione avviene se il pigmento viene illuminato con una radiazione luminosa di lunghezza d'onda compresa tra 500 e 670 nm [Douglass et al., 1992].

Douglass, nel suo lavoro pionieristico, per primo giunse alla conclusione che la radiazione luminosa rompe i legami As-As, legami più deboli di quelli As-S. Le molecole che compongono la cella, unite da legami covalenti, formano una nuova struttura cristallina in cui un atomo di S è interposto tra un legame As-As. Bonazzi et al. [Bonazzi et al., 1996] dimostrarono la formazione di una nuova fase fase- γ , As_4S_5 , preceduta da un forte incremento anisotropo del volume dell'unità-cella del realgar osservabile dalla variazione dei parametri di cella: a and c sin β aumentano linearmente con l'incremento del tempo dell'esposizione alla luce, mentre b rimane sostanzialmente invariato [Kyono, et al., 2005]. Nello stesso lavoro è riportato come il volume dell'unità di cella cambi passando da un valore compreso tra 798-

800 Å³ prima del trattamento con la luce a 810 Å³ dopo 300 ore di esposizione. La fase- γ può essere considerata come una forma espansa e meno ordinata della fase- β [Bonazzi et al.,1996]. La struttura cristallina dell'uzonite, termine mineralogico con cui è indicata la metafase As₄S₅, e i parametri della cella variavano con l'esposizione alla luce [Bindi et al., 2003]: la molecola di As₄S₅ rimane immutata al contrario della molecola di As₄S₄. Il degrado del realgar quindi non produce solo pararealgar, ma un composto di As₈S_{9-x}, con stechiometria incerta, costituito da una miscela disordinata di molecole di As₄S₅ e As₄S₄ (pararealgar) con la conseguenza di un incremento del volume della unità-cella del realgar [Bonazzi et al., 2003]. L'aumento di volume è imputato all'addizionamento dello zolfo alla molecola As₄S₄ [Bonazzi et al., 2003]. Il volume aumenta linearmente con l'incremento della percentuale delle molecole di As₄S₅ dovute al degrado. Recentemente Ballirano e Maras [Ballirano e Maras, 2004] hanno sostenuto che l'incremento del volume dell'unità-cella del realgar è causato da una parziale sostituzione delle molecole di As₄S₄ con quelle di As₄S₅. La reazione che descrive il processo è la seguente [Bonazzi et al., 2003]:



Il degrado passa per la formazione della fase- γ dell'arsenolite e termina con il degrado totale del realgar [Ballirano e Maras, 2002; 2006].

Questa ipotesi di reazione è stata avvalorata mediante XPS, utilizzata per indagare le energie di legame dell'As₄S₄, evidenziando che esiste una leggera differenza (meno di 0.1 eV) con uno spostamento dei valori delle energie di legame del realgar e del pararealgar attribuibile alla metafase e riscontrando una piccola concentrazione di ossidi d'arsenico, probabilmente As₂O₃, sulla superficie [Bullen et al., 2003]. Di seguito è riportato lo schema relativo al degrado del realgar:

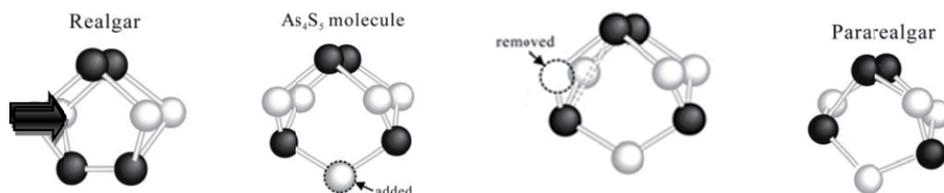


Figura 3_Schema del degrado del realgar [Kyono, 2005]

L'atomo di zolfo (radicale) reagisce con un'altra molecola di realgar, As₄S₄, producendo una nuova molecola As₄S₅. La molecola di As₄S₅ a sua volta si dissocia formando un nuovo radicale zolfo, in un processo ciclico che trasforma il realgar in pararealgar. Questo ciclo è promosso dalla luce e si ripete durante l'esposizione alla luce. Inoltre, il ciclo rende possibile tale trasformazione anche in presenza di basse concentrazioni di ossigeno [Kyono et al, 2005]. Infine, le molecole di pararealgar possono coesistere nei materiali alterati con un residuo di molecole As₄S₅ (sistema caratterizzato da un grado basso di cristallinità) come è dimostrato dal fatto che solfuri di arsenico minerali con formula oscillante tra As₈S₈ e As₈S₉ possono cristallizzare [Bonazzi et al., 2003].

1.4 Orpimento

L'orpimento, As₂S₃, chiamato in latino 'auripigmentum' per la sua colorazione gialla, è un pigmento conosciuto sin dall'antichità. E' un minerale piuttosto comune, che si può originare nelle vene sotterranee e in depositi idrotermali di bassa temperatura. L'orpimento cristallizza nel gruppo spaziale del P21/n, con $a = 11,475(5)$, $b = 9,577(4)$, $c = 4,256(2)$ Å, $\beta = 90.68(5)$,

$V = 467.7(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ (Mullen and Nowacki, 1972)[22]. La struttura è basata su piramidi di AsS_3 collegate attraverso un atomo di As in condivisione, formando una struttura a strati di As_2S_3 paralleli al piano (010). Gli strati, separati da un interstizio con una sola coppia di elettroni, sono collegati da deboli interazioni. La natura stratificata di questa struttura da luogo a un perfetto sfaldatura lungo il piano (010). La distanza del legame As-S all'interno dello spazio dell'intervallo dello strato varia da 2.243 a 2.308 Å. Le due distanze lunghe hanno un range che va da 3.22 a 3.54 Å completano la coordinazione dell'As come una piramide irregolare a base quadrata che presenta le due distanze lunghe sulla base. Ulteriori distanze sono presenti tra atomi appartenenti a strati adiacenti ($\text{As1} - \text{S2} = 3.447$ e $\text{As2} - \text{S2} = 3.668$ Å).

L'orpimento ha una tipica struttura OD [Makovicky, 2006]. In realtà, nella sovrapposizione lungo la (010), ogni strato può presentare un'orientazione normale o invertita, ma la configurazione dello strato è la stessa in entrambi i casi.

In merito al suo degrado per foto ossidazione, in letteratura sono presenti informazioni contraddittorie. Recentemente Espeau ha evidenziato una possibile trasformazione reversibile dell'orpimento in un forma β , studiando entrambe le fasi dell'orpimento, naturale e sintetica, mediante XRD e colorimetria. In questo studio si è supposto che la fase di transizione dall'orpimento giallo scuro ad una forma rosso scura, dedotta da Kirkinskii [Kirkinskii et al., 1967] e basata su un effetto endotermico a 443- 447 K, possa essere connessa alla presenza di un'impurità di Sb nel campione naturale [Espeau et al., 2006].

Tabella III- Sintesi delle caratteristiche del realgar e orpimento

| Realgar | Orpimento |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>formula chimica: As_4S_4 classe mineralogica: solfuro gruppo: trimetrico sistema: monoclinico (gruppo spaziale: $p21/n$)</p> <p>abito: i cristalli sono prismatici striati; realgar si trova però anche in masse terrose</p> <p>durezza: 1,5-2 peso specifico: 3,57 indice di rifrazione: $n_a=2,538$ $n_b=2,684$ $n_g=2,704$ (birifrangente) colore: dal rosso, rosso-arancio all'arancio scuro lucentezza: resinosa, adamantina fino a submetallica trasparenza: i cristalli sono da traslucidi a trasparenti</p> <p>sfaldatura: buona in una direzione</p> <p>striscio: polvere da arancio a giallo arancio (di solito è un po' più chiara del colore)</p> <p>frattura: subconcoide</p> <p>genesi: è generalmente di natura idrotermale di bassa temperatura e pneumatolitica, di solito associato ad altri minerali di arsenico. si può trovare anche come deposito fumarolico in alcune solfatare</p> <p>pleocroismo: pleocroico da rosso intenso a rosso aranciato</p> <p>giacimenti: giacimenti importanti sono in Cina; Svizzera; Macedonia; Romania; Giappone; Utah e Nevada, USA. In Italia se ne trova un po' a Pozzuoli, nel Lazio e in Toscana</p> | <p>formula chimica: As_2S_3 classe mineralogica: solfuro gruppo: trimetrico sistema: monoclinico, pseudorombico (gruppo spaziale: $p21/n$)</p> <p>abito: di solito in masse terrose o fogli, ma anche fibroso e più raramente in piccoli cristalli tabulari all'apparenza ortorombici</p> <p>durezza: 1,5-2 peso specifico: 3,49 indice di rifrazione: $n_a=2,4$ $n_b=2,8$ $n_g=3,1$ (birifrangente) colore: giallo, giallo-arancio lucentezza: da perlacea a resinosa trasparenza: i cristalli sono da traslucidi a trasparenti, quando si presenta in masse è opaco sfaldatura: è perfetta in una direzione (si sfalda in lamelle flessibili e non elastiche) striscio: polvere gialla</p> <p>frattura: scagliosa</p> <p>genesi: è generalmente di natura idrotermale e pneumatolitica, di solito associato ad altri minerali di arsenico (in alcuni casi vi sono però piccoli strati di solo orpimento)</p> <p>giacimenti: Romania, Macedonia (campioni più belli), Norvegia, Sassonia, Boemia, Perù, Giappone, USA, Canada, Messico e Australia</p> |

1.5 Il realgar, l'orpimento e il pararealgar come pigmento

Qualsiasi colorazione giallo brillante nei dipinti dell'Asia centrale e orientale è normalmente associata all'orpimento, As_4S_6 . Infatti, l'orpimento è stato utilizzato abbastanza abbondantemente fino al 19° secolo nonostante la sua velenosità. Un esempio meraviglioso e unico di questa applicazione nel campo dei beni culturali sono sicuramente le Thangka tibetane. Le Thangka rappresentano l'espressione più alta della tradizione buddhista Mahayana. Si tratta di pitture realizzate su tela, spesso di cotone, a volte anche di lino o seta,

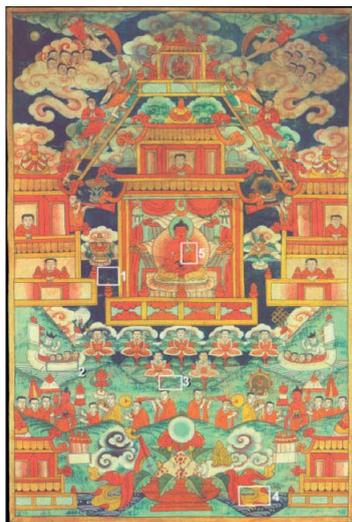


Figura 4 Thangka n.ET98da Buriazia (19° secolo) raffigurante il 'Western Paradise', Sukhavati, con il Buddha Amitabha nel suo palazzo circondato da monaci e le anime che rinascano. Nella metà inferiore, due barche piene di anime sono traghettate attraverso un lago nel Paradiso Occidentale. Concludono il testo figurativo due cortei di monaci e musicisti, che circondano due apparizioni del Buddha Sakyamuni in vita. Le aree selezionate per le misure Raman, menzionati nel testo, sono contrassegnati da rettangoli numerati.

in cui lo strato pittorico è steso su uno strato preparatorio realizzato su un'imprimatura costituita principalmente da creta, gesso e argilla. Il legante utilizzato per la pittura, realizzata a tempera, è la colla animale: la gelatina. Queste pitture sono ricche di colori vivaci ottenuti mediante pigmenti inorganici finemente macinati e alcuni coloranti organici derivanti da piante. Nel dipinto riportato in fig.3, Thangka da Buriazia (denominazione: ET98), sono presenti diverse campiture gialle, come i quadrati che definiscono i cinque templi, l'abito dei due monaci nella processione nella parte inferiore e la parte gialla della scarpata a destra e sinistra del vaso in basso al centro. Analizzati mediante Raman [Ernst, 2009], gli spettri raccolti su tutte le campiture mostrano che non si tratta di orpimento ma di pararealgar con la formula As_4S_4 . Il Pararealgar è un pigmento di colore variabile da giallo chiaro ad arancio-marrone minerale trovato in numerosi luoghi, per esempio nella British Columbia, in Canada, ma anche in Cina e in Asia centrale. Il pararealgar è il prodotto del degrado causato dalla luce visibile del pigmento, più noto ma meno stabile, realgar, As_4S_4 , minerale rosso-arancione. L'applicazione del pararealgar come pigmento nella pittura dell'Asia centrale è praticamente sconosciuta, ragione che permetterebbe di ipotizzare che si tratti della degradazione del realgar. Nello studio per verificare questa ipotesi è stato raccolto un profilo di profondità Raman, che non ha mostrato la minima variazione. È quindi probabile che, in effetti, il pararealgar sia stato usato come pigmento giallo in questo quadro. La ragione di questa preferenza del pittore verso il pararealgar è sconosciuta. Sebbene qualche grano di realgar sia stato rinvenuto, è tuttavia probabile che sia dovuto all'applicazione del pararealgar e non del realgar stesso, ipotesi confermata dal fatto che le tinte arancioni in altre parti del dipinto sono state ottenute da una miscela variabile di orpimento e cinabro. Finora, sono rari i lavori e i casi, in tutto il mondo, riportati in letteratura, dove pararealgar risulta applicato come pigmento. Nella pittura dipinti occidentale, il caso più illustre è riferito ad un dipinto presente all'interno della Art Winnipeg Gallery (Canada, [Corbeil, 2004]), che è stato momentaneamente attribuito alla scuola di Tiziano e di un dipinto del Tintoretto (1518 - 1594) intitolato 'I sogni degli uomini' [Trentleman and Stodulski,1996], recentemente oggetto di ampio studio conservativo presso il laboratorio di conservazione del Detroit Institute of Arts. Il dipinto è un olio su tela, da soffitto, di grandi dimensioni, oltre 12 m di lunghezza e 7 m di larghezza, raffigurante l'interazione dei sogni umani, la fortuna ed i cicli che regolano il

conservativo, l'analisi elementare, mediante microscopia elettronica a scansione (SEM/EDS) di un piccolo frammento rimosso dal dipinto, ha evidenziato la presenza di arsenico e zolfo nello strato pittorico di colore giallo. Inizialmente questo dato è stato interpretato come l'utilizzo da parte dell'artista di orpimento, pigmento noto per essere stato utilizzato dai pittori veneziani durante il Rinascimento. Tuttavia l'analisi XRD, effettuata su alcuni grani del pigmento, accuratamente isolati, ha rivelato la presenza di pararealgar. La scoperta del pararealgar pone sempre diverse domande: la prima è sicuramente quando si è verificato il degrado? In particolare, l'utilizzo del pararealgar è dipeso dalla volontà dell'artista per ottenere particolari effetti cromatici o è un prodotto del degrado del realgar, vero pigmento utilizzato dall'artista? Oppure semplicemente l'artista ha scambiato il pararealgar con l'orpimento? La campitura cromatica era originariamente rossa che successivamente si è trasformata in giallo per la trasformazione del realgar in pararealgar? Per meglio rispondere a queste domande è necessario capire cosa succede quando il realgar è disperso all'interno del medium pittorico. Purtroppo nessuno studio è stato pubblicato fino ad oggi. Interessante in questa ricostruzione è anche il manoscritto Byzantine Syriac Gospel lectionary, (1216–1220 AD) che presenta tutti e tre i pigmenti: orpimento, realgar e pararealgar. Si tratta di un volume quotato un milione di dollari che consiste in 264 pagine, le quali sono esposte ed illuminate da 60 sorgenti d'illuminazione: l'inusuale numero di lampade ha sicuramente contribuito al suo non perfetto stato conservativo. Un lavoro [Clark and Gibbs, 1997] finalizzato a studiare il manoscritto, ha evidenziato che il pittore ha utilizzato di proposito i tre pigmenti per approfittare delle sfumature dei tre colori di arsenico. Successive osservazioni di pararealgar sono state effettuate su un papiro egiziano [Lee e Quirke, 2000], negli stucchi iracheni di Samarra [Clark, 2007] e in diversi manoscritti islamici [Davies, 2001]. Le uniche altre pitture dell'Asia centrale che presentano il pararealgar come pigmento sono i dipinti murali all'interno di un tempio buddista del 15 ° secolo, in Nepal, dove è stata applicata una doratura su preparazione composta da pararealgar e piccole quantità di orpimento. Molte ricette, a partire dai manoscritti più antichi, danno indicazioni per la preparazione dei surrogati dell'oro in cui è presente l'orpimento come pigmento: nelle "Compositiones ad tingenda" [Brunello, 1974], una ricetta per imitare la doratura risulta composta da resina mastice, gomma gialla, orpimento, fiele di tartaruga, chiara d'uovo e zafferano. L'orpimento, tra i tre solfuri, è sicuramente il pigmento più utilizzato, noto agli egizi, ai greci e ai romani è citato in molti antichi testi, anche perché il realgar degradato e quindi il pararealgar essendo gialli spesso venivano confusi come orpimento. Gli egizi lo usavano come cosmetico per il suo splendido colore simil-oro. Proprio da questa sua caratteristica particolare deriva il termine latino auripigmentum, con il quale è indicato da Plinio e Vitruvio; Teofrasto e altri autori greci lo chiamano arsenikon, mentre in persiano è detto zarnikh da zar che significa oro. L'orpimento si trova solitamente in masse terrose o fogli, talvolta fibroso o in piccoli cristalli, e quasi sempre associato a realgar, ma anche ad altri minerali: pirite, barite, gesso. Ha un odore caratteristico, dovuto alla presenza dell'arsenico e dello zolfo. Il pigmento artificiale iniziò probabilmente a essere usato sistematicamente in epoca medievale, giacché viene citato da Cennino Cennini: "Giallo è un color che si chiama orpimento. Questo tal colore è artificiato e fatto d'archimia... " [da C.Cennini op.cit.; XLVII]. La preparazione del pigmento poteva avvenire per via secca usando zolfo e/o minerali di arsenico, o per via umida, sciogliendo dell'arsenico in acido cloridrico in corrente di idrogeno solforato. La sua fortuna deriva dalla colorazione giallo oro intensa; nonostante sia stabile se lo si mantiene asciutto, con l'umido tende a decomporsi, non può essere usato con colori a base di piombo o rame, a contatto dei quali annerisce formano solfuri neri. Il Cennini, oltre a suggerire un modo per macinare il pigmento, ne sconsiglia l'uso: "... A lavorare in muro non è buono, né in fresco né con tempere, però che vien negro come vede l'aria... El detto colore è da prima il più rigido color da triarlo, che sia nell'arte nostra. E però quando il vo' triarlo, metti quella quantità che vuoi in sulla tua prieta e, con quella che tieni in mano, va' a poco a poco lusingandolo a stringello dall'una pietra all'altra, miscelandovi un po' di vetro di migliuolo rotto, perché la polvere del

Le lampade permettono una drastica riduzione degli effetti dovuti alla radiazione UV grazie alla tecnologia UV-FILTER del vetro al quarzo utilizzato per il bulbo. Di seguito sono riportati gli spettri relativi alla decostar 35W (fig. 10) e all'halostar 50w (fig.11):

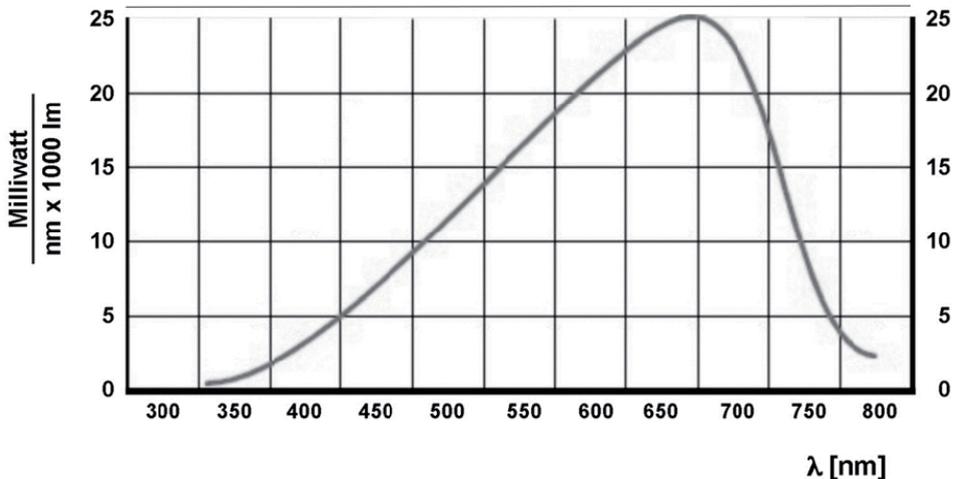


Figura 10_Spettro relative alla lampada Decostar (www.osram.com)

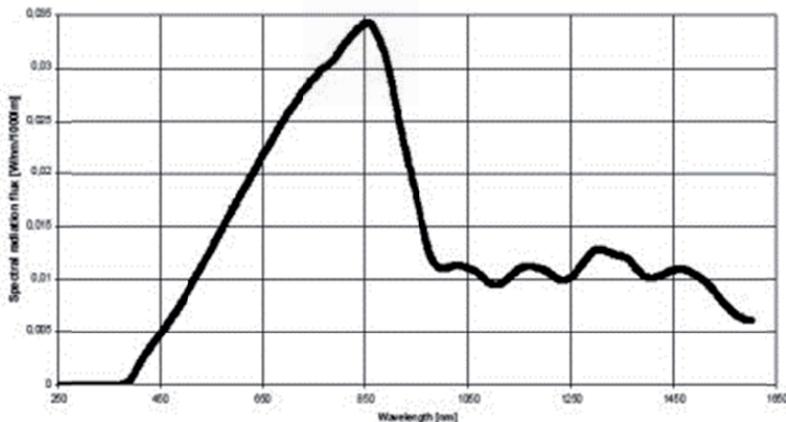


Figura 11_Spettro relative alla lampada Halostar 50W (www.osram.com)

d) Osram duluxstar

L'Osram duluxstar 11W è una lampada al mercurio a bassa pressione. In queste lampade, comunemente chiamate fluorescenti, la scarica avviene in un tubo, ripiegato o lineare, contenente vapori di mercurio a bassa pressione e ai cui estremi sono posti gli elettrodi. La superficie interna del tubo è rivestita con polveri fluorescenti che assorbono la radiazione ultravioletta e la emettono in parte nel visibile. Una differente composizione del materiale fluorescente permette di produrre una luce più calda oppure più fredda. La duluxstar 11W è una lampade fluorescente compatta, concepita per concentrare tutta la luminosità in un piccolo volume con lo scopo di ridurre l'ingombro, specialmente quando si desidera la sostituzione di una lampada a incandescenza (molto poco efficiente dal punto di vista energetico) contenuta in un piccolo alloggiamento con una lampada a risparmio energetico. Lo spettrò caratteristico di queste lampade è riportato in figura 12:

pittura ad uovo corretto poiché impedisce la putrefazione degli albuminoidi, com'è appunto la chiara d'uovo. Come si evince da quanto esposto i tre pigmenti sono stati utilizzati con diversi leganti: uovo, olio e gomma arabica con prestazioni differenti.

1.6 Illuminamento

Gli oggetti conservati o esposti in musei e gallerie sono costantemente soggetti a degrado. L'ambiente all'interno di un museo o di un edificio storico, il microclima che circonda l'oggetto, costituiscono un insieme complesso di fattori multivariati che determinano la natura e la velocità del degrado di un bene culturale. Attualmente è possibile impiegare azioni specifiche mirate a ritardare il processo di deterioramento delle opere attraverso il mantenimento e controllo di un microclima stabile, in cui il bene è inserito, tramite l'individuazione delle proprietà chimico-fisiche dei materiali costituenti l'opera d'arte. In questo consiste l'intervento conservativo preventivo, per cui "è meglio conservare che restaurare" prevenendo le problematiche di degrado causate dalle interazioni tra il bene culturale e l'ambiente confinato. Scambi di calore, variazioni di umidità, interazioni meccaniche con flussi d'aria, aggressione biologica, deposizione di specie inquinanti e assorbimento di radiazioni luminose sono le principali problematiche di interesse dei conservatori, sia in ambiente interno che esterno; quesiti che possono trovare un'ideale soluzione mediante un attento studio delle reazioni di degrado che s'innescano, indagando le possibili cause e di conseguenza trovando un compromesso tra una migliore conservazione e un'adeguata possibilità di fruizione dell'opera d'arte. Sotto quest'aspetto, l'illuminazione delle opere d'arte all'interno dei musei è un argomento che suscita, da molti anni, l'attenzione degli operatori del settore. L'uso della luce negli spazi espositivi e nei musei è uno degli elementi che permette di godere pienamente le opere d'arte, nonché di arricchire l'esperienza del visitatore. La luce è, infatti, l'elemento chiave per i collegamenti con l'ambiente circostante: gli esseri umani hanno bisogno di luce per percepire e interpretare il mondo. L'illuminazione assume così un valore che non solo nella comunicazione, ma anche nella capacità di suscitare emozioni nello spettatore. Grazie alla luce è possibile esaltare i colori, sottolineare gli aspetti formali, suggerire percorsi di visita e realizzare gerarchie di importanza e di interesse nell'ordine di esposizione. Una cattiva illuminazione da un lato può instaurare una fruizione inadeguata svalorizzando l'importanza delle opere (quadri, sculture, installazioni) esposte in un museo, dall'altro sottoporre i materiali costituenti gli oggetti a degrado. Per progettare la corretta illuminazione di un museo si deve porre particolare attenzione alla preservazione dell'opera. Di solito si tende a privilegiare l'aspetto estetico, percettivo del bene, trascurando l'interazione o il danno che un sistema d'illuminamento può innescare mediante l'interazione tra radiazione elettromagnetica e materia. Esistono studi che definiscono delle regole da seguire per ridurre gli effetti negativi delle radiazioni provenienti da sorgenti di luce naturale o artificiale. Queste linee guida, nella maggior parte dei casi, si basano sul valore di grandezze fotometriche correlate alla sensibilità dell'occhio senza particolare attenzione al tipo di reazione chimica indotta dalla luce nel materiale costituente il bene. L'interazione fra la luce e la materia, almeno nell'ambito del visibile e dell'ultravioletto, si realizza a livello di alcuni degli elettroni posti nei livelli energetici più superficiali, ovvero a minore energia, quelli noti anche come orbitali di frontiera o di valenza. Una frazione davvero minimale ma comunque non trascurabile di questi elettroni, se colpiti da un'onda elettromagnetica nell'intervallo di frequenze idoneo, si eccita energeticamente per un istante, quindi acquista energia, si dice che passa ad un livello energetico superiore. Immediatamente però si rilassa e restituisce questa energia o sotto forme secondarie e degradate (es. come vibrazioni molecolari e quindi calore) o nel caso delle molecole fluorescenti sotto forma di un'altra radiazione elettromagnetica a frequenza inferiore, nel visibile. Affinché ci sia assorbimento la radiazione deve avere energia pari a una delle differenze di energia degli orbitali - atomici o molecolari dei costituenti

l'oggetto illuminato. La frequenza di eccitazione è una caratteristica dell'elettrone specifico in questione e dipende da come è organizzato il suo intorno molecolare: a quale atomo appartiene, come questi è legato agli altri, o se al contrario lo stesso elettrone non risulta fermamente vincolato ad un atomo specifico ma al contrario si trova libero "di vagare" più o meno liberamente all'interno di una porzione più o meno ampia di molecola, all'interno di un cosiddetto orbitale molecolare condiviso fra più atomi. Quest'ultima condizione è nota come "delocalizzazione" degli elettroni di frontiera e costituisce solitamente una condizione privilegiata per l'interazione con la radiazione luminosa visibile. Questi elettroni possono appartenere comunque a realtà atomiche e molecolari diverse: orbitali atomici tradizionali di tipo "sigma" e "p" non risultano facilmente eccitabili con i valori energetici propri della radiazione visibile, mentre quelli di tipo "d" (presenti negli elementi di transizione e nei lantanidi ed attinidi) e "f" (solo nei lantanidi ed attinidi) possono giustificare la colorazione caratteristica di molti ioni, come ad esempio i cationi dei metalli di transizione come il rame(II), il nichel(II), ed il ferro(III), ed i relativi sali e soluzioni acquose. Affinché ci sia assorbimento la radiazione deve avere energia pari a una delle differenze di energia degli orbitali - atomici o molecolari- dei costituenti l'oggetto illuminato. Un elettrone potrà eccitarsi se e solo se nello spettro elettromagnetico che lo colpisce sono presenti frequenze dell'ordine di quelle alle quali è sensibile; in caso contrario non vi sarà alcuna interazione fra la materia e la radiazione, gli elettroni non si ecciteranno, non vi sarà assorbimento di fotoni né restituzione di energia, e se la situazione dovesse valere per tutti gli elettroni periferici contenuti nella molecola (ognuno eventualmente sensibile ad un intervallo di frequenze diverso) la sostanza in questione non mostrerà alcuna colorazione. Questa condizione, che corrisponde alla semplice riflessione della luce incidente, restituisce alla vista la percezione del bianco. In caso di una molecola vera e propria, fra l'altro inserita in un contesto complesso costituito da altre molecole simili o diverse, ad esempio in soluzione, e quindi non nel caso idealizzato di un atomo isolato, non si avrà l'assorbimento di "una" frequenza specifica di radiazione elettromagnetica, bensì la situazione sarà molto modulata e continua, in quanto intere fasce di radiazione elettromagnetica incidente potranno essere più o meno intensamente assorbite, determinando quello che si potrebbe indicare come un profilo o spettro di assorbimento, con in ascisse la frequenza (o la lunghezza d'onda o il numero d'onda) ed in ordinate l'intensità dell'assorbimento. Quando si parlerà di massimo di assorbimento si farà quindi riferimento alla lunghezza d'onda alla quale si registra il valore più elevato di intensità di assorbimento per una certa fascia. E' possibile, anzi piuttosto frequente che la stessa molecola possa presentare anche due o più zone di assorbimento specifico: in questo caso si parla di due o più picchi di assorbimento, ciascuno caratterizzato da una sua lunghezza d'onda massima specifica, ciascuno derivante da una modalità di interazione specifica fra una parte della molecola e la radiazione elettromagnetica incidente. L'energia sotto forma di luce visibile o di altre radiazioni che colpisce un oggetto può indurre nei materiali costituenti processi fotochimici semplici, quali riscaldamento, o complessi quali le reazioni di foto ossidazione. Nella chimica inorganica, l'ossidazione è riferita ad un atomo e consiste nella perdita di elettroni, che porta di conseguenza a un incremento in senso positivo del numero di ossidazione dell'atomo in questione, oppure, dal punto di vista dei relativi ioni, un incremento di carica di un fattore $+n$ dove n è il numero di elettroni che vengono persi in seguito all'ossidazione dell'atomo.

1.7 Reazioni di foto ossidazione

La foto-ossidazione è un processo degradativo provocato dall'azione combinata di luce e ossigeno. In una reazione fotochimica, un reagente R nello stato fondamentale assorbe un

raggiunto uno stato energetico superiore R^* può seguire diverse strade dando luogo a specie chimiche intermedie (I) attraverso le quali si giunge alla formazione dei prodotti (P) o ritornare allo stato fondamentale della molecola di partenza mediante processi di dissipazione energetica [Turro, N. J., 1991]. Il generico cammino da reagenti a prodotti in una reazione fotochimica può essere descritto dall'espressione:



Perché il processo avvenga l'energia della radiazione luminosa a cui è sottoposto il substrato deve essere pari alla differenza di energia esistente tra gli stati elettronici coinvolti nella transizione.

L'ossigeno è una specie che presenta caratteristiche peculiari: allo stato fondamentale possiede due elettroni a spin paralleli che occupano ciascuno un orbitale degenero π^*2p . La configurazione elettronica con due elettroni spaiati fa in modo che l'ossigeno si presenti come tripletto, $^3\Sigma_g^-$, allo stato fondamentale, che la molecola sia paramagnetica e che la chimica dell'ossigeno allo stato fondamentale sia analoga a quella di un diradicalo. I due stati eccitati a più bassa energia sono entrambi singoletti, il primo $^1\Delta_g$, giace 22 Kcal/mol al di sopra dello stato fondamentale, ha un tempo di vita significativamente più lungo degli altri stati eccitati dell'ossigeno ed è lo stato eccitato che più comunemente partecipa nelle reazioni in soluzione; in genere si usa fare riferimento a questa specie con il nome di ossigeno singoletto (1O_2) [Rosenthal, 1985].

| | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| σ^*2p ○ π^*2p ↑ ↑ $\pi 2p$ ↑↑ ↑↑ $\sigma 2p$ ↑↑ σ^*2s ↑↑ $\sigma 2s$ ↑↑ σ^*1s ↑↑ $\sigma 1s$ ↑↑ | σ^*2p ○ π^*2p ↑↑ ○ $\pi 2p$ ↑↑ ↑↑ $\sigma 2p$ ↑↑ σ^*2s ↑↑ $\sigma 2s$ ↑↑ σ^*1s ↑↑ $\sigma 1s$ ↑↑ | σ^*2p ○ π^*2p ↑↑ ↑ $\pi 2p$ ↑↑ ↑↑ $\sigma 2p$ ↑↑ σ^*2s ↑↑ $\sigma 2s$ ↑↑ σ^*1s ↑↑ $\sigma 1s$ ↑↑ | σ^*2p ○ π^*2p ↑↑ ↑↑ $\pi 2p$ ↑↑ ↑↑ $\sigma 2p$ ↑↑ σ^*2s ↑↑ $\sigma 2s$ ↑↑ σ^*1s ↑↑ $\sigma 1s$ ↑↑ |
| OSSIGENO (TRIPLETTO) | OSSIGENO SINGOLETTO | ANIONE SUPEROSSIDO | DIANIONE PEROSSIDO |

Figura 5 Rappresentazione schematica degli orbitali dell'ossigeno biatomico in diversi stadi di riduzione. Le frecce rappresentano gli elettroni, e la direzione delle frecce lo spin (+½; -½).

In generale la fotossigenazione può essere descritta come una reazione in cui il substrato R reagisce con l'ossigeno in presenza o in assenza di un sensibilizzatore. Il sensibilizzatore, a seconda del tipo impiegato, può interagire con il substrato o con l'ossigeno mediante trasferimento di energia. In assenza di sensibilizzatore è il substrato stesso ad essere eccitato fotochimicamente e a reagire con l'ossigeno.

Secondo la classificazione di Gollnick (1968) in seguito ampliata da Foote (1991) la fotossigenazione di tipo I procede con l'eccitazione del substrato ad opera di un sensibilizzatore, nel suo stato di tripletto o di singoletto, ed estrazione di idrogeno; il radicale prodotto quindi è in grado di reagire con l'ossigeno nello stato fondamentale.

Nella fotossigenazione di tipo III, si verifica il trasferimento di un elettrone tra il sensibilizzatore eccitato ed il substrato con formazione di un radical catione a sua volta in grado di reagire con l'ossigeno allo stato fondamentale o con l'anione superossido $O_2^{\cdot-}$.

La fotossigenazione di tipo II coinvolge un trasferimento di energia dal sensibilizzatore nello stato eccitato di tripletto all'ossigeno nello stato fondamentale generando ossigeno singoletto quale specie reattiva verso il substrato.

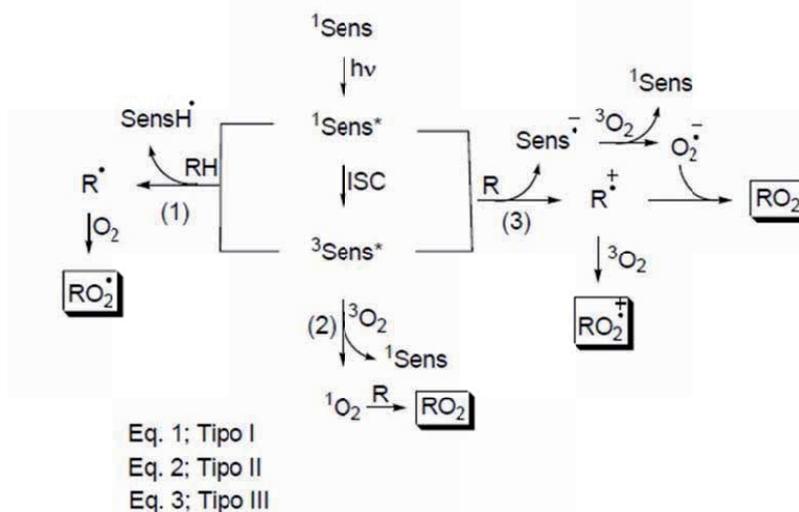


Figura 6_Schema relativo alle possibili foto ossidazioni

Generalmente con sensibilizzatori ad alta energia che assorbono luce UV predominano reazioni del Tipo I (benzofenone come sensibilizzatore) e reazioni di tipo III (dicianoantracene come sensibilizzatore) mentre quelle del Tipo II sono promosse da sensibilizzatori che assorbono luce visibile (coloranti quali blu di metilene o rosa bengala le cui energie di tripletto cadono nell'intervallo 30-46 Kcal/mol). L'energia che serve per produrre l'ossigeno singoletto è di circa 20 Kcal/mole [Iesce et al., 2005]. Questa quantità pone dei limiti sulle lunghezze d'onda di assorbimento del fotosensibilizzatore. In particolare, se l'energia della lunghezza d'onda è appropriata, le reazioni foto ossidative possono avvenire attraverso la mediazione dell'ossigeno singoletto attraverso il meccanismo di tipo II. In casi particolari è possibile avere produzione di ossigeno singoletto mediante trasferimento di energia dallo stato di singoletto del sensibilizzatore; le molecole in grado di produrre questo tipo di sensibilizzazione sono idrocarburi aromatici policiclici che presentano un gap di energia pari a 94 Kcal/mol tra gli stati eccitati di singoletto e tripletto a più bassa energia [Abdel-Shafi et al., 2001].

1.8 Illuminazione in ambito museale e sorgenti di illuminazione considerate nella sperimentazione

L'effetto fotochimico è strettamente legato alla radiazione cumulativa ricevuta dall'oggetto. Per stabilire un parametro per definire l'effetto dell'esposizione alla luce, possiamo riferirci al mondo fotografico, in cui la regolazione dell'esposizione è basta su due fattori: durata = tempo e intensità = diaframma, inversamente proporzionali tra di loro ed espressa mediante la seguente legge di reciprocità:

in cui: E = esposizione, I = intensità della luce, t = tempo di esposizione

Secondo la legge di reciprocità, l'effetto netto fotochimico è il risultato dell'esposizione totale che un oggetto riceve. L'energia totale che colpisce l'oggetto nella sua vita può essere espressa come:

$$\text{Esposizione luminosa totale} = \text{illuminamento} \times \text{tempo} = I \times \text{ore/anno (unità fotometriche)}$$

La seguente tabella fornisce i valori raccomandati di massima esposizione luminosa per diverse classi di oggetti sensibili alla luce:

Tabella IV. Esposizione luminosa totale per differenti classi di beni culturali sensibili alla luce (CIE 157:2004)

| Classificazione | standard ISO blue-wool | Totale esposizione |
|------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------|
| 1_Nessuna sensibilità | | Nessun limite per la loro conservazione |
| 2_Bassa sensibilità | 7 & 8 | 600 000 lxh/y |
| 3_Media sensibilità | 4, 5 & 6 | 150 000 lxh/y |
| 4_Alta sensibilità | 1, 2 & 3 | 15 000 lxh/y |

L'energia sotto forma di luce visibile o di altre radiazioni che colpisce un oggetto può riscaldare o/e indurre processi fotochimici nei materiali costituenti i beni culturali. Al diminuire della lunghezza d'onda (λ), maggiore diventa l'energia associata alla radiazione e maggiori risultano i danni delle reazioni fotochimiche. Appare chiaro come sia necessario, per rispondere ai quesiti conservativi, considerare il tipo e la quantità di luce che investe il bene culturale rispondendo alla duplice necessità di salvaguardare l'opera e di assicurare la miglior percezione fruitiva. In tabella III sono sintetizzate le linee guida relative all'illuminamento in ambito museale emerse in due convegni specifici del settore [AA.VV.,2003 e 2005]:

Tabella V Linee guida per danni dovuti a radiazione luminosa in ambiente museale

| Sorgente | Danno | Cause frequenti | Azione preventiva |
|-------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| -Luce intensa | -fading | Luce naturale e artificiale non dosata, oggetti in posizione errata. | Misurare l'intensità della luce e il livello di ultravioletti, installare filtri e tendaggi per ridurre l'ultravioletto e il visibile; |
| -Luce a lunghezza d'onda corta (UV) | -decolorazione -infragilimento -distruzione | Sorgenti di luce artificiale non appropriate, mancanza di filtri e tendaggi | ridurre l'illuminamento nell'area di esposizione: ridurre i tempi di esposizione alla luce, se necessario, imporre un limite annuale al tempo di esposizione |

Per evitare gli effetti indotti dalla luce, in genere, sono adottati alcuni accorgimenti. Si possono introdurre filtri per eliminare alcune lunghezze d'onda considerate più pericolose, come per esempio il blu, ma di conseguenza, si avrebbe l'alterazione dei colori percepiti. Sicuramente è più efficace e conveniente ridurre la quantità totale di luce che colpisce l'oggetto. La quantità totale di luce (esposizione) è il prodotto del livello di luce (luminescenza, misurata in lux) ed il tempo, cioè quanto a lungo un oggetto è illuminato. L'esposizione è misurata in lux per ora. Pertanto un certo danno si verificherà in metà tempo se la luminescenza viene raddoppiata. L'intensità, cioè la luminescenza, e la durata dell'illuminazione dovrebbe essere sempre limitata al minimo. In Europa l'unità di misura della luminescenza è il lux (lx). Nei paesi di lingua Inglese si usa anche il 'lumen per piede quadrato' [1 footcandle = 10.76 lux]. La luminescenza è definita come:

$$E(\text{lux}) = \text{intensità luminosa} / \text{distanza}^2 = \text{candela (cd)} / \text{m}^2$$

Una candela (cd) è pari all'intensità luminosa, in una data direzione, di una sorgente emettente una radiazione monocromatica di frequenza pari a $540 \cdot 10^{12}$ hertz e di intensità radiante in quella direzione di $1/683$ di watt per steradiante. Lux e lumen sono due diverse misure del flusso luminoso, ma mentre il lumen è una misura della "quantità di luce" su una porzione di sfera (incentrata sulla sorgente), il lux è una misura relativa all'area piana tangente la porzione sferica. 1 lumen su un'area di 1 m^2 corrisponde ad 1 lux, mentre lo stesso lumen concentrato in 1 cm^2 corrisponde a 10 000 lux.

Una lampada ad incandescenza a 100 W emette circa 120 cd che forniscono in una luminescenza pari a 120 lux alla distanza di 1 metro, mentre alla distanza di 2 metri si avrà una luminescenza di 30 lux. I valori di massima luminescenza suggeriti per le esibizioni nei musei sono riportati in tabella VI:

Tabella VI Valori di massimo illuminamento suggeriti per le esibizioni nei musei

| Categoria Fotosensibilità | Materiali | Illuminamento massimo raccomandato |
|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 Molto Bassa | Reperti e manufatti relativamente sensibili alla luce Metalli, materiali lapidei e stucchi senza strato di finitura, ceramiche, gioielleria, smalti, vetri, vetrate policrome, reperti fossili | Superiore a 300 lux con limitazioni sugli effetti termici in particolare per stucchi, smalti, vetrate e fossili |
| 2 Media | Reperti e manufatti moderatamente sensibili alla luce Pitture ad olio ed a tempera verniciate, affreschi, materiali organici non compresi nei gruppi 3 e 4 come quelli in avorio, osso, corno, legno | 150 lux |
| 3 Alta | Reperti e manufatti altamente sensibili alla luce Tessuti, costumi, arazzi, tappeti, tappezzeria, stampe, cuoio tinto; pitture e tempere non verniciate, pitture a quarzo, pitture realizzate con tecniche miste e moderne con materiali instabili, disegni a pennarello; piume, pelli e reperti botanici, materiali etnografici e di storia naturale di origine organica o tinti con prodotti vegetali; carta, pergamena, legno bagnati | 50 lux |
| 4 Molto Alta | Reperti e manufatti estremamente sensibili alla luce Mummie, sete, inchiostri, coloranti e pigmenti a maggior rischio di scoloritura come lacche ecc. | 50 lux |

La sorgente luminosa di riferimento nel caso delle vetrine è di tipo alogena con temperatura di colore (CCT) 3190 K, che fornisce un illuminamento di 550 lux sulla superficie grigia.

Accorgimenti museali per limitare la luminescenza sono: opportuni tendaggi alle finestre, una diminuzione progressiva della luce, dall'entrata del museo, per consentire un adattamento della visione umana e l'utilizzo di sfondi scuri che facilitino l'identificazione dei dettagli degli oggetti esposti.

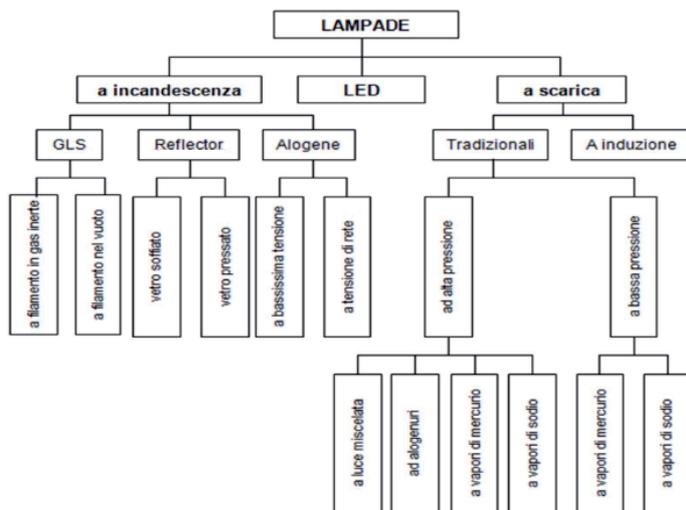


Figura 6_ Attuali tipi di sorgenti luminose

Queste linee guida difettano di due aspetti: a) sono basati su quantità fotometriche correlate alla sensibilità dell'occhio senza particolare attenzione all'interazione chimico-fisica con il bene culturale e alle possibili reazioni indotte in esso; b) ai fini percettivi e conservativi, è molto importante scegliere il tipo di illuminazione per ciascun tipo di oggetto. Ad esempio una pittura si vede meglio in luce diffusa, una scultura in luce diretta. La percezione visiva è influenzata dalla temperatura di colore della sorgente illuminate. La luce di una lampada al tungsteno è percepita come calda, così come quella di una candela risulta essere ancora più calda. Questo perché le componenti rosse e gialle dello spettro predominano in questo tipo di luci. Per luce fredda si intende una luce tendente all'azzurro, che è conseguenza di una temperatura di colore alta, viceversa si intende luce calda una luce tendente al giallo/arancione.

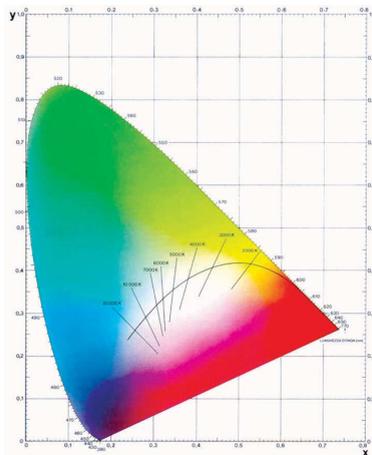


Figura 7_ Temperatura di colore: diagramma CIE

Tale 'calore' è espresso in temperatura di colore. Quanto più la temperatura di colore è bassa (3300 K), tanto più la luce è calda (emissione a bassa temperatura, nel rosso/arancio); quanto più la temperatura di colore è elevata (5300 K), tanto più la tonalità della luce è fredda (emissione ad alta temperatura, nel blu). Se il filamento della lampada al tungsteno è riscaldato gradualmente, esso comincia rosso, quindi diventa giallo-rosso, ed infine giallo-bianco. Per definire questo parametro si utilizza la scala Kelvin dove $0\text{ K} = -273\text{ °C}$. Per esempio, una temperatura di colore pari a 3200 K significa che il colore della luce corrisponde a quella di un corpo nero riscaldato a 2927 °C ($3200 - 273$).

Nella presente sperimentazione è stato realizzato l'approccio innovativo di considerare la "bontà" del sistema d'illuminazione mediante l'effetto indotto su alcuni materiali costituenti il bene culturale. Vernici e pigmenti possono essere degli utili sensori per stabilire il microclima

migliore per la salvaguardia e per definire le potenzialità, positive e negative, delle attuali forme d'illuminazione per l'utilizzo nel settore beni culturali. Allo scopo sono state considerate alcune sorgenti utilizzate in ambito museale interno caratterizzate dalla medesima temperatura di colore ma da una diversa intensità luminosa (tabella VII). Una lampada che all'occhio umano appare emettere luce sempre dello stesso colore (pertanto ha la stessa temperatura di colore) può possedere una distribuzione spettrale completamente diversa e di conseguenza causare un degrado differente.

Tabella VII Sorgenti di illuminazione utilizzate nella sperimentazione

| | Potenza | Temperatura di colore | Illuminamento (Lm) 1 lm = 1 cd*sr (candela *angolo solido) |
|-----------------------------|----------------|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Lampada Eco Classic Philips | 100 watt | 3000 °K | 1500 lm |
| Philips masterline ES | 45 watt | 3000 °K | 1300 cd |
| Osram decostar | 35 watt | 3000 °K | 920 lm/1000 cd |
| Osram halostar | 50 watt | 3000 °K | 1180 lm |
| Osram duluxstar | 11w≈51w | 2500 °K | 600 lm |
| Osram Sylvania LED | 13 watt≈75w | 2700 °K | 1100 lm |

Attualmente per il risparmio energetico le lampada a Led stanno sostituendo le classiche alogene. La luce a led è caratterizzata da: basso consumo e lunga durata. Fattori che la rendono preferibili nell'uso quotidiano rispetto alle lampade alogene, fluorescenti, a scarica e a ioduri metallici. In ambito museale queste caratteristiche permettono di contenere i costi di gestione e di risparmiare sui costi di manutenzione, essendo la sostituzione ridotta e differita nel tempo. Inoltre le lampade a Led sono in grado di coniugare sicurezza e presentazione scenica, essendo i led caratterizzati da uno specifico spettro che può essere essente da raggi ultravioletti (UV) e infrarossi (IR). Per questo nella sperimentazione è stata utilizzata anche una lampada LED bianca di ultima generazione.

a) Lampada Eco Classic Philips

Le lampade EcoClassic sono lampade alogene a risparmio energetico che si propongono come sostitute delle tradizionali lampade ad incandescenza. Hanno la stessa forma delle lampade tradizionali ed assicurano una luce bianca e brillante tipica della tecnologia alogena. Queste lampade sono caratterizzate da un andamento spettrale uguale che varia in funzione della temperatura di colore come mostrato in fig.8,

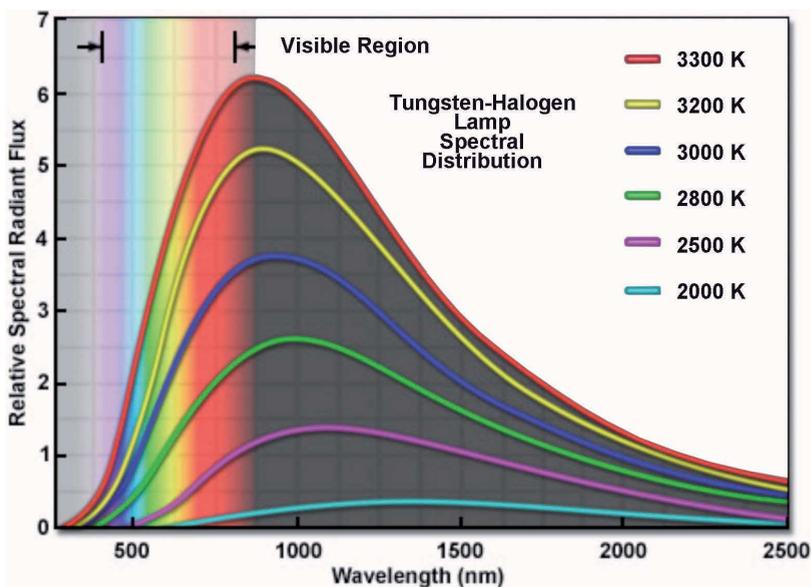


Figura 8_Spettro caratteristico lampade alogene con filamento di tungsteno

b) Philips ES o Masterline

La Masterline ES 35 W è una lampada alogena a bassissima tensione con riflettore dicroico, in tecnologia IRC (Infra-Red Coating) a recupero termico. Lo speciale rivestimento del bulbo impedisce la dispersione dei raggi infrarossi che vengono invece riflessi sul filamento. In questo modo è necessario fornire una minor quantità di energia dall'esterno per mantenere il filamento alla sua temperatura di funzionamento. Il risultato è la maggior efficienza luminosa, che si traduce in riduzione rilevante dei costi di esercizio e nella produzione di minore calore rispetto alle lampade della stessa potenza. La durata di questa lampada è di 5000 ore.

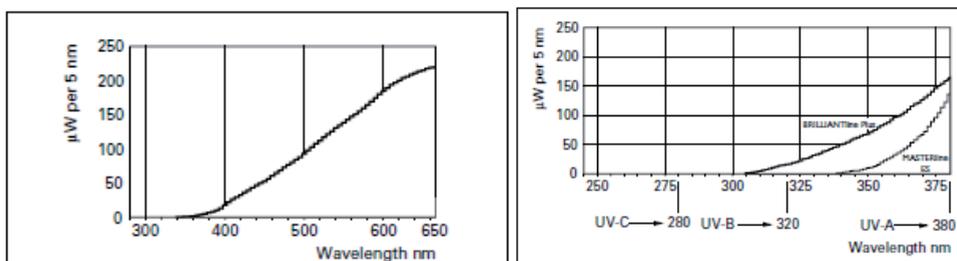


Figura 9_ Nella figura di sinistra: tipico spettro relativo alla irradianza assoluta di una lampada Masterline ES 35W posta a distanza di 1 metro. A destra: comparazione nella regione spettrale dell'ultravioletto tra la Masterline ES e una lampada standard

c) Osram decostar e Osram halostar

La decostar è una lampada alogena a bassissima tensione con riflettore dicroico, in tecnologia IRC, mentre la Halostar è una compatta lampadina alogena caratterizzata da dimensioni ridotte realizzata per sopperire alla necessità di vetro di protezione nei sistemi e negli apparecchi di illuminazione ad alogeni.

Le lampade permettono una drastica riduzione degli effetti dovuti alla radiazione UV grazie alla tecnologia UV-FILTER del vetro al quarzo utilizzato per il bulbo. Di seguito sono riportati gli spettri relativi alla decostar 35W (fig. 10) e all'halostar 50w (fig.11):

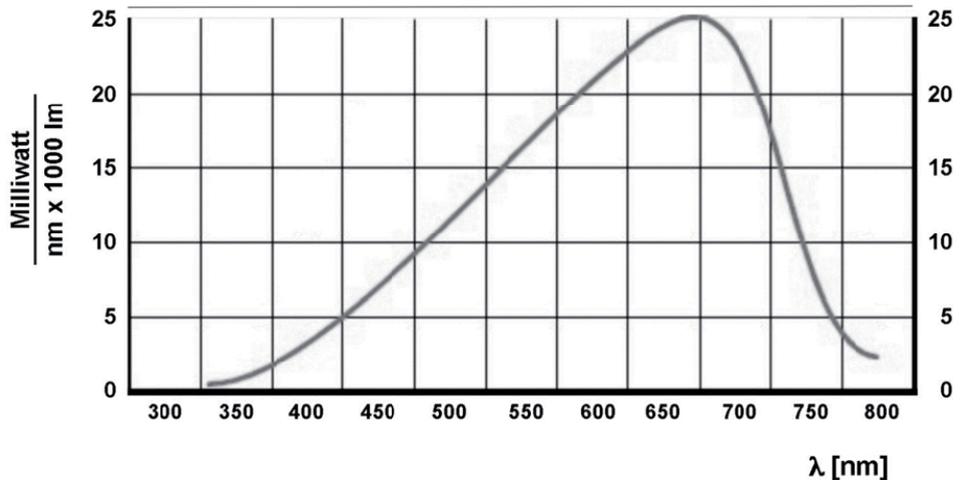


Figura 10 Spettro relative alla lampada Decostar (www.osram.com)

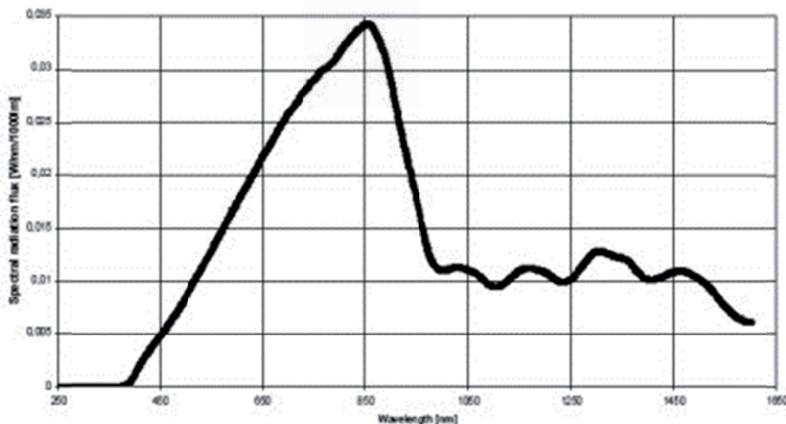


Figura 11 Spettro relative alla lampada Halostar 50W (www.osram.com)

d) Osram duluxstar

L'Osram duluxstar 11W è una lampada al mercurio a bassa pressione. In queste lampade, comunemente chiamate fluorescenti, la scarica avviene in un tubo, ripiegato o lineare, contenente vapori di mercurio a bassa pressione e ai cui estremi sono posti gli elettrodi. La superficie interna del tubo è rivestita con polveri fluorescenti che assorbono la radiazione ultravioletta e la emettono in parte nel visibile. Una differente composizione del materiale fluorescente permette di produrre una luce più calda oppure più fredda. La duluxstar 11W è una lampade fluorescente compatta, concepita per concentrare tutta la luminosità in un piccolo volume con lo scopo di ridurre l'ingombro, specialmente quando si desidera la sostituzione di una lampada a incandescenza (molto poco efficiente dal punto di vista energetico) contenuta in un piccolo alloggiamento con una lampada a risparmio energetico. Lo spettro caratteristico di queste lampade è riportato in figura 12:

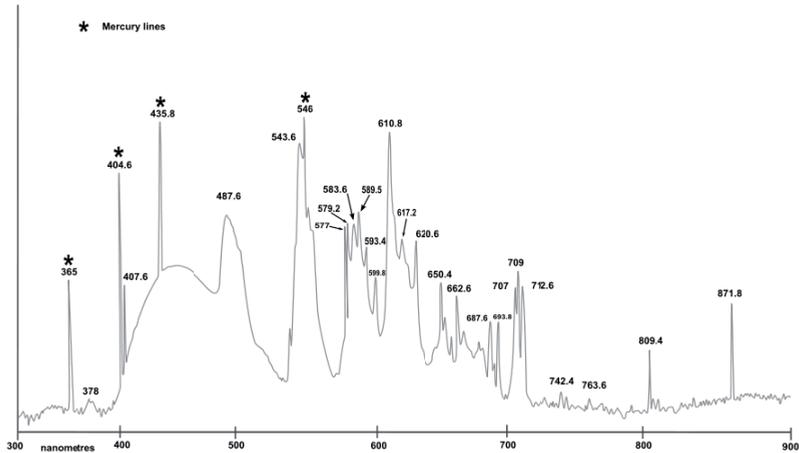


Figura 12_ Spettro Lampada CFL a vapori di mercurio

e) Osram Sylvania LED

Tutte le fonti di luce convertono l'energia elettrica in energia radiante e calore, in diverse proporzioni. Le lampade a incandescenza emettono principalmente radiazione infrarossa (IR), con una porzione dello spettro nella regione del visibile. Le lampade fluorescenti convertono una maggiore energia in luce visibile, emettendo radiazione infrarossa, ultravioletta (UV) e calore. I LED generano poca o nessuna radiazione IR o UV, ma convertono solo il 15% -25% della potenza in luce visibile; il resto è convertita in calore che deve essere eliminato dal circuito del LED mediante dissipatori di calore o attraverso lo stesso telaio in cui è alloggiato il led. L'Osram Sylvania è un led UV a fosfori e rappresenta la migliore tecnologia attualmente disponibile in termini di temperatura di colore sia calda che freddo. Di seguito è riportato il tipico spettro di emissione di un Led bianco a luce calda:

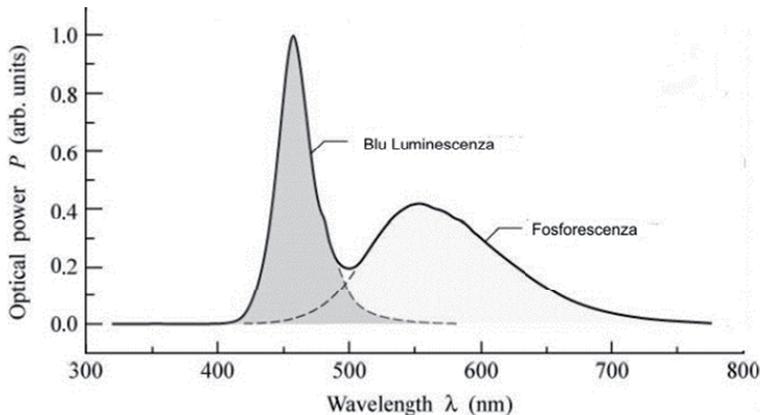


Figura 13_ Spettro LED a luce bianca calda

Il confronto di sorgenti alla stessa temperatura di colore è corretto in quanto definisce la tonalità di bianco, giallo o blu della fonte di luce, ma non fornisce informazioni su quanto naturali o innaturali possano apparire i colori degli oggetti illuminati.

Due lampade possono presentare la stessa temperatura di colore, ma rendere comunque i colori in modo diverso. La resa cromatica quantifica la capacità di una sorgente di fare percepire i colori degli oggetti illuminati, cioè di riprodurre fedelmente i colori stessi. Il colore con cui ci appare un oggetto, che non emette luce propria, dipende sia dal suo modo di riflettere la luce (cioè da quali lunghezze d'onda riflette maggiormente), sia dalla luce che lo illumina (cioè dalla composizione spettrale di quest'ultima). Dunque, non ha senso parlare di colore reale di un oggetto in senso assoluto, senza specificare anche il tipo di sorgente luminosa. Tuttavia, appare ragionevole associare ad alcune particolari sorgenti luminose un ruolo privilegiato per ritenere naturali i colori con cui appaiono gli oggetti quando sono illuminati da esse: si deve trattare di sorgenti che abbiano uno spettro completo di tutte le lunghezze d'onda nel visibile, in modo che non vengano trascurate particolari lunghezze d'onda rispetto alle altre: per esempio, possiamo considerare la luce diurna oppure la radiazione emessa da un corpo nero ad una determinata temperatura (non inferiore a 1900 K), le quali soddisfano tale requisito. Pertanto, per definire l'indice di resa cromatica (R_a), si prende come riferimento proprio la radiazione emessa da un corpo nero e, data una sorgente luminosa che abbia una certa temperatura di colore, tale indice misura la differenza tra come, in generale, appaiono cromaticamente gli oggetti quando sono illuminati da essa e come appaiono quando sono illuminati da un corpo nero alla stessa temperatura, il quale rappresenterà la sorgente campione: minore è tale differenza, migliore è la resa cromatica della sorgente e, quindi, maggiore è il valore dell'indice. Il valore massimo dell'indice di resa cromatica è evidentemente 100 (grandezza adimensionale) e si verifica quando non vi è differenza di percezione del colore sotto la sorgente analizzata e con la sorgente utilizzata come riferimento.

L'indice di resa cromatica è suddiviso in 6 categorie o fasce di valori come riportato nella tabella seguente:

Tabella VIII Categorie relative all'indice di resa cromatica

| Classificazione | Indice di resa cromatica |
|------------------------|--------------------------|
| Grado 1A – OTTIMO | $90 \leq R_a \leq 100$ |
| Grado 1B – MOLTO BUONO | $80 \leq R_a \leq 89$ |
| Grado 2A – BUONO | $70 \leq R_a \leq 79$ |
| Grado 2B – DISCRETO | $60 \leq R_a \leq 69$ |
| Grado 3 – SUFFICIENTE | $40 \leq R_a \leq 59$ |
| Grado 4 – SCARSO | $R_a \leq 40$ |

Tale indice ha quindi importanza nella qualità di percezione dei colori per cui in tabella IX è riportato il valore dell'indice di resa cromatica riferito alle diverse lampade utilizzate nella sperimentazione:

Tabella IX_Indice di resa cromatica riferito alle diverse lampade utilizzate nella sperimentazione (dati dichiarati dalle case produttrici)

| Lampada | Potenza | R_a |
|-----------------------------|-------------|-------|
| Lampada Eco Classic Philips | 100 watt | 100 |
| Philips masterline ES | 45 watt | <90 |
| Osram decostar | 35 watt | 100 |
| Osram halostar | 50 watt | 100 |
| Osram duluxstar | 11w≈51w | 80-89 |
| Osram Sylvania LED | 13 watt≈75w | 83 |

Ulteriori prove di degrado foto indotto sono state realizzate mediante Suntest CPS +. Questo strumento permette di simulare la radiazione solare e impostare cicli di invecchiamento in funzione della temperatura e dell'umidità relativa.

1.9 Arsenico nei sistemi biologici

L'arsenico è un elemento tossico ubiquitario nell'ambiente, a causa delle numerose fonti di emissione naturali ed antropogeniche. La sua presenza è stata documentata nelle acque e nei suoli di molte zone del mondo, dove la contaminazione delle falde e dei terreni coltivabili costituisce una minaccia per la salute di milioni di persone. A causa della sua tossicità, lo studio delle caratteristiche dell'arsenico e delle reazioni e dinamiche di trasporto che lo coinvolgono è di fondamentale interesse dal punto di vista ambientale e dei sistemi biologici. La tossicità delle forme di As è legata alla sua speciazione, infatti dipende dalla natura

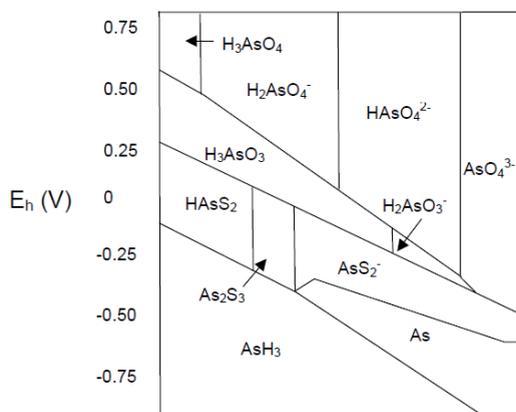
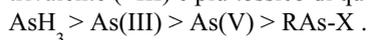


Figura 14_ Diagramma E_h -pH per le specie di As in H_2O [Bissen e Frimmel, 2003].

dei composti, organica o inorganica, dallo stato di ossidazione dell'elemento, da come questo viene metabolizzato

dagli organismi con i quali entra in contatto e da quanto se ne accumula nei loro tessuti. In generale i composti inorganici sono più tossici di quelli organici, e lo stato di ossidazione trivalente (+III) è più tossico di quello pentavalente (+V) secondo la seguente scala:



La mobilità delle forme inorganiche dell'arsenico più diffuse è regolata da diversi fattori, e la ripartizione di queste specie tra le fasi solide e acquose è influenzata da diversi fattori, quali la composizione delle altre specie presenti nel sistema o il pH dell'ambiente acquoso.

I composti inorganici di arsenico possono essere trasformati in composti organici da specie diverse di microorganismi (funghi, lieviti, batteri), tramite reazioni redox e reazioni di metilazione che avvengono in condizioni di anaerobiosi (per esempio in suoli sommersi). Esempi di questi composti sono l'acido monometilarsinico (MMA), l'acido dimetilarsinico (DMA), la dimetil- e la trimetilarsina, che costituiscono comunque una frazione minore dell'As disciolto nelle acque, e che in condizioni aerobiche vengono nuovamente convertiti per ossidazione nelle forme inorganiche. La stabilità delle specie inorganiche di As in ambiente acquatico è descritta dal diagramma $E_h - pH$ (figura 1). In ambiente aerobico l'arsenico è presente nel suo stato di ossidazione più elevato, +V. A pH inferiori a 2 si trova l'acido arsenico completamente protonato; all'aumentare del pH questo composto dissocia, dando origine alle forme cariche negativamente. In corrispondenza di valori bassi di potenziale redox, As è presente nella sua forma ridotta, con stato di ossidazione +III, come acido arsenioso, che fino a pH 9 non dà dissociazione. Quando l' E_h assume valori negativi si formano i composti solforati insolubili e in condizioni ancora più fortemente riducenti, difficili da osservare in natura, si trovano l'arsina (AsH_3) e l'arsenico elementare, nello stato di ossidazione 0.

L'assorbimento da parte dei vegetali è sostanzialmente dovuto alla analogia di struttura e di comportamento tra la specie di As più diffusa nei suoli in condizioni aerobiche, l'arseniato, ed un macronutriente importantissimo per le piante nella sua forma di anione ossigenato, lo ione fosfato. Molto probabilmente i due ioni si avvalgono dello stesso sistema di trasporto attraverso la membrana radicale, che nel caso delle piante resistenti viene soppresso (Meharg e Macnair, 1992). Gli effetti dannosi sulle piante, che si manifestano con una crescita limitata o con la morte delle piante stesse, sembrano essere dovuti allo stress ossidativo, causato dalla

formazione di composti ossidati altamente reattivi (ROS) in seguito all'assorbimento delle specie inorganiche ed organiche utilizzate a fini agricoli (Meharg e Hartley-Withacker, 2002). L'accumulo di arsenico nei tessuti delle piante rende possibile all'uomo l'assunzione di questo elemento anche attraverso la catena alimentare, oltre che con l'acqua. Le parti della pianta interessate all'accumulo di As possono essere diverse per specie vegetali differenti. Talvolta l'arsenico viene accumulato in parti non commestibili, oppure il trasferimento dalle radici ai semi ed ai frutti è scarso, e questo limita la quantità di sostanza tossica che può essere assunta con l'alimentazione. In altri casi l'elemento tossico si accumula proprio nelle parti edibili delle piante, aumentando la probabilità di ingerirne una dose pericolosa.

Gli effetti tossici dell'arsenico sull'uomo possono essere acuti o cronici a seconda della durata dell'esposizione, e si differenziano per i sintomi a cui danno luogo, che coinvolgono in genere gli apparati gastro-intestinale, circolatorio e nervoso. La sensibilità differisce da individuo a individuo e dipende da numerosi fattori, tra cui anche la quantità abitualmente assunta. Da alcuni casi di avvelenamento è stata stimata per gli esseri umani una dose letale LD₅₀ che va da 1 a 5 mg/kg di peso corporeo [Smith et al., 1998]. E' stato osservato che l'arsenico in entrambi gli stati di ossidazione agisce inibendo le funzioni energetiche dei mitocondri: i composti dell'As(III) possono causare la disattivazione di alcuni enzimi, legandosi ai gruppi solfidrilici delle proteine, verso i quali hanno una grande affinità; l'As(V), invece, può interferire con le reazioni cellulari di fosforilazione ossidativa, responsabili della formazione dei legami altamente energetici dell'adenosina trifosfato (ATP) [Bissen e Frimmel, 2003]. L'epidemiologica suggerisce che l'esposizione ad arsenico causa carcinogenesi. I meccanismi di formazione della carcinogenesi indotta da arsenico sono stati studiati dal punto di vista chimico, biochimico e cellulare ottenendo delle ipotesi ancora da riscontrare totalmente. Alcuni studi hanno evidenziato che l'accumulo di stress ossidativo causato da un aumento della quantità dei ROS nell'organismo può essere un effetto dell'esposizione a metalli pesanti tra cui arsenico, evidenziando una correlazione tra la generazione di specie reattive dell'ossigeno, danno al DNA e assorbimento di particolari radiazioni quali quelle reattive alla regione spettrale del visibile e dell'UV [Kitchin e Ahmad, 2002]. I meccanismi attraverso cui l'arsenico risulta cancerogeno sono stress ossidativo, danni al DNA, inibizione dei processi di riparazione, alterazione della metilazione del DNA, aberrazioni cromosomiche, attivazione dei segnali di trasduzione dell'espressione genica, modificazioni del controllo del ciclo e della differenziazione cellulare. L'arsenico agisce essenzialmente a livello della promozione tumorale attraverso la modulazione dei segnali responsabili della crescita cellulare [Simenova et al., 2000]. È stato chiaramente dimostrato che l'esposizione a basse concentrazioni di As aumenta la proliferazione cellulare nell'uomo. L'aumento di tale proliferazione è mediato da diversi meccanismi fra cui l'attivazione del fattore di trascrizione AP-1 attraverso la chinasi MAP (mitogen-activated protein) e PKC (proteina chinasi C). Oltre alla capacità di contribuire all'invasività tumorale è anche nota la capacità di indurre apoptosi, proprietà che viene sfruttata in alcuni farmaci usati nel trattamento dei tumori. Dong (2002) ha dimostrato che l'esposizione di cellule JB6 a basse dosi di arsenico (0,5-24 mM) induce trasformazione cellulare mentre l'esposizione ad alte concentrazioni (50-100 mM) induce apoptosi, probabilmente a causa della tossicità dell'arsenico. Le specie reattive dell'ossigeno, tra cui radicale superossido (O₂⁻), perossido di idrogeno (H₂O₂), radicale idrossile (OH) e ossigeno singoletto (¹O₂), sono continuamente generate dalla catena respiratoria mitocondriale e essendo potenti ossidanti possono causare notevoli danni cellulari. Le cellule possiedono un efficace sistema di difesa antiossidante, composto principalmente da enzimi come la superossido dismutasi, la perossidasi e la catalasi, che eliminano l'eccessiva quantità di ROS e mantengono i loro livelli relativamente stabili. Recenti studi hanno evidenziato come l'As₂O₃, utilizzato come agente pro-apoptotico, contribuisca ad innalzare il livello cellulare ROS [Gao et al, 2004].

1.9 Bibliografia

1. CIE 157:2004, *Control of damage to museum objects by optical radiation* ISBN 3901 906 27 4.
2. AA.VV. 2003, *Atti del convegno "La conservazione preventiva delle raccolte museali"*. Kermes quaderni, supplemento a Kermes La rivista del Restauro, n.49
3. AA.VV. 2005, *Atti del convegno AICARR "Tecnologie impiantistiche per i musei"*. Roma, 6 Maggio
4. Abdel-Shafi, A.A., Worrall, D.R. and Wilkinson, F (2001) *Singlet oxygen formation following quenching of excited singlet and triplet states of aromatic hydrocarbons by molecular oxygen*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 142, pp133-143
5. Ballirano P. e Maras A. (2004) *Preliminary results on the light-induced alteration of realgar: kinetics of the process*. Plinius, 28, 35-36.
6. Bissen M., Frimmel F.H. (2003) *Arsenic - a review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility*. Acta hydrochimica Hydrobiologica 31, 1: 9-18,
7. Bonazzi P., Menchetti S. e Pratesi G., (1995), *The crystal structure of pararealgar, As₄S₄*. American Mineralogist, 80, 400-403.
8. Bonazzi P., Menchetti S., Pratesi G., Muniz-Miranda M. e Sbrana G. (1996) *Light-induced variations in realgar and β-As₄S₄: X-ray diffraction and Raman studies*. American Mineralogist, 81, 874-880.
9. Bonazzi P., Bindi, L., Olmi, F., e Menchetti, S. (2003) *How many alacranites do exist? A structural study of non-stoichiometric As₈S_{9-x} crystals*. European Journal of Mineralogy, 15, 283-288.
10. Bonazzi P. Bindi, L., (2008), *A crystallographic review of arsenic sulfides: effects of chemical variations and changes induced by exposure to light*. Zeitschrift für Kristallographie 223, 132–147.
11. Bryndzia L.T. e Kleppa O.J. (1988) *Standard molar enthalpies of formation of realgar (α-AsS) and orpiment (As₂S₃) by high-temperature direct-synthesis calorimetry*. Journal of Chemical Thermodynamics, 20, 755-764.
12. Brunello F., (1975, a cura di), *De arte illuminandi e altri trattati sulla tecnica della miniatura medievale*, Vicenza, Neri Pozza Editore,
13. Brunello F. (1974) *I colori nel trattato "Compositiones ad tingenda" del secolo VIII*, in "Pitture e vernici", n. 12, , pp. 461-468.
14. Bues W., Sommer M. e Brockner, W. (1983) *Schwingungsspektren von As₄S₄ und As₄Se₄*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine, Chemie, 499, 7-14.
15. Bullen W. H. A., Dorko M. J. e Garrett, S. J. (2003) *Valence and core levelbinding Energy shifts in realgar (As₄S₄) and pararealgar (As₄S₄) arsenic sulphides*. Surface Science , 531, 319-328.
16. Clark, A.H. (1970) *Alpha-arsenic sulfide, from Mina Alacran, Pampa Larga, Chili*, American Mineralogist, 55, 1338-1344.
17. Clark R. N, Gibbs P. (1997) *Identification of lead (II) sulfide and pararealgar on a 13th century manuscript by Raman microscopy*, Chemical Communications, 1003-4.
18. Clark R.J.H., (2007) *The scientific investigation of artwork and archaeological artefacts: Raman microscopy as a structural, analytical and forensic tool* Applied Physics A: Materials Science & Processing Volume 89, Number 4, 833-840, DOI: 10.1007/s00339-007-4212-5
19. Corbeil, M. C. e Helwig K. (1995) *An occurrence of pararealgar as an original or altered artists' pigment*, Studies in Conservation 40 133–138.
20. Davies, W.V. (2001) *Colour and painting in Ancient Egypt*, The British Museum Press, London
21. Dizionario del dialetto veneziano di G. Boerio (1856)
22. Dong Zigang (2002) *The Molecular Mechanisms of Arsenic-Induced Cell Transformation and Apoptosis*, Environ Health Perspect 110 (suppl 5):757–759
23. Douglass D.L., Shing C. e Wang, G (1992) *The light-induced alteration of realgar to pararealgar*, American Mineralogist, 77, 1266-1274.
24. Espeau P., Tamarit J.L., Barrio M., Lopez D.O.; Perrin M. A., Allouchi, H., Ceolin R (2006) *Solid state studies on synthetic and natural crystalline arsenic (III) sulfide, As₂S₃ (orpiment) New data for an old compound*. Chem. Mater. 18 3821-3826.

25. Fei Gao, Jing Yi, Jing Qi Yuan, Gui Ying Shi, Xue Ming Tang, The cell cycle related apoptotic susceptibility to arsenic trioxide is associated with the level of reactive oxygen species. *Cell Research* (2004) 14, 81–85. doi:10.1038/sj.cr.7290206
26. Forneris, R. (1969) The infrared and raman spectra of realgar and orpiment. *American Mineralogist*, 54, 1062-1074
27. Foote C. S. (1991) *Definition of Type I and Type II photosensitized oxidation*. *Photochem Photobiol* 54, 659
28. Forcolini G. (2011) *Illuminazione LED*, Biblioteca Tecnica Hoepli, Editore Ulrico Hoepli Milano
29. Forcolini G., Fellin L., Palladino P. (2005) *Manuale di illuminotecnica Tecniche nuove Editore Ulrico Hoepli*
30. Green, L. (2001) *Colour transformations of ancient Egyptian pigments, Colour and painting in Ancient Egypt*, The British Museum Press, London, 43-48
31. K. Gollnick (1968) *Type II photooxygenation reactions in solution*, *Adv. Photochem.*, 6, 1-122
32. Holomb R., Mitza V., Johansson P., Mateleshko, N. Matic, A. Veresh, M. (2005) *Energy-dependence of light-induced changes in g-As₄S₅ during recording the μ-raman spectra*. *Chalcogenide Letters* 2 63-69.
33. Ito, T., Morimoto, N., e Sadanaga, R. (1952) *The crystal structure of realgar*, *Acta Crystallographica*, 5, 775-782.
34. Kyono A., Mitsuyoshi K., Tomao H. (2005) *Light- induced degradation dynamics in realgar: in situ structural investigation using single-crystal X-Ray photoelectron spectroscopy*. *American Mineralogist*, Volume 90, 1563-1570.
35. Kitchin, K. T. , S. Ahmad. (2002) *The reactive oxygen species (ros) theory of arsenic carcinogenesis*. Presented at 2nd conference on molecular mechanisms of metal toxicity and carcinogenesis, Morgantown, WV
36. Kirikinskii V. A., Ryaposov A. P., Yakushev V. G. (1967) *Phase diagram of arsenic trisulfide at pressures up to 20 kilobars*. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy* 3, 1931-1932.
37. Lee L.R., Leach Bridget B. (1997) *Investigation into the fading of realgar*, Conservation Research Report /13
38. Lee L., Quirke, S. (2000) *Chapter 4 Painting Materials*, in Nicholson, P. T. and Shaw, Ancient Egyptian Materials and Technology 104-120, Cambridge University Press
39. Macchia, A., Roscioli, G., Greco, E., Campanella, L., Maras, A. (2011) *Problems of illumination of Cultural Heritage: the case of realgar*, YOCOCU proceeding, Ed. Centro per le Scienze Applicate alla Protezione dell'Ambiente e dei Beni Culturali
40. Meharg A. A., Macnair M. R. (1992) *Suppression of the high affinity phosphate-uptake system: a mechanism of arsenate tolerance in Holcus lanatus L.* *Journal of Experimental Botany*, 43: 519-524.
41. Makovicky E. (2006) Crystal structures of sulfides and other chalcogenides. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 61, 7-125.
42. Montanaro S. (2006) *Studi sulla degradazione nell'ambiente di xenobiotici (farmaci) indotta da fattori abiotici*, Tesi di Dottorato di ricerca in Scienze Chimiche XX ciclo, Università degli Studi di Napoli Federico II
43. Mullen D. J. E. Nowacki W. (1972) *Reaffinement of the crystal structures of realgar, As₄S₄ and orpiment, As₂S₃*. *Zeitschrift für Kristallographie*, 136, 48-65.
44. Muniz-Miranda M., Sbrana G., Bonazzi P., Menchetti S., Pratesi G., (1996) *Spectroscopic investigation and normal mode analysis of As₄S₄ polymorphs*, *Spectrochim. Acta Part A*, 52, 1391-1401.
45. Nemeč P., Jedelský J., Frumar M., Cemošek Z., Váček, M. (2005) *Structure of pulsed- laser deposited arsenic-rich As-S amorphous thin films, and effect of light and temperature*. *J. of Non-Crystalline Solids* 351, 3497-3502.
46. Pen'kov L.N., Safin L.A. (1972) *Nuclear quadrupole resonance in realgar*. *Doklady Akademii Nauk SSSR Novaia Seria*, 153, 144-146.
47. Roberts A.C., Ansell H.G., Bonardi, M. (1980) *Pararealgar, a new polymorph of AsS* from British Columbia. *Canadian Mineralogist*, 18, 525-527.
48. Rosenthal I. (1985) *In Singlet O₂*, Volume I Physical-Chemical aspects; Frimer A. A. Ed; CRC

49. Simeonova PP, Wang S, Toriuma W, Kommineni V, Matheson J, Unimye N (2000) *Arsenic mediates cell proliferation and gene expression in the bladder epithelium: association with activating protein-1 transactivation*, Cancer Res 60:3445–3453,
50. Sean J. Gilliam, Clifton N. Merrow, Scott J. Kirkby, James O. Jensen, Daniel Zeroka e Ajit Banerje. J. (2003) *Raman Spectroscopy of Arsenolite: Crystalline Cubic As₄O₆*, *Journal of Solid State Chemistry*, 173 54–58.
51. Trentelman K. and Stodulski L., (1996) *Characterization of pararealgar and other light induced transformation products from realgar by Raman spectroscopy*. *Analytical Chemistry*, 68 1755-1761.
52. Zacek V., Ondrus P. (1997) *Mineralogy of recently formed sublimates from Katerina colliery in Radvanice, Eastern Bhoemia, Czech Republic*. *Bull. Czech Geol. Survey* 72 289-302.

[Web]

1. (<http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/realgar.html>)
2. Cennino Cennini, IL LIBRO DELL'ARTE, O TRATTATO DELLA PITTURA DI CENNINO CENNINI da Colle di Valdelsa; di nuovo pubblicato, con molte correzioni e coll'aggiunta di più capitoli tratti dai codici fiorentini, per cura di Gaetano e Carlo Milanese, Progetto Manuzio, http://www.liberliber.it/biblioteca/c/cennini/il_libro_dell_arte_etc/pdf/il_lib_p.pdf
3. I discorsi di M. Pietro Andrea Matthioli... Nei sei libri di Pedacio Dioscoride Anazarbeo della materia medicinale (1585)
http://books.google.com/books/about/I_discorsi_di_M_Pietro_Andrea_Matthioli.html?id=XC Y2xYHGOJIC

Capitolo 2

Caratterizzazione del pararealgar e degli altri prodotti dovuti alla trasformazione fotochimica del realgar mediante microRaman

La degradazione dei pigmenti è sicuramente una tematica di studio che la spettroscopia Raman applicata al settore della conservazione dei beni culturali può aiutare a definire e a indagare. Nello studio della degradazione dei pigmenti devono essere considerati due aspetti: i) l'alterazione indotta da fattori ambientali, quali l'illuminazione, l'umidità e la presenza di inquinanti; ii) il degrado indotto dall'interazione dell'oggetto in studio con l'apparato sperimentale utilizzato per lo studio. Nel caso dell'applicazione della spettroscopia Raman che usa come sorgente eccitatrice la luce laser possono generarsi fenomeni di riscaldamento e/o di alterazione fotochimica. In questo senso diviene estremamente importante selezionare le appropriate modalità operative come la scelta del laser e il tempo di analisi, che differiscono a seconda del campione analizzato. Diversi lavori, presenti in letteratura, hanno dimostrato che la presenza di alcuni pigmenti sia dovuto a fenomeni di degradazione e non a scelte operate dall'artista. Il caso del realgar è sicuramente emblematico per descrivere le differenti possibilità. Il realgar, come descritto nel paragrafo 1.3, esposto alla luce, genera un materiale di colore giallo brillante, pararealgar, e successivamente, un ossido di arsenico bianco, arsenolite, come conseguenza della rottura e del riarrangiamento dei legami As-As e As-S.

In pittura, il pararealgar, sebbene nelle campiture cromatiche arancioni sia spesso identificato come prodotto di degrado del realgar, è stato anche usato come pigmento giallo, probabilmente confuso come variante dell'orpimento. In questi casi è necessario porsi la domanda se la campitura cromatica voluta dall'artista fosse gialla o arancione.

Inoltre lo studio delle tavolozze dei colori utilizzati dagli artisti e delle relative tecniche di pittura è stato spesso effettuato mediante tecniche non distruttive elementari (quali EDXRF: fluorescenza a raggi X in dispersione di energia) ed i pigmenti caratterizzati dalla presenza di arsenico definiti come orpimento per i gialli mentre i pigmenti rossi o arancioni come realgar, identificando erroneamente il pararealgar come orpimento.

In merito al degrado del realgar è necessario precisare che alcuni campioni di realgar, provenienti da Mina Alacra'n, Pampa Larga, Cile, contenenti la fase ad alta temperatura sembrano non subire il processo di foto ossidazione [Bonazzi et al., 2003]. È stato ipotizzato che per la fase ad alta temperatura che ha delle caratteristiche strutturali simili a quelle del pararealgar, sia precluso il processo di degrado [Trentelman et al., 1996]. Tuttavia questo importante dato è l'unico riferimento presente in letteratura di un realgar naturale caratterizzato dalla fase ad alta temperatura. Inoltre studi successivi hanno dimostrato che la struttura molecolare del pararealgar è in realtà abbastanza diversa da quella della fase ad alta temperatura del realgar. Mediante spettroscopia Raman, accoppiata con un microscopio ottico, di seguito definita micro-Raman, è stato possibile osservare la formazione di pararealgar sia nella fase ad alta che a bassa temperatura [Bonazzi et al., 2003]. Nello stesso studio è stato evidenziato come lo spettro Raman del pararealgar sia facilmente distinguibile dal realgar non degradato e come entrambi siano diversi dallo spettro dell'orpimento.

Gli spettri Raman dei solfuri di arsenico possono essere suddivisi in tre regioni: (a) la regione intorno a 355 cm^{-1} dove si osservano i modi vibrazionali di stretching (As-S); (b) la regione intorno ai 250 cm^{-1} ascrivibile ai modi di bending (S-As-S, As-S-As); (c) la regione intorno ai 100 cm^{-1} assegnata ai modi reticolari.

Lo spettro Raman del pararealgar è caratterizzato dalla presenza di una coppia di picchi molto intensi (vs) a circa 230 cm^{-1} e di un gruppo di quattro picchi distinguibili centrati intorno a 330 cm^{-1} .

L'orpimento sebbene sia considerato molto più stabile del realgar, secondo alcuni studi può subire foto ossidazione trasformandosi in arsenolite (As_2O_3) [Leach, 2004].

Le bande Raman-attive, attribuibili ai minerali di interesse nel nostro studio ottenute da diversi contributi presenti in letteratura [Bonazzi et al.,1996; Muniz-Miranda et al,1996; Trentelman et al, 1996; Leach, 2004] sono riportate nella seguente tabella:

Tabella X Posizione dei picchi e relative intensità degli spettri Raman dei principali solfuri di arsenico

| Realgar: As ₄ S ₄ cm ⁻¹ -I | Pararealgar: As ₄ S ₄ cm ⁻¹ -I | Orpimento: As ₂ S ₃ cm ⁻¹ / I | Arsenolite: As ₄ O ₆ cm ⁻¹ / I | X-As ₄ S ₄ | X-As ₄ S ₄ + pararealgar cm ⁻¹ / I |
|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| 144 -m A ₂ B ₁ | 118 - w A ⁱⁱ 135 - vw A ⁱ 143 - w A ⁱ 152 - w A ^{''} | 136-m 154 -s 179 -m | | | |
| 167 -m E | 158 - w A ^{''} | | | 166-w | 177- w |
| 173 -m B ₂ | 167 - sh A ⁱ 172 - w A ^{''} | | 184-w | 186-m 193- m (sh) | 190-m |
| 183 -vs A _a | 175 - w A ^{''} | 203 - s | | 202 - vw 218 - ms | 203 - m 220 - ms |
| 193- vs A _a | 191 - vw A ^{''} 197 -m A ['] | | | | 231 - s 235 - s 274 - w |
| 210 - vw E | 203 - m A ['] 230 - vs A ['] 236 -vs A ['] 275 -m A ['] | | 268 s | | |
| 214 - vw B ₂ | 318- m A ['] 322 -vw A ^{''} 332 - vs A ^{''} | 292 - ms 311 - s | | 314 - w (sh) 331 - m 343 - s 353 - s | 319 -m (sh) 331 - s (sh) 344 - vs |
| 222- vs B ₂ | 340 -sh A ^{''} 345 - vs A ['] | 355 - vs 360 - m 369 - w | | 361 - vs 377 -m | 360 - vs 375 -m |
| 330 - w A ₂ | 363 - m A ['] 369 - m A ^{''} 383 - vw A ['] | 384 - m | 370 vs 472 vw | | |

w, m, s=debole, media, forte|v=molto, sh=spalla

Differenti esperimenti condotti soprattutto in ambito mineralogico con microspettroscopia Raman hanno evidenziato le condizioni operative migliori per lo studio del realgar, monitorando la trasformazione indotta dall'assorbimento della radiazione laser [Howie, 1992].

In particolare, il composto α -As₄S₄ assorbe poco a 647,1 nm e la trasformazione è lenta, mentre la radiazione di lunghezza d'onda più corta, 530-560 nm, viene assorbita modificando lo spettro. L'irradiazione ottenuta utilizzando un laser a 647,1 nm, 0,5 mW per ~ 1 min, non è sufficiente a indurre il degrado del realgar.

In questa ricerca, la microspettroscopia Raman è stata utilizzata per caratterizzare i prodotti che si formano nel processo di degrado del realgar, identificando le eventuali specie intermedie a differenti tempi di irraggiamento, il processo di degrado in presenza di leganti comunemente utilizzati in pittura e indotto da differenti sorgenti di illuminazione, comunemente utilizzate in ambito museale.

2.1 Background

La spettroscopia Raman è stata estesamente utilizzata per l'identificazione di minerali [Carmichael, 1982]. In passato, a causa della larghezza dello spot di analisi, era inadatta per analizzare gli strati pittorici presenti nelle opere d'arte [Corset, 1989]. Questi problemi sono stati superati con lo sviluppo della microspettroscopia Raman, in cui un microscopio è accoppiato a un sistema Raman, soddisfacendo la maggior parte dei criteri importanti per le analisi archeometriche dei pigmenti. La microspettroscopia Raman è una tecnica non

distruttiva, applicabile in situ, mediante strumentazione portatile, in grado di eseguire analisi con un alto grado di specificità (le bande Raman di un pigmento sono totalmente o parzialmente diverse rispetto ad un altro), ottima risoluzione spaziale (dell'ordine massimo di 1 μm) e sensibilità relativamente alta: campioni dell'ordine di picogrammi possono essere analizzati [Clark,1997; Best1992].

2.2 Materiali e metodi

Le analisi hanno interessato i seguenti pigmenti:

1. realgar naturale proveniente dalla cava di Monte Sughereto, Lazio, donati per la sperimentazione dal Museo di Mineralogia della Sapienza e dal collezionista D. Di Domenico;
2. realgar sintetico prodotto dalla Kremer pigment, Germania (Nr. 10800);
3. orpimento prodotto dalla Kremer pigment (Nr. 10700).

La sperimentazione è stata articolata in diverse fasi:

1. Inizialmente sono state definite le bande Raman attive del realgar naturale e confrontate con quelle del realgar sintetico utilizzato nella sperimentazione e dell'orpimento, al fine di evidenziare possibili similarità e impurezze presenti. In seguito sia il realgar che l'orpimento sono stati irradiati a differenti tempi mediante lampada alogena 100 W, all'interno di una opportuna cella (sistema1, figura A), e monitorata la loro trasformazione al fine di definire la cinetica di reazione. Per mantenere costante la temperatura presente nella cella è stato necessario ricorrere ad un sistema di raffreddamento ad aria forzata. Nella logica di comprendere dettagliatamente il processo a carico del pigmento sono stati studiati:
 - a) il degrado del realgar (As_4S_4) in assenza di ossigeno utilizzando un'apposita cella, sistema 2, figura B, realizzata per ablazione laser (d= 110 mm, h= 50 mm). Nella cella è stato inserito un disco biadesivo di grafite su cui è stato steso precedentemente il realgar. La cella è stata irradiata mediante lampada alogena da 100W per un tempo di una settimana. Durante l'irraggiamento è stato lasciato fluire azoto al fine di eliminare totalmente l'ossigeno presente nella cella;
 - b) la cinetica di degrado da 0 a 10,5 ore di irraggiamento. Il realgar sintetico è stato inserito in un disco biadesivo di grafite ed irradiato a tempi differenti mediante una lampada alogena da 100 W nelle stesse condizioni di temperatura e umidità relativa.
2. Degradazione del realgar mescolato a differenti media pittorici: olio, gomma arabica e uovo. Questo aspetto è stato sviluppato per analizzare la capacità dei diversi leganti di limitare il processo di degrado. Per la preparazione dei campioni con l'uovo, sono stati pesati 300 mg di pigmento, in polvere, a cui sono stati aggiunti 5 ml di tuorlo d'uovo, 5 ml di acqua deionizzata ed un cucchiaino di aceto di vino bianco, utilizzando la ricetta definita da Cennino Cennini nel suo Libro dell'Arte (1370-1440). I campioni con l'olio di lino sono stati preparati mescolando 5 ml di olio di lino con 300 mg di realgar, mentre per la gomma arabica la dispersione è stata ottenuta sciogliendo, a bagnomaria, 100 g di gomma arabica in 300 ml di acqua distillata e aggiungendo a 10 ml della dispersione ottenuta 300 mg di realgar. Dopo agitazione, le diverse dispersioni sono state versate in piastre Petri (d=60mm) e lasciate essiccare. Per effettuare il degrado sono stati utilizzati: a) lampada alogena per 23 ore; b) Suntest per un tempo di 24 ore al fine di ottenere un irraggiamento elevato con tutte le componenti spettrali e di accelerare, di fatto, il degrado sia del realgar che dei media.



Figura A_ Cella di degrado: sistema 1



Figura B_ Cella di degrado: sistema 2

3. Degrado indotto da diverse sorgenti alogene di illuminazione al fine di valutare gli effetti dovuti alla differente temperatura di colore e flusso luminoso. Sono state utilizzate le lampade descritte in tabella XI:

Tabella XI Sorgenti di illuminazione utilizzate nella sperimentazione Raman

| | Potenza | Temperatura di colore | Illuminamento (Lm) 1 lm = 1 cd•sr (candela *angolo solido) |
|-----------------------------|----------|-----------------------|---------------------------------------------------------------|
| Lampada Eco Classic Philips | 100 watt | 3000 °K | 1500 lm |
| Philips masterline ES | 45 watt | 3000 °K | 1300 cd |
| Osram decostar | 35 watt | 3000 °K | 920 lm/1000 cd |
| Osram halostar | 50 watt | 3000 °K | 1180 lm |
| Osram duluxstar | 11w≈51w | 2500 °K | 600 lm |

Le diverse lampade sono state poste ad una distanza di 10 cm dal campione in un apposita cella, prodotta da Krens Energia, al fine di operare nelle stesse condizioni. Il realgar è stato degradato per 72 ore sia da solo che disperso in gomma arabica all'interno di piastre in piastre Petri (d=60mm).

4. Degrado indotto da sorgente luminosa a LED equivalente ad una lampadina ad incandescenza di 75W: Osram Sylvania LED 13W:

Tabella XII Caratteristiche lampada a Led

| | Potenza | Temperatura di colore | Illuminamento (Lm) |
|--------------------|-------------|-----------------------|--------------------|
| Osram Sylvania LED | 13 watt≈75w | 2700 °K | 1100 lm |

Per l'orpimento sono state condotte analisi fino a un tempo di degrado di due settimane. Le analisi sono state eseguite direttamente sul campione alloggiato all'interno della piastra utilizzata nel sistema di degrado in cui 300 mg di orpimento sono stati inseriti omogeneamente previa dispersione alcolica del pigmento e successiva evaporazione del disperdente. Per ogni campione sono state analizzate diverse zone della piastra.

Gli spettri Raman sono stati raccolti utilizzando:

1. spettrometro Raman Renishaw (Microraman, modello inVia), con collaborazione della prof.ssa Delia Gazzoli, Sapienza-Università di Roma
2. Microscopio DXR Raman con la collaborazione di Thermo Scientific

Lo spettrometro Renishaw è costituito da: I) Microscopio ottico Leica DLML con obiettivi N-PLAN 5x e 20x, dotato di videocamera a colori per l'osservazione del campione e la cattura delle immagini; II) Spettrofotometro ad elevatissima efficienza (completo di due reticoli 1800 e 1200 grooves /mm) con detector CCD raffreddato ad aria; III) due sorgenti laser: laser a diodo (lunghezza d'onda 785.0 nm) e laser a ioni argon (lunghezza d'onda 488.0 nm). Il sistema è completo di filtri Super Notch (riga laser a 488.0 nm) e di un Edge filter (riga laser a 785.0 nm). Il picco del silicio a 520.5 cm^{-1} è stato utilizzato come riferimento. Il Microscopio DXR Raman della Thermo Scientific presenta caratteristiche analoghe al Renishaw. Gli spettri sono stati raccolti nelle stesse condizioni operative per entrambi gli strumenti: tempo di esposizione al laser, tempo di accumulo, magnificazione dell'area esaminata.

Le strumentazioni impiegate sono caratterizzate da potenzialità analitiche molto simili e permettono di confrontare i dati ottenuti singolarmente. Le analisi condotte mediante il Renishaw sono state eseguite inserendo il realgar in polvere all'interno di un capillare di vetro dello spessore di 0.3 mm. Tale metodo è stato realizzato al fine di evitare che SO_x , ipotizzato come prodotto della reazione [Maras et al., 2003], non vada ad aggredire le componenti ottiche dello strumento. Nel caso del microscopio DXR, i campioni sono stati analizzati direttamente sulla piastra utilizzata per il degrado. Nel caso del Microscopio DXR, i pigmenti sono stati dispersi in alcool isopropilico e inserite in piastre Petri (d = 60mm) dove l'alcool è stato lasciato evaporare ottenendo uno strato sottile ed omogeneo del pigmento.

2.3 Risultati

2.3.1 Degrado del realgar

Inizialmente sono state definite le bande Raman del realgar naturale, del realgar sintetico e dell'orpimento utilizzati nella sperimentazione. L'analisi degli spettri ottenuti sui diversi tipi di realgar ha evidenziato che il pigmento sintetico è del tutto simile al realgar naturale e di conseguenza per il prosieguo della sperimentazione mediante è stato considerato solo il pigmento sintetico.

In figura 15 sono illustrati gli spettri relativi ai diversi pigmenti.

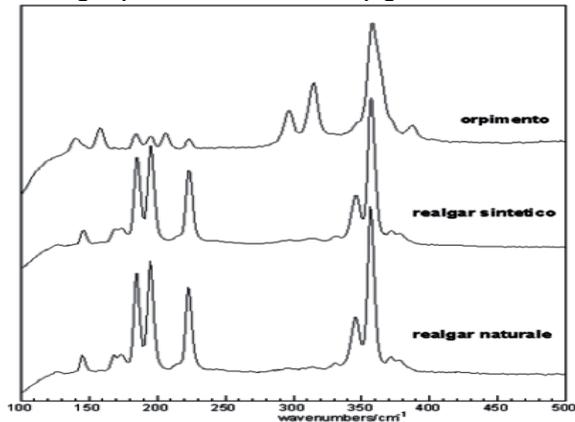


Figura 15_ Spettri realgar naturale, realgar sintetico e orpimento

Dall'esame degli spettri dei campioni di realgar e orpimento sono stati identificati i seguenti picchi e confrontati con la letteratura (tabella XIII):

Tabella XIII_ Confronto tra le bande Raman presenti in letteratura e quelle derivanti dagli spettri acquisiti nella sperimentazione

| Realgar As ₄ S ₄ (*) cm ⁻¹ - I | Realgar As ₄ S ₄ sintetico cm ⁻¹ - I | | Realgar As ₄ S ₄ naturale cm ⁻¹ - I | As ₂ S ₃ orpimento (**) cm ⁻¹ - I | Orpimento sintetico As ₂ S ₃ cm ⁻¹ - I |
|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| 143 - m | 145 - vw | S-As-S b (B ₂) | | 136 m | 140 - vw |
| 166 - m | 168 - vw | S-As-S b (E) | | 154 s | 160 - w |
| 172 - m | | | | 179 m | 185 - w |
| 183 - vs | 184 - m | S-As-S b (A ₁) | 185 w | | 195 - w |
| 193 - vs | 195 - m | S-As-S b (B ₁) | 195 w | 203 s | 206 - w |
| 222 - vs | 223 - m | S-As-S b (E) | 223 w | | 223 - w |
| 235 - m | | | | 293 3 | 296 - m |
| | | | | 311 s | 314 - s |
| 345 - s | 345 - m | As-S s (B ₂) | 345 w | 355 vs | |
| 355 - vs | 356 - vs | As-S s (A ₁) | 356 vs | 360 m | 358 - vs |
| 370 - w | 368 - vw | As-S s (E) | | 369 w | |
| 376 - w | 375 - vw | As-S s (E) | 378 vw | 384 m | 384 - w |

*[Muniz-Miranda,1996; Forneris, 1969] **[Jensen,2003] | b=bending -s=stretching

La posizione dei picchi e le intensità relative sono in accordo con quelle riportate in letteratura [Muniz-Miranda,1996, Jensen,2003; Forneris,1969]. L'interpretazione dello spettro vibrazionale dell'orpimento è più difficile rispetto a quello del realgar essendo la struttura

molecolare costituita da strati di As_2S_3 sovrapposti a formare delle catene a spirale. Il realgar sintetico è stato esposto a diversi tempi di irradiazione con lampada alogena. In figura 16 si riporta il confronto degli spettri del realgar in funzione dei diversi tempi di irradiazione con lampada alogena.

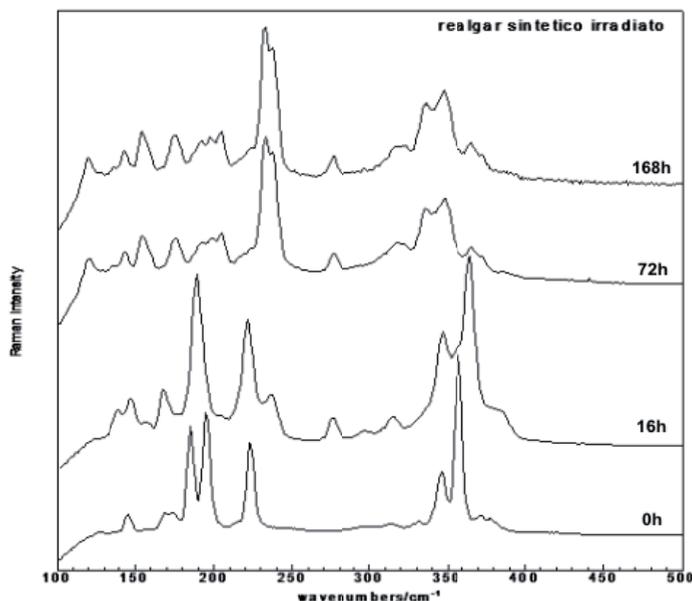


Figura 16_Spettri realgar sintetico irradiato per diversi tempi

L'analisi degli spettri ha evidenziato che, sebbene lo spettro del realgar si modifichi dopo poche ore di irraggiamento, solo dopo 16 ore è possibile ottenere uno spettro caratterizzato dalla quasi assenza di realgar e dalla presenza di pararealgar, arsenolite e $\chi\text{-As}_4\text{S}_4$ [Trentelman et al., 1996], precursore del pararealgar.

Inizialmente si osserva la scomparsa del picco del realgar relativo al modo di stretching (A_1) a 356 cm^{-1} che è ipotizzabile corrispondere alla rottura nel legame arsenico - zolfo secondo lo schema di seguito riportato:

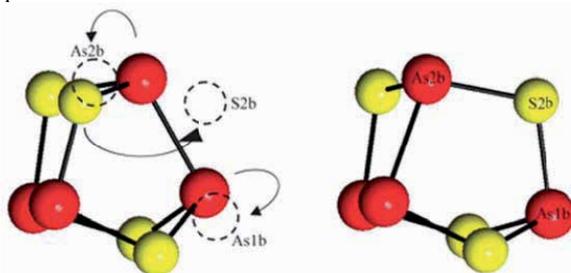


Figura 17_ Ipotesi di trasformazione da realgar in pararealgar, pallina rossa=arsenio, pallina gialla=zolfo [Bonazzi et al., 2011]

La banda intorno a 270 cm^{-1} potrebbe essere assegnata sia all'arsenolite [Gilliam et al, 2003] che alla fase $\chi\text{-As}_4\text{S}_4$ [Trentelman et al., 1996]. Dopo 72 ore di irradiazione si può notare l'assenza dei picchi riferibili al realgar, evidenziando il raggiungimento di un elevato degrado che permane anche fino 168 ore. Per identificare i composti presenti dopo 72 h è di seguito

riportato il risultato dell'elaborazione dello spettro mediante curve fitting (software PeakFit, Jandel).

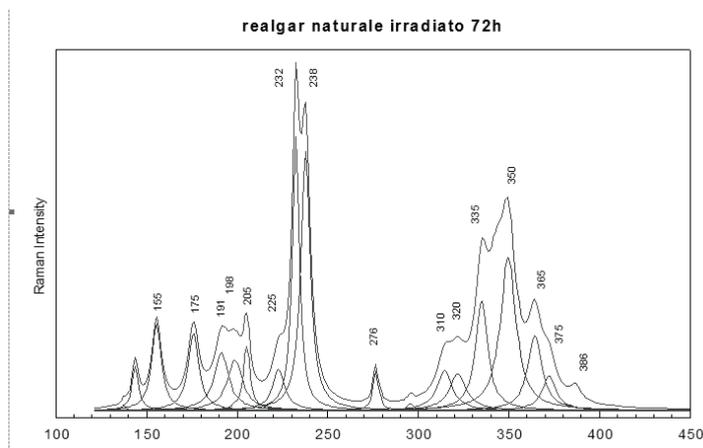


Figura 18_ Rappresentazione dello spettro relativo a realgar dopo 72 ore di irraggiamento con lampada alogena ed illustrazione dei risultati della procedura di curve fitting.

Il risultato dell'analisi mostra che lo spettro è caratterizzato principalmente dai picchi relativi ai modi vibrazionali del pararealgar. L'arsenolite è caratterizzata in letteratura [Gilliam et al, 2003] dai picchi elencati in tabella X. Solo la banda posizionata a 268 cm^{-1} può essere utilizzata per identificare direttamente la presenza di arsenolite, dal momento che in questa regione non sono presenti bande dovute a realgar e pararealgar. La presenza della banda a circa 276 cm^{-1} ci permette di asserire la presenza di arsenolite. La banda a circa 365 cm^{-1} e la spalla presente a circa 345 cm^{-1} indica la presenza di tracce di $\gamma\text{-As}_4\text{S}_4$.

Gli spettri mostrano come i picchi relativi al realgar diminuiscano in intensità all'aumentare del tempo di esposizione, mentre si evidenziano i picchi relativi al pararealgar e all'arsenolite. Inoltre, volendo approfondire il tempo necessario per rivelare l'inizio del degrado del realgar, sono stati raccolti gli spettri dei campioni di realgar irradiati per tempi compresi tra 0-10.5 ore, figura 19:

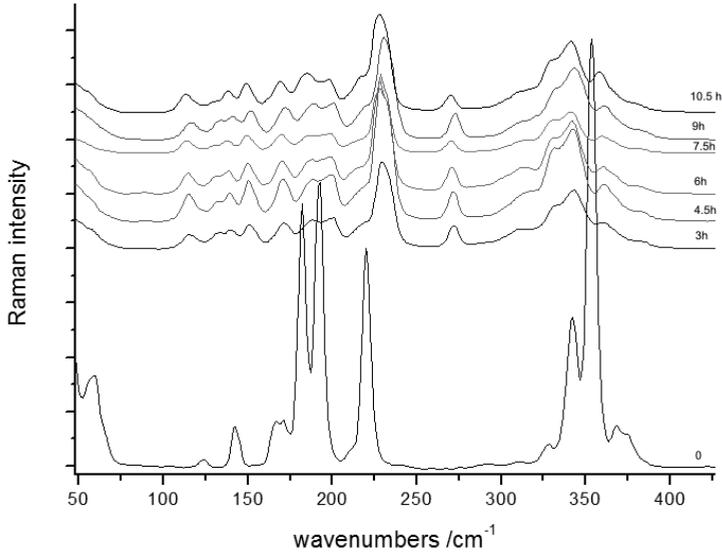


Figura 19_ Spettri raccolti su realgar sintetico a differenti tempi di degrado(0-10.5 h)

Gli spettri raccolti evidenziano un cambiamento negli assorbimenti già dopo 3h di irraggiamento mediante lampada alogena da 100W e rimangono simili nei successivi tempi di degrado.

A differenza del realgar, l'orpimento appare più stabile. A 72 ore di degrado si osserva la diminuzione del picco a 189 cm^{-1} , la scomparsa del picco a 217 cm^{-1} e la comparsa di picchi nella zona compresa tra 230-240 cm^{-1} , figura 20.

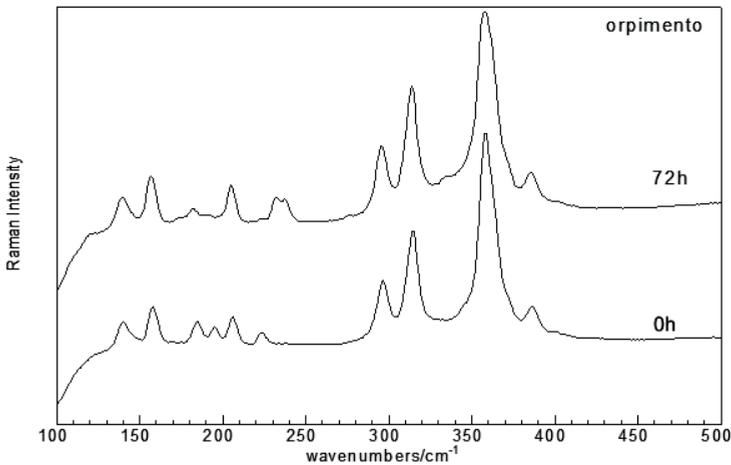


Figura 20_ Spettri relativi all'orpimento tal quale e dopo 72 ore di irradiazione con lampada alogena

Si è scelto quindi di estendere il tempo di degrado ad una settimana (168 ore) e a due settimane (236), registrando/raccogliendo gli spettri riportati in figure 21a e 21b:

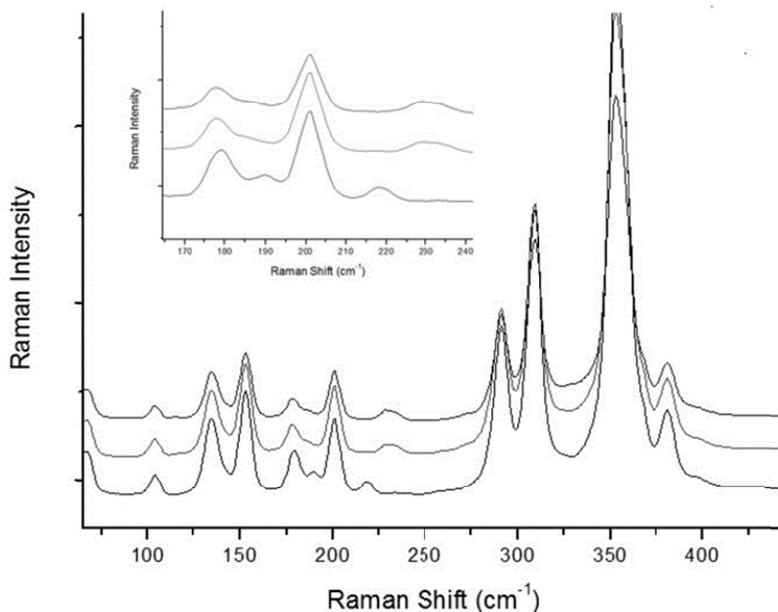


Figura 21a e 21b_a) Spettri relativi all'orpimento tal quale, dopo 1 e 2 settimane di irraggiamento con lampada alogena b) Particolare della zona compresa tra 180 cm^{-1} e 260 cm^{-1}

Lo studio del degrado del realgar in assenza di ossigeno si basa sull'ipotesi che il processo di trasformazione sia una foto-ossidazione. Per questo se dall'ambiente di reazione viene sottratto l'ossigeno, il realgar seppur irraggiato non dovrebbe subire degrado. La cella in cui è stato alloggiato il realgar ha permesso di eseguire misure sul campione a cella chiusa, anche se non strettamente necessario nel nostro studio essendo il realgar non reattivo, se non illuminato. Nella figura 22 sono riportati gli spettri ottenuti a diversi tempi.

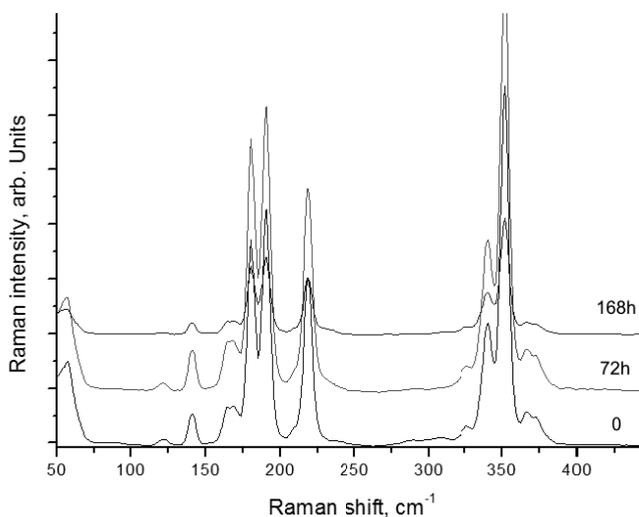


Figura 22_ Spettri riguardanti il realgar degradato in atmosfera di N_2 per vari tempi

Confrontando i picchi, i diversi spettri risultano simili, evidenziando l'assenza di degrado dopo 1 settimana di irraggiamento.

2.3.2 Degrado del realgar mescolato a differenti media pittorici

Questo studio è stato condotto allo scopo di analizzare la capacità di limitare il processo di degrado da parte di leganti quali uovo e olio di lino. In figura 23, sono riportati gli spettri relativi ai campioni degradati con lampada alogena per 72 ore:

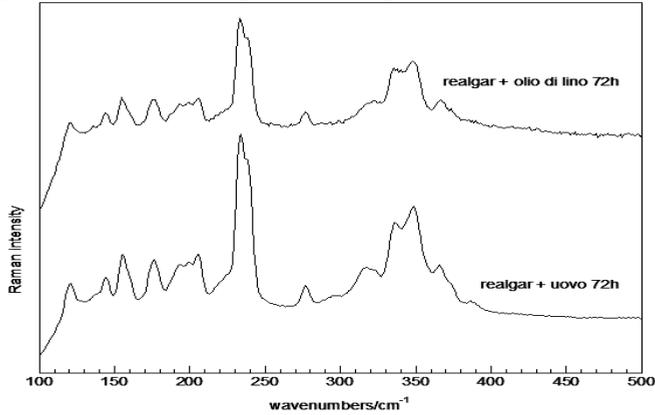


Figura 23_ Confronto tra realgar in olio di lino e in uovo, degradato con lampada alogena per 72 ore

La figura mostra che il realgar, sia in olio di lino che in uovo, raggiunge il medesimo degrado che si ottiene senza la dispersione nel legante (risultato mostrato in figura).

Gli spettri dei campioni degradati con il Suntest per 24 ore sono riportati in figura 24 e 25. In particolare in Figura 24 si riportano gli spettri del realgar dopo 24 h di esposizione ottenuti su due punti diversi del campione. Il risultato ottenuto indica una omogenea modificazione del campione.

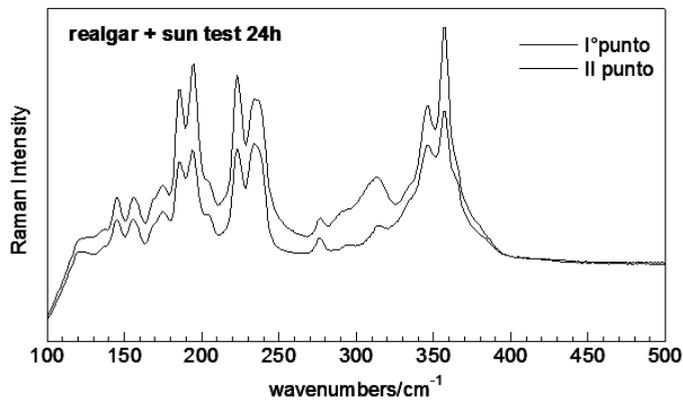


Figura 24_ Spettri Raman relativi a zone differenti dello spettro campione di realgar degradato mediante Suntest per 24 ore

La figura 25 illustra gli spettri dei campioni con i diversi leganti degradati con Suntest per 24h:

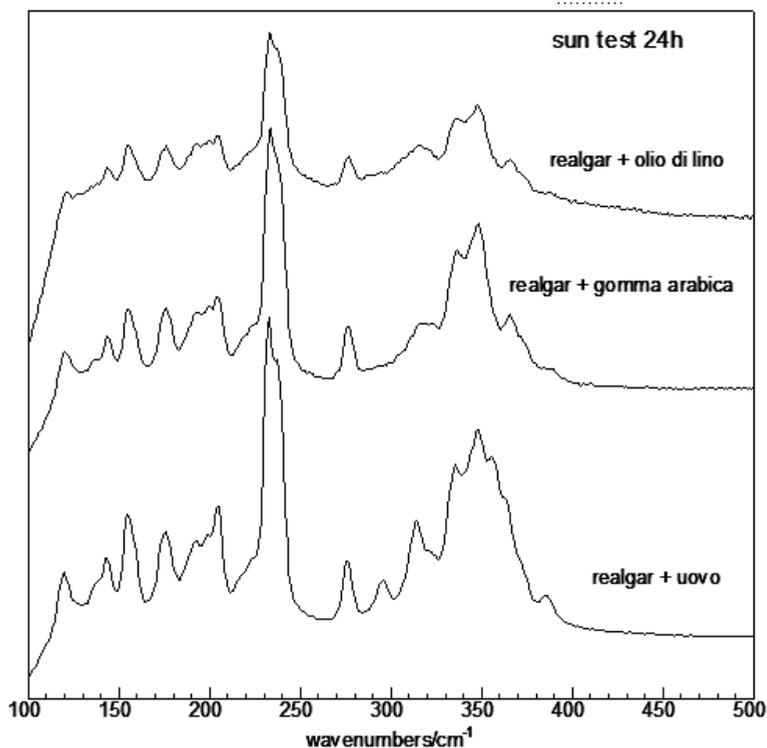


Figura 25_ Spettri del realgar con i diversi leganti degradati con il Suntest per 24 h

L'analisi degli spettri indica un degrado maggiore per il campione con uovo.

2.3.3 Degrado indotto da diverse sorgenti alogene di illuminazione

Le lampade scelte per analizzare questo aspetto (tabella XI) differiscono sostanzialmente per il flusso luminoso che rappresenta l'energia irradiata per secondo dalla lampada, riferita alla sensibilità spettrale relativa dell'occhio umano.

In fig. 26, sono riportati gli spettri raccolti irradiando il realgar a 72 ore con le diverse lampade:

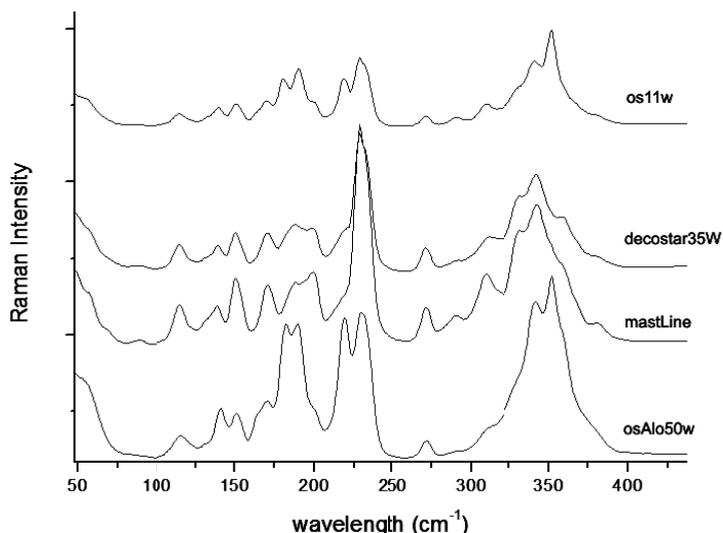


Figura 26_ Spettri Raman realgar degradato con diverse lampade a 72 ore; duluxstar=os11W, halostar=osAlo50w, Masterline=masterLine e decostar=decos35W

Gli spettri mostrano che le lampade Masterline e Decostar trasformano il realgar in pararealgar e arsenolite, mentre le lampade duluxstar e halostar determinano un degrado inferiore dimostrato dalla presenza sia di realgar che di pararealgar e arsenolite. Questo diverso comportamento per la lampada duluxstar è motivato dal relativo spettro di emissione essendo una lampada a fluorescenza compatta (in fig. 27, confronto degli spettri caratteristici delle lampade utilizzate nella sperimentazione).

Si riporta la figura a colori presente xxxx per

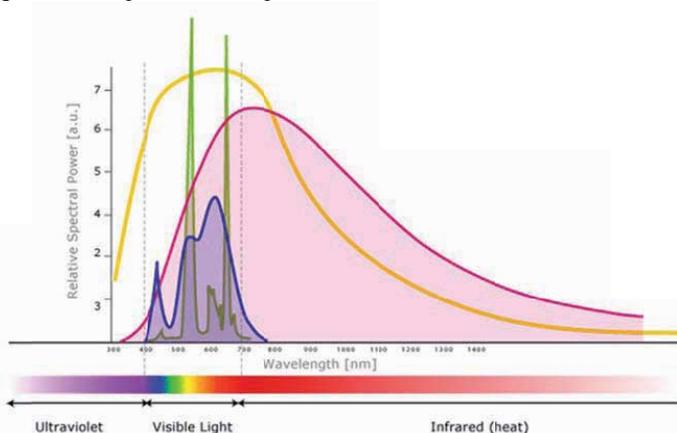


Figura 27_ Spettri di emissione concernenti le lampade utilizzate nella sperimentazione

La lampada halostar essendo una lampada alogena, rispetto alle altre considerate, non presenta il riflettore determinando un degrado minore.

Il medesimo confronto è stato effettuato anche per i campioni ottenuti disperdendo il realgar in gomma arabica. I risultati ottenuti confermano quelli del precedente test come riportano gli spettri illustrati in fig.28:

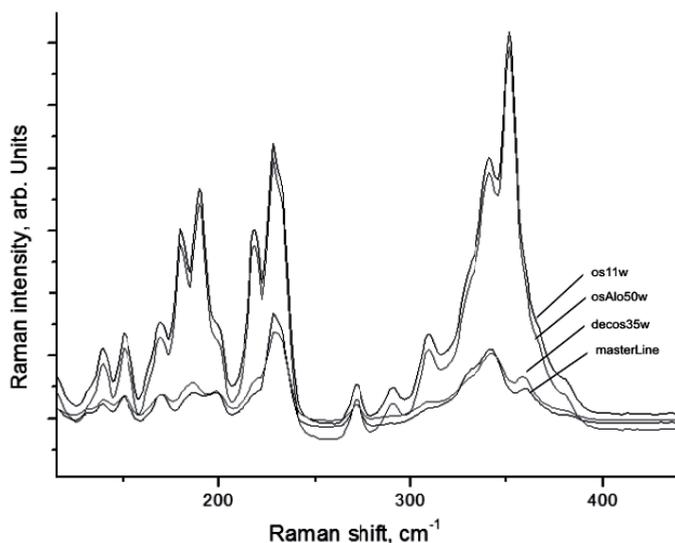


Figura 28_Spettri Raman realgar disperso in gomma arabico degradato con diverse lampade a 72 ore

2.3.4 Degrado del realgar indotto da Led (alogeno da 75Watt)

La figura 29 mostra lo spettro relativo al LED che risulta avere una quantità minore di fotoni nell'intervallo ottimale per il degrado del realgar, 550-600 nm, come riportato in figura 30.

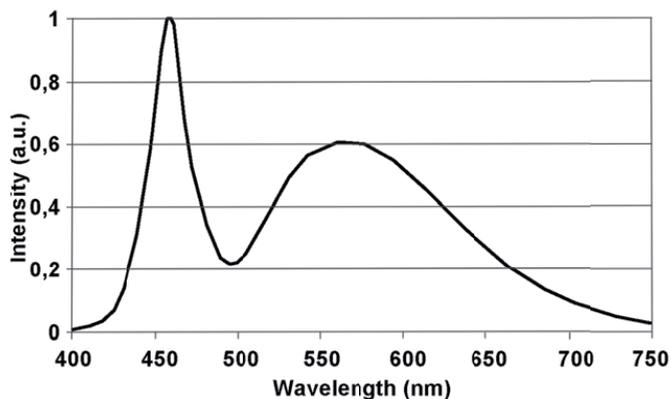


Figura 29_Spettro di emissione LED Osram Sylvania

Gli spettri riportati in figura 30 evidenziano come la cinetica della reazione di degrado sia molto più lenta utilizzando come sorgente il LED. A 46 ore lo spettro è caratterizzato ancora dalla presenza di realgar, mentre dopo una settimana, lo spettro relativo al LED è uguale a quello raccolto per la lampada alogeno da 100W.

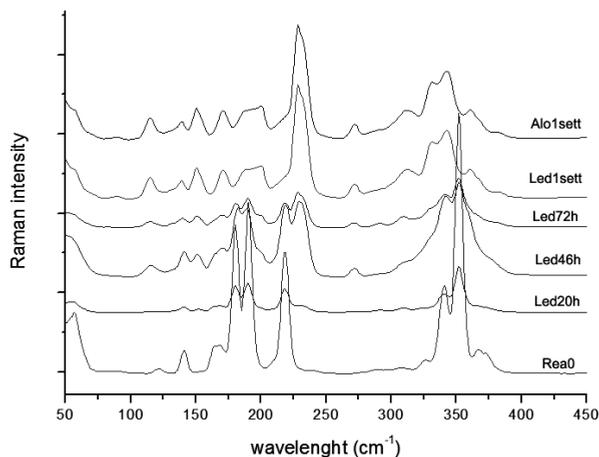


Figura 30_ Spettri Raman realgar degradato lampada LED per diversi tempi

2.4 Sintesi risultati ottenuti

Le indagini effettuate mediante spettroscopia Raman hanno interessato diversi aspetti del processo di degradazione del realgar in pararealgar. Il processo sembra iniziare solo dopo 3 ore di irraggiamento mediante lampada alogena da 100W, mentre a 36 ore si ottiene uno stato degradativo avanzato che si mantiene costante fino a 168 ore, tempo massimo utilizzato nella sperimentazione.

L'irraggiamento del realgar in atmosfera satura di azoto ha evidenziato come l'ossigeno sia necessario affinché avvenga la reazione di degrado. Tuttavia, il limitato tempo utilizzato nella sperimentazione non ci permette di dire se l'assenza di ossigeno causi una cinetica più lenta o sfavorisca del tutto lo sviluppo della reazione. Lo studio del degrado in aria, permette di evidenziare la formazione di diversi composti a diverso tempo di esposizione. La reazione, che è quindi una foto ossidazione, porta inizialmente alla formazione della fase metastabile χ (As_4S_5) + pararealgar + arsenolite. All'avanzare del tempo, i picchi relativi al realgar scompaiono mentre aumenta la presenza di arsenolite, definita dai picchi a 270 cm^{-1} e 360 cm^{-1} . L'intensità dello scattering Raman dipende dalla polarizzabilità della molecola, i legami costituiti dagli atomi di zolfo hanno maggiore probabilità di scattering rispetto a quelli in cui è presente l'ossigeno, per questo l'arsenolite è difficilmente rilevabile rispetto al realgar [Daniels e Leach, 2003].

Le analisi confermano la formazione della fase metastabile già evidenziata da Trentelman e Stodulski (1996), che porta alla formazione di un rivestimento superficiale giallo di pararealgar e arsenolite.

L'utilizzo del legante per disperdere il realgar sembra non influenzare il processo di degrado. Le analisi condotte su campioni con tre media pittorici quali uovo, gomma arabica e olio di lino, degradati per 36 ore mediante Suntest allo scopo di ottenere un degrado combinato del pigmento e del legante nelle medesime condizioni di temperatura ed umidità, hanno evidenziato l'ottenimento di spettri simili a quello ottenuto con il pigmento degradato nelle stesse modalità operative. Questo interessante risultato ci permette di ipotizzare che l'artista conoscesse l'instabilità del realgar e di definire che l'uso dei media non influenza la cinetica di degrado, sebbene l'ossigeno necessario al processo di degrado possa permeare solo in parte il mezzo pittorico. Questo dato suggerisce che la quantità di ossigeno necessaria allo sviluppo della reazione è limitata.

I risultati indicano che l'analisi del processo di degrado del realgar possa essere utilizzata per verificare la "bontà" di illuminamento di diverse sorgenti attualmente impiegate nell'ambito

museale mediante l'effetto di degrado indotto. Allo scopo, oltre alla lampada alogena da 100W utilizzata come riferimento nella sperimentazione, sono state analizzate le seguenti lampade alogene: Philips masterline ES, Osram decostar, Osram halostar, e una lampada a fluorescenza compatta: Osram duluxstar. Gli spettri raccolti hanno evidenziato che la lampada duluxstar produce un degrado minore a cui tuttavia corrisponde una minore quantità di luce e resa cromatica. La lampada halostar sebbene abbia le stesse caratteristiche delle altre lampade alogene manca di riflettore. Tale geometria induce un minor degrado nel realgar. Infine la sperimentazione condotta confrontando il Led Osram Sylvania con la lampada alogena Philips Eco Classic ha evidenziato come la cinetica di degrado indotto dall'irradiazione con il Led sia molto minore rispetto all'alogena.

2.4 Bibliografia

1. Best S.P., Clark R.J.H., Daniels M.A.M., Withnall R. (1992) *No destructive Pigment Analysis of Artifacts by Raman Microscopy*, Endeavour, 16 66-73
2. Bonazzi P., Bindi L., Muniz-Miranda M., Chelazzi L., Rödl T., Pfitzner A. (1996) *Light-induced molecular change in $HgI_2 \cdot As_4S_4$: Evidence by single-crystal X-ray diffraction and Raman spectroscopy*, American Mineralogist; April; v. 96; no. 4; p. 646-653; DOI: 10.2138/am.2011.3654
3. Carmichael, R. S., Ed. (1982) *Handbook of Physical Properties of Rocks*; CRC Press Inc.: Boca Raton, FL, 1982; Vol. 1, pp 355-359
4. Clark R. J. H, Gibbs P. J., (1997) *A Non-destructive, In Situ Study of Ancient Egyptian Faience by Raman Microscopy*, Journal of Raman Spectroscopy, 28 99-103
5. Corset J., Dhamelincourt P. (1989) *Raman Microscopy Applied to the Analysis of the Pigments used in two Persian manuscripts*, Chem. Br., 25, 612-616
6. Edwards, J.M. Chalmers (2005) *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, Ed. by H.G.M., Royal Society of Chemistry, cap. 4.9
7. Howie, F. M., Ed. *The Care and Conservation of Geologic Materials, Minerals, Rocks, Meteorites and Lunar Finds*; Butterworth-Heinemann: Oxford, UK, 1992; p 63.
8. Leach B., (2004) *The occurrence and alteration of realgar on Ancient Egyptian Papyri*, with V. Daniels, Studies in Conservation, 49, pp. 73-84
9. Mellor, J. W., (1930) *Inorganic & Theoretical Chemistry*; Wiley: New York; Vol. 9, p 265
10. Muniz-Miranda M., Sbrana G., Bonazzi P., Menchetti S., Pratesi G., (1996) *Spectroscopic investigation and normal mode analysis of As_4S_4 polymorphs*, Spectrochim. Acta Part A, 52, 1391-1401
11. Palache, C.; Berman, H.; Frondel, C. (1944) *The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana*, Yale University 1837-1892, 7th ed. John Wiley & Sons: New York.; pp 255-258.
12. Sean J. G., Clifton N. M., Scott J. K., James O. J., Daniel Z. Ajit Banerjeeb (2003) *Raman spectroscopy of arsenolite: crystalline cubic As_4O_6* , Journal of Solid State Chemistry Volume 173, Issue 1, Pages 54-58
13. Trentelman, K.; Stodulski, L. (1996) *Characterization of Pararealgar and Other Light-Induced Transformation Products from Realgar by Raman Microspectroscopy*, Anal. Chem. 68, 1755-61.

Capitolo 3

Studio del realgar mediante diffrazione a raggi X (XRD)

Nel paragrafo 1.2 abbiamo analizzato i diversi polimorfi conosciuti come tetrasolfuri di tetrarsenico: realgar, β -As₄S₄, As₄S₄ (II) e il pararealgar. Il realgar, α -As₄S₄, è comunemente trovato come impurezza nell'estrazione del piombo e dell'argento, mentre nelle vene d'oro è spesso associato all'orpimento e ad altri solfuri di arsenico. Il β -As₄S₄ è la fase stabile ad alta temperatura. L'esatta temperatura di questa fase è influenzata dai composti che coesistono insieme al realgar [Bonazzi, 1996], tuttavia essa è $>$ di $256^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ (Hall 1966). Sorprendentemente, mentre il realgar se irradiato si trasforma in pararealgar, l'esposizione della fase β a luce solare per un intervallo temporale di 2 anni non comporta nessun cambiamento nello spettro a raggi X e quindi di fase [Bonazzi, 1996]. La fase As₄S₄ (II), invece, è stata ottenuta da un processo di ricristallizzazione [Kutoglu, 1976], ma non è mai stata rinvenuta come minerale. Il pararealgar è stato descritto per la prima volta da Roberts et al. (1980). Questi autori hanno chiarito come questo minerale di colore giallo non sia orpimento e che sia un prodotto della degradazione alla luce visibile del realgar. Successivamente altri autori hanno evidenziato che il processo è una foto ossidazione che avviene con luce caratterizzata da un intervallo spettrale da 660 a 570 nm [M. Muniz-Miranda, 1996].

Oltre a questi polimorfi conosciuti come naturali, un'altra fase definita " χ phase" è stata descritta per la prima volta da Douglass et al. (1992). Successivi lavori hanno evidenziato l'importanza di questa fase nel processo di foto ossidazione del realgar, come precursore della formazione del pararealgar [Bonazzi, 1994] preceduta da un forte incremento anisotropo della cella cristallina del realgar. Le strutture del realgar (Ito et al. 1952; Mullen e Nowacki 1972) e del β -As₄S₄ (Porter and Sheldrick 1972) presentano la stessa gabbia molecolare caratterizzata dal legame covalente AS-S. Le molecole, stabili grazie a forze di Van der Waals, risultano in due configurazioni cristalline: i cristalli di realgar hanno gruppo spaziale $P2_1/n$ mentre la fase- β gruppo spaziale $C2/c$. Tutti questi studi sono stati condotti mediante XRD, in molti casi su singolo cristallo. La stessa alterazione è stata studiata in XRD sia su cristallo singolo sia su polveri. Lo spettro sul polveri relativo alla fase χ è molto simile alla fase β , entrambi differenti dal realgar. Di seguito sono illustrate le informazioni cristallografiche relative ai polimorfi As-S:

Tabella XIV Sommario delle informazioni cristallografiche relative ai solfuri di arsenico [Kyono, 2010]

| Fase | Struttura molecolare | struttura | a (Å) | b (Å) | c (Å) | B (°) | (Å) | Riferimento |
|-----------------------------------------|----------------------|-----------|--------|--------|-------|--------|-------|---------------------|
| Realgar | Tipo-Realgar | $P2_1/n$ | 9,325 | 13,571 | 6,587 | 106,38 | 787,7 | Mullen et al, 1972 |
| β -As ₄ S ₄ | Tipo-Realgar | $C2/c$ | 9,957 | 9,335 | 8,890 | 102,48 | 807,4 | Porter et al, 1972 |
| Pararealgar | Tipo-Pararealgar | $P2_1/c$ | 9,909 | 9,655 | 8,502 | 97,29 | 807 | Bonazzi et al, 1995 |
| As ₄ S ₄ (II) | Tipo-Pararealgar | $P2_1/n$ | 11,193 | 9,994 | 7,153 | 92,8 | 799,2 | Kutoglu, 1976 |
| χ -As ₄ S ₄ | Tipo-Realgar | | 9,757 | 9,512 | 9,089 | 100,97 | 828,1 | Bonazzi et al, 1996 |

Data l'elevato numero di lavori che hanno utilizzato questa tecnica per lo studio del realgar e del suo degrado, in questa ricerca, la diffrazione a raggi X è stata utilizzata come riferimento analitico per verificare i risultati ottenuti con altre tecniche.

3.1 Background

La diffrazione a raggi X è nota da molti anni ed è usata per raccogliere dati sulla struttura cristallina sia di polveri (pigmenti, terre, o campioni materici ridotti in polvere) che di materiali coerenti (metalli, pietre, ceramiche, intonaci e altro), senza sostanziali limitazioni date dallo stato di aggregazione. In particolare, sono note le notevoli potenzialità intrinseche e l'utilità della tecnica nella caratterizzazione di materiali solidi di interesse storico-artistico.

Il principio di funzionamento è basato sulla cosiddetta riflessione o diffrazione di Bragg, in cui un fascio di raggi X riflesso dai piani cristallini di un determinato tipo di cristalliti, genera una struttura interferenziale di picchi di intensità, o meglio un pattern di diffrazione. Ogni fase cristallina è associata ad una determinata serie di picchi di Bragg (si parla di fingerprint) che ne permette il riconoscimento anche in materiali multifase. L'unica limitazione importante della tecnica è l'effetto matrice, ovvero l'impossibilità di distinguere composti presenti al di sotto del 3%.

3.2 Materiali e metodi

Le analisi hanno interessato i seguenti materiali:

4. realgar naturale proveniente dalla cava di Monte Sughereto, Lazio;
5. realgar sintetico prodotto dalla Kremer pigment, Germania (Nr. 10800);
6. orpimento prodotto dalla Kremer pigment (Nr. 10700);

I realgar sintetico e naturale sono stati degradati a diversi tempi di esposizione mediante le seguenti lampade:

Tabella XV Sorgenti di illuminazione utilizzate nella sperimentazione mediante XRD

| | Potenza | Temperatura di colore | Illuminamento |
|-----------------------------|-------------|-----------------------|----------------|
| Lampada Eco Classic Philips | 100 watt | 3000 °K | 1500 lm |
| Philips masterline ES | 45 watt | 3000 °K | 1300 cd |
| Osram decostar | 35 watt | 3000 °K | 920 lm/1000 cd |
| Osram halostar | 50 watt | 3000 °K | 1180 lm |
| Osram duluxstar | 11 watt≈51w | 2500 °K | 600 lm |
| Osram Sylvania LED | 13 watt≈75w | 2700 °K | 1100 lm |

Le lampade sono state poste ad una distanza di 10 cm dal campione in un apposita cella (sistema 1, figura A: pag. 28) prodotta dalla Krens Energia al fine di operare nelle stesse condizioni.

E' stato approfondito, inoltre, il degrado del realgar mescolato a differenti media pittorici: olio, gomma arabica e uovo, allo scopo di analizzare la capacità di diversi leganti di limitare il processo di degrado.

La preparazione dei campioni è descritta nel par. 3.3.

Per indurre la trasformazione del realgar mescolato nei diversi media sono state utilizzate le seguenti sorgenti di illuminazione:

1. lampada alogena 100W: Eco Classic Philips all'interno della cella: sistema 1;
2. Suntest al fine di ottenere un irraggiamento elevato con tutte le componenti spettrali per un tempo di 24 ore, di fatto accelerando degrado sia del realgar che dei media.

I diffrattogrammi sono stati acquisiti mediante diffrattometro a raggi X automatico per polveri SEIFERT MZIV. Le analisi sono state eseguite utilizzando le seguenti condizioni operative: catodo CuK α , voltaggio 40 Kv, amperaggio 30 mA, rivelatore fotomoltiplicatore, specifiche: start 5°, end 60°, passo scansione 0,02°C, tempo conteggio 1,5 sec, monocromatore grafite.

3.3 Risultati

Cinque campioni di realgar naturale provenienti tutti dalla cava di Monte Sughereto nel Lazio sono stati confrontati con il campione di realgar sintetico al fine di evidenziare eventuali impurezze presenti nei campioni di cava (miniera di caolino) e analogie tra realgar sintetico e naturale. In fig. 31 sono riportati i diffrattogrammi ottenuti:

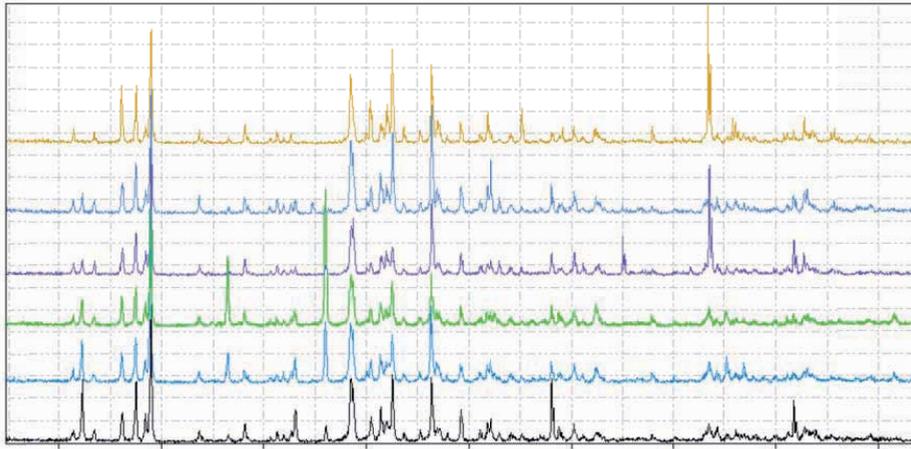


Figura 31_ Diffratogrammi espressi in 2θ del realgar utilizzato nella sperimentazione, dal basso verso l'alto rispettivamente: Realgar sintetico; campione 1 realgar naturale; campione 2 realgar naturale; campione 3 realgar naturale; campione 4 realgar naturale; campione 5 realgar naturale.

Il realgar è il composto presente in tutti i diffratogrammi. Ad eccezione del campione n.5, i campioni naturali presentano tutti come impurezza caolino, mentre il campione 3 è caratterizzato da un maggiore tenore di quarzo. E' evidente come il realgar sintetico abbia la stessa struttura cristallina di quello naturale, per cui nel proseguo della sperimentazione è stato utilizzato solo il sintetico.

In fig. 32 sono riportati i diffratogrammi relativi ai campioni degradati con lampada alogena 100 W.

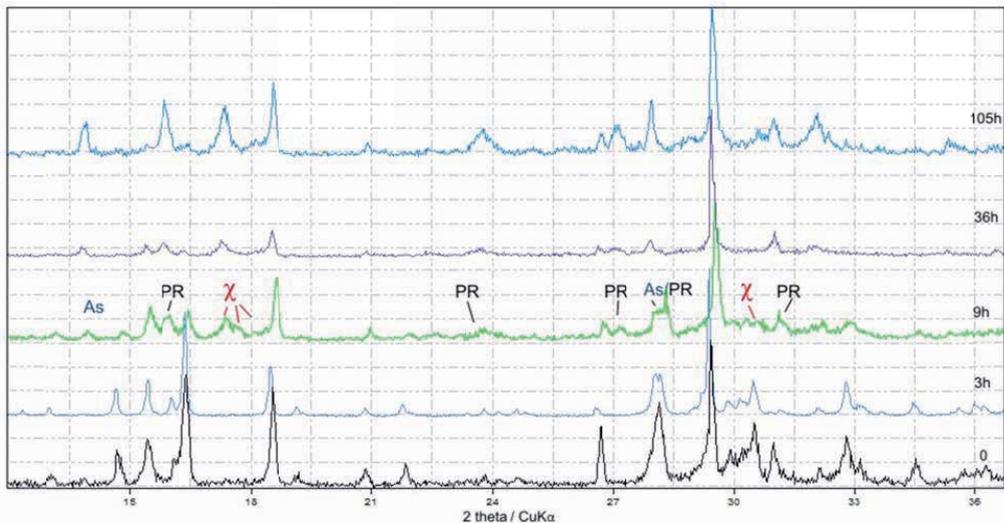


Figura 32_ Profili XRD relativi a realgar irradato mediante lampada alogena da 100W. χ = χ fase, PR=pararealgar, As=Arsenolite

L'esposizione a lampada alogena non mostra effetti dopo 3 ore, il diffratogramma risulta identico a quello del realgar non degradato. A 9 ore, si osserva la formazione della χ fase [kyono, 2007 e Bonazzi et al., 1996] e la presenza di realgar, pararealgar e arsenolite. A tempi di esposizione maggiori le intensità dei picchi del realgar diminuiscono mentre aumenta la

quantità degli altri composti. I risultati confermano che la formazione del pararealgar avviene attraverso la formazione della χ fase, in cui le molecole As_4S_5 sono sostituite casualmente da As_4S_4 .

Aumentando il tempo di esposizione ad una settimana la formazione del pararealgar e dell'arsenolite risulta ancora più evidente come mostrato in fig. 33:

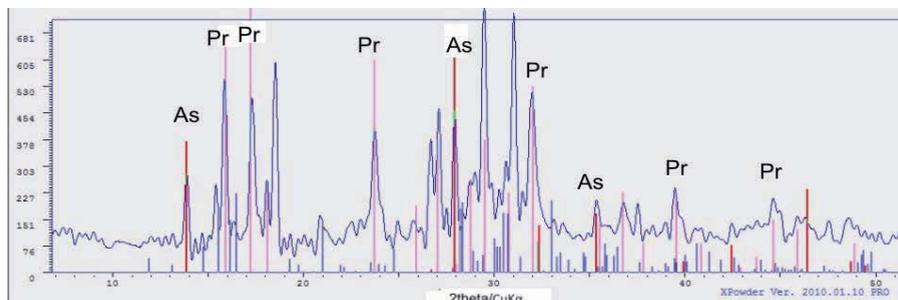


Figura 33_ Realgar degradato mediante alogena per una settimana. Pr: i picchi del pararealgar, As: i picchi dell'arsenolite

Nei diversi diffrattogrammi è stata calcolata la composizione semiquantitativa riferita al realgar, pararealgar e all'arsenolite e i diversi rapporti confrontati in fig.34 in funzione del tempo di irraggiamento:

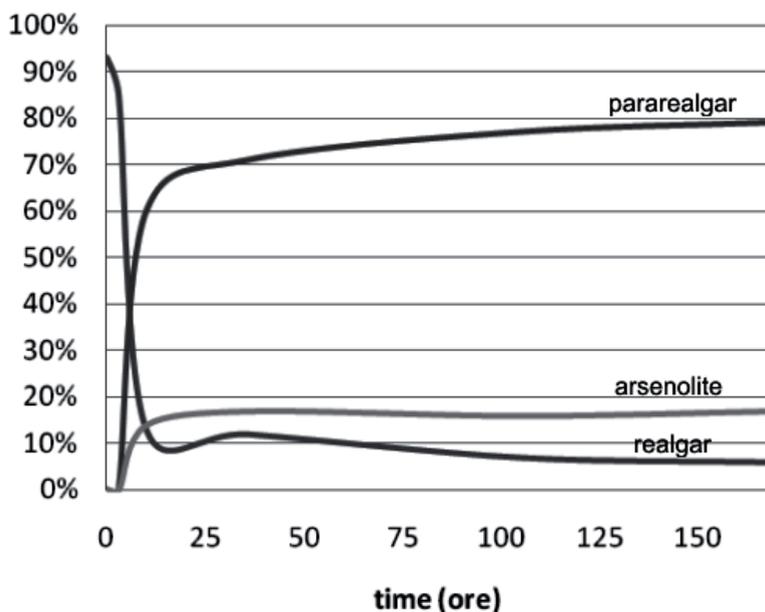


Figura 34_ Andamento % realgar, pararealgar, arsenolite in funzione del tempo ottenuto dall'analisi semiquantitativa dei diffrattogrammi nei diversi tempi

E' stato indagato l'effetto del legante sulla degradazione del realgar. Utilizzando come legante l'uovo è stato monitorato il processo a diversi tempi di irraggiamento con lampada alogena:

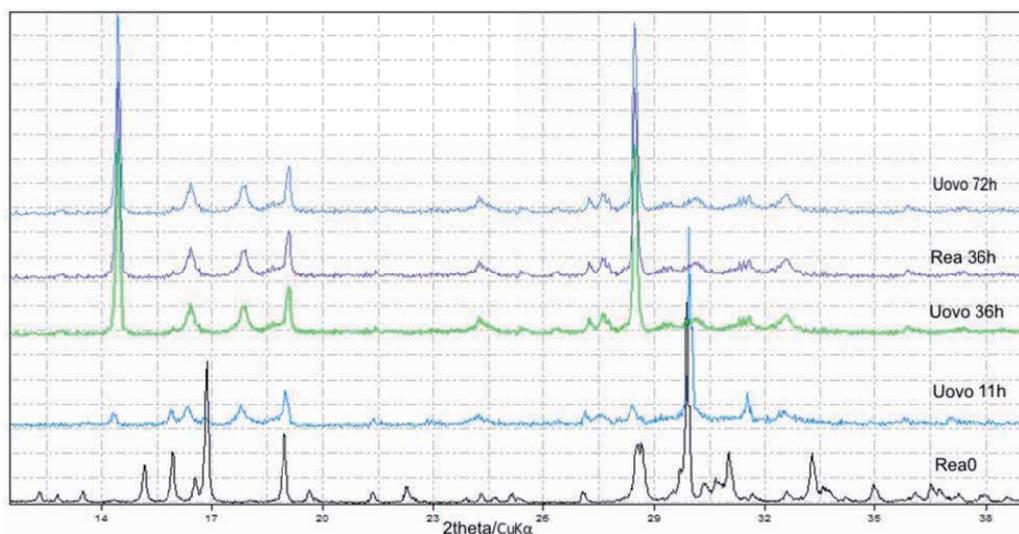


Figura 35_ Realgar + uovo degradato a diversi tempi con lampada alogena 110W. Rea0= realgar originale; Uovo 11h,36h,72h= campione di realgar mescolato con uovo degradato per 11, 36 e 72 ore

La fig. 35 mostra due importanti risultati:

1. la presenza del legante non influenza il processo di degrado, l'ossigeno riesce infatti a permeare l'uovo;
2. il degrado a 72 ore, sebbene i picchi riferiti al pararealgar e all'arsenolite risultino più intensi, produce un diffrattogramma molto simile a quello a 36 ore, confermando che l'andamento del degrado non è lineare ma maggiore a tempi inferiori a 36h rispetto a quelli superiori.

In fig. 36 sono riportati gli spettri dei campioni degradati con il Suntest per 24 ore, associando il degrado del pigmento con il degrado dei differenti mezzi pittorici :

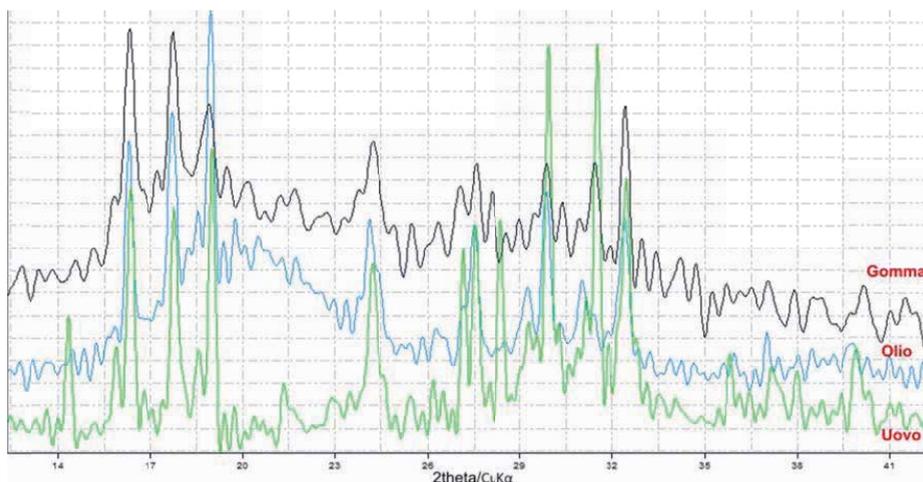


Figura 36_Diffrattogrammi realgar + media:gomma Arabica (gomma), olio di lino (olio), uovo (uovo) degradati mediante Suntest.

I diversi campioni raggiungono il medesimo degrado corrispondente ad una settimana con lampada alogena. Nel caso in cui il legante sia uovo si osserva una maggiore presenza di

arsenolite. Tuttavia per gli altri due leganti, l'elevato rumore dello spettro non permette di confermare questo risultato.

Infine si è valutata la capacità di diverse lampade di indurre la trasformazione del realgar. Le lampade scelte hanno una temperatura di colore e uno spettro di emissione simile, variando sostanzialmente per flusso luminoso che rappresenta l'energia irradiata in ogni secondo lampada, riferita alla sensibilità spettrale relativa dell'occhio umano:

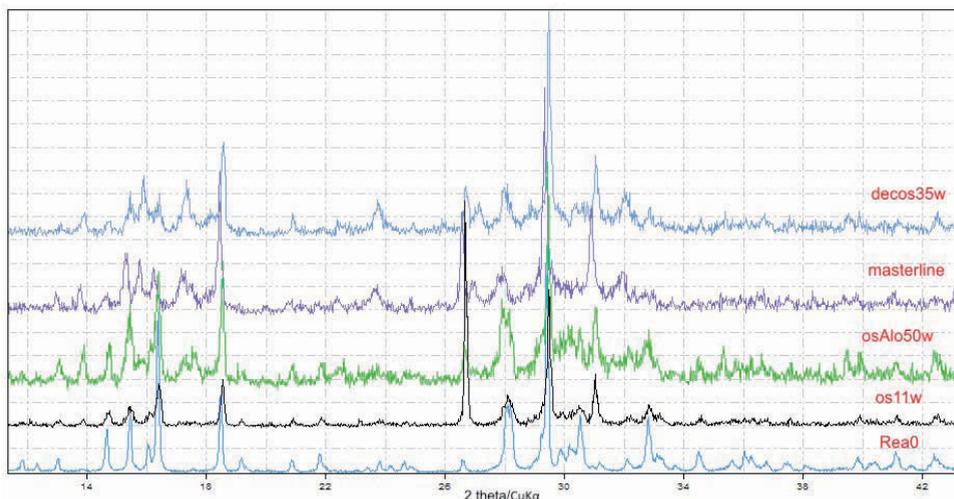


Figura 37_ Diffratogrammi realgar degradato con diverse lampade a 36 ore; duluxstar=os11W, halostar=osAlo50w, Masterline=masterline e decostar=decos35W

I diffratogrammi mostrano che le lampade Masterline e decostar trasformano il realgar in pararealgar e arsenolite, mentre le lampade duluxstar e halostar determinano un degrado inferiore dimostrato dalla presenza di realgar oltre che pararealgar. La duluxstar induce un degrado minore della halostar determinato dalla maggiore abbondanza del realgar. Questo diverso comportamento per la lampada duluxstar è motivato dal relativo spettro di emissione essendo una lampada a fluorescenza compatta. La lampada halostar pur essendo una lampada alogena, rispetto alle altre considerate, non presenta il riflettore determinando un degrado minore.

3.4 Sintesi dei risultati

Le indagini XRD hanno permesso di confermare i risultati ottenuti dalle altre tecniche impiegate nella ricerca. In particolare hanno evidenziato come il degrado si sviluppa dopo poche ore di esposizione alla luce e come la trasformazione del realgar in pararealgar avvenga attraverso la formazione della X fase e porti anche alla formazione di arsenolite. Tale minerale è presente dopo 9 ore di irraggiamento e di conseguenza non può essere considerato un prodotto tardivo del processo. L'utilizzo del realgar disperso in un mezzo pittorico non comporta nessuna modifica sulla cinetica di reazione. Il comportamento dei diversi media utilizzati risulta molto simile. In merito alla capacità delle diverse lampade sperimentate di indurre la trasformazione del realgar, in tutti i casi si ha un effetto degradante che aumenta con aumentare dell'intensità di luce delle lampade stesse.

Solo nel caso della halostar non si verifica tale processo a causa della geometria della lampada che, mancando di riflettore, non riesce a convogliare sul campione l'intera luce prodotta con una sua maggiore dispersione lungo tutte le componenti spaziali.

3.5 Bibliografia

1. Blachnik, R., Hoppe, A., and Wickel, U. (1980) *Die Systeme Arsen- Schwefel und Arsen-Selen und die thermodynamischen Daten ihrer Verbindungen*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 463, 78-90.
2. Bonazzi, P., Menchetti, S., and Pratesi, G. (1994) *Light-induced structural variations in realgar*. XV European Crystallographic Meeting, Dresden, Germany (abs. book, p. 142).
1. Bonazzi, P., Menchetti, S. e Pratesi, G. (1995) *The crystal structure of pararealgar*, *As₄S₄*, *American Mineralogist*, 80, 400-403.
2. Bonazzi, P., Menchetti, S. e Pratesi, G., Muniz-Miranda, M. e Sbrana G. (1996) *Light induced variations in realgar and β -As₄S₄ : X-ray diffraction and Raman studies*, *American Mineralogist*, 81, 874-880.
3. Bryndzia, L.T. e Kleppa, O.J. (1988) *Standard molar enthalpies of formation of realgar (α -AsS) and orpiment (As₂S₃) by high-temperature direct-synthesis calorimetry*. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 20, 755-764.
4. Clark, A.H. (1970) *Alpha-arsenic sulfide, from Mina Alacran, Pampa Larga, Chili*, *American Mineralogist*, 55, 1338-1344.
5. Douglass, D.L., Shing, C., e Wang, G (1992) *The light-induced alteration of realgar to pararealgar*. *American Mineralogist*, 77, 1266-1274.
6. Hall, H.T. (1966) *The system Ag-Sb-S, Ag-As-S, and Ag-Bi-S: Phase relations and mineralogical significance*. Ph.D. thesis, Brown University, Providence, Rhode Island.
7. Ito T., Morimoto N. e Sadanaga, R. (1952) *The crystal structure of realgar*. *Acta Crystallographica*, 5, 775-782.
8. Kyono A. (2010) *Growth and Raman spectroscopic characterization of As₄S₄ (II) single crystals*, *Journal of Crystal Growth*, Volume 312, Issue 23, Pages 3490-3492
9. Kutoglu V.A., *Anorg Z Allg, Chem* 419 (1976) 176.
10. Mullen, D. J. E. e Nowacki, W. (1972) *Reaffinement of the crystal structures of realgar, AsS and orpiment, As₂S₃*. *Zeitschrift für Kristallographie*, 136, 48-65.
11. Porter E.J., Sheldrick G.M. (1972) *Crystal structure of a new crystalline modification of tetraarsenic tetrasulphide (2,4,6,8-tetrathia- 1,3,5,7-tetra-arsatricyclo[3,3,0,03,7]-octane)*. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 13, 1347-1349.
12. Roberts, A.C., Ansell, H.G. e Bonardi, M.(1980) *Pararealgar, a new polymorph of AsS from British Columbia*. *Canadian Mineralogist*, 18, 525-527
13. Roland, G.W. (1972) *Concerning the α -AsS realgar inversion*. *Canadian Mineralogist*, 11, 520-525.

Capitolo 4

Indagini FTIR per lo studio del processo di trasformazione del realgar

La spettrofotometria infrarossa (IR) è una tecnica molto nota in campo chimico e ha notevoli applicazioni anche nel campo dei beni culturali sia per il relativo basso costo strumentale, che per la rapidità di analisi [Derrick et al, 1999]. Fra le tante possibili applicazioni, l'analisi FTIR in questo settore è utilizzata per lo studio dei leganti organici [Mazzeo et al, 2007] e per la determinazione dei pigmenti utilizzati dagli artisti [Berrie, 2007]. La maggior parte dei pigmenti artistici tradizionali sono materiali inorganici, anche se nelle ricette antiche spesso si trovano materiali organici [Berrie, 2007]. Le bande degli spettri di assorbimento IR per questi materiali sono generalmente allargate, poco numerose e spesso cadono a basse frequenze [8]. Molti pigmenti inorganici che contengono anioni come ossidi, solfuri, ecc, spesso non hanno vibrazioni nel medio infrarosso, mentre sono attivi nella regione del lontano IR, campo spettrale: 500-230 cm^{-1} [Forneris, 1969]. Se da un lato il riconoscimento dei pigmenti si complica per la difficoltà di ottenere buoni spettri, dall'altro è conveniente studiare questa regione poiché i leganti organici comunemente utilizzati nel campo artistico non assorbono in questo parte dello spettro IR. L'analisi relativa al degrado del realgar mediante spettroscopia IR ci permette da un lato di approfondire la reazione di foto ossidazione che ragionevolmente influenzerà i modi di stretching e bending della molecola e dall'altro di arricchire la banca dati degli spettri relativi ai solfuri di arsenico. Inoltre la sorgente IR utilizzata nell'analisi non produce effetti di degrado sul materiale in studio, fattore che nel Raman richiede notevoli attenzioni in merito alle condizioni operative di analisi. Il comportamento spettroscopico nell'IR del realgar e dell'orpimento è stato estesamente studiato in passato [Forneris, 1969; Jensen et al, 2003; Muniz et, 1996] e i modi vibrazionali infrarosso attivi sono riportati in tabella XVI:

Tabella XVI Posizione dei picchi e relative intensità IR del realgar e dell'orpimento

| Realgar: As_4S_4 cm^{-1} - I | | Orpimento: As_2S_3 cm^{-1} / I | Pararealgar: As_4S_4 cm^{-1} / I |
|----------------------------------------------------------|--------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 37- vw | S-As-S bend (B_2) | 52 - w 139-vs | 118 - m |
| 47 - w | | | 134 - w |
| 141 -vw | | | 156 - m |
| 148 -vw | | | 164- sh |
| 170 -s | S-As-S bend (E) | 160 - vw | 169 - m 173 - w |
| 183 -m | S-As-S bend (A_1) | 183-m | 190 - m |
| 193- m | S-As-S bend (B_1) | 202 - vw | 198 - m |
| 211 - m | S-As-S bend (E) | | 210 - w |
| 225- s | | 231 - m | |
| 258 -vw | | 236 - m | |
| 269 - vw | | 275 - vw | |
| 284 -vw (sh) | | 305 - s | 316 - sh 319 - s |
| 330 -m | | S-As-S stretch (B_1) | 348 - m 354 - m |
| 343 - vs | S-As-S stretch (B_2) | 349 -m | |
| 358 - m | S-As-S stretch (A_1) | 358 - s | |
| 367 -s | S-As-S stretch (E) | 361 - m | 365 - sh |
| 373 - s | S-As-S stretch (E) | 381 - m | |
| | | 393 - w | |

w, m, s=debole, media, forte|v=molto, sh=spalla

Riguardo alle bande IR riferite all'arsenolite non vi è in letteratura una assegnazione unanime. Gilliam et al. assegnano a modi di stretching AS-S gli assorbimenti osservati a : 268, 415,

472 e 781 cm^{-1} , in buon accordo con l'attribuzione di Grzechnik: 266, 413, 469, e 780 cm^{-1} , mentre solo due bande sono state osservate da Beattie et al.: 253 e 492 cm^{-1} e Brumbach et al.: 253 e 496 cm^{-1} [Jensen,2003].

In questa ricerca, la spettroscopia IR è stata utilizzata per caratterizzare i prodotti formati dal degrado del realgar, identificando le eventuali specie intermedie a differenti tempi di irraggiamento sia con lampada alogena a 100W (Eco Classic Philips) che con LED (Osram Sylvania LED 13 watt \approx 75W).

4.1 Materiali e metodi

L'analisi FTIR è stata eseguita disperdendo 15 mg della polvere del pigmento, tal quale e dopo irraggiamento a diversi tempi all'interno del sistema 1, in nujol in eccesso e distendendo uniformemente la dispersione su dischetto di ioduro di cesio (CsI) trasparente da 4000 a 180 cm^{-1} . Gli spettri sono stati ottenuti accumulando almeno 200 scansioni in trasmissione sotto vuoto usando un beamsplitter di mylar con risoluzione 1 cm^{-1} . Gli spettri di riferimento sono stati eseguiti stendendo uniformemente solo nujol sulla finestra di CsI nelle stesse condizioni sperimentali dei campioni. I tempi di degrado analizzati sono stati rispettivamente per la lampada alogena: 1, 3, 6, 9, 16, 36, 168 ore mentre per il LED: 9, 16, 28, 40, 168 ore. Le caratteristiche delle lampade utilizzate sono riportate in tabella XVII:

Tabella XVII Sorgenti di illuminazione utilizzate nella sperimentazione mediante FTIR

| | Potenza | Temperatura di colore | Illuminamento (Lm) |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|
| Osram Sylvania LED | 13 watt \approx 75w | 2700 °K | 1100 lm |
| Lampada Eco Classic Philips | 100 watt | 3000 °K | 1500 lm |

Inoltre si è voluto acquisire anche lo spettro dell'orpimento per verificare eventuali analogie con il realgar. Per entrambi i minerali sono stati utilizzati dei pigmenti prodotti dalla Kremer Pigmente.

4.2 Risultati

4.2.1 Degrado con lampada alogena

La molecola di realgar assorbe bene nell'infrarosso e le sue bande caratteristiche sono ben separate e risolte come è mostrato in fig.38:

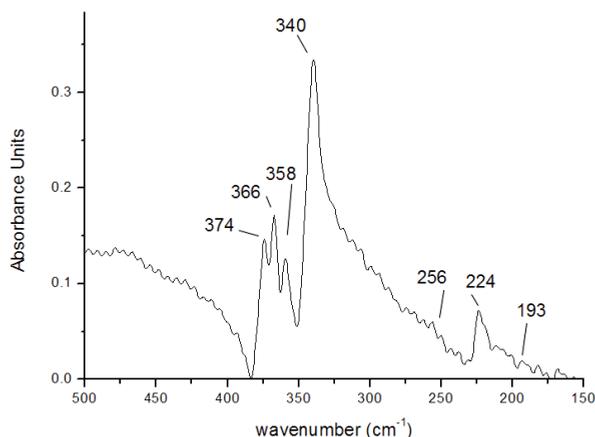


Figura 38_ Spettro IR del realgar

Dal confronto degli spettri riportati in fig. 39 si evince che le più significative variazioni durante il processo di degrado si osservano nell' intervallo spettrale 300-400 cm^{-1} .

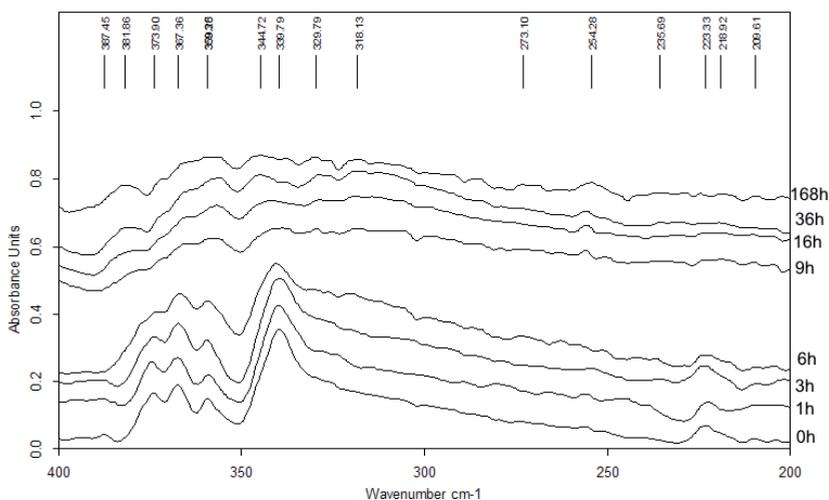


Figura 39_ Spettro IR: realgar degradato mediante alogena a diversi tempi di esposizione. Tempi in ore (h): 0, 1, 3, 6, 9, 16, 36, 168. In alto sono riportate le bande dello spettro ad una settimana di degrado (168 h)

Alcune variazioni spettrali sono apprezzabili nello spettro già dopo 6 ore di irraggiamento. Le bande a 373.9, 367.3 e 359.3 cm^{-1} coalescono, come è possibile osservare seguendo i massimi relativi al realgar nei diversi spettri presenti in fig. 40:

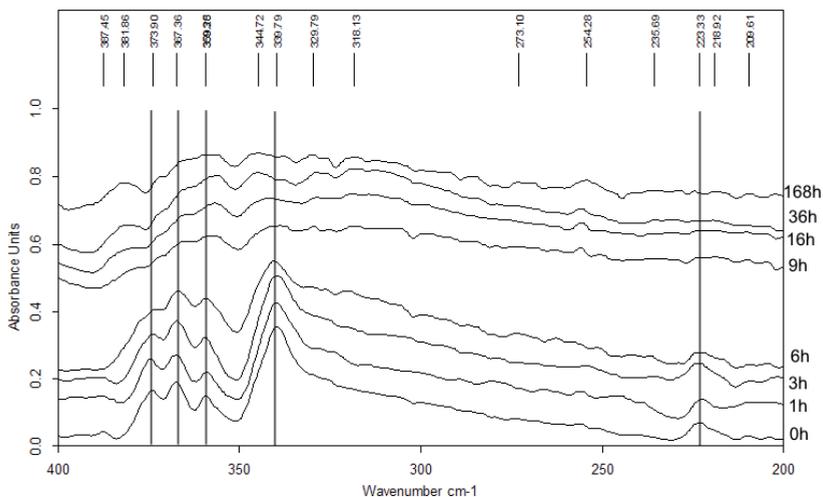


Figura 40_ Spettri IR: realgar degradato mediante alogena a diversi tempi di esposizione. Le linee indicano i picchi intensi del realgar al fine di monitorare l'evoluzione

Dopo 9 ore di irraggiamento le vibrazioni caratteristiche del realgar non sono più distinguibili. Lo spettro risulta meno risolto e le bande osservabili più larghe, a sottolineare un maggiore scattering della radiazione IR, probabilmente dovuto al processo di degrado. Per comprendere le bande IR presenti nello spettro a 9h è stato necessario eseguire un processo di fitting, i cui risultati sono mostrati in fig.41:

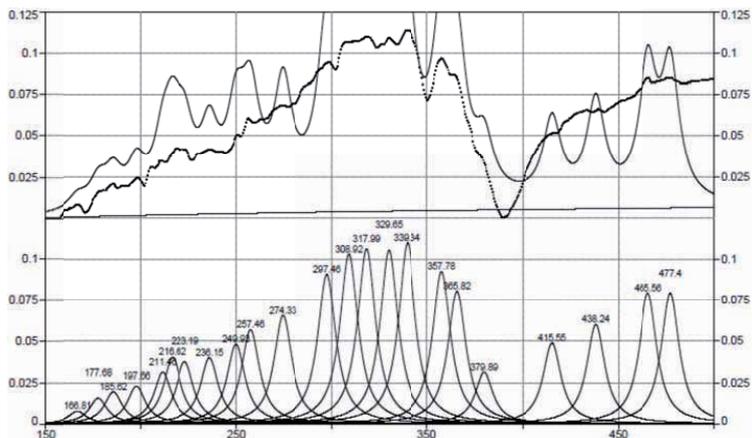


Figura 41_ Processo di fitting dello spettro relative al realgar degradato per 9 ore di irraggiamento con lampada alogena- Pk=Lorenz Area – $r^2=0.0538808$

Le bande ottenute sono state inserite nello spettro iniziale per confermare la bontà del processo di elaborazione (fig.41) e i picchi confrontati con i valori presenti in letteratura.

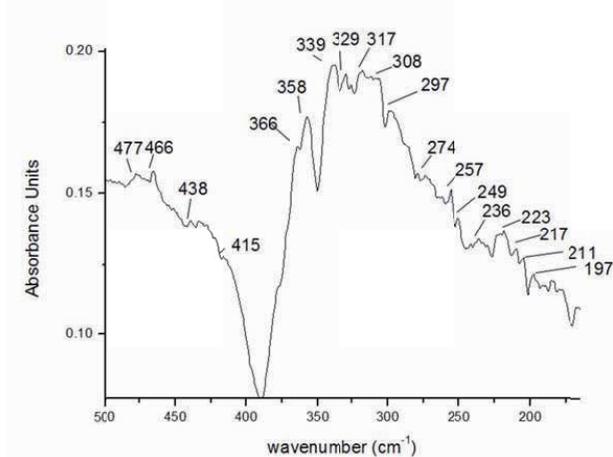


Figura 42. Spettro realgar a 9 ore di degrado. Picchi identificati mediante elaborazione con il software PeakFit

Lo spettro risulta essere caratterizzato dai modi relativi al realgar (223, 339, 379 cm^{-1}) e al pararealgar (236, 274, 318, 330, 358 cm^{-1}). I picchi presenti nella zona da 400 a 480 cm^{-1} sono probabilmente dovuti alla presenza di arsenolite. All'aumentare del tempo di esposizione non si osservano variazioni significative nella zona descritta in fig.1, tranne che una maggiore risoluzione dei picchi riferibili al pararealgar, in particolare nello spettro raccolto sul campione degradato con una settimana di irraggiamento. Significativa è invece la variazione della zona tra 400 e 550 cm^{-1} illustrata in fig. 43:

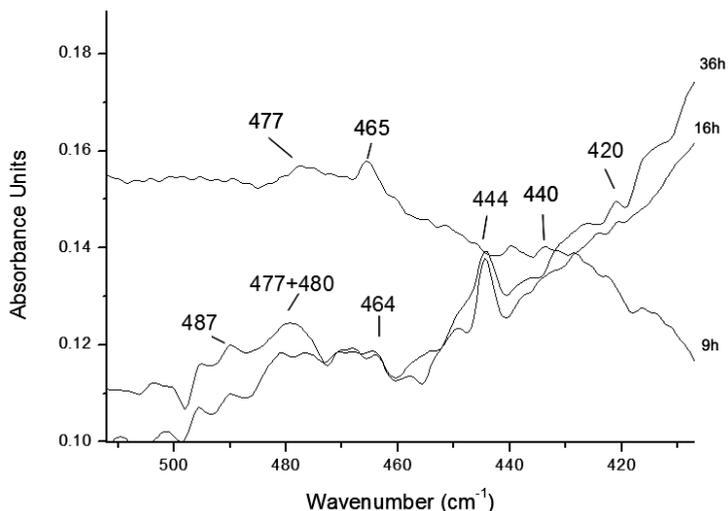


Figura 43_ Dettaglio della zona spettrale compresa tra 400-520 cm⁻¹ per i campioni di realgar degradati a 9h, 16h 36 h

L'aumento del tempo di esposizione all'irraggiamento determina la maggiore risoluzione dei picchi riferibili all'arsenolite: E(184); T₂(286); A₁(370); T₂(415); E(443); T₂(472); A₁(561); T₂(781) [Jensen et al, 2003]. Particolare è la variazione dell'andamento che assume una pendenza negativa. Questo fenomeno potrebbe essere connesso allo stesso degrado che porta alla formazione di molecole caratterizzate da simmetria minore del realgar e per questo maggiormente attive nell'infrarosso. Lo spettro che si ottiene ha quindi uno scattering minore rispetto a quello del realgar. Una possibile ipotesi è la formazione di intermedi le cui bande possono sovrapporsi a quelle dei prodotti dovuti al degrado e per cui risultano non osservabili. Aspetto che sicuramente potrà e dovrà essere approfondito in futuro.

4.2.2 Degrado con lampada LED

Nell'intervallo della luce visibile, la lampada a LED ha la componente spettrale principale nell'intervallo del blu. Questa caratteristica influenza sicuramente la cinetica di degrado del realgar, mentre ragionevolmente non dovrebbe comportare la formazione di prodotti di degrado differenti. Nella sperimentazione condotta con lampada alogena gli spettri raccolti hanno evidenziato come il degrado sia evidente già a 9 ore di irraggiamento. Le analisi IR ripetute nei tempi dell'alogeno per 3h, 9h, 16h non hanno evidenziato variazioni dello spettro rispetto a riferimento del realgar non irradiato.

Il primo spettro acquisito che mostra fenomeni di degrado è stato quello relativo ad irraggiamento mediante LED con 28 ore, come illustrato nella fig. 44:

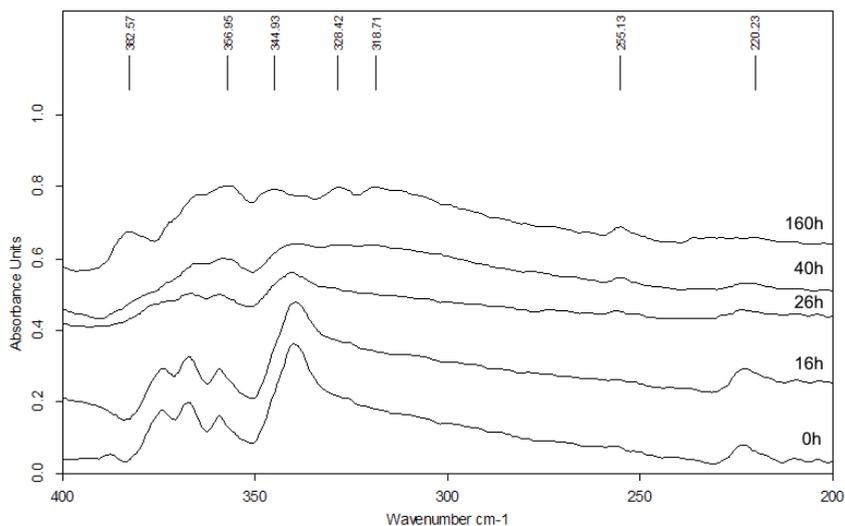


Figura 44_ Spettro IR di realgar, esposizione lampada LED a diversi tempi

Lo spettro del campione irraggiato per 28h è identico agli spettri del realgar irraggiato con la lampada alogena dopo 9 ore. Per apprezzare il differente degrado, in fig. 45 sono confrontati gli spettri: realgar degradato a 36h con alogena e a 40h con LED:

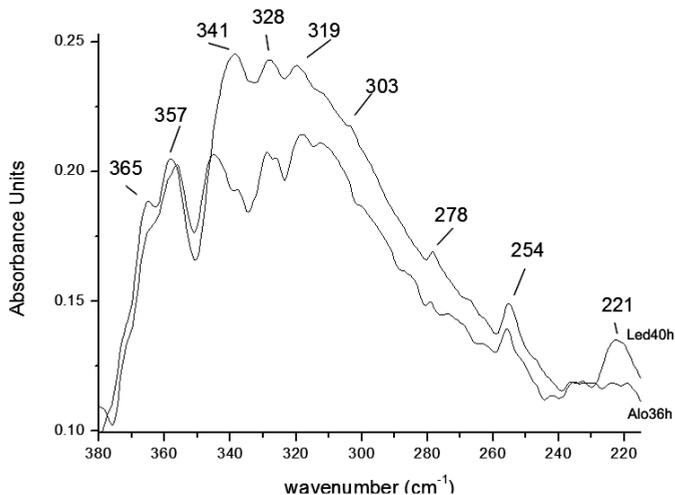


Figura 45_ Confronto tra gli spettri relativi a realgar degradato con lampada alogena per 36 ore (alo36h) e degradato con led per 40 ore (Led40h): dettaglio spettrale 220-375 cm^{-1}

Il contributo principale allo spettro del LED è dato dai picchi del realgar, mentre nel caso della lampada alogena sono ben visibili le bande relative al pararealgar. Incrementando il degrado ad una settimana si ottiene lo stesso degrado raggiunto dall'alogena, come mostrato in fig. 46:

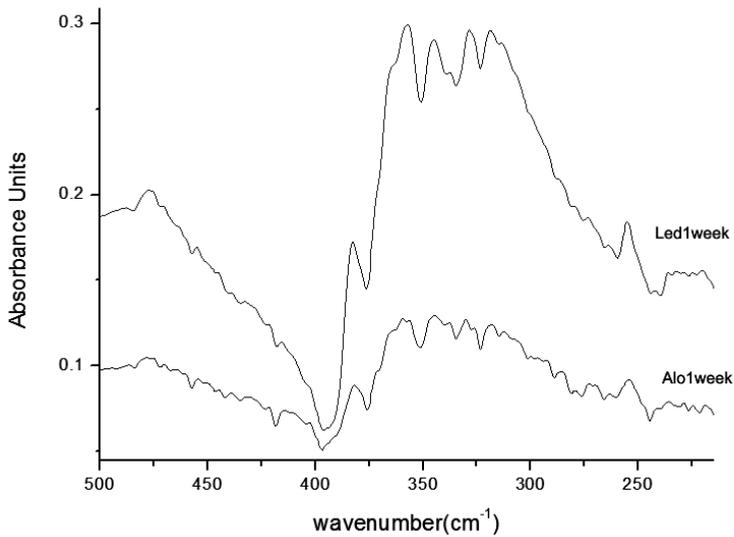


Figura 46_ Spettri IR relativi a realgar degradato 1 settimana con LED (=Led1week) e lampada alogena(=ALo1week)

Lo spettro relativo a realgar degradato con LED risulta anche per le 36 ore maggiormente risolto conseguenza di un degrado maggiore, a parità di tempo, indotto rispetto al LED.

4.2.3 Orpimento

Lo spettro IR dell'orpimento, sebbene siano possibili modi vibrazionali comuni determinati dal legame As-As, risulta totalmente differente dagli altri spettri esaminati precedentemente, come è evidente dalla figura riportata qui di seguito:

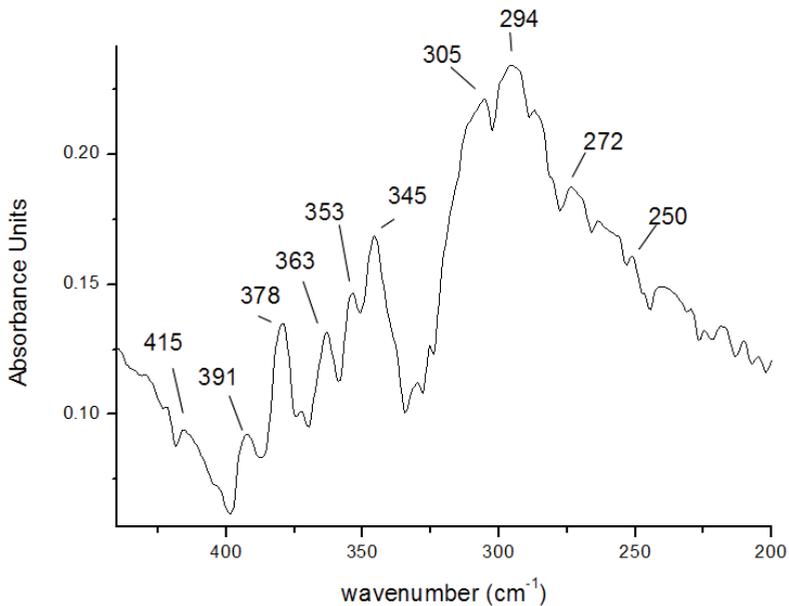


Figura 47_ Spettro IR relativo all'orpimento

4.3 Sintesi dei risultati

In sintesi, le analisi FTIR hanno permesso di acquisire elementi cognitivi importanti per lo studio della foto-ossidazione del realgar. In particolare ha evidenziato che il pigmento si degrada già a 6 ore di irraggiamento con lampada alogena, mentre i picchi relativi ai prodotti di degrado risultano ben evidenti a 9 ore. I prodotti di reazione individuati dalla spettroscopia IR, mediante il confronto con i dati presenti in letteratura, sono: pararealgar e arsenolite. Quest'ultimo rispetto a quanto riportati in alcuni lavori, non sembra un prodotto tardivo della reazione ma sembra formarsi con l'innescarsi della reazione stessa. La lampada LED ha mostrato una minore capacità di indurre la reazione che procede con cinetica più lenta. È stato acquisito anche lo spettro dell'orpimento per aumentare la banca dati degli spettri riferita ai solfuri di arsenico e verificare eventuali analogie o differenze con il realgar.

4.4 Bibliografia

1. Berrie B.H (Ed.) (2007) *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, vol.4, National Gallery of Art, Washington.
2. Derrick M.R., Stulik D., Landry J.M. (1999) *Infrared Spectroscopy in Conservation Science. Scientific Tools for Conservation*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles.
3. Forneris R. (1969) *The infrared and raman spectra of realgar and orpiment*, The American Mineralogist, vol, 54, July-August
4. Gilliam S. J., Jensen J. O., Ajit Banerjee, Zeroka D., Kirkby S. J., Merrow C. N., (2004), *A theoretical and experimental study of Sb_4O_6 : vibrational analysis, infrared, and Raman spectra*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy Volume 60, Issues 1-2, January Pages 425-434
5. Jensen J. O., Gilliam S. J., Banerjee A., Zeroka D., Kirkby S.J., Merrow C. N., *A theoretical study of As_4O_6 : vibrational analysis, infrared and Raman spectra*, Journal of Molecular Structure (Theochem) 664-665 (2003) 145-156
6. Mazzeo R., Joseph E., Prati S., Millemaggi A., Anal. Chim. Acta 599 (2007) 107-117
7. Muniz-M. M., Sbrana G., Bonazzi P., Menchetti S., Pratesi G. (1996) *Spectroscopic investigation and normal mode analysis of As_4S_4 polymorphs*. Spectrochimica Acta Part A 52

Capitolo 5

Studio del degrado del realgar mediante microscopia elettronica a scansione con sistema di microanalisi EDS

La microscopia elettronica a scansione con sistema di microanalisi a raggi x a dispersione di energia, permette di ottenere informazioni sulla morfologia dei campioni e analizzare quali/quantitativamente gli elementi presenti. Le strumentazioni attuali si avvalgono di dispositivi per l'analisi in condizioni di non vuoto di campioni non conduttivi permettendo il rilevamento di elementi leggeri a partire da numero atomico 4, mentre la risoluzione nella determinazione della composizione in elementi è 0,2% . Nelle determinazioni quantitative in condizioni di vuoto variabile, non è possibile determinare il contenuto di ossigeno relativo ai soli componenti del campione, in quanto presente anche nella camera dello strumento. Per tale incertezza si è scelto di non considerare l'ossigeno nella computazione analitica degli elementi. Nei casi in cui si è resa necessaria la determinazione dell'ossigeno, la misura strumentale è stata effettuata in condizioni di alto vuoto con il campione reso conduttore per adesione ad un opportuno adesivo a base di grafite.

Con tali modalità di acquisizione dei dati, è stato effettuato lo studio della trasformazione indotta da luce visibile del realgar in pararealgar, consentendo di monitorare la variazione del contenuto di arsenico, zolfo in funzione del tempo. Ovviamente le variazioni di concentrazioni per essere considerate significative devono avere valori al di sopra del limite di rilevabilità. Con tali premesse è possibile seguire l'andamento dei modelli elaborati da Kyono e Bonazzi [Kyono, 2005; Bonazzi et al, 1996], per i quali la reazione di foto ossidazione del realgar avverrebbe attraverso la parziale trasformazione delle molecole del pigmento in As_4S_5 , per rottura di un legame S-S e As-As. La forma metastabile, χ fase, così formata si arrangerebbe come pararealgar e l'atomo di zolfo rilasciato andrebbe ad attaccarsi di nuovo ad un'altra molecola di realgar, in un processo ciclico che trasforma tutto il realgar in pararealgar e arsenolite secondo la reazione (1) descritta nel paragrafo 1.3. La formazione di arsenolite riduce il contenuto di zolfo nel sistema, che si ipotizza esca dalla reazione come SO_x .

5.1 Materiali e metodi

Una quantità nota di realgar sintetico (100 mg) in polvere è stata su depositata su un dischetto biadesivo di grafite e sottoposta a degrado mediante lampada alogena da 100W: Eco Classic Philips. Il realgar sia nello stato tal quale che degradato, è stato analizzato mediante microscopio elettronico LEO1450VP equipaggiato di sonda EDS INCA300. Gli spettri EDS sono stati ottenuti tutti a 200 ingrandimenti, analizzando aree diverse del campione, ma delle stesse dimensioni . Per una validazione statistica dei dati ogni acquisizione è stata ripetuta per tre volte.

5.2 Risultati

In tabella XVIII sono elencate le % di arsenico e zolfo a tempo 0:

Tabella XVIII_ Arsenico e zolfo contenuto nei campioni al tempo=0 (Analisi SEM/EDS)

| | S % | As % | Totale % |
|------------|------|------|----------|
| Campione 1 | 31.0 | 69.2 | 100 |
| Campione 2 | 31.8 | 68.2 | 100 |
| Campione3 | 32.5 | 67.5 | 100 |

Tale determinazione fissa una soglia di partenza per effettuare confronti con le successive variazioni in funzione del tempo. I dati di composizione indicano modeste fluttuazioni dal valore teorico di composizione, dovuto a possibili impurezze del prodotto commerciale.

Ad esempio, nella tabella XVII, si riporta l'analisi EDS del campione 2 al tempo 0 completa di tutti gli elementi presenti:

Tabella XIX Analisi EDS relative al l'analisi EDS del campione 1 al tempo 0

| | C % | O % | Si % | S % | Ca % | As % | Total |
|---|-------|-------|------|-------|------|-------|--------|
| 1 | 9.61 | 6.56 | 0.90 | 23.74 | 2.00 | 57.19 | 100.00 |
| 2 | 10.86 | 11.60 | 3.74 | 19.98 | 3.47 | 50.34 | 100.00 |
| 3 | 10.79 | 10.54 | 1.32 | 21.72 | 2.34 | 53.29 | 100.00 |

Il rapporto tra arsenico e zolfo iniziale dovrebbe essere 1:1. Nei tre campioni analizzati al tempo zero nessuno ha effettivamente mostrato tale proporzione, probabilmente proprio a causa delle impurezze presenti. La tabella XX mostra i rapporti molari iniziali relativi ai 3 campioni:

Tabella XX Rapporto As/S molare

| | Swt % | As wt% | S/P.A.mol. | As/P.A. mol. | As/S |
|------------|-------|--------|------------|--------------|------|
| Campione 1 | 31.01 | 69.23 | 0.92 | 0.97 | 0.95 |
| Campione 2 | 31.77 | 68.23 | 0.91 | 0.99 | 0.92 |
| Campione 3 | 32.51 | 67.51 | 0.90 | 1.01 | 0.89 |

L'andamento di questo rapporto è stato monitorato a diversi tempi, come mostrato in fig. 48:

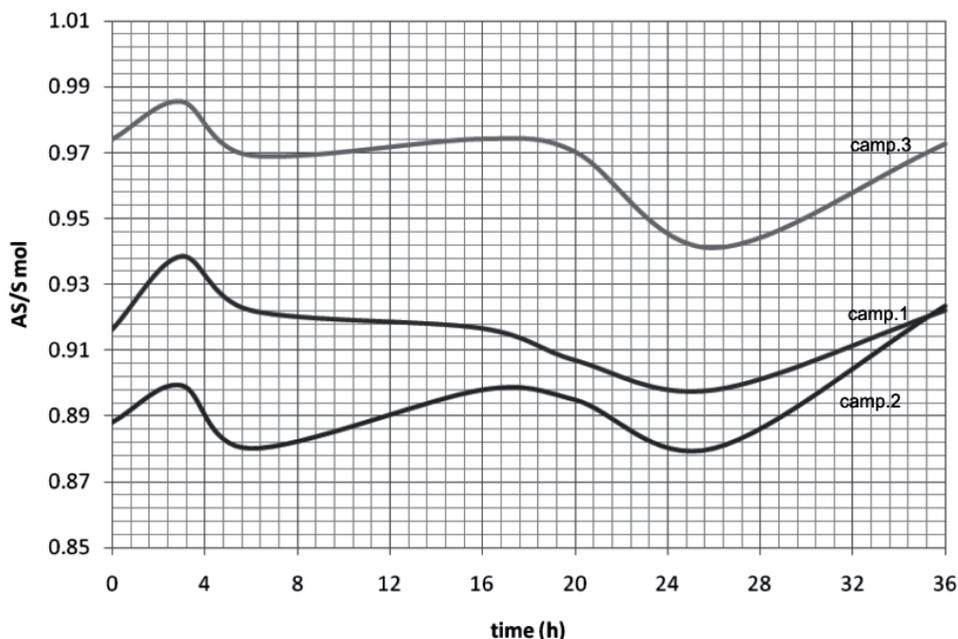


Figura 48_ Variazione del rapporto AS/S a diversi tempi di esposizione

Le procedure sperimentali in ambiente SEM, sono effettuate in vuoto variabile che non consentono una allontanamento quantitativo delle specie gassose effondenti (tensione di vapore di $S_{Ox}=37$ kPa a T ambiente) per cui gli i valori effettivi riportati in grafico risentono anche della presenza dello zolfo nei primi strati superficiali. Tuttavia nella loro globalità gli andamenti possono essere considerati significativi dei processi in corso.

Analizzando in dettaglio quanto riportato in fig. 48, si evince un andamento simile ma non uguale per i tre campioni analizzati. Rispetto al valore iniziale il rapporto tra As/S aumenta nelle prime ore di irradiazione, mentre si mantiene costante fino alle 20 ore dove decresce a causa del conseguente aumento della percentuale di zolfo. Successivamente si osserva una crescita della % di arsenico.

5.3 Sintesi dei risultati

Le analisi effettuate hanno evidenziato come il rapporto arsenico/zolfo cresca nell'intervallo di tempo compreso tra il pigmento originale (tempo 0) e 3 ore di irradiazione con lampada alogena da 100W. Successivamente tale rapporto si riporta a valori simili al realgar non degradato. Sa 16 ore a 26 ore, il rapporto diminuisce, mentre successivamente aumenta in favore dell'arsenico. Dai dati ottenuti, il degradato sembrerebbe inizialmente a scapito dello zolfo, che invece aumenta, tranne per il campione 2 nell'intervallo tra 16 e 26 ore. Il primo processo potrebbe essere dovuto alla formazione di SO_x mentre il secondo non può essere giustificato dalla reazione suddetta (1): l'atomo di arsenico non presente nella fase metastabile As_4S_5 è bilanciato dalla formazione di arsenolite. Questa porta ad una maggiore percentuale di ossigeno che abbassa di fatto le percentuali relative agli altri elementi presenti.

5.4 Bibliografia

1. Bonazzi P., Bindi L., Muniz-Miranda M., Chelazzi L., Rödl T., Pfitzner A. (1996) *Light-induced molecular change in $HgI_2 \cdot As_4S_4$: Evidence by single-crystal X-ray diffraction and Raman spectroscopy*, American Mineralogist; April; v. 96; no. 4; p. 646-653; DOI: 10.2138/am.2011.3654
2. Kyono, A.; Mitsuyoshi, K., e Tomao, H. (2005) *Light-induced degradation dynamics in realgar: in situ structural investigation using single-crystal X-Ray photoelectron spectroscopy*. American Mineralogist, Volume 90, 1563-1570,
3. Lengke M. F., Tempel R. N. (2003) *Natural realgar and amorphous AsS oxidation kinetics*, Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 67, Issue 5, 859-871

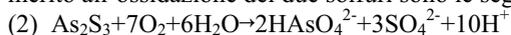
Capitolo 6

Studio della cinetica di ossidazione del realgar in aria e soluzione acquosa

La foto ossidazione dei solfuri di arsenico, sebbene sia un processo conosciuto da tempo, è attualmente oggetto di molti studi. La ragione di questo interesse è la non totale comprensione del meccanismo con cui si ossida il sistema As-S, dovuta in parte alla mancanza di database contenenti i parametri termodinamici e cinetici, dall'altra all'utilizzo di differenti sorgenti di irraggiamento per promuovere il degrado, ottenendo dati spesso difficilmente confrontabili [Štrbac, 2009]. Conoscere il comportamento di questi sistemi è molto importante. I solfuri di arsenico come il realgar e l'orpimento hanno un notevole interesse economico nelle attività minerarie essendo affidabili indicatori della mineralizzazione dell'oro [Birak, 1985]. Inoltre hanno una grande rilevanza ambientale perché la loro ossidazione porta a composti più solubili che potrebbero incrementare la concentrazione dell'arsenico nelle acque naturali. Recentemente il realgar e gli altri solfuri di arsenico sia allo stato vetroso che cristallino sono studiati per le loro proprietà ottiche e per la possibile applicazione come materiali optoelettronici [Holomb et al. 2005]. Esponendo ai raggi solari il solfuro di arsenico di colore rosso profondo, realgar, se ne provoca l'alterazione che produce degli addensamenti di materiali di colore giallo-arancione sulla superficie. I composti giallo-arancio che ricoprono la superficie del realgar sono costituiti di pararealgar, la cui trasformazione non è indotta da luce nell'intervallo spettrale dell'UV o in quello dell'infrarosso ma da luce visibile nell'intervallo delle lunghezze d'onda comprese tra 500 e 670 nm [Kyono, 2007]. Questa reazione procede con la formazione di una fase metastabile, chiamata X - fase, che porta alla formazione di pararealgar. Molti sono gli studi che partendo dal pionieristico lavoro Douglass [Douglass et al., 1992] hanno raccolto informazioni su questa metafase. Recentemente, Bonazzi et al, 2006, hanno evidenziato che la X - fase è costituita dalla struttura $B As_4S_4$ e da molecole di As_4S_5 che sono ciclicamente sostituiti da molecole di pararealgar [2]. Le molecole di As_4S_5 sono prodotte dall'aggiungimento di un atomo di zolfo che va ad inserirsi nel legame As-As. La reazione di degrado può essere descritta nel seguente modo:



L'atomo di zolfo rilasciato dalla formazione del pararealgar si riattacca ad un'altra molecola di realgar, formando nuovamente la fase metastabile e successivamente il pararealgar. Variando l'ambiente di reazione dall'aria all'acqua, altri studi portano a reazioni di ossidazione differenti. Gli studi attuali di ossidazione dei solfuri di arsenico, compresi l'orpimento e realgar, intrapresi da Lengke e Tempel (2001, 2002, 2002, 2003, 2005) hanno evidenziato il comportamento a pH neutri e alcalini. Le reazioni complessive proposte in merito all'ossidazione dei due solfuri sono le seguenti:



Le reazioni sopra descritte, sebbene semplificate poiché coinvolgono diverse fasi di reazione intermedie, evidenziano come il processo dipenda dal pH della soluzione.

In questa parte della ricerca, lo studio è stato indirizzato a determinare la cinetica di ossidazione del realgar utilizzando diversi metodi e differenti ambienti di reazione.

6.1 Materiali e metodi

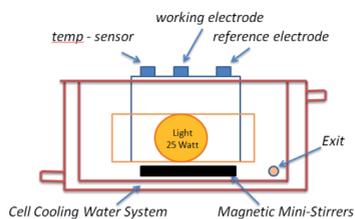


Figura 49_ Schema della cella utilizzata nella sperimentazione

Nella sperimentazione è stato considerato realgar sintetico prodotto come pigmento dalla Kremer Pigmente GmbH & Co (n.10800), al fine di studiare l'ossidazione direttamente sulla polvere rispetto al cristallo singolo, aumentando da un lato la complessità del sistema, ma dall'altro, avvicinandosi ad una condizione di degrado più reale. Infatti molte reazioni di adsorbimento/desorbimento che si sviluppano sulle superfici dei minerali

semiconduttori, quali il realgar, dipendono fortemente dall'intorno, determinato dal numero e dal tipo di molecole con cui la superficie di ogni cristallo interagisce. Questo fenomeno determina comportamenti differenti tra il singolo cristallo e la polvere, con la conseguenza di modificare la reattività di interazione di un sito superficiale anche a distanza di un angstrom o di nanometri (Becker et al., 2001).

Nello studio due diversi ambienti di reazione sono stati utilizzati: soluzione acquosa e aria.

Nel primo ambiente di reazione, 200 mg di realgar sono stati aggiunti a 800 ml di acqua deionizzata ($\text{pH}=5,9\pm 0,3$) in una particolare cella (dimensioni 20x20x20 cm, volume totale=1,1 L) realizzata appositamente dalla Krens ENERGIA Srl.

Per seguire il processo di ossidazione del realgar è stato monitorato il potenziale della soluzione in rapporto al tempo. Il realgar ha una bassa solubilità in acqua, così le proprietà della soluzione, e in particolare il potenziale, dipendono solo dalla concentrazione di ossigeno. Una diminuzione del potenziale della soluzione corrisponde ad una riduzione della concentrazione dell'ossigeno. Per promuovere il degrado la cella è illuminata da 4 lampade alogene da 25 Watt (Philips Japan, Ltd.) disposte intorno al perimetro della cella. Le pareti a specchio vanno ad assicurare una illuminazione uniforme per l'intera cella. Il potenziale è stato misurato mediante un elettrodo di lavoro a platino accoppiato a un elettrodo di riferimento a calomelano. Un sistema di raffreddamento liquido ha permesso di lavorare alle seguenti temperature: $15^{\circ}\text{C}\pm 1$, $40^{\circ}\text{C}\pm 1$ e $80^{\circ}\text{C}\pm 1$. La soluzione è stata tenuta in movimento mediante un agitatore magnetico. Oltre all'influenza della temperatura è stata analizzata la dipendenza del processo di ossidazione dal pH della soluzione, sia utilizzando un ambiente alcalino ottenuto con l'aggiunta di NaOH fino a un $\text{pH}=9\pm 0,5$, che un ambiente acido a $\text{pH}=3,5\pm 0,3$ ottenuto aggiungendo HCl.

I prodotti formati dal degrado sono stati asciugati in stufa a 60°C per 8 ore e analizzati mediante diffrattometro a raggi X automatico per polveri SEIFERT MZIV. Le analisi sono state eseguite utilizzando le seguenti condizioni operative: catodo $\text{CuK}\alpha$, voltaggio 40 Kv, amperaggio 30 mA, rivelatore fotomoltiplicatore, specifiche: start 5° , end 60° , passo scansione $0,02^{\circ}\text{C}$, tempo conteggio 1,5 sec, monocromatore grafite.

In aria, 300 mg di realgar sono stati introdotti in una cella chiusa, isolata dall'esterno, di volume 0.5 L, simile a quella utilizzata per la sperimentazione in soluzione acquosa e degradati con una lampada alogena da 100 watt. Il consumo di O_2 è stato monitorato a tempi diversi da un sensore elettrochimico Detcon DM 720 (% O_2), alla temperatura di $45\pm 1^{\circ}\text{C}$ e $90\pm 1^{\circ}\text{C}$. La geometria del sensore è realizzata in modo da operare in flusso. Per questo è stato necessario utilizzare una pompa peristaltica per permettere un ricircolo interno di aria.

6.2 Risultati

6.2.1 Ossidazione in soluzione acquosa

Il primo passo della sperimentazione è stato vedere la capacità del sistema implementato di monitorare l'ossidazione del realgar attraverso la misura di potenziale. L'andamento tipico delle curve potenziale-tempo ottenute dalle singole misure effettuate è descritto in figura 50:

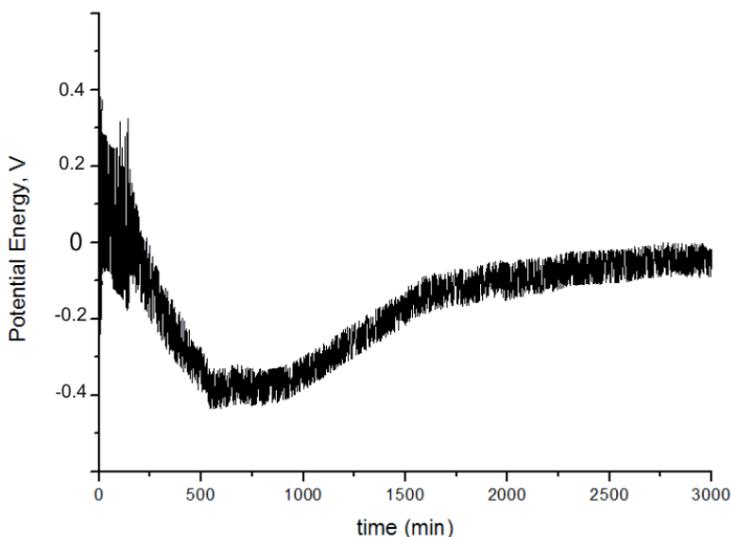


Figura 50_ Tipica curva potenziale tempo ottenuta dalle misure eseguite

Il grafico ottenuto può essere suddiviso in 5 intervalli sulla base dei minuti: 1) <200 2) 200-600 3) 600-1000 4) 1000-1500 5) >1500. La diminuzione delle proprietà ossidanti della soluzione sembra iniziare a 200 minuti e prosegue fino a 600 minuti. In questo intervallo, se consideriamo l'ossidazione per realgar l'unico processo in atto, essendo l'ossigeno l'unica specie ossidante presente, è ipotizzabile un consumo di ossigeno con conseguente ossidazione del realgar. Il potenziale raggiunto si mantiene costante nell'intervallo tra 660 e 1000 minuti, mentre successivamente aumenta per stabilizzarsi intorno ai 1500 minuti.

Per confermare i risultati ottenuti sono state ripetute le analisi nell'arco di 2 mesi. Ogni andamento è stato elaborato mediante un processo di fitting con inizio a 200 minuti, come illustrato nella fig. 51:

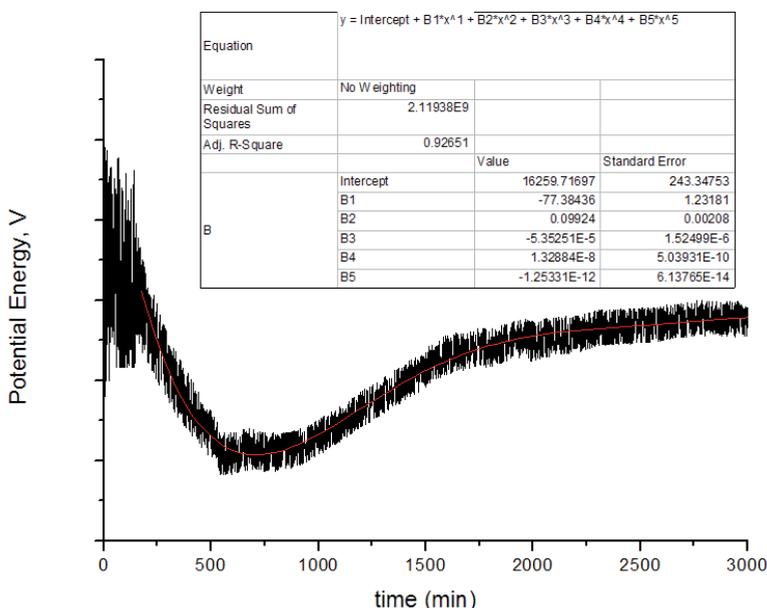


Figura 51_ Fitting curva di potenziale (polinomiale di 5° grado)

L'elevata fluttuazione dell'andamento prima dei 200 minuti non permette di definire in maniera univoca se, in questo tratto, la curva sia rettilinea e dove esattamente cominci l'ossidazione. L'equazione polinomiale che fitta la curva è la seguente:

$$y=14018.64181-66.71877*x+0.08604*x^2-4.67896*e^{-5*x^3}+1.17598*e^{-8*x^4}-1.12934*e^{-12*x^5}$$

in cui gli ultimi due termini possono essere trascurati.

L'insieme delle curve raccolte dall'elaborazione delle diverse misure è stato mediato ottenendo la curva riportata in fig. 52:

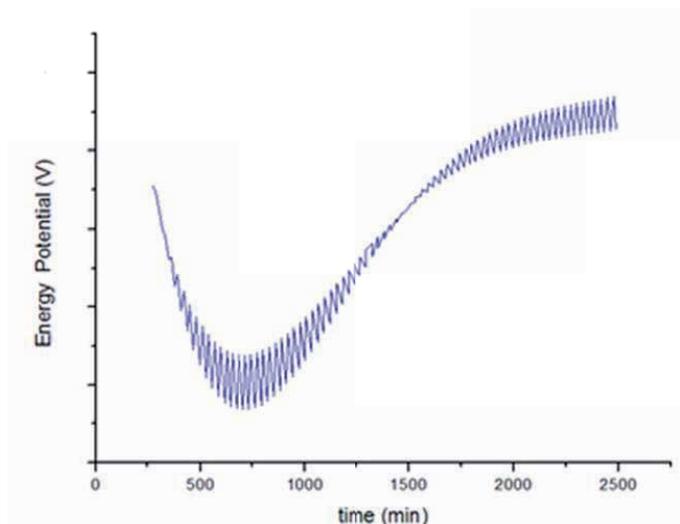


Figura 52_ Andamento medio delle curve di potenziale misurato e relativa deviazione standard

La zona che appare più utile per analizzare gli effetti della temperatura sul processo risulta essere l'intervallo da 200 a 600 minuti, sebbene l'ultima parte dell'intervallo sia caratterizzato da elevata deviazione standard delle curve. La fig. 53 confronta gli andamenti medi in questo intervallo ottenuti a differenti temperature:

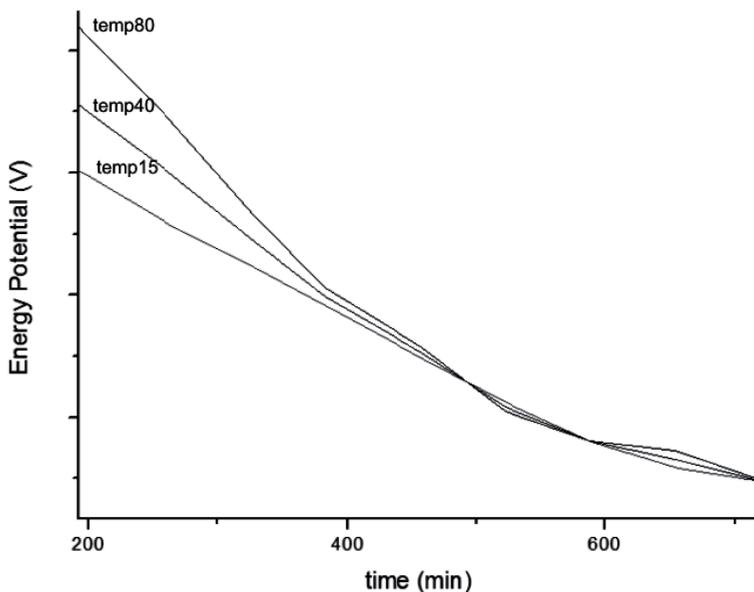


Figura 53_ Confronto degli andamenti medi relativi a diverse temperature (80°C, 40°C, 15°C) nell'intervallo 200-700 minuti

Gli andamenti ottenuti mostrano come la temperatura influenzi solo in maniera trascurabile il processo nell'intervallo di temperature sperimentato. La diminuzione del potenziale non sembra un unico processo ossidativo in atto. Per meglio interpretare questo fenomeno attraverso il programma PeakFit sono state elaborate le curve come mostrato in fig. 6 ottenendo i risultati evidenziati in fig. 54.

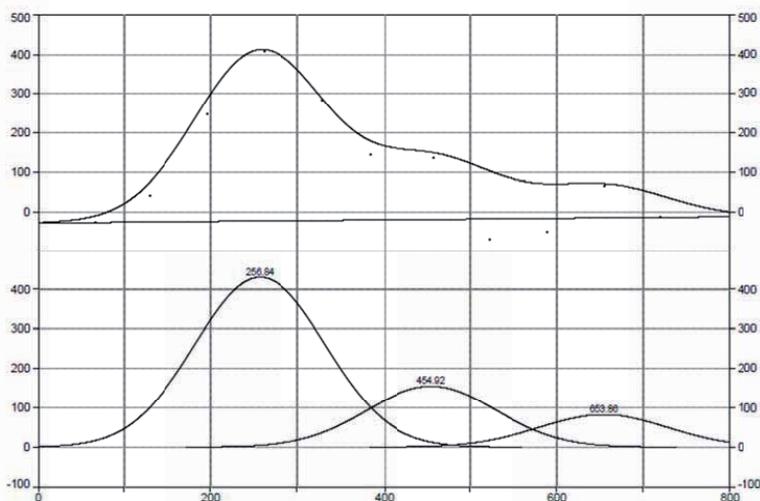


Figura 54_ Elaborazione dell'andamento relative a 80°C con PeakFit

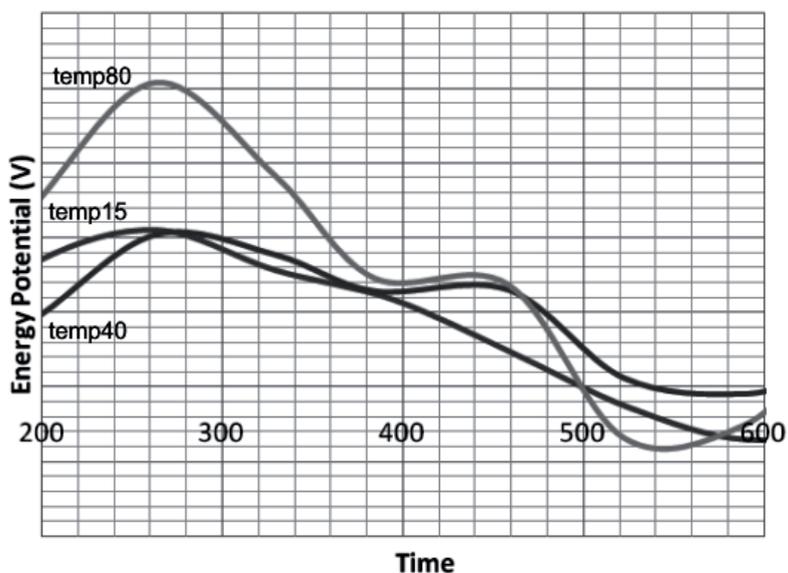


Figura 55_ Confronto come fig. 5 dopo elaborazione con PeakFit

La complessità del sistema non ci permette di calcolare la cinetica di reazione. L'effetto dovuto alla variazione del pH è mostrato in fig.56.

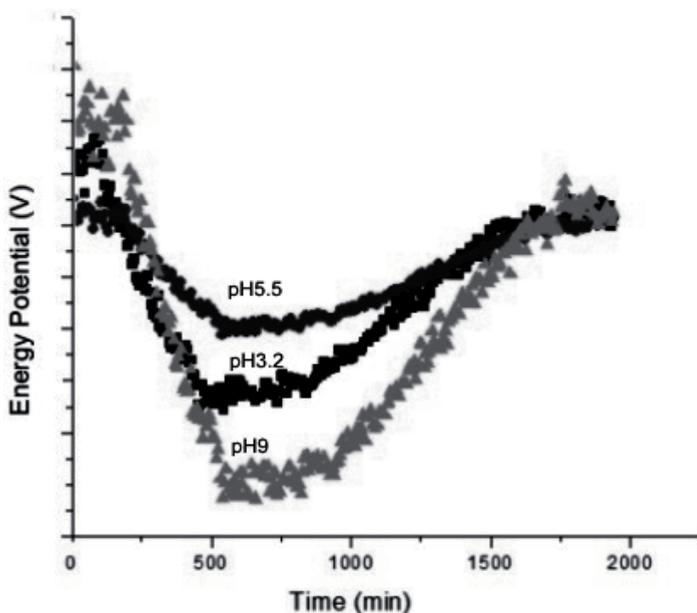


Figura 56_ Andamento del processo a differenti pH

La figura mostra come sia l'ambiente alcalino che l'ambiente acido influenzano il processo accelerandolo. L'ambiente acido aumenta la solubilità del realgar, liberando ioni As che divengono maggiormente disponibili per l'ossidazione. L'ambiente alcalino invece sposta la reazione (3) verso destra favorendo l'ossidazione dell'arsenico ad AS(V). La specie che si

potrebbe formare AS_4S_4-OH che va ad aprire la molecole di realgar permettendo l'ossidazione. Lo zolfo rimasto singolo può esso stesso ossidarsi per formare $As_4S_4-(SO_4)^{2-}$.

6.2.2 Ossidazione in aria

Lo studio della reazione di foto ossidazione in aria a diverse temperature ha evidenziato gli andamenti mostrati in fig. 57:

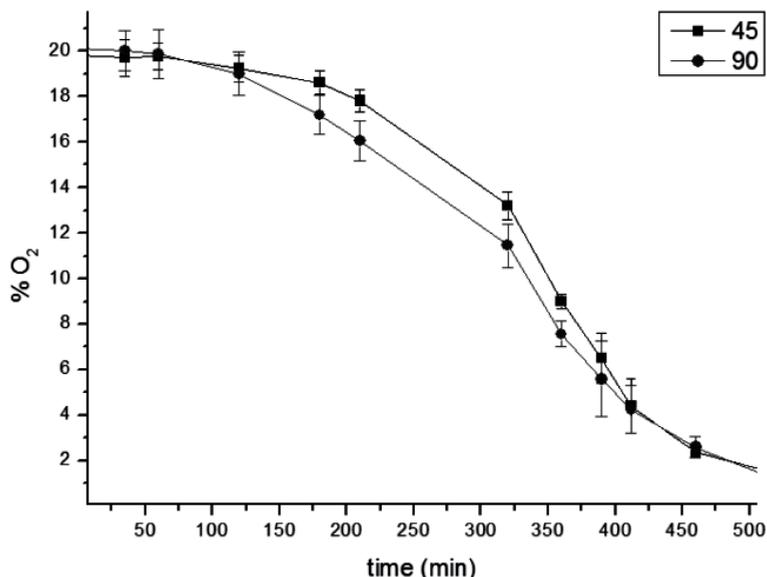


Figura 57_ Andamento in funzione della temperature (45 C°=45, 90 C°=90) del processo di ossidazione monitorato mediante sensore per O₂ Detcon

L'aumento di temperatura, nell'intervallo considerato, influenza la velocità del processo nell'intervallo di tempo compreso tra 125-175 minuti e determina l'inizio dell'ossidazione a tempi minori. La difficoltà di questa misura consiste nella necessità di mantenere umida la membrana del sensore. Il sistema chiuso ed i fenomeni di condensa che si verificano sulle pareti del reattore, dovuto al contatto con il sistema di raffreddamento, portano l'aria in movimento nel sistema ad essere secca. Aspetto che condiziona la sensibilità del sensore che risulta già bassa: 0.5% e il comportamento del sensore nel tempo, il cui effetto è il drift verso percentuali di ossigeno minori. Considerando l'andamento medio delle curve ottenute, la trasformazione del realgar sembra iniziare a 175 minuti proseguendo con diverse pendenze che indicano che i processi che comportano il consumo di ossigeno in atto sono più di uno come mostrato in figura 58:

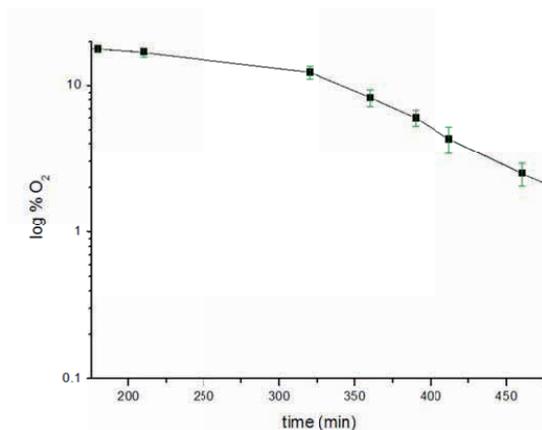


Figura 58_ Logaritmo della percentuale media di ossigeno monitorata mediante sensore Detcon

Dalla media degli andamenti si evince che i processi ossidativi in atto sono due, il primo si sviluppa intorno a 175 minuti con una cinetica minore del secondo che parte a 300 minuti. Considerando la percentuale di ossigeno consumata è possibile ottenere quanto realgar partecipa alla reazione. Questa ipotesi è formulata nel caso ideale in cui tutto l'ossigeno sia effettivamente consumato dal realgar. Eventuali fenomeni di condensa, di adsorbimento e assorbimento nel circuito, nonché sulla membrana, sono quindi trascurati. I dati mostrano un consumo di ossigeno pari al 18% di quello contenuto nel sistema. Il volume del reattore è di 500 ml. La quantità di ossigeno presente in tale volume alla pressione di 1atm e alla temperatura di 318 K è:

$PV=nRT \rightarrow n=PV/RT$ quindi le moli di O₂ presente sono 0.18

Secondo la reazione 1 descritta nel paragrafo 1.2, 5 moli di realgar reagiscono con 3 moli di ossigeno, le moli di realgar necessarie per consumare tutto l'ossigeno sono 0,31 a cui corrispondo 135 mg di realgar. Tuttavia il sistema completo di pompa e circuito ha un volume effettivo di 650 ml, da cui deriva che per consumare l'ossigeno presente nell'intero volume del sistema sono necessari 175 mg. Se consideriamo che a causa dei fenomeni suddetti l'ossigeno che reagisce con il realgar è minore, i calcoli dimostrano che non tutto il realgar si ossida, confermando in parte che il fenomeno potrebbe essere di tipo superficiale e non massivo.

6.5 Sintesi dei risultati

Per studiare le trasformazioni superficiali dei sistemi eterogenei un contributo significativo viene dall'elettrochimica e dalla teoria di Evans che interpreta il potenziale delle superfici eterogenee in termini di potenziale misto fra aree a potenziali positivi (catodiche) e aree a potenziali più negativi (anodiche), sedi rispettivamente dei processi di riduzione e di ossidazione. Il potenziale misto risulta dallo svolgersi di tali processi e a seconda che il prodotto complessivo del sistema sia controllato dalle reazioni al catodo o da quelle all'anodo avviene uno spostamento del potenziale rispettivamente verso valori più negativi o più positivi. In linea con quanto asserito, ove il processo catodico fosse unico, l'andamento del potenziale, in funzione del tempo, sarebbe monotono. L'andamento da noi rilevato è invece caratterizzato da un'inversione della pendenza dopo circa 550 minuti e da una successiva stabilizzazione. Questo impone di pensare ad ipotesi che comportino un recupero del potenziale nel tempo, basate almeno su due reazioni successive e di effetti contrapposti rispetto all'andamento nel potenziale misto. L'ipotesi che si possono formulare sono due:

1. la reazione catodica di riduzione dell'ossigeno avviene a carico di molecole adsorbite o intrappolate nella superficie del pigmento che vengono per prime annullate, abbattendo il potenziale. La successiva penetrazione di ossigeno dall'ambiente esterno, superata la barriera superficiale, giustificerebbe l'inversione di potenziale;
2. la riduzione dell'ossigeno in presenza di opportune radiazioni produce radicali superossido, invece dei comuni prodotti di riduzione: acqua e OH⁻. I radicali sono capaci di sproporzionarsi, anche se lentamente, producendo acqua ossigenata ed ossigeno che potrebbero funzionare entrambi da depolarizzatori catodici concorrendo allo spostamento del potenziale verso valori più positivi.

Questa doppia possibile interpretazione può essere arricchita da ulteriori considerazioni:

- a) nel processo di polarizzazione e successiva depolarizzazione catodica la corrente che circola nel sistema secondo l'interpretazione dei diagrammi di Evans sarebbe ridotta nei primi tempi a cui corrisponde una inversione del processo degradativo; in questa fase, una rialzata della corrente comporterebbe danni crescenti per il pigmento in assenza di interventi preventivi di inibizione dei processi descritti;
- b) i radicali liberi potrebbero essere responsabili dell'ossidazione dell'As (II), processo spiegabile adottando sul nostro sistema le teorie, sulla capacità antiossidanti delle specie dell'arsenico, che sono percorse in ambiente biologico per spiegare l'effetto dei metalli esogeni o in traccia nei confronti dello stress ossidativo;
- c) il potenziale di ossidazione del solfuro e dello zolfo a SO₄²⁻ è comparabile con quello dell'acqua, dell'ossigeno e dell'arsenico, pertanto è più che logico ammettere che non ci siano reazioni preferenziali e che quindi il solfato possa essere una specie prodotta dal degrado;
- d) sia le reazioni radicaliche dell'ossigeno e dell'acqua che quelle a carico dell'arsenico (metallo anfotero) sono favorite sia dall'ambiente acido che da quello basico così che risulta spiegabile l'andamento in figura 56.

6.6 Bibliografia

1. Birak D. J., Hawkins R. B. (1985) *The geology of the Enfield Bell Mine and the Jerritt Canyon district, Elko county, Nevada*. In Geologic Characteristics of Sediment- and Volcanic-Hosted Disseminated Gold Deposits: Search for an Occurrence Model (ed. W. Tooker), pp. 95–105. U.S. Geological Survey Bulletin 1646
2. Bullen H. A., Dorko M. J., Oman J. K., Garrett S. J. (2003) *Valence and core-level binding energy shifts in realgar (As₄S₄) and pararealgar (As₄S₄) arsenic sulfides*. Surface Science 531 319–328
3. Bonazzi P., Bindi, L., Olmi, F., e Menchetti, S. (2003) *How many alacranites do exist? A structural study of non-stoichiometric As₈S_{9-x} crystals*. European Journal of Mineralogy, 15, 283–288.
4. Bonazzi P. Bindi, L., (2008), *A crystallographic review of arsenic sulfides: effects of chemical variations and changes induced by exposure to light*. Zeitschrift für Kristallographie 223, 132–147.
5. Douglass D.L., Shing C. e Wang, G (1992) *The light-induced alteration of realgar to pararealgar*, American Mineralogist, 77, 1266–1274.
6. Holomb R., Mitza V., Johansson P., Mateleshko, N. Matic, A. Veresh, M. (2005) *Energy-dependence of light-induced changes in g-As₄₅S₅₅ during recording the μ-raman spectra*. Chalcogenide Letters 2 63–69.
7. Lengke M. F. and Tempel R. N. (2001) *Kinetic rates of amorphous As₂S₃ oxidation at 25 to 40°C and initial pH of 7.3 to 9.4*, Geochim. Cosmochim. Acta 65, 2241–2255.
8. Lengke M. F. and Tempel R. N. (2002a) *Reaction rates of natural orpiment oxidation at 25–40°C and pH 6.8–8.2 and comparison with amorphous As₂S₃ oxidation*. Geochim. Cosmochim. Acta 66, 3281–3291.

9. Lengke M. F. and Tempel R. N. (2002b) *Arsenic sulfide oxidation at acid pH values*. Transactions of the Society of Mining, Metallurgy and Exploration 312, 116–119.
10. Lengke M. F. and Tempel R. N. (2003) *Natural realgar and amorphous AsS oxidation kinetics*. Geochim. Cosmochim. Acta 67, 859–871.
11. Lengke M. F. and Tempel R. N. (2005) *Geochemical modeling of arsenic sulfide oxidation kinetics in a mining environment*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 69, No. 2, pp. 341–356
12. Renock D., Becker U. (2010) *A first principles study of the oxidation energetics and kinetics of realgar*. Geochimica et Cosmochimica Acta 74 4266–4284
13. Štrbac N., Mihajlović I., Minić D., Živković D. and Živković Ž. (2009) *Kinetics and mechanism of arsenic sulfides oxidation*. Journal of Mining and Metallurgy 45 (1) B 59 - 67

Capitolo 7

Analisi spettrocolorimetriche per lo studio della trasformazione realgar

Ai fini conservativi, la trasformazione del realgar in pararealgar e arsenolite comporta un aumento anisotropo della cella cristallina del realgar a cui corrisponde un aumento di volume che può influire sulla conservazione dello strato pittorico. Tuttavia l'effetto principale del processo è la variazione cromatica del pigmento che vira da rosso-arancio intenso (realgar) a giallo (pararealgar), producendo un minerale di colore simile all'orpimento e per questo spesso identificato come tale. L'arsenolite ha invece un colore bianco. Il colore percepito di un pigmento dipende da diverse proprietà chimico-fisiche, tra cui l'indice di rifrazione, la dimensione delle particelle del pigmento, la loro distribuzione e l'eventuale presenza di altri composti come impurezze. Queste proprietà sono difficili da controllare utilizzando un pigmento naturale poiché esso difficilmente sarà puro; ad esempio l'arsenolite se coesiste con altri composti può assumere diverse cromie, variando dall'azzurro, al rosa, al giallo pallido. Lo stesso processo di macinazione dei minerali a mortaio, effettuato a secco, che rappresenta l'antico metodo di preparazione dei pigmenti, non assicura la completa omogeneità del pigmento, in quanto le particelle, per quanto fini possano risultare, conservano sempre una forma variabile e propria. Quindi se da un lato sembra normale e opportuno studiare il processo di trasformazione mediante il suo principale effetto, dall'altro appare chiaro la complessità dello studio. Diversi fattori complicano il riconoscimento visivo e lo studio del colore per le diverse fasi del realgar, poiché alcuni campioni minerali del pigmento possono contenere in parte già i prodotti di alterazione della superficie. Inoltre le misure spettrocolorimetriche sono effettuate per riflessione illuminando con una sorgente D65 (luce solare), che può indurre effetti di degrado.

7.1 Background

I colori degli oggetti percepiti dagli esseri umani dipendono dalle proprietà fisiche della sorgente che li illumina e dalla natura degli oggetti stessi. La struttura ed il tipo di materiale di cui un oggetto è costituito ne influenza le proprietà ottiche provocando variazioni nel rapporto fra la porzione di luce riflessa ed assorbita. La sensazione di colore viene definita mediante tre caratteristiche: tinta (o tono), saturazione e brillantezza (o luminosità). Data l'impossibilità dell'occhio umano di identificare in maniera oggettiva i colori, per determinare il colore degli oggetti ci si avvale dell'uso dei spettrocolorimetri, strumenti che specificano i colori mediante numeri, secondo standard internazionali, all'interno di sistemi universalmente riconosciuti. Lo spazio cromatico CIE $L^*a^*b^*$ attualmente è tra quelli più utilizzati, perché permette una migliore aderenza tra variazione di colore percepita e distanze nel proprio diagramma spaziale, inoltre può essere utilizzato sia per la sintesi sottrattiva che additiva. La coordinata L^* indica la chiarezza, mentre le coordinate a^* e b^* rappresentano la cromaticità di un colore e hanno limiti compresi tra + 80 e - 80 all'incirca. Se si ruota in senso antiorario il sistema CIELab (fig. 3), si parte dal rosso (asse a^* positivo) si va al giallo (asse b^* positivo), al verde (asse a^* negativo) per arrivare al blu (asse b^* negativo) passando attraverso tutte le tinte intermedie.

7.2 Materiali e metodi

Le misure spettrocolorimetriche sono state effettuate sul pigmento sintetico prodotto dalla Kremer Pigmente. Una quantità nota del pigmento, 200 mg, è stata stesa su un dischetto biadesivo di grafite e pressata al fine di ottenere una superficie compatta e uno spessore omogeneo per l'intera area del dischetto. Il dischetto è stato fatto aderire ad un vetrino e la sua superficie coperta con un copri-oggetto (spessore = mm 0.13). Sono state effettuate alcune misure per comprendere l'influenza del copri-oggetto nell'analisi del colore del pigmento. Il

dischetto è stato osservato al microscopio ottico a 50X al fine di evidenziare la presenza di inclusi. Sono risultati visibili rari grani di colore nero e altri di aspetto trasparente. Lo strumento utilizzato per le analisi è il colorimetro della Minolta 2600D, mentre le condizioni operative sono elencate di seguito:

- passo di lavoro: 10 nm;
- apertura maschera: Ø 8 mm (MAV);
- illuminante: 10°/ D 65 (luce del giorno media, inclusa la regione UV);
- componente speculare esclusa.

Il dischetto ottenuto è stato degradato con lampada alogena Eco Philips Classic 100W a differenti tempi : 1, 2 ,3, 4, 6, 10, 16, 20 ore (h), all'interno del cella: sistema 1 (pag.28)

7.3 Risultati

7.3.1 Influenza del copri – oggetto nelle misure di colore

In tabella XIX sono confrontati i valori dei parametri colorimetrici relativi al dischetto non coperto (n.c.), al dischetto coperto dal copri-oggetto (c1) e al dischetto scoperto e ricoperto nuovamente dal copri oggetto (c2). Le misure sono state ripetute tre volte ed eseguite nella stata area di analisi. L'analisi c2 è stata reputata necessaria al fine di valutare l'influenza di eventuali spostamenti del vetrino.

Tabella XIX_ Analisi colorimetriche per valutare l'influenza del copri oggetti

| | n.c | | c1 | | c2 | |
|----|-------|------|-------|------|-------|------|
| | media | std | media | std | media | std |
| L* | 64.25 | 0.67 | 64.47 | 0.55 | 64.93 | 0.32 |
| a* | 24.47 | 0.11 | 24.55 | 0.16 | 24.37 | 0.73 |
| b* | 34.87 | 0.15 | 35.13 | 0.94 | 35.03 | 0.89 |

In figura 59 sono riportati gli spettri di riflettanza ottenuti:

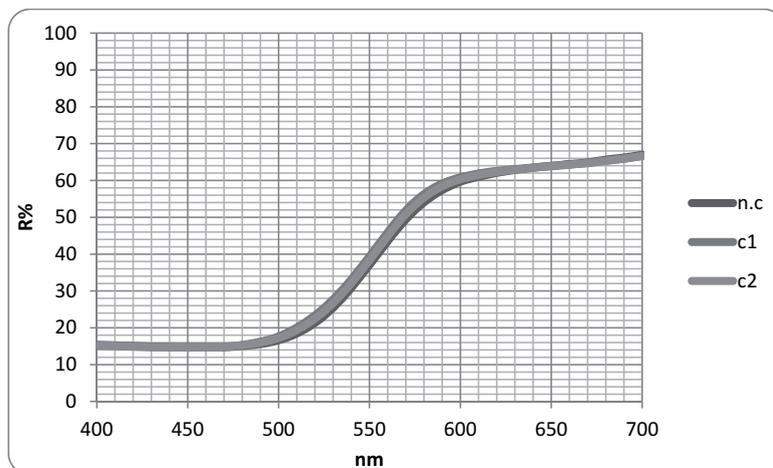


Figura 59_ Analisi colorimetriche per valutare l'influenza del copri oggetti: dischetto non coperto dal copri-oggetti (n.c.); coperto (c1); scoperto e ricoperto nuovamente (c2)

L'andamento delle curve di riflettanza e i parametri L*,a*,b* mostrano come la presenza del copri – oggetto non influenza la misura.

7.3.2 Analisi del realgar

Di seguito sono riportate la tabella XX e la fig. 60 relative ai parametri L*a*b* ottenuti a diversi tempi di degrado e l'andamento delle curve spettrali:

Tabella XX_ Parametri L*,a*,b* medi relativi al realgar tal quale (orig) e nei diversi tempi di irraggiamento indicati come ore+h (std<0.5)

| | orig | 1h | 2h | 3h | 4h | 6h | 10h | 16h | 20h |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| L* | 64.2 | 64.5 | 63.2 | 64.3 | 67.0 | 67.5 | 70.0 | 69.7 | 69.0 |
| a* | 25.4 | 24.9 | 16.5 | 16.5 | 15.6 | 15.4 | 14.3 | 9.1 | 7.7 |
| b* | 34.1 | 35.1 | 38.4 | 38.4 | 38.7 | 39.7 | 42.4 | 44.1 | 46.4 |

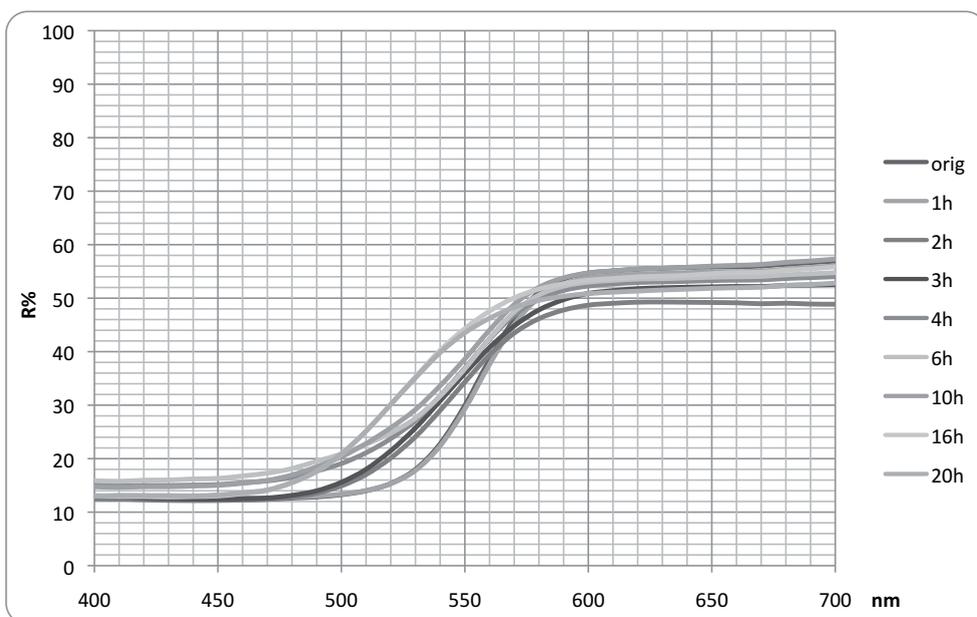
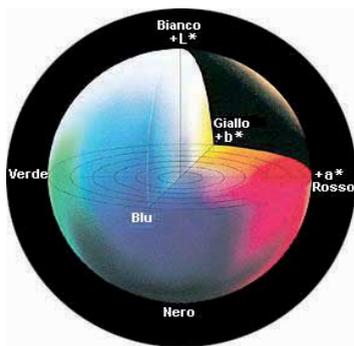


Figura 60_ Curve spettrali medie relative al realgar tal quale (orig) e nei diversi tempi di irraggiamento indicati come ore+h (std<0.5)

Il colore iniziale cambia da arancione a giallo molto velocemente. Dopo due ore di esposizione si ottiene una variazione dello spettro che aumenta con il procedere del degrado. Per comprendere gli effetti del degrado in tabella XXI sono riportate le differenze dei parametri colorimetrici nei diversi tempi rispetto al realgar originale:

Tabella XXI_ Differenze dei parametri colorimetrici nei diversi tempi rispetto al realgar originale (orig)

| | D(1h-orig) | D(2h-orig) | D(3h-orig) | D(4h-orig) | D(6h-orig) | D(10h-orig) | D(16h-orig) | D(20h-orig) |
|----|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| L* | 0.29 | -1.09 | 0.09 | 2.71 | 3.24 | 5.75 | 5.51 | 5.72 |
| a* | -0.51 | -8.90 | -8.97 | -9.84 | -10.06 | -11.11 | -16.38 | -17.71 |
| b* | 0.90 | 4.21 | 4.30 | 4.57 | 5.55 | 8.21 | 9.92 | 12.29 |



I risultati mostrano che aumentando le ore di esposizione alla lampada alogena diminuiscono i valori del parametro a^* mentre aumentano quelli di b^* , portando il colore a cromie più gialle. Anche la luminosità definita dal parametro L^* diminuisce leggermente all'aumentare del tempo di esposizione. In figura 62 sono riportati gli andamenti dei rispettivi parametri.

Si evidenzia che il colore varia bruscamente passando da 1 a 2 ore di degrado, che il parametro a^* assume valori molto vicini all'origine degli assi, mentre la componente b risulta chiaramente nella zona relativa al giallo.

Figura 61_ Diagramma spazio CIE $L^*a^*b^*$

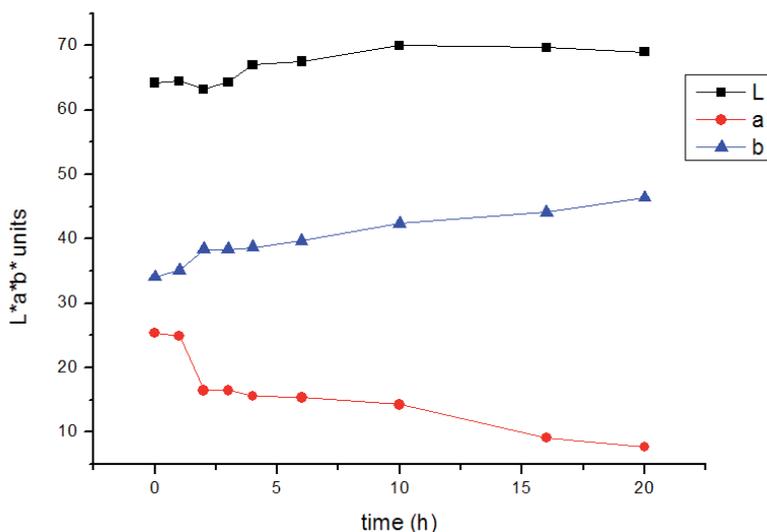


Figura 62_ Andamento nel tempo dei parametri $L^*a^*b^*$ (std<0.5)

7.4 Sintesi dei risultati

Dai dati colorimetrici risulta che il processo di trasformazione è in atto già a 2 ore portando ad una brusca variazione di colore. All'aumentare del tempo di esposizione il colore della polvere diventa sempre più giallo come conseguenza della formazione di pararealgar. La variazione di luminosità nel tempo è dovuta alla formazione di arsenolite, il cui contributo è osservabile già a 4 ore di degrado.

7.5 Bibliografia

S.Palazzi, Colorimetria - La scienza del colore nell'arte e nella tecnica, Nardini Ed., Fiesole (Fi), 1995

8. L'antisetico realgar

L'arsenico bianco (arsenolite o triossido arsenioso) è la sostanza comunemente usata come veleno, tanto da essere chiamata la "polvere degli eredi". La dose tossica per l'uomo è compresa tra 0,01 e 0,05 g. La dose letale, che varia a seconda del modo di assunzione e delle dimensioni delle particelle di veleno, è, per assunzione monodose, di 60-120 milligrammi. Le proprietà tossiche dell'arsenico hanno spinto diversi artisti ad utilizzare i suoi composti come antisettici. Nel *De arte illuminandi* (rubr. XVI) è suggerito l'impiego del realgar nella pittura ad uovo mentre in altre ricette lo stesso pigmento è citato per la conservazione di gomme e di colle, insieme alla canfora o ai chiodi di garofano; talvolta si aggiunge all'aceto. Nella sperimentazione, per valutare preliminarmente le proprietà antisettiche del realgar e del pararealgar è stata effettuata una misura della loro capacità di inibizione respiratoria su cellule di lievito (*Saccharomyces Cerevisiae*) e di batteri, nonché un test di inibizione della crescita delle cellule di lievito.

La determinazione respirometrica consiste nella misura del consumo di ossigeno in soluzione, mediante elettrodo di Clark, da parte delle cellule di lievito in respirazione e imputabile al processo fisiologico biochimico di respirazione e glicolisi. L'esposizione ad un agente tossico, chimico o fisico, provoca una variazione del consumo di ossigeno correlabile con l'indice di tossicità integrale dell'agente stesso. L'inibizione dell'attività respiratoria delle cellule di lievito è calcolata dalla differenza tra il consumo di ossigeno prima (in condizioni di riferimento) e dopo l'esposizione al tossico, oppure dalla variazione della cinetica di consumo al momento dell'introduzione del tossico.

8.1 Materiali e Metodi

Una quantità nota di realgar (150 mg) è stata dispersa in un gel di agar e versata su una piastra di petri al fine di ottenere uno strato omogeneo del pigmento. Dalla piastra, dopo solidificazione, sono stati ottenuti piccoli dischetti di circa 8 mm di diametro e di circa 1 mm di spessore, utilizzati successivamente nelle diverse prove. Ogni dischetto risulta contenere una quantità di realgar pari a circa 1.5 mg.

Nella sperimentazione con il lievito sono state rilevate:

1. l'inibizione della respirazione da parte di diverse quantità di dischetti (quantità di realgar) sulla respirazione.
2. l'inibizione della respirazione a diversi tempi di esposizione alla quantità risultata più efficace (3 dischetti del pigmento).
3. l'effetto del realgar rispetto al realgar degradato per irraggiamento per 36h a lampada alogena Philips Eco Classic 100W

Ulteriori prove sono state eseguite su batteri del genere *Pseudomonas* e della specie *Putida*. Si tratta di un batterio comune, particolarmente versatile dal punto di vista metabolico e di conseguenza dei materiali possibilmente degradabili. Infine è stato eseguito un test di inibizione della crescita radiale utilizzando i dischetti contenenti il realgar posti direttamente a contatto dell'agar in una piastra in cui il lievito era seminato.

8.2 Risultati

8.2.1 Sperimentazione con il lievito

1) Inibizione della respirazione di diverse quantità di dischetti

In 1 mL di una sospensione di lieviti (50 mg/mL) sono stati aggiunti diverse quantità di dischetti (1, 2, 3, 5) contenenti il realgar e tenuti in agitazione per un tempo di due ore. La determinazione della respirazione dei lieviti è stata effettuata aggiungendo un 1 mL della sospensione 9 mL di una soluzione di glucosio (0,5 mol/L) in un becker misurando la concentrazione di ossigeno mediante elettrodo di Clark. I risultati ottenuti sono riportati nella seguente tabella:

Tabella XXII_ Consumo di ossigeno in ppm dopo 20 minuti misurato con differente numero di pasticche (past) di realgar + agar

| numero pasticche: | 1 past | 2 past | 3 past | 5 past |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|
| media | 1,14 | 1,02 | 0,91 | 0,80 |
| SD | 0,12 | 0,12 | 0,03 | 0,24 |

La tabella mostra che l'inibizione della respirazione dipende dalla quantità di realgar utilizzato, ottenendo con tre dischetti un buon effetto inibente della respirazione. Per il proseguo della sperimentazione è stata utilizzata tale quantità di pigmento.

2) L'inibizione della respirazione a diversi tempi

Mediante le stesse modalità operative è stato verificato l'effetto dei tre dischetti di realgar a contatto con la dispersione dei lieviti a differente tempo, come riportato in tabella XXIII:

Tabella XXIII_ Media delle misure di ossigeno consumato (ppm) eseguite su lieviti per verificare nel tempo l'effetto ottenuto utilizzando tre pasticche di realgar

| | 2h ppm | 3h ppm | 5h ppm | 16h ppm |
|-------|--------|--------|--------|---------|
| media | 1,16 | 1,32 | 1,56 | 1,62 |
| std | 0,15 | 0,26 | 0,04 | 0,31 |

I risultati evidenziano un leggero aumento della capacità inibente all'aumentare del tempo di contatto, di conseguenza l'effetto dovuto alla tossicità del realgar si sviluppa già dopo due ore.

3) Effetto del realgar degradato

Il confronto tra realgar e realgar degradato, preparato secondo le stesse modalità, includendolo in dischetti e tenuto a contatto per 3 ore con la sospensione di lievito, ha fornito i seguenti dati (tabella XXIV):

Tabella XXIV_ Verifica capacità di inibizione respiratoria (differenza dei ppm di O₂ consumato del realgar e del realgar dopo esposizione alla luce visibile per 36 ore (realgar degr.))

| Dischetti: | 1 | 2 | 3 | 4 | media | sd |
|--------------|-----|-----|-----|-----|-------|-----|
| realgar | 1 | 1.2 | 1.1 | 1.3 | 1.2 | 0.1 |
| realgar degr | 1.5 | 1.7 | 1.8 | 1.6 | 1.7 | 0.1 |

Il realgar degradato presenta una capacità di inibire la respirazione del lievito maggiore rispetto al pigmento originale. Questo processo potrebbe dipendere dall'eventuale formazione di arsenolite che rappresenta un composto maggiormente solubile rispetto al realgar e per questo tossico.

8.2.2 Sperimentazione con batteri e test di inibizione della proliferazione del lievito

Il test di inibizione della respirazione effettuata con batteri del tipo *Pseudomonas Putida* ha fornito risultati interessanti in considerazione del fatto che il realgar è risultato inefficace. In alcune prove la respirazione dei microrganismi sembra stimolata dall'aggiunta del pigmento. Le forme inorganiche dell'arsenico (III e V) mostrano un basso o nullo potenziale mutageno in alcuni modelli batterici e solo in combinazione con altri agenti come luce UV, radiazione ionizzante e agenti alchilanti provocano danni al DNA.

In merito all'inibizione della proliferazione del lievito, come è evidente in figura 63, il lievito si sviluppa anche al di sotto dei dischetti di realgar, risultando nulla.



Figura 63_ Test di inibizione della crescita radiale del lievito in presenza di realgar

8.3 Sintesi dei risultati

Questa fase della ricerca ha rappresentato un primo approccio alla valutazione delle capacità antisettiche del realgar e del suo prodotto di degradazione. I risultati sembrano indicare un'effettiva azione inibente sulla respirazione del *Saccharomyces Cerevisiae* spesso utilizzato come organismo di laboratorio per lo studio dell'attività fungida di composti. L'azione inibente si esplica già in due ore con una concentrazione di realgar di circa 5mg/mL, disperso in gel di agar. Il pigmento degradato presenta un'attività maggiore spiegabile con la formazione di arsenolite, composto più solubile. Il differente metodo per evidenziare un'attività antiproliferativa non ha prodotto risultati soddisfacenti.

Capitolo 9

Studio del degrado del realgar mediante spettroscopia fotoelettronica a raggi X, XPS

I vari solfuri di arsenico sono tradizionalmente determinati mediante diffrazione di raggi X (XRD) e più recentemente è stata dimostrata la capacità della microspettroscopia Raman di discriminare le diverse fasi esistenti nel sistema As-S, ad iniziare dal lavoro di Trentelman [Trentelman et al, 1996]. Tra i diversi campi di studio che interessano tali composti, sicuramente la trasformazione del realgar è stata oggetto di molti lavori. Il processo di foto-ossidazione porterebbe sulle particelle di realgar alla formazione di un sottile rivestimento di colore giallo, pararealgar e, in seguito a tempi lunghi di esposizione alla luce, alla formazione di arsenolite, ossido di arsenico. Il degrado avrebbe quindi caratteristiche superficiali e comporta una variazione del numero di ossidazione dell'arsenico. La caratterizzazione, in termini qualitativi e quantitativi, sia della composizione degli strati superficiali del realgar che delle variazioni composizionali indotte in seguito all'illuminazione mediante luce visibile, richiede l'uso di una tecnica sperimentale che permetta l'identificazione delle specie chimiche, discriminando in base al diverso stato di ossidazione i vari elementi chimici presenti in regioni di spessore dell'ordine dei 50-100 Å. Queste informazioni possono essere ottenute da misure eseguite in spettroscopia di fotoelettroni (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy). In particolare, i rapporti stechiometrici ottenibili analizzando le regioni relative allo zolfo 2p e 2s e i livelli 3d dell'arsenico potrebbero permettere di differenziare il realgar e il pararealgar nonché studiare nel tempo il processo di trasformazione della superficie. Bullen et al. (2003) hanno osservato che i livelli di core riferiti al realgar e al pararealgar sono separati da piccole differenze (0,1 eV) in energia di legame: i picchi $As_{3d_{5/2}}$ e $S_{2p_{3/2}}$ sono rispettivamente a 43,1 e 162,8 eV nel realgar e 43,2 e 162,7 eV nel pararealgar. Nel lavoro di Kyono (2005), unico altro lavoro presente nello studio della foto-ossidazione mediante XPS, la comparazione dei profili relativi ai picchi relativi a As_{3p} , As_{3d} e S_{2s} non hanno mostrato cambiamenti evidenti. Soltanto la spalla relativa agli spettri S_{2p} diventa notevolmente più piccola all'aumentare del tempo di esposizione e l'intensità dello spettro O_{1s} aumenta rapidamente con l'esposizione alla luce, sebbene essa sia influenzata da contributi esterni alla formazione dell'ossido di arsenico, a cui corrispondono BE superiori [Ghita et al. 2003]. Ghita et al. (2003) inoltre ha affermato che lo spettro As_{3d} attribuito alle specie dell'ossido di arsenico As_2O_3 e As_2O_5 è localizzato rispettivamente a circa 44,0 e 45,3 eV. In questa ricerca, l'XPS è stata utilizzata per caratterizzare i prodotti di degrado del realgar e comprendere la variazione dello stato chimico degli elementi coinvolti nel processo, identificando le eventuali specie intermedie a differenti tempi di irraggiamento.

9.1 Materiali e metodi

Le analisi sono state condotte su campioni di realgar non irradiato, irradiato a 120 ore ed a tempi intermedi di 11 e 72 ore. Le analisi sono state condotte mediante uno spettrofotometro Perkin Elmer PHI ESCA/SAM 5600 Monocromator System (Fig.48), operante in condizioni di ultra-altovuoto di 5×10^{-10} torr all'interno della camera di misura. I campioni sono stati posizionati su uno stab metallico mediante grafite, inseriti in precamera per una preliminare fase di degasamento e successivamente nella camera di misura. Come sorgente è stato utilizzato un filamento di Alluminio $K\alpha$ monocromatico (1486,60 eV) con finestra di apertura di 7 mm. Tutti i campioni presentavano un forte caricamento per cui è stato necessario applicare il neutralizzatore (flood-gun) al fine di centrare il picco del Carbonio adventizio, preso come riferimento, a 285 eV.

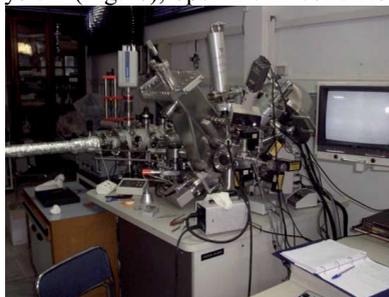


Figura 64 XPS: Perkin Elmer PHI ESCA/SAM 5600 Monocromator System

9.2 Risultati

Di seguito sono riportate le analisi effettuate senza l'uso del neutralizzatore per motivi che saranno chiariti nella trattazione.

Il campione di Realgar al tempo 0 (non irradiato), analizzato senza uso del flood-gun mostra il picco massimo del carbonio a 283,025 eV, che comporta una slittamento dei picchi per ottenere la posizione reale di 1,975 eV. I valori riportati si intendono già corretti di questo valore. L'As 3d presenta il picco massimo a 42,025 eV, mentre lo S 2p a 162,000 eV, valori perfettamente concordanti con lo stato di solfuro [Moulder et al, 1992]. La figura 65 mostra la deconvoluzione del picco dell'arsenico: lo spin-orbita dei picchi dell'As 3d 5/2 e l'As 3d 3/2 è pari a 0,75 eV, concordante con il valore teorico di 0,69 eV (considerando il passo di acquisizione di 0,25 eV). In merito alla zolfo, lo spin-orbita tra i picchi dello S 2p 1/2 e S 2p 3/2 è pari a 1,225 eV, concordante con il valore teorico di 1,18 eV [J.F. Moulder et al.,1992]. I rapporti atomici indicano in percentuale S=50,6 e As 49,4 approssimabili con rapporto di 1:1. Ciò conferma che il composto a tempo zero è realgar: As_4S_4 [Bahl M.K. et al, 1976]

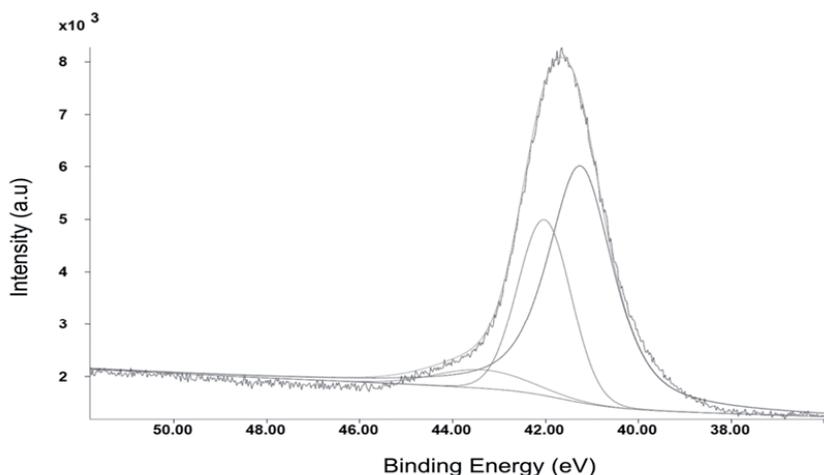


Figura 65_XPS: Deconvoluzione del picco dell'arsenico

Il campione di Realgar irradiato per 11 ore, analizzato senza uso del flood-gun mostra il picco massimo del carbonio a 288,100 eV e di conseguenza uno slittamento dei picchi di -3,100 eV. I valori riportati di seguito si intendono già corretti di questo valore. L'As 3d 5/2 ha il picco massimo a 42,830 eV, lo S 2p a 162,480 eV, valori perfettamente concordanti con lo stato di solfuro. Gli spin orbita relativi all' As 3d 5/2 e l'As 3d 3/2 e-S 2p 1/2 e S 2p 3/2, concordano con i valori teorici di letteratura [Moulder et al, 1992]. Sia i picchi dell'Arsenico che dello Zolfo presentano sdoppiamenti. Nel caso dell'Arsenico il secondo picco, molto largo, è stato scomposto in quattro picchi che evidenziano la presenza dei due ossidi di Arsenico As_2O_3 e As_2O_5 (rispettivamente 44,050 e 45,900 eV) [Grunthaner et al., 1979; Leonhardt et al., 1973; Epp et al, 1989]. La presenza del secondo picco di zolfo a 167,500 eV indica la presenza di solfati [Moulder et al, 1992]. Il rapporto atomico As/S è di 0,83 fa presupporre che il realgar analizzato in questa è costituito da una miscela di solfuri di arsenico [Bahl et al., 1976; Stec et al., 1972].

Il campione di Realgar irradiato per 72 ore, analizzato senza uso del flood-gun mostra il picco massimo del carbonio a 286,200 eV, per cui tutti i picchi dovranno essere shiftati di -1,200 eV. I valori riportati di seguito si intendono già corretti di questo valore. L'As 3d 5/2 ha il picco massimo a 42,980 eV, lo S 2p a 161,830 eV. Anche se i valori dei picchi principali risultano perfettamente concordanti con lo stato di solfuro [J.F. Moulder et al.,1992] lo spettro

si presenta molto complesso. Anche in questo caso abbiamo un netto sdoppiamento dei picchi dell'arsenico e dello zolfo. Il picco principale dell'As 3d è attribuibile alla fase solfuro [Bahl et al., cit.]; la deconvoluzione del picco secondario mostra che As 3d 5/2 e l'As 3d 3/2 definiti a 46,350 eV sono attribuibili ad As₂O₅ [Epp. et al., cit.] (da notare l'assenza di As₂O₃ invece presente nel campione irradiato per 11 ore). Lo spin-orbita tra i picchi (da deconvoluzione) dell'As 3d 5/2 e l'As 3d 3/2 è pari a 0,680 eV, concordante con il valore teorico di 0,690 eV. Lo spin-orbita tra i picchi (da deconvoluzione) dello S 2p 1/2 e S 2p 3/2 è pari a 1,260 eV, concordante con il valore teorico di 1,180 eV. È evidente la presenza di una specie di S diversa dal solfuro a 167,700 eV, probabilmente solfati [J.F. Moulder et al., 1992].

Il campione di realgar al tempo 120 ore, analizzato senza uso del flood-gun mostra il picco massimo del carbonio a 289,025 eV, che comporta uno slittamento dei picchi di -4,025 eV. I valori riportati di seguito si intendono già corretti. L'As 3d 5/2 ha il picco massimo a 42,675 eV, lo S 2p a 162,425 eV, valori perfettamente concordanti con lo stato di solfuro [J.F. Moulder et al, 1992]. Tuttavia, lo spettro dell'As 3d presenta un ulteriore picco a 50,850 eV che potrebbe trattarsi di una segnale di caricamento selettivo dell'arsenico o di una fase diversa, probabilmente un ossido [Salaneck et al, 1975] (Fig. 66).

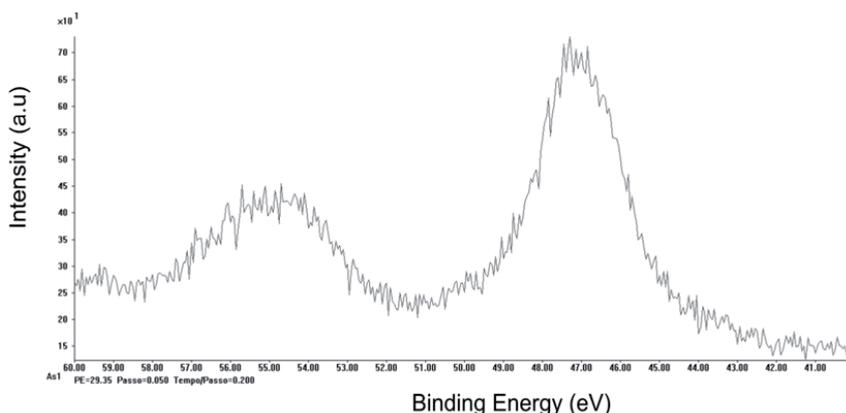


Figura 66_ Spettro As 3d relativo al realgar degradato a 120 ore con lampada alogena

La banda di valenza dell'As₄S₄ studiata mediante l'uso dell'XPS e interpretata utilizzando il calcolo SCFMO corrisponde sostanzialmente a quella di un semiconduttore [Bahl M.K. et al., cit.] e quella dell'As₂O₅ a quella di un isolante. Ciò supporterebbe l'ipotesi che il picco a 50,850 eV sia in realtà quello dell'ossido di arsenico (V) che presenta caricamenti fortemente differenziati da quelli del realgar. Lo spin-orbita tra i picchi (da deconvoluzione) dell'As 3d 5/2 e l'As 3d 3/2 è pari a 0,50 eV, concordante con il valore teorico di 0,69 eV (considerando il passo di acquisizione di 0,25 eV). Lo spin-orbita tra i picchi (da deconvoluzione) dello S 2p 1/2 e S 2p 3/2 è pari a 1,250 eV, concordante con il valore teorico di 1,18 eV. I rapporti atomici invece presentano delle singolarità: se si considerano solamente i picchi di deconvoluzione dell'As 3d 3/2 e 5/2 con lo S 2p, i valori indicano in percentuale S = 56,8 e As = 43,2; se nel calcolo viene incluso anche il picco rilevato a 50,850 eV i rapporti atomici in percentuale diventano S = 43,1 e As = 50,9 approssimabili con rapporto di 1:1. Da questo possiamo dedurre che la quantità di zolfo e arsenico presente nel campione sia la stessa presente nel campione Realgar 0, ma che la specie formata non sia soltanto As₄S₄ (rapporto 1:1). L'ipotesi più plausibile è che il campione sia formato da una miscela composta da As₄S₄ e As_xS_{x+1} e che parte dell'arsenico è presente come ossido nella forma As₂O₅. L'analisi dello zolfo porta all'ipotesi di formazione di solfati, indicati dal picco a 169,3 eV (Fig.67).

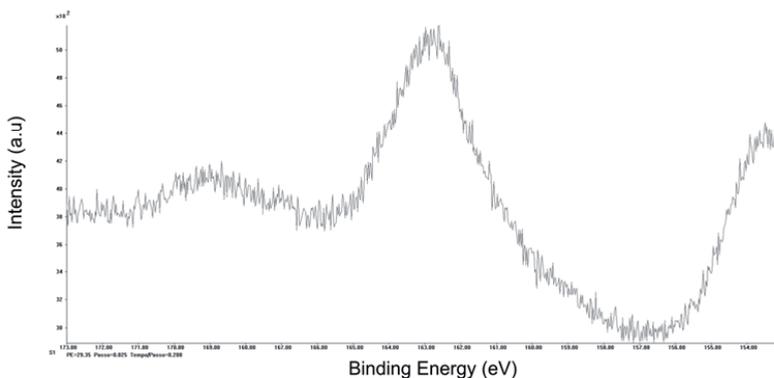


Figura 67_ Spettro S 2p 1/2 e S 2p 3/2 realgar degradato a 120 ore con lampada alogena

9.3 Sintesi dei risultati

I campioni di realgar irradiati per 11 e 72 ore presentano le stesse fasi riscontrate nel campione irradiato per 120 ore, con la differenza che i prodotti di degrado risultano meno marcati e meno distinguibili. Un'importante fenomeno riguarda il campione realgar 11 in cui è ben visibile il picco dell'ossigeno a bassi cicli di acquisizione. Aumentando il numero di cicli e di conseguenza il tempo di esposizione ai raggi X, lo spettro dell'ossigeno risulta modificato come i relativi spettri dello zolfo e dell'arsenico. È probabile che la prolungata esposizione del campione ai raggi X abbia fatto ridurre l'ossido di arsenico (V), espellendo l'ossigeno e facendo ricombinare probabilmente l'arsenico con lo zolfo.

In sintesi, le analisi XPS effettuati su realgar tal quale e degradato a lunghi tempi di degradato: 11, 72 e 120 ore, con lampada alogena da 100 W hanno evidenziato che il processo di trasformazione porta alla formazione di una miscela di solfuri di arsenico: As_4S_4 e As_xS_{x+1} e ad ossido di arsenico (V).

9.4 Bibliografia

1. Bahl M.K., Woodall R.O., Watson R.L., Irgolic K.J. (1976) *The oxidation of the GaAs (110) surface*. *J. Chem. Phys.* 64, 1210
2. Bullen H. A., Dorko M. J., Oman J. K., Garrett S.J. (2003) *Valence and core-level binding energy shifts in realgar (As_4S_4) and pararealgar (As_4S_4) arsenic sulfide*, *Surface Science*, 531 319–328
3. Epp J.M., Dillard J.G. (1989) *Effect of ion bombardment on the chemical reactivity of gallium arsenide (100)*. *Chem. Mater.* 1, 325
4. Grunthaner F.J., Grunthaner P.J., Vasquez R.P., Lewis B.F., Maserjian J., Madhukar A. J. *Vac. Sci. Technol.* 16, 1443 (1979)
5. Kyono A., Kimata M., Hatta Y. (2005) *Light-induced degradation dynamics in realgar: in situ structural investigation using single-crystal X-ray diffraction study and X-ray photoelectron spectroscopy*, *American Mineralogist, Volume 90, pages 1563.1570*
6. Leonhardt G., Berndtsson A., Hedman J., Klasson M., Nilsson R. (1973) *ESCA studies of some IIIIV compounds with Ga and As*, *Phys. Status Solidi B* 60, 241
7. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P. E., Bomben K. D. (1992) *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin Elmer Corporation
8. Salaneck W. R., Liang K. S., Paton A., Lipari N. O. (1975) *Electronic structure of molecular arsenic chalcogenides*, *Physical Review*, pp. 725-730
9. W. J. Stec, W. E. Morgan, R. G. Albridge, J. R. Van Wazer (1972) *Measured Binding Energy Shifts of the "3p" and "3d" Electrons in Arsenic Compounds*. *Inorg. Chem.*, 11: 219-225

Capitolo 10

Aspetto percettivo relativo al degrado del realgar

Il degrado foto-indotto del realgar porta con sé due aspetti che non interessano direttamente la trasformazione della materia ma che sconfinano nell'ambito culturale e percettivo con cui noi osserviamo la trasformazione degli oggetti che ci circondano. Il realgar, come in generale tutti i pigmenti, è infatti in grado di proiettare nel fruitore e nell'operatore reazioni mentali precisamente definite variando colore a seconda del tempo di illuminazione e della tipologia della sorgente illuminante, interagendo con lo stesso spettatore fino a completo degrado. La capacità di rilevare le caratteristiche dell'illuminante, mediante il viraggio del colore, rende il realgar un possibile sensore percettivo e culturale se combinato all'informazione che sull'opera è in atto un processo di degrado. In questa ricerca, si è cercato di combinare l'aspetto percettivo e chimico della foto-ossidazione del realgar.

10.1 Materiali e metodi

Il primo passo della sperimentazione è stata la caratterizzazione della percezione del sistema di riferimento: il Pantone. Tale sistema è stato messo a punto negli anni cinquanta per poter classificare i colori e "tradurli" nel sistema di stampa a quadricromia CMYK (ciano, magenta, giallo e nero). La scelta deriva dalla facilità di uso e dalla familiarità a questo sistema, essendo utilizzato per la scelta delle tinte murali. Alcuni colori sono stati scelti e illuminati mediante le differenti lampade utilizzate nella sperimentazione. Per ogni lampada è stato chiesto a tre gruppi di 5 persone di identificare i colori osservati su un altro Pantone utilizzato come riferimento.

Successivamente sono stati realizzati diversi tasselli di realgar mescolato a differenti leganti: olio di lino, gomma e uovo, su un supporto pittorico commerciale: tavola in legno con imprimitura in gesso. Alcuni tasselli sono stati coperti con coppale (oil copal varnish, produttore: Winsor&Newton), al fine di simulare l'eventuale presenza del protettivo.

La tavola realizzata è stata esposta a tre gruppi da 5 persone, a cui è stato chiesto di identificare sul sistema Pantone il colore osservato. Anche in questo caso, sono state utilizzate, per l'illuminazione dei tasselli, tutte le lampade considerate nelle precedenti fasi della ricerca. I tasselli sono stati quindi degradati mediante SunTest per un tempo di 24 ore e sottoposti nuovamente all'osservazione al fine di monitorare la capacità di percepire la variazione cromatica indotta dal degrado. I colori selezionati sul sistema Pantone e i diversi tasselli realizzati sono stati caratterizzati mediante misure spettrocolorimetriche al fine di determinarne la cromia nei parametri $L^*a^*b^*$, utilizzando lo strumento Minolta 2600D, le cui caratteristiche sono elencate di seguito:

- passo di lavoro: 10 nm.
- apertura maschera: Ø 8 mm (MAV) and Ø 3 mm (SAV)

Le condizioni sperimentali scelte sono state:

- illuminante: 10°/ D 65 (luce del giorno media, inclusa la regione UV);
- componente speculare esclusa ed inclusa

Infine ad un gruppo di 15 persone sono stati sottoposti tasselli degradati a tempi differenti al fine di monitorare la capacità degli osservatori di visionare il processo di degrado.

10.2 Risultati

La capacità di individuare il colore reale rispetto a quello percepito dipende dal tipo di lampada utilizzata nell'illuminazione. Per il test sono stati scelti colori vicini all'arancio tipico del realgar in polvere. La tabella seguente riporta i colori utilizzati:

Tabella XXV Colori del sistema Pantone utilizzati e relativi parametri CIE-L*a*b*

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 138C | 141U | 145C | 142c | 155c | 134c | 136c | 142c | 144c | 124c | 156c | 137c | 141c | 135c | 143c | 152C | 1365c |
| L*(D65) | 72.77 | 81.69 | 60.85 | 77.26 | 83.49 | 85.21 | 80 | 77.04 | 65.84 | 69.98 | 83.04 | 72.86 | 83.54 | 81.22 | 72.79 | 60.72 | 78.34 |
| a*(D65) | 31.74 | 8.45 | 22 | 11.49 | 3.59 | 6.68 | 18.01 | 15.41 | 30.39 | 16.72 | 7.73 | 31.64 | 4.23 | 14.67 | 14.17 | 36.18 | 21.33 |
| b*(D65) | 70.21 | 44.14 | 51.65 | 58.33 | 22.22 | 44.14 | 55.44 | 47.4 | 59.94 | 65.78 | 30.37 | 69.31 | 44.78 | 61.03 | 58.71 | 52.18 | 58.11 |

Le percentuali degli individui che hanno individuato nel sistema Pantone il reale colore, per le diverse lampade utilizzate sono espresse nella seguente tabella:

Tabella XXVI_Percentuali degli individui che ha associato il colore percepito all'esatto colore nel sistema Pantone

| | | | | | |
|-----------------------------|-----------------------|----------------|----------------|-----------------|--------------------|
| Lampada Eco Classic Philips | Philips masterline ES | Osram decostar | Osram halostar | Osram duluxstar | Osram Sylvania LED |
| 89% | 84% | 73% | 68% | 66% | 81% |

Le Lampade che sembrano offrire una migliore capacità di percepire il colore esatto sembrano essere L'Eco Classic, l' Osram Sylvania LED e la Masterline. L'elevate percentuali di osservazioni esatte permettono di estendere la sperimentazione alla percezione di degrado del realgar. Allo scopo sono stati realizzati diversi tasselli pittorici di realgar mescolato ai vari leganti e misurata la variazione cromatica nel sistema CIE L*a*b*. I tasselli sono risultati omogenei a seconda del legante considerato:

Tabella XXVII_Variabilità tasselli divisi per legante: para

| | L* | Std L* | a* | Std a* | b* | Std b* |
|--------------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| olio di lino | 84,95 | ±2,33 | 8,14 | ±0,99 | 24,99 | ±2,39 |
| gomma | 60,37 | ±1,33 | 32,89 | ±1,52 | 50,48 | ±3,21 |
| uovo | 83,55 | ±1,91 | 10,7 | ±1,24 | 24,97 | ±2,88 |

I tasselli sono stati sottoposti ai diversi gruppi di osservatori (3 gruppi * 5 persone = 15 persone totali) illuminati mediante le lampade utilizzate nella sperimentazione, nelle stesse condizioni operative: distanza e buio di fondo. Successivamente i tasselli sono stati degradingi mediante Suntest e caratterizzati mediante spettrocolorimetria. La variazione cromatica relativa all'insieme dei tasselli calcolata mediante la differenza tra i parametri colorimetria prima e dopo il degrado ed espressa in ΔE (tassello degradato-tassello non degradato) è riportata nella seguente tabella:

Tabella XXVIII_Differenze cromatiche medie dei tasselli, prima e dopo degradazione con Suntest espressi in ΔE

| | Tasselli con coppale | | | Tasselli senza coppale | | |
|------------|----------------------|------|-------|------------------------|------|-------|
| | Lino | Uovo | Gomma | Lino | Uovo | Gomma |
| ΔE | 38.5 | 38.7 | 39.3 | 45.0 | 47.2 | 44.0 |
| std | 7.5 | 7.9 | 6.3 | 2.1 | 4.1 | 2.7 |

La tabella mostra come la variazione indotta dal degrado è visibile ad occhio nudo ($\Delta E \geq 1$) ed è omogenea nei diversi leganti: per questo può essere utilizzata per monitorare come i diversi gruppi di osservatori percepivano il colore dopo il degrado. L'utilizzo del protettivo sembra portare ad un degrado minore espresso dalla minore variazione cromatica. I colori percepiti dagli osservatori dei tasselli degradati e non, illuminati dalle diverse lampade, sono riportati in tabella XXIX:

Tabella XXIX. Colori del sistema Pantone indicati come colori dei tasselli da 1 maggior numero di persone per ogni gruppo

| | Tasselli con coppale non degradati | | | Tasselli non degradati | | | Tasselli con coppale degradati | | | Tasselli degradati | | |
|------------------------------------|------------------------------------|-------|-------|------------------------|------|-------|--------------------------------|------|-------|--------------------|------|-------|
| Decostar | | | | | | | | | | | | |
| Gruppo | Lino | Uovo | Gomma | Lino | Uovo | Gomma | Lino | Uovo | Gomma | Lino | Uovo | Gomma |
| 1 | 130u | 138u | 130u | 130c | 129c | 131c | 124u | 131u | 124u | 125c | 461c | 124c |
| 2 | 138c | 138c | 138c | 130c | 130c | 131c | 124c | 131u | 124c | 131c | 461c | 124c |
| 3 | 138c | 138c | 138c | 130c | 130c | 130c | 124u | 131u | 124u | 124c | 461c | 124c |
| Philips masterline ES | | | | | | | | | | | | |
| Gruppo | Lino | Uovo | Gomma | Lino | Uovo | Gomma | Lino | Uovo | Gomma | Lino | Uovo | Gomma |
| 1 | 138u | 138u | 138u | 130c | 129c | 138c | 124u | 124u | 123u | 131c | 460c | 124c |
| 2 | 138c | 138c | 138c | 130c | 130c | 138c | 124u | 124u | 123u | 124c | 460c | 124c |
| 3 | 138c | 138c | 138c | 130c | 130c | 138c | 124u | 124u | 131u | 124c | 460c | 124c |
| Lampada Eco Classic Philips | | | | | | | | | | | | |
| Gruppo | Lino | Uovo | Gomma | Lino | Uovo | Gomma | Lino | Uovo | Gomma | Lino | Uovo | Gomma |
| 1 | 138u | 138u | 138u | 131c | 129c | 131c | 138u | 131u | 123u | 132c | 129c | 124c |
| 2 | 1375c | 1375c | 1375c | 137c | 137c | 137c | 124u | 124u | 124u | 124c | 129c | 124c |
| 3 | 138c | 138c | 138c | 138c | 138c | 138c | 124u | 131u | 138c | 124c | 129c | 124c |
| Osram Sylvania LED | | | | | | | | | | | | |
| Gruppo | Lino | Uovo | Gomma | Lino | Uovo | Gomma | Lino | Uovo | Gomma | Lino | Uovo | Gomma |
| 1 | 138c | 138c | 138c | 130c | 129c | 131c | 124u | 131u | 124u | 125c | 454c | 124c |
| 2 | 138c | 138c | 138c | 130c | 129c | 130c | 124u | 124u | 124u | 131c | 454c | 124c |
| 3 | 138c | 138c | 138c | 130c | 129c | 130c | 124u | 124u | 124u | 131c | 454c | 124c |
| Osram duluxstar | | | | | | | | | | | | |
| Gruppo | Lino | Uovo | Gomma | Lino | Uovo | Gomma | Lino | Uovo | Gomma | Lino | Uovo | Gomma |
| 1 | 138u | 138u | 138u | 130c | 129c | 131c | 131u | 124u | 124u | 131c | 461c | 124c |
| 2 | 138c | 138c | 138c | 124c | 124c | 124c | 131u | 124u | 124c | 131c | 460c | 124c |
| 3 | 138c | 138c | 138u | 129c | 124c | 124c | 124c | 131c | 124c | 131c | 460c | 124c |
| Osram halostar | | | | | | | | | | | | |
| Gruppo | Lino | Uovo | Gomma | Lino | Uovo | Gomma | Lino | Uovo | Gomma | Lino | Uovo | Gomma |
| 1 | 130u | 138u | 130u | 130c | 129c | 131c | 124u | 131u | 124u | 125c | 461c | 124c |
| 2 | 136c | 136c | 136c | 134c | 134c | 134c | 124c | 131u | 124u | 131c | 460c | 124c |
| 3 | 138c | 138c | 138c | 124c | 124c | 124c | 124u | 131u | 124c | 130c | 564c | 124c |

I tasselli realizzati mediante la sovrapposizione del coppale e non degradingi mediante Suntest, illuminati dalle diverse lampade appaiono di colore identificato nel sistema Pantone 138c, ad eccezione per la lampada alogena da 100W e per la lampada halostar. In questi due casi non c'è omogeneità tra i diversi gruppi di osservatori anche se i colori evidenziati nel sistema di riferimento sono prossimi al 138c. Il colore dei tasselli degradati è risultato agli osservatori più disomogeneo, in riferimento al tipo di legante. Il colore predominante è il 124u. I tasselli in cui non è stato sovrapposto il protettivo presentano una maggiore variabilità percettiva dei colori che si riduce nei tasselli degradati. I tasselli percettivi mediante illuminazione con lampada Eco CLassic risultano di colori nettamente differenti rispetto agli altri casi. In tutti i casi l'osservatore è riuscito a differenziare il colore tra tassello degradato e non. La percezione del colore è risultata dipendente dal tipo di lampada. Le lampade che permettono una più omogenea descrizione dei tasselli sono l'Osram Sylvania LED e la Philips masterline ES, mentre le lampade halostar e Ecoclassic comportano differenze sostanziali anche all'interno del medesimo legante.

Successivamente sono state confrontate le misure spettrocolorimetriche dei colori riportati sul Pantone con quelle dei tasselli. Come esempio, in fig. 68 è riportato il caso del realgar disperso in gomma arabica senza sovrapposizione di coppale illuminato mediante lampada Masterline.

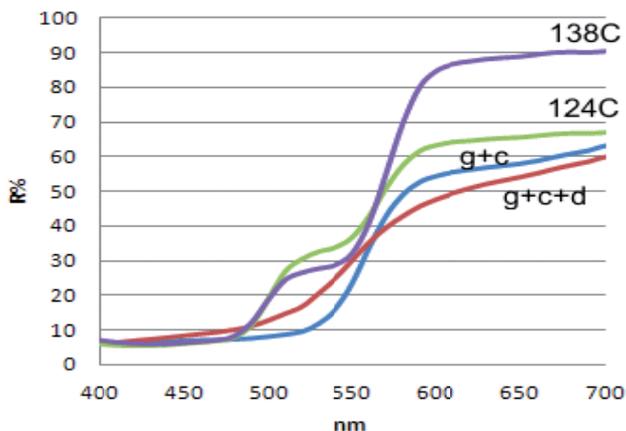


Figura 7_ Confronto tra gli spettri dei tasselli rispetto ai colori percepiti nel Pantone, g=gomma,c=coppale, d=degradati

Nella figura è mostrato la variazione dei parametri cromatici riferiti ai tasselli (degradato-non degradato, $\Delta L=1,19$, $\Delta a^*=-8,9$, $\Delta b^*=-3,11$) rispetto ai colori del Pantone percepiti dagli osservatori.

Infine è stato monitorato il degrado nel tempo indotto mediante Suntest. Il test è stato sottoposto a 15 osservatori. I colori del sistema Pantone indicati ai diversi tempi di degrado sono indicati dalla tabella XXX:

Tabella XXX. Degrado indotto a tempi differenti di esposizione al Suntest e colore percepito

| Tempo di esposizione al Suntest | 0 | 1h | 6h | 24h |
|--------------------------------------|------|------|------|------|
| Colore sul sistema Pantone percepito | 138C | 137c | 135c | 124c |

In figura 69 sono riportati gli spettri ottenuti:

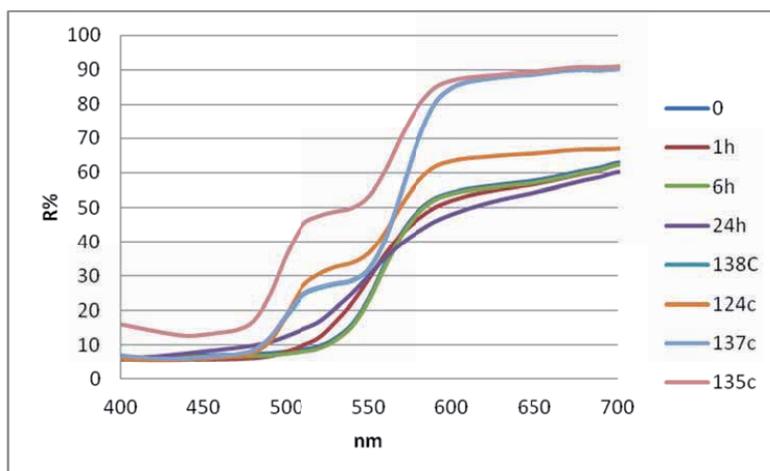


Figura 8_ Confronto tra gli spettri dei tasselli ottenuti mediante esposizione a Suntest a differenti tempi rispetto agli spettri dei colori percepiti nel sistema Pantone

La figura mostra che rispetto alle misure colorimetriche dei tasselli gli spettri dei colori percepiti sono maggiormente distanti e come il degrado sia maggiormente distinto da quest'ultimi.

10.3 Sintesi dei risultati

I risultati mostrano come il viraggio del colore ottenuto nella trasformazione del realgar permetta di evidenziare alcune proprietà delle diverse sorgenti utilizzate. In particolare i diversi test sottoposti ad un numero totale di 15 osservatori hanno evidenziato che la lampada che permette di ottenere una maggiore costanza percettiva dei colori degli oggetti illuminati sono il Led e la Masterline ES. Sorprende come l'alogeno da 100W non abbia fornito analoghi risultati, fenomeno che abbiamo imputato alla distanza tra la lampada e l'oggetto illuminato.

Capitolo 11

Discussione

L'attività di ricerca è stata finalizzata a chiarire il processo di trasformazione del realgar indotto da radiazione visibile e l'uso di questo minerale in pittura. In particolare lo studio ha interessato i seguenti aspetti: studio della reazione di fotodegradazione del pigmento in polvere, tal quale e in presenza di leganti, la percezione della trasformazione di degrado e l'efficacia dell'utilizzo del realgar come antisettico.

Le informazioni ottenute sono state utilizzate per determinare il degrado indotto da diverse sorgenti di illuminazione attualmente adoperate nel settore museale. Il fine dello studio è stato di rispondere alla domanda se il realgar fosse un possibile detector per determinare la misura in cui gli attuali sistemi di illuminazione delle opere d'arte possano essere caratterizzate e standardizzate in presenza o mediante i loro materiali costituenti. Infine sono stati valutati gli aspetti conservativi legati all'applicazione delle nuove tecnologie LED. Gli attuali lavori inerenti questi sistemi hanno evidenziato come siano caratterizzati da vantaggi quali il basso consumo e la durata nel tempo, l'assenza di radiazioni UV e IR, nonché la possibilità di filtrare lo spettro di emissione del diodo utilizzato. Mancano in letteratura confronti con i sistemi di illuminazione finora utilizzati in termini di percezione visiva e conservazione.

Allo scopo sono stati impiegati differenti metodi analitici. La microspettroscopia Raman è senza dubbio il metodo che permette di identificare meglio i composti formati nel processo di degrado, mentre la diffrattometria a raggi X è stata utilizzata come riferimento analitico per verificare i risultati ottenuti con altre tecniche, in considerazione dell'elevato numero di lavori presenti in letteratura che hanno utilizzato tale metodo.

Le indagini effettuate mediante spettroscopia Raman hanno interessato diversi aspetti del processo di foto-degradazione del realgar. Il processo, indotto mediante lampada alogena da 100W, sembra iniziare solo dopo 3 ore di irraggiamento mentre a 36 ore si ottiene una stato degradativo avanzato che si mantiene costante fino a 168 ore, tempo massimo utilizzato nella sperimentazione. L'irraggiamento del realgar in atmosfera satura di azoto ha evidenziato come l'ossigeno sia necessario affinché avvenga la reazione. Tuttavia, il limitato tempo utilizzato nella sperimentazione, per questo test, non permette di definire in assoluto se l'assenza di ossigeno causi una cinetica più lenta o sfavorisca del tutto lo sviluppo della reazione. Lo studio del degrado in aria, permette di evidenziare la formazione di diversi composti a diverso tempo di esposizione. La reazione, che è quindi una foto ossidazione, porta inizialmente alla formazione della fase metastabile χ (As_4S_5) + pararealgar + arsenolite. All'avanzare del tempo, i picchi relativi al realgar scompaiono mentre aumenta la presenza di arsenolite, definita dai picchi 270 cm^{-1} e 360 cm^{-1} . Tale composto non sembra un prodotto della fase tardiva di degrado, e quindi dovuto a esposizione a tempi lunghi del realgar alla luce, ma si forma all'inizio del processo degradativo. La presenza di ossido di arsenico già nelle fasi iniziali del degrado è stata confermata sia dalle analisi FTIR che XRD.

Ulteriormente il realgar è stato degradato mescolato con differenti leganti: olio, gomma ed uovo. L'identificazione del pararealgar in alcuni dipinti sia del mondo orientale che occidentale solleva alcune questioni interessanti: quando l'alterazione si è verificata? In particolare, l'artista, scambiando il pararealgar con l'orpimento o con una forma differente di realgar, ha voluto deliberatamente utilizzare il pararealgar o la campitura cromatica era originariamente dipinta con realgar? In questo caso, l'artista non conosceva il processo di degrado? Per rispondere a queste domande Trentelman [Trentelman et al, 1996] ha sottolineato l'esigenza di indagare il degrado all'interno dei media pittorici. Infatti, la presenza del legante, ed eventualmente di un protettivo steso a protezione degli strati pittorici, limita il contatto tra il pigmento e l'aria circostante e di conseguenza trattandosi di una foto-ossidazione rallenta il processo di degrado. Tuttavia le analisi in microspettroscopia Raman hanno evidenziato che l'utilizzo del legante per disperdere il realgar sembra non influenzare il processo di degrado. Allo scopo, le analisi condotte sul pigmento disperso nei tre media pittorici, degradati per 36 ore mediante Suntest, utilizzato per ottenere un degrado combinato

del pigmento e del legante, nelle medesime condizioni di temperatura ed umidità, hanno raccolto lo stesso spettro ottenuto con il pigmento senza legante, degradato nelle stesse modalità operative. I risultati hanno permesso di utilizzare il realgar per verificare la “bontà” di illuminamento di diverse sorgenti attualmente impiegate nell’ambito museale mediante l’effetto di degrado indotto. Allo scopo, oltre alla lampada alogena da 100W utilizzata come riferimento nella sperimentazione, sono state analizzate le seguenti lampade alogene: Philips masterline ES, Osram decostar, Osram halostar e una lampada a fluorescenza compatta, Osram duluxstar. Gli spettri raccolti hanno evidenziato che la lampada duluxstar produce un degrado minore a cui tuttavia corrisponde una minore quantità di luce e resa cromatica. La lampada halostar sebbene abbia le stesse caratteristiche delle altre alogene utilizzate manca di riflettore. Tale geometria induce un minor degradato nel realgar.

La sperimentazione condotta confrontando il Led Osram Sylvania con la lampada alogena Philips Eco Classic ha evidenziato come la cinetica di degrado indotto dall’irradiazione con il Led sia molto minore rispetto all’alogeno. Le indagini XRD hanno permesso di confermare in parte i risultati ottenuti dalla microscopia Raman. In particolare hanno evidenziato come il degrado si sviluppa dopo poche ore di esposizione alla luce e come la trasformazione del realgar in pararealgar avvenga attraverso la formazione della χ fase e porti anche alla formazione di arsenolite. Rispetto alla microscopia Raman tale minerale è presente dopo 9 ore di irraggiamento a lampada alogena. Questo risultato è attribuibile alla diversa sensibilità delle due tecniche (l’XRD richiede un’abbondanza del composto nella matrice analizzata > 5%) e conferma che l’arsenolite non può essere considerato un prodotto tardivo del processo. Anche mediante l’XRD, l’utilizzo del realgar disperso in un mezzo pittorico non comporta nessuna modifica sulla cinetica di reazione di degrado, che risulta analoga al realgar non disperso. In merito alla capacità delle diverse lampade sperimentate di indurre la trasformazione del realgar, in tutti i casi si ha un effetto degradante che aumenta all’aumentare dell’intensità luminosa delle lampade. Anche i risultati XRD evidenziano come la lampada halostar produca un minore degrado a causa della maggiore dispersione del flusso luminoso lungo tutte le componenti spaziali. L’analisi FTIR ha permesso di acquisire elementi cognitivi importanti per lo studio del processo di foto-ossidazione. In particolare ha evidenziato che il pigmento è degradato a 6 ore di irraggiamento con lampada alogena, mentre i picchi relativi ai prodotti di degrado risultano ben evidenti a 9 ore. I prodotti di reazione individuati dalla spettroscopia IR, mediante il confronto con i dati presenti in letteratura, sono pararealgar e arsenolite. Come nella microscopia Raman la lampada a LED ha mostrato una minore capacità di indurre la reazione che procede con cinetica più lenta.

La microscopia elettronica con microanalisi EDS ha permesso la variazione della percentuale in peso dell’arsenico e dello zolfo nei diversi tempi di illuminazione mediante lampada alogena da 100W. Il rapporto arsenico/zolfo cresce nell’intervallo di tempo compreso tra il pigmento originale (tempo 0) e 3 ore di irradiazione mentre a tempi maggiori fino a 16 ore tale rapporto è uguale al realgar non degradato. Infine nell’intervallo di tempo: 16-26 ore, il rapporto diminuisce, mentre successivamente aumenta in favore dell’arsenico. Tuttavia la variazione nelle percentuali in peso degli elementi è molto limitata $STD = \pm 0,01$. Questo risultato ci suggerisce che il degrado possa essere di tipo superficiale e che il bulk analizzato dal SEM/EDS non permette di separare la trasformazione avvenuta in superficie dal realgar sottostante. Lo studio della reazione di foto-ossidazione in soluzione acquosa ha evidenziato che il processo non è influenzato dalle temperature sperimentate (<100°C) ma che è catalizzato dalla variazione del pH sia verso ambienti basici che acidi. In particolare le analisi effettuate sia in soluzione che in aria hanno evidenziato come i processi misurati non possano essere ricondotti alla semplice ossidazione del realgar. Il potenziale misurato deriva dalla presenza di zone anodiche e catodiche nel realgar e può essere descritto mediante la teoria di Evans.

L’abbassamento del valore del potenziale anodico riscontrato nel primo intervallo temporale porta alla formazione di solfati e di radicale ossidrilico, che crea le condizioni per il degrado del

realgar. La successiva diminuzione delle zone catodiche che corrisponde a una diminuzione dell'arsenico da ridurre o dell'ossigeno, portando di conseguenza alla formazione di arsenico II e di radicale superossido. Questi risultati dimostrano come il processo di foto ossidazione del realgar sia simile a ciò che accade nei sistemi biologici e introduce, come chiave per spiegare il processo, la formazione di specie attive radicaliche e non. La sperimentazione in aria ha confermato come il consumo di ossigeno sia conseguenza di diversi processi in atto e come il realgar non sia totalmente trasformato in pararealgar. Le analisi XPS, eseguite su campioni degradati a lunghi tempi di esposizioni, hanno evidenziato la formazione di una miscela di solfuri di arsenico e ossido di arsenico (V). Parte dello zolfo risulta trasformato in solfato. I risultati XPS introducono due elementi differenti rispetto ai dati ottenuti con gli altri metodi utilizzati nel corso della ricerca: la produzione di solfati e la formazione di ossido di arsenico V. Il primo risultato potrebbe spiegare il passaggio dalla fase χ al pararealgar. Il pentossido di arsenico per riscaldamento si decompone in ossigeno e arsenolite [Jansen, 1977]), aspetto che potrebbe spiegare perché il Raman e l'FTIR vedano solo quest'ultimo composto, ma che non spiega l'assenza nelle indagini XRD imputabile all'abbondanza del composto all'interno dell'intera matrice.

Ai fini conservativi, la trasformazione del realgar in pararealgar comporta un aumento anisotropo della cella cristallina del realgar a cui corrisponde un aumento di volume che può influire sulla conservazione dello strato pittorico. Tuttavia l'effetto principale del processo è la variazione cromatica del pigmento che vira da rosso-arancio intenso (realgar) a giallo (pararealgar), producendo un minerale di colore simile all'orpimento e per questo spesso identificato come tale. Le analisi in spettrocolorimetria utilizzate per seguire il degrado hanno evidenziato che il processo di trasformazione è in atto già a 2 ore portando ad una brusca variazione di colore. All'aumentare del tempo di esposizione il colore della polvere diventa sempre più giallo come conseguenza della formazione di pararealgar. La variazione di luminosità nel tempo è dovuta alla formazione di arsenolite, il cui contributo è osservabile già a 4 ore di degrado.

In merito agli aspetti percettivi i risultati mostrano come il viraggio del colore ottenuto nella trasformazione del realgar permetta di evidenziare alcune proprietà delle diverse sorgenti utilizzate. In particolare i diversi test sottoposti ad un numero totale di 15 osservatori hanno evidenziato che le lampade che permettono a tutti gli osservatori di percepire gli stessi colori per i diversi tasselli sono risultate il LED e la Philips Masterline ES, mentre le lampade meno adatte a questo scopo sono L'Eco Classic, la deluxstar e la halostar. I test percettivi hanno anche mostrato come il degrado del realgar sia un fenomeno monitorabile ad occhio nudo e come l'occhio sia capace di amplificare le variazioni cromatiche risultate dalle indagini spettrocolorimetriche.

Infine sono state eseguite misure per valutare la capacità antisettica del realgar e del pararealgar. I risultati sembrano indicare un'effettiva azione inibente sulla respirazione del *Saccharomyces Cerevisiae*, utilizzato come organismo per lo studio dell'attività fungida dei composti. L'azione inibente si esplica già in due ore con una concentrazione di realgar di circa 5mg/mL, disperso in gel di agar. Il pigmento degradato presenta un'attività maggiore spiegabile con la formazione dell'ossido di arsenico, composto più solubile. Il differente metodo per evidenziare un'attività antiproliferativa non ha prodotto risultati soddisfacenti.

In merito all'orpimento le indagini condotte mediante Raman hanno evidenziato lo slittamento di un picco. Tale fenomeno è da approfondire.

11.1 Bibliografia

Martin Jansen (1977) *Crystal Structure of As₂O₅*. Angewandte Chemie International Edition in English 16 (5): 314–315. DOI:10.1002/03142.

Capitolo 12

Conclusioni

La ricerca ha permesso di ottenere nuove informazioni cognitive da aggiungere alle attuali conoscenze in merito al degrado del realgar e agli attuali sistemi di illuminamento sia dal punto di vista conservativo che percettivo.

In sintesi le analisi confermano la formazione della fase metastabile già evidenziata da Trentelman e Stodulski (1996), che porta alla formazione di un rivestimento superficiale giallo di pararealgar e arsenolite. Il degrado avviene anche se il pigmento è disperso all'interno dei differenti media pittorici. Questo interessante risultato ci permette di ipotizzare che l'artista utilizzasse il pigmento già degradato, a cui corrispondono anche maggiori proprietà antisettiche e per questo più adatto ad essere utilizzato nelle imprimiture. L'insieme dei metodi utilizzati permette di scrivere le seguenti reazioni di degrado, rispettivamente in aria (4) e in soluzione (5):



In merito alle diverse lampade utilizzate nella sperimentazione la migliore è risultata l'Osram Sylvania LED sia in termini di degrado non indotto che in termini percettivi. Le altre lampade che hanno mostrato un minore degrado indotto sono state l'halostar, lampada alogena senza riflettore, e la duluxstar, lampada compatta a fluorescenza. La lampada Masterline ES, sebbene alteri fortemente il realgar, permette di ottenere una elevata costanza percettiva.

Ringraziamenti

La trasformazione del realgar in pararealgar è indotta dall'energia fornita dalla radiazione elettromagnetica nell'intervallo spettrale del visibile. Analogamente la descrizione di questo processo ha richiesto in me, in questi tre anni, il consumo di energia fornita dall'ambiente circostante sotto forma di interscambio di competenze, abilità, ma soprattutto emozioni. A pari del realgar, anche in questo caso, il sistema risulta complesso e quindi è difficile isolare il contributo di ogni persona comunque necessaria per lo sviluppo del processo. Sicuramente molta di questa energia è stata fornita dai miei "soli", punti di riferimento del mio orbitare: Nicoletta e le mie famiglie, ma anche da tutti gli elementi con cui ho reagito formando straordinarie molecole: in particolare Tania, ma anche Alberta, Vito, Cristina, Enrico, Stella, Claudia, Fernanda, Rossella, Nina e tutto il gruppo dei "Chimici senza Frontiera" e del laboratorio del Prof. Campanella. In tutti questi casi l'energia trasferita può essere espressa come pazienza su tempo o emozioni nel tempo. I picchi risultanti, come nel caso del Raman, non possono essere espressi quantitativamente ma dimostrano una intensità prossima alla saturazione. Un grazie particolare appartiene alla miei tesisti: a Giorgia, compagna dell'ultimo tratto di questo percorso, senza la sua azione filtrante sarei perso ancora nella soluzione dei vari impegni, a Ottavia, dalla cui elettronegatività è difficile sfuggire e con cui a seconda del mio stato ho vissuto momenti acidi, basici e anfoteri, a Flavia per le sua stessa essenza, nonché ad Andrea e a Simona, con cui condividerò ancora molta strada. Un abbraccio lo riverso ad una straordinaria fonte di energia capace di catalizzare e indurre moltissime delle reazioni vissute in questi tre anni, ovvero il Prof. Luigi Campanella. Non meno importanti sono state le mie guide: la prof.ssa Adriana Maras, la prof.ssa Delia Gazzoli, la dott.ssa Daniela Ferro, il Prof. Enrico Ciliberto e l'ormai amico Massimiliano Rocchia. Un ringraziamento formale è necessario per la KrensEnergia, che ha contribuito a questo studio, ed in particolare a Marco Coli per il supporto tecnico e logistico. Infine un ringraziamento particolare va a te che stai leggendo e di cui mi sono dimenticato in questa pagina ma non dentro di me.

