

CHIMICA & BENI CULTURALI



Luigi Campanella, Aldo Laganà, Lucilla Pronti
Dipartimento di Chimica
Università di Roma "La Sapienza"
luigi.campanella@uniroma1.it

LE INDAGINI SUI BENI CULTURALI: CONOSCENZA, DEGRADO E CONSERVAZIONE

Conoscere un'opera artistica, pensarne e meditarne il recupero, prevederne i futuri pericoli espositivi, cancellarne i danni del tempo senza alterarne i segni significa non soltanto eseguire misure di qualità, attendibili e tracciabili, ma anche battere nuove strade, adattare metodi e strumenti, percorrere itinerari esplorativi nuovi con la grave responsabilità che deriva spesso dalla preziosità del campione in esame.

Conoscere un bene culturale non implica solo il riconoscimento di un dato valore storico-artistico, ma anche la necessità di caratterizzare la materia di cui è costituito e la tecnica di esecuzione con indagini scientifiche che si fondano principalmente su principi della chimica e della fisica.

Le informazioni di carattere conoscitivo che si ottengono in modo scientifico si basano sulla risposta del materiale in esame ad una sollecitazione di natura chimica o fisica, nonché sulla complementarità delle metodologie impiegate, che devono soggiacere all'esigenza di danneggiare il meno possibile il manufatto o, se possibile, di interagire in modo del tutto non invasivo e non distruttivo.

Oltre alle analisi che permettono la conoscenza di un bene culturale,

una delle maggiori problematiche, cui il mondo scientifico è chiamato a risolvere, è la delicata questione della conservazione poiché ogni materia è sottoposta ad un processo di deterioramento che ne minaccia la trasmissione alle generazioni future.

Il degrado di un bene culturale, si manifesta subito dopo la realizzazione del manufatto e continua progressivamente a contatto con l'ambiente. Tale fenomeno, anche in assenza di fattori di degrado antropogenici, è un processo naturale, progressivo e irreversibile, in quanto soggiace al Secondo Principio della Termodinamica, cioè rientra nell'ordine naturale delle cose. Si può affermare che queste trasformazioni siano la diretta conseguenza di un disequilibrio che si manifesta tra le due entità fondamentali cui fa riferimento il ragionamento termodi-

namico, cioè tra il “sistema” e il “mezzo”, intendendo per “sistema” il corpo o la porzione di materia che si intende studiare, e per “mezzo” l’ambiente circostante che può interagire con il sistema.

Una condizione di disequilibrio si produce ogni volta che una o più grandezze fisiche scelte per rappresentare lo stato del sistema o del mezzo assumono nelle due entità valori diversi.

Questo ragionamento può essere esteso per analogia anche ai fenomeni di deterioramento dei materiali storico-artistici. Infatti se si attribuisce all’oggetto-bene culturale il carattere di “sistema” e quello di “mezzo” all’ambiente in cui l’oggetto è conservato, si può sostenere che ogni processo di deterioramento, prodotto da cause diverse, di natura fisica, chimica o biologica, è riconducibile a trasformazioni termodinamiche. Le trasformazioni più frequenti sono rappresentate da trasferimenti di calore dal sistema al mezzo (o viceversa), spesso accompagnati da trasferimenti di acqua in fase liquida o di vapore.

Il modello termodinamico consente di dedurre che la maggior parte di processi di degrado potrebbe essere evitata se si potesse realizzare una condizione di perfetto equilibrio tra oggetto da conservare e ambiente di conservazione.

Esso fornisce inoltre l’indicazione concreta di un criterio generale di conservazione, fondato sulla possibilità di ottenere un rallentamento dei processi di deterioramento con procedimenti capaci di ridurre l’entità degli squilibri tra oggetto e ambiente. I fenomeni di degrado sono determinati da quei fattori che agiscono nell’alterare l’aspetto, le dimensioni, o il comportamento chimico del materiale, sia nei suoi elementi individuali, sia come parti nell’insieme della struttura. Lo studio del fenomeno è reso complesso a causa della difficoltà di separare gli effetti dei vari agenti di degrado. Nessun fattore agisce da solo; l’importanza di ognuno è influenzata dall’effetto concomitante degli altri, ossia l’esposizione all’azione di uno può rendere il materiale maggiormente suscettibile alla successiva azione degli altri. È quindi chiaro che l’effetto osservato è dovuto alla somma di più fattori.



Chimica per l’arte

La chimica è una scienza creativa, anzi forse è la più creativa delle scienze: in questo risiedono allo stesso tempo la sua forza e la sua debolezza: idee nuove, inventiva progettuale alla continua ricerca di leggi universali ed universalmente riconosciute.

L’arte - come anche la scienza - è l’espressione della capacità umana a rappresentare la trasformazione dell’esistente, già in questo superando i concetti limite di razionalità e di consequenzialità, per condirla con la sensibilità individuale, la cultura formativa, l’intuito, la predisposizione e l’immaginazione.

L’incontro fra chimica ed arte è perciò la finalizzazione estrema di un intreccio con l’ottimizzazione del risultato che ne deriva. Conoscere un’opera artistica, pensarne e meditarne il recupero, prevederne i futuri pericoli espositivi, cancellarne i danni del tempo senza alterarne i segni significa non soltanto eseguire misure - di qualità, attendibili, tracciabili - ma anche battere nuove strade, adattare metodi e strumenti, percorrere itinerari esplorativi nuovi con la grave responsabilità che deriva spesso dalla preziosità del campione in esame.

Analisi e archeologia - Analisi è un termine con molti significati; per i nostri scopi possiamo definirla come l’insieme compatibile di leggi e principi, di tecniche bibliografiche, osservazioni e di misurazioni, atto al conseguimento di informazioni (elevabili a conoscenza e a cultura) su qualsiasi sistema, materiale e processo, di interesse per l’uomo, per fini tassonomici, interpretativi e diagnostici, decisionali e operativi.

L’analisi fornisce insieme di informazioni (ciascuna di per sé affidabile e tutte coerenti tra loro) che, dopo elaborazione in modelli o su modelli, vengono utilizzate per diagnosi e decisioni concernenti problemi e sistemi reali; l’analisi descrive i sistemi, spiega stati, situazioni e processi, fa previsioni e ricostruisce il passato.

L’analisi è prerogativa di tutte le scienze, dalle umanistiche alle sperimentali; in archeologia le analisi umanistiche e quelle sperimentali oggi coesistono in uno stato di progressiva armonizzazione.

Le discipline umanistiche (storiche, letterarie, estetiche, sociali, politiche ed economiche) utilizzano di preferenza tecniche osservative e fanno largo impiego di criteri di riferimento (per esempio reperti di accertata o non accertata autenticità, tecniche di lavorazione ben note, documentazioni bibliografiche).

Le discipline sperimentali (matematiche, fisiche, chimiche e naturali) utilizzano in prevalenza tecniche di misurazione e di calcolo. Certi tipi di analisi di particolare rilevanza per l’archeologia, come alcune non-distruttive, si avvalgono soprattutto di metodi fisici; e poiché gli aspetti biologici vanno assumendo importanza crescente, analisi botaniche, paleopatologiche e biologiche in generale, si vanno affermando. Ma l’analisi sperimentale si avvale in così larga misura di criteri e di mezzi chimici che spesso per designarla in toto viene utilizzato il termine analisi chimica.

L’analisi chimica si distingue, diventando spesso analisi per antonomasia, per la posizione centrale della chimica tra le scienze sperimentali, per la spiccata vocazione analitica della chimica stessa, per l’im-

CHIMICA & BENI CULTURALI



postazione concettuale (la filosofia analitica) e per lo sviluppo della strumentazione.

La centralità della chimica e dell'analisi chimica è dovuta al fatto che esse si avvalgono di misurazioni fisiche, utilizzano la matematica per l'elaborazione dei dati e sono al servizio di gran parte delle discipline che hanno come oggetto la civiltà umana.

Analisi chimica - La chimica analitica, branca della chimica che si occupa sia dello sviluppo che delle applicazioni dell'analisi chimica, opera su sistemi: un sistema è una porzione di spazio o di materia sottoposta a indagine analitica; in questo senso sono sistemi anche i reperti archeologici. Dal punto di vista chimico i sistemi possono essere costituiti da specie chimiche pure (elementi o composti chimici) o da miscele di essi. L'analisi chimica è basata su reazioni tra specie chimiche del sistema e specie estranee introdotte allo scopo; quelle cercate vengono dette analiti, quelle aggiunte reattivi; le reazioni chimiche portano a formazione di prodotti di reazione.

In determinati tipi eccitati e/o trasformati con varie forme di energia (radiante, luminosa, elettrica, elettromagnetica, termica), il termine analita si è allargato fino a comprendere anche proprietà geometriche e meccaniche, strutturali (per esempio, fessurazioni), chimico-fisiche (per esempio, il pH e la durezza di un'acqua) e componenti biologici (microflora e microfauna) del sistema. L'analisi viene effettuata su campioni, ossia su porzioni rappresentative del sistema; essa è rivolta ad analiti non noti (identificazione) e ad analiti noti.

Di questi ultimi si tratta:

- di accertare la presenza al di sopra di un certo livello (qualitativa);
- di misurare la loro concentrazione, ossia la loro messa nei confronti della massa del campione (analisi quantitativa);

- di descrivere la loro distribuzione nello spazio (analisi strutturale) e nel tempo (analisi di processi di degradazione).

Peraltro assumono importanza crescente i valori dei rapporti di concentrazione di due o più analiti.

Analisi chimica e archeologica - Da un punto di vista chimico i sistemi archeologici sono molto complessi, per lo più risultando costituiti da molte specie chimiche in miscela disomogenee. Poiché è impossibile descrivere completamente un sistema complesso, l'interesse si appunta usualmente su uno o più analiti, mentre l'insieme dei componenti viene chiamato matrice; è da sottolineare che i risultati delle determinazioni di ogni singolo analita sono grandemente influenzati da quest'ultima (v. oltre in caratterizzazione chimica). La chimica analitica in un passato anche abbastanza recente richiedeva campioni di dimensioni eccessive, i suoi metodi non erano sufficientemente sensibili e le sue conoscenze sulle matrici archeologiche scarse; oggi e in prospettiva, è in grado di

analizzare campioni sempre più piccoli e analiti a concentrazione sempre più bassa, e ha sviluppato una maggiore sensibilità sul problema delle matrici e sui criteri generali per tener conto dei loro effetti.

Questo si riflette in una maggiore rispondenza alle esigenze dell'archeologia, sia perché i campioni richiesti sono di dimensioni talmente ridotte da rendere il loro prelievo praticamente non-distruttivo, sia perché gli analiti in tracce vanno assumendo un preponderante significato diagnostico.

Tre sono i tipi di intervento dell'analisi chimica in archeologia:

- 1) analisi di poco o nessun peso sulla diagnosi;
- 2) analisi con metodi analitici acriticamente mutuati da altri campi applicativi;
- 3) analisi con metodi appropriati, appositamente sviluppati.

Con riferimento ai campi 2 e 3 le nuove tecnologie applicate ai beni culturali sono in parte mutate dalla medicina, dalla biologia molecolare, dalla chimica e dalla fisica.

Per esempio le indagini di medical imaging e morfometria geometrica si applicano ai reperti fossili per lo studio dell'evoluzione umana; l'analisi degli isotopi stabili fornisce chiarimenti sul rapporto tra alimentazione e mobilità nelle popolazioni umane del passato; tecniche microanalitiche sono utilizzate per le gemme; l'illuminazione applicata ai beni culturali è impiegata a individuare i sistemi di illuminazione più adatti e meno dannosi a cui i sistemi biologici sono sottoposti nel tempo; la proteomica che si occupa dell'identificazione delle proteine e delle modificazioni che subisce nel tempo.

La proteomica

Le strategie proteomiche sono procedure ormai consolidate in diversi ambiti scientifici, soprattutto in biochimica e biologia, e hanno l'obiet-

tivo di caratterizzare il contenuto proteico di intere cellule o organismi cellulari, in determinate condizioni. Esse vantano la possibilità di individuare le proteine anche se la disponibilità del campione è ridotta (dell'ordine dei nanometri) e forniscono un'identificazione precisa della sequenza peptidica, definendone l'impronta digitale. Tale obiettivo viene raggiunto accoppiando una serie di tecniche ad alto potere risolutivo come i metodi cromatografici, dopo aver trattato il campione con una digestione enzimatica, le tecniche di spettrometria di massa e specifici programmi di ricerca in banche dati.

L'identificazione delle proteine, tuttavia, è molto complessa e richiede indagini a diversi livelli di approfondimento, cercando di ottenere maggiori informazioni sia sul peso molecolare che sulla sequenza amminoacidica dei peptidi che costituiscono la proteina in esame.

Applicazioni della proteomica ai beni culturali

Nel settore della diagnostica applicata ai beni culturali, la caratterizzazione delle sostanze organiche è estremamente importante ed è di particolare interesse per diversi settori che vanno dall'archeologia alle indagini pittoriche.

Dietro, anzi dentro i dipinti e gli affreschi dei più grandi maestri della pittura sono presenti i più svariati derivati vegetali e animali, molto spesso custoditi del segreto di quei meravigliosi colori che non smettono mai di incantare: l'accecante giallo di Van Gogh, le ombre di Michelangelo, l'indefinibile blu di Picasso, lo sfarzosso oro di Klimt; in ogni cromia si nasconde una insondabile miscela chimica di natura organica. Senza considerare che il più delle volte, indipendentemente dalle miscele adoperate per creare i colori, sono di natura organica i leganti, collanti e siccativi utilizzati per fissare i colori sulle superfici da dipingere. I componenti pittorici di tipo organico sono caratterizzati da un'enorme variabilità chimica, sono presenti in quantità esigue e sono fortemente affetti da problemi di alterazione.

Infatti, in generale, la caratterizzazione e lo studio del sistema proteico sono piuttosto complessi, poiché a differenza del genoma, che può essere considerato virtualmente statico, il proteoma cambia continua-



mente introducendo drastiche modificazioni di diversa natura; ad esempio la formazione di radicali liberi per azione della radiazione UV possono indurre reazioni con le funzionalità libere degli amminoacidi nei peptidi formando complessi metallici con i pigmenti e siccativi inorganici. Da sottolineare che l'individuazione della componente proteica in un'opera pittorica, conduce anche alla conoscenza delle tecniche di esecuzione, alla comprensione dell'evoluzione degli stili pittorici, alla determinazione dei parametri che ne permettono un'autenticazione; inoltre identificare eventuali alterazioni relative al contenuto vitale, ovvero organico e proteico, presenti nei materiali pittorici diventa un compito sempre più importante per valutare e progettare delle strategie di intervento.

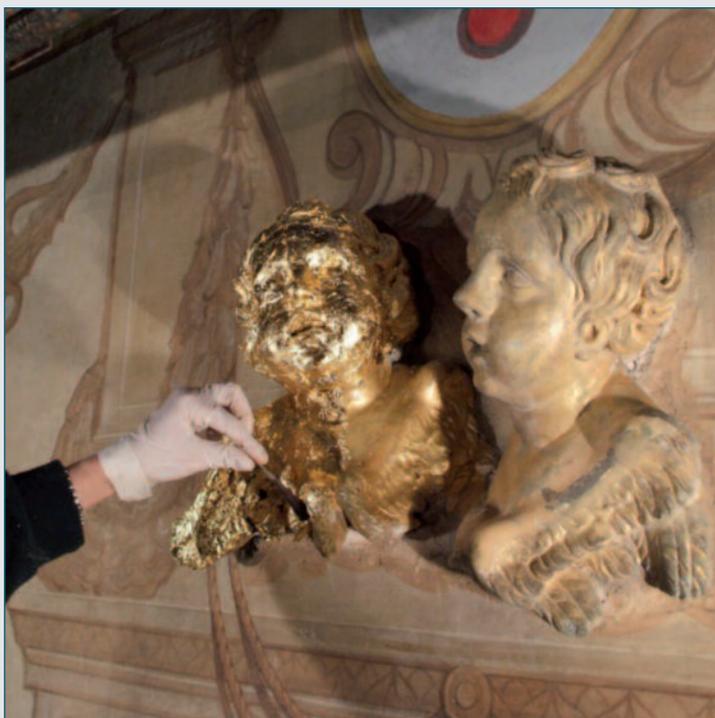
L'approccio proteomico può inoltre condurre ad importanti scoperte nell'ambito delle ricostruzioni ecologiche, delle paleopatologie, delle paleodiete, dell'organizzazione civile e degli scambi commerciali della popolazione d'interesse, sottoponendo all'indagine sia reperti di ossa e/o denti umani e di origine animale che i manufatti archeologici di uso quotidiano. Esistono, infatti, alcuni studi condotti sulle ceramiche in contesti archeologici che dimostrano la forte tendenza delle proteine di legarsi alle matrici ceramiche e di rimanere nelle stesse per lunghi periodi di tempo.

La presenza nei recipienti archeologici di alcune proteine piuttosto che altre, può indurre al riconoscimento non solo del tipo di nutrimento, individuando la paleodieta dell'individuo o del gruppo di individui a cui appartiene il manufatto, ma anche alla tipologia di animale, ad esempio, e la sua specie, portando ad affinare le conoscenze relative alla fauna che occupava il territorio in un certo periodo archeologico.

Una delle prime applicazioni dell'approccio proteomico su reperti antichi è stato condotto su ceramiche ritrovate nell'area archeologica di Barrow in Alaska, portando all'identificazione di proteine dei muscoli di cretacei, pinguini e diverse specie di foca.

Aldilà delle analisi condotte sui manufatti di uso quotidiano (per esempio ceramiche per la cottura di cibi, utensili utilizzati per la caccia, ecc.), l'indagine proteomica può essere condotta direttamente sui reperti. Una rilevante applicazione, infatti, riguarda l'identificazione tassonomica quando il riconoscimento non è possibile su base morfologica: un ritrovamento di enormi quantità di ossa, ad esempio ossa animali, deposte in maniera casuale, non può essere ricostruito se non con un approccio scientifico che permetta di discriminare inequivocabilmente ogni reperto osseo e di attribuirlo ad una specie ben definita. Un ultimo aspetto da non trascurare è la possibilità di datare i reperti archeologici, con metodi del tutto innovativi e che possono fornire interessanti scoperte.

Esistono già dei metodi che si basano sull'identificazione degli amminoacidi come il metodo della racemizzazione. Esso si fonda sul fatto che negli organismi viventi è presente soltanto la forma levogira degli amminoacidi e, quando l'organismo muore, iniziano ad assumere la forma destrogira fino a raggiungere uno stato di equilibrio tra i due isomeri ottici, definito racemo; il metodo della racemizzazione mette in relazione il rapporto tra i due enantiomeri con il tempo. Oltre a questo



metodo si può pensare di applicare le strategie proteomiche procedendo con uno studio approfondito sulle modificazioni che subiscono le proteine con l'avanzare del tempo servendosi di invecchiamenti simulati accelerati verificati ai fini di calibrazione rispetto a quelli naturali. L'invecchiamento delle proteine è un processo non ancora ben compreso tuttavia è noto che le proteine invecchiate sono soggette a trasformazioni della catena polipeptidica che producono ad esempio la diminuzione di solubilità, aumento del calore di denaturazione; inoltre variazioni di umidità ambientale e pH possono causare l'idrolisi del legame peptidico, causando variazioni del peso molecolare e reazioni di disidratazione. Lo studio sistematico di queste modificazioni, quindi, apre ampie prospettive sulla possibilità di datare i reperti archeologici a partire dall'interazione della matrice proteica con l'ambiente.

Bibliografia

- [1] K. Heaton *et al.*, *Journal of Archaeological Science*, 2009, **36**, 2145.
- [2] S. Kuckova *et al.*, *International Journal of Mass Spectrometry*, 2009, **284**, 42.
- [3] A. Boros-Major *et al.*, *Journal of Archaeological Science*, 2011, **38**, 197.
- [4] G. Leo *et al.*, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2009, **395**, 2269.
- [5] C. Tokarski *et al.*, *Anal. Chem.*, 2006, **78**, 1494.
- [6] M. Buckley, S. Witcher, *Archaeol. Anthropol. Sci.*, 2011, **3**, 271.
- [7] S. Dallongeville *et al.*, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, **399**, 3053.
- [8] C. Solazzo *et al.*, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 4590.
- [9] A.I. Nesvizhskii, R. Aebersold, *Molecular & Cellular Proteomics*, 2005, **4**(10), 1419.

Istruzioni per gli Autori

La Chimica e l'Industria è una rivista di scienza e tecnologia e di informazione per i chimici. Nella rubrica "Attualità" ospita articoli o comunicati brevi su argomenti di interesse rilevante per tutti coloro che operano nella chimica, richiesti dalla redazione o ricevuti come lettere al direttore. Nella sezione "Science and Technology" pubblica in inglese monografie scientifiche di chimica, ingegneria chimica e tecnologie farmaceutiche, concordate o richieste dal comitato scientifico o dalla redazione. Nella sezione "Chimica e..." ospita articoli in italiano o in inglese di carattere applicativo, tecnologico e informativo per tutti i settori rilevanti della chimica.

Testi

I testi possono essere trasmessi via e-mail, completi di tabelle e figure, con chiara indicazione dei nomi degli autori, scrivendo per esteso anche il nome di battesimo, gli Istituti o Enti presso i quali svolgono la loro attività e relativo indirizzo. Va allegato inoltre un breve riassunto del testo sia in italiano sia in inglese (max 300 battute). I testi dovranno essere contenuti in non più di 30.000 battute per quanto riguarda la sezione "Science and Technology", e non più di 16.000 battute per quanto riguarda la sezione "Chimica e...". Il numero complessivo di tabelle e figure non dovrebbe essere superiore a 10 per la sezione "Science..." e a 5 per la sezione "Chimica e...". Tutti gli articoli dovranno essere corredati di un'immagine esplicativa dell'argomento da poter utilizzare come foto di apertura. Il titolo non dovrà essere lungo più di 30 battute.

Immagini, schemi, figure vanno inviate in formato jpg, tiff o gif in file separati. Si raccomanda di uniformare la lingua delle immagini a quella del testo.

I richiami bibliografici (*non più di 30-35*), da citare all'interno del testo, devono essere numerati progressivamente, con numeri arabi tra parentesi quadre. La bibliografia va riportata in fondo al testo secondo gli esempi:

- [1] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, J. Wiley, New York, 1974, 320.
- [2] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, 1976, **32**, 751.
- [3] *U.S. Pat.* 4.410.501, 1983.
- [4] *Chemical Marketing Reporter*, Schnell Publ. Co. Inc. (Ed.), June 15, 1992.
- [5] G. Perego *et al.*, *Proceedings of 7th Int. Conf. on Zeolites*, Tokyo, 1986, Tonk Kodansha, Elsevier, Amsterdam, 129.

La redazione invita inoltre gli Autori ad inviare in allegato (fuori testo) con gli articoli anche fotografie o illustrazioni relative al contenuto, sia di tipo simbolico sia descrittivo, per migliorare l'aspetto redazionale e comunicativo (la direzione se ne riserva comunque la pubblicazione). Tutto il materiale deve essere inviato per e-mail a: dott. Anna Simonini, anna.simonini@soc.chim.it