

## L'ANALISI CHIMICA INCONTRA L'ARTE E L'ARCHEOLOGIA: UNA STORIA LUNGA DUE SECOLI

Nota del s.c.n.r. SILVIA BRUNI (\*)

(Adunanza del 21 gennaio 2021)

SUNTO. – L'idea di applicare i metodi di analisi chimica ai materiali artistici ed archeologici nasce e si sviluppa con la chimica come scienza moderna, con esempi illustri che risalgono addirittura agli inizi del XIX secolo. L'esigenza di ridurre l'invasività delle metodiche nei confronti dei manufatti, da subito evidente, ha trovato un riscontro nei due secoli successivi grazie allo sviluppo di nuove tecniche analitiche, in particolare di tipo spettroscopico, che hanno reso possibile effettuare le analisi nel luogo stesso di conservazione delle opere. È stato altresì presto sottolineato che a questo tipo di indagini è richiesto di non ridursi a mero esercizio accademico e di avere la capacità di fornire risposte precise ai quesiti di coloro che delle opere si occupano, per ragioni di studio, conservazione o restauro. Tale capacità è certamente potenziata dalla sinergia tra l'acquisizione del dato sperimentale e l'esame delle fonti coeve all'opera, di incalcolabile importanza per l'interpretazione e la validazione del dato. Occorre infine ricordare che il parallelo sviluppo della scienza chimica ha portato all'introduzione di nuovi materiali di natura sintetica (ad esempio pigmenti e materie plastiche), di cui in breve tempo anche gli artisti si sono appropriati. Se da un lato il riconoscimento in un'opera di un materiale di cui è nota con esattezza la data della prima sintesi o della messa in commercio offre un interessante strumento di datazione "post quem", è indubbio che la varietà di tali materiali presenta ai conservatori delle opere d'arte contemporanea nuove sfide associate al loro possibile degrado, per affrontare le quali il riconoscimento della natura chimica dei componenti riveste sicuramente significativa importanza.

\*\*\*

ABSTRACT. – The first examples of the application of analytical chemistry methods to artis-

---

(\*) Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Milano, Italy.  
E-mail: [silvia.bruni@unimi.it](mailto:silvia.bruni@unimi.it)

tic and archaeological materials date back to the beginning of the 19<sup>th</sup> century and follow the evolution of chemistry as a modern science. It was immediately evident that such methods had to be less invasive as possible towards the artefacts. This need was met in the next two centuries by the development of new analytical techniques, especially spectroscopic ones, that make it possible to investigate a work of art directly in its place of conservation. It was also soon highlighted that the interest of such investigations cannot be purely academic, as they should provide precise answers to scholars, conservators or restorers dealing with those works. This ability is certainly enhanced by the synergy between the acquisition of experimental data and the examination of sources contemporary to the artefact, of incalculable importance for the interpretation and validation of data themselves. Finally, it should be noted that the parallel evolution of chemistry as a science led to the introduction of new synthetic materials (such as pigments or plastics), that artists also began to use in a short time. Of course, when a material, whose date of first synthesis or commercialization is well known, is recognised in a work of art, an indirect “post quem” dating of the work is made possible. On the other hand, however, the variety of new materials poses to conservators of contemporary cultural heritage unusual challenges related to their possible degradation, and the identification of their chemical components can certainly be of great help in addressing these challenges.

## 1. DAL “PIONIERE” HUMPHRY DAVY (1778-1829) AI GIORNI NOSTRI

È il 1813 quando il chimico inglese Humphry Davy parte per un viaggio in Europa, una sorta di Grand Tour, con la moglie e un giovane assistente anch’egli destinato alla fama, Michael Faraday. Prima di quella data, Davy aveva già portato un significativo contributo alla nascita della moderna elettrochimica ed aveva scoperto numerosi elementi, quali sodio, potassio, calcio, bario, magnesio, stronzio e cloro [1,2]. Nel corso del viaggio, avendo ammirato i dipinti murali dell’antica Roma e di Pompei, i cui pigmenti erano stati descritti da Teofrasto, Plinio ed altri autori, ma di cui mai si era accertata la reale composizione chimica, sviluppò il desiderio di compiere esperimenti a tale scopo su campioni prelevati dai dipinti stessi. Tra gli altri, Antonio Canova, allora curatore delle opere d’arte romana, gli accordò il permesso di effettuare i prelievi, che Davy studiò con quelli che oggi definiremmo i saggi dell’analisi chimica tradizionale, del resto i soli di cui disponesse. Ricordiamo che in tali saggi le sostanze incognite vengono trattate in opportune condizioni o con adeguati reattivi, atti a produrne delle trasformazioni caratteristiche per mezzo delle quali possono essere riconosciute. Ad esempio, gli fu possibile identificare un pigmento di color rosso vivo come cinabro (solfuro di mercurio HgS), grazie al fatto che avendolo riscal-

dato in presenza di limatura di ferro aveva osservato la formazione di mercurio metallico. O ancora, poté riconoscere un pigmento azzurro come blu egizio (silicato di calcio e rame,  $\text{CaCuSiO}_4$ ) poiché, fuso ad alta temperatura con potassa e successivamente ripreso con acido cloridrico, aveva dato luogo alla formazione di silice e, trattato con ammoniaca, dava una soluzione di colore blu, dovuta al complesso del rame con ammoniaca ed acqua. I risultati di questi ed altri esperimenti vennero pubblicati da Davy nelle “Philosophical Transactions of the Royal Society of London” nel 1815, in un saggio dal titolo “Some experiments and observations on the colours used in painting by the ancients” che lo rende senza alcun dubbio un pioniere dell’applicazione dell’analisi chimica ai materiali artistici ed archeologici. Ciò che forse è maggiormente degno di nota è quanto Davy scrive nel suo testo, e cioè:

*“When the preservation of a work of art was concerned, I made my researches upon mere atoms of the colour, taken from a place where the loss was imperceptible: and without having injured any of the precious remains of antiquity, I flatter myself, I shall be able to give some information not without interest to scientific men as well as to artists, and not wholly devoid of practical applications.*

(Quando era in questione la conservazione di un’opera d’arte, feci le mie indagini su meri atomi del colore, prelevati da una parte ove la perdita era impercettibile: e, senza avere danneggiato alcuno dei preziosi resti dell’antichità, mi lusingo che sarò in grado di fornire qualche informazione non senza interesse per gli scienziati così come per gli artisti, e non completamente priva di applicazioni pratiche)” [3]. Dunque, oltre due secoli fa il chimico inglese aveva già colto appieno il significato e l’utilità di questo tipo di indagini, che non possono e non devono essere semplice esercizio accademico, ma rivestono importanza per coloro che dell’arte si occupano come autori o conservatori, e, inoltre, contribuiscono al progresso della scienza grazie alle sfide presentate dal loro peculiare campo di applicazione. Come Davy stesso evidenzia nel passaggio sopra riportato, la necessità di ridurre al minimo l’invasività delle analisi è sicuramente la prima tra tali sfide, a cui l’evoluzione dei metodi analitici ha permesso in molti casi di rispondere efficacemente.

La moderna analisi chimica strumentale, spesso basata su tecniche spettroscopiche, consente infatti di indagare la composizione dei materiali studiandone la risposta ad un fascio di radiazione elettromagnetica incidente, sia essa ultravioletta (UV), visibile, infrarossa (IR) o

X. La radiazione riflessa o emessa dal materiale stesso, a seconda del tipo di fenomeno considerato, presenta uno spettro dipendente dalla composizione elementare o molecolare del campione e, non essendo richiesto per questa tipologia di misure il trattamento del campione medesimo, esse possono essere effettuate anche su oggetti integri. L'evoluzione tecnologica in termini di sorgenti e rivelatori della radiazione ha poi permesso lo sviluppo di strumentazione portatile che rende possibili analisi di fluorescenza UV-visibile, riflessione nel visibile o nell'IR, diffusione Raman o ancora fluorescenza di raggi X non solo non invasive ma attuate nel luogo di conservazione dei manufatti, ossia "in situ" (Fig. 1).



Fig. 1. Esempi di assetto strumentale per misure spettroscopiche FTIR, Raman, di riflettanza nel visibile e di fluorescenza ottica durante analisi in campo su diverse tipologie di manufatti artistici.

Ciò non esclude l'importanza delle analisi di laboratorio, significativa nell'ambito considerato soprattutto per quanto attiene a campioni complessi e, in specie, contenenti composti organici. Per questa tipologia di campioni, infatti, sono i metodi strumentali di tipo separativo,

ovverosia i metodi cromatografici, che permettono di giungere all'identificazione, poiché consentono appunto di separare i componenti per poi riconoscerli, essendo sufficienti a tale scopo quantità di campione davvero esigue, anche dell'ordine dei microgrammi.

Il chimico contemporaneo, dunque, può senza alcun dubbio rivestire il ruolo che in ambito anglosassone viene definito di “conservation scientist” e che in tempi recenti è stata codificato anche dal Ministero italiano per i Beni e le Attività culturali come attività di “ricerca, analisi e interpretazione dei dati relativi alla materia costitutiva dei beni culturali, ai processi di degrado della stessa, all'interazione dell'ambiente (sia di rinvenimento che di conservazione) con il bene culturale, alle tecniche di costruzione e allo stato di conservazione” [4].

## 2. I DATI ANALITICI E IL CONFRONTO CON LE FONTI

Enzo Ferroni, illustre chimico fiorentino che tanto dedicò le proprie competenze scientifiche alla salvaguardia del patrimonio artistico, in questo spronato anche dagli ingenti danni che tale patrimonio aveva subito a Firenze a seguito dell'alluvione del 1966, soleva mettere in guardia lo scienziato che opera in questo settore dalla considerazione dei soli dati sperimentali, senza la verifica del prezioso riscontro che le fonti possono fornire per tali dati. Ferroni scrive infatti:

*“...Il Chimico non può limitarsi ad eseguire accurati saggi analitici [...] Bisogna [...] inserirsi in un contesto più ampio per un confronto sinergico interdisciplinare.*

*Il primo stadio sta nella conoscenza dell'Opera, anche per il principio elementare che non si può intervenire – razionalmente – su ciò che non si conosce. [...]*

*L'Artista che ha raggiunto con l'esperienza l'affinamento della sua tecnica è geloso del segreto della “sua” Arte. [...] Tutto ciò costituisce un grande ostacolo alla conoscenza dell'Opera.*

*È indispensabile il contributo degli storici, con particolare riguardo a chi opera negli Archivi e può trovare riferimenti utili, per esempio negli Statuti delle Arti [...], negli Archivi medievali, [...], etc. ...”[5].*

Nel seguito si proporranno allora tre casi di studio nei quali il confronto con le fonti ha svolto un ruolo fondamentale, andando a confortare ed arricchire il dato analitico.

### 2.1 *Le reliquie della Basilica di Sant'Ambrogio a Milano*

Nel 2005, su proposta della prof.ssa Silvia Lusuardi Siena dell'Università Cattolica di Milano, si intraprese uno studio di materiali frammentari conservati presso la sagrestia della Basilica di Sant'Ambrogio e provenienti dai sepolcri originali di Ambrogio stesso e dei martiri Gervaso e Protaso.

Occorre ricordare infatti che nel 386 d.C. il vescovo rinvenne in Milano i resti dei due martiri, a cui volle dare solenne sepoltura deponendoli in un sarcofago presso il sito della basilica. Alla morte di Ambrogio, il suo corpo venne posto in un secondo sarcofago accanto a quello dei martiri, finché nel IX secolo per volere di Angilberto II i tre scheletri furono traslati in un'urna di porfido. Quest'ultima e i due sepolcri lasciati vuoti furono riscoperti nel gennaio 1864, durante i lavori promossi nella basilica da Mons. Francesco Maria Rossi [6].

Appunto da tali sepolcri provenivano i materiali residuali sottoposti ad analisi con i moderni metodi strumentali, quali spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR), gascromatografia-spettrometria di massa (GC-MS) e microscopia elettronica a scansione con analisi di raggi X (SEM-EDX), che permisero di identificarli come frammenti ossei parzialmente alterati (essendo compresenti fosfato e carbonato di calcio) che conservavano però tracce di altre sostanze [7,8]. Alcuni di essi mostravano infatti una colorazione violacea, che poté essere attribuita al pregiato colorante porpora di Tiro (6,6'-dibromoindigotina), accompagnata da minuti spezzoni di fili ritorti, che risultarono costituiti da oro praticamente puro. Da altri frammenti di aspetto più spugnoso fu invece estratta e identificata mediante analisi GC-MS una resina vegetale profumata, il cosiddetto mastice, ancor oggi ricavato dalle piante di *Pistacia lentiscus* che crescono sull'isola greca di Chios e menzionato da Plinio come sostanza di pregio paragonabile a quello dell'incenso [9].

In realtà, quelle effettuate presso il laboratorio di chi scrive non furono le prime analisi condotte sui reperti dai due sarcofagi. Infatti, il 1° gennaio 1864, soltanto un mese dopo la scoperta di questi ultimi, i frammenti ivi rinvenuti vennero consegnati a padre Gallicano Bertazzi, "Chimico Direttore della Farmacia dei Fate-bene-fratelli in Milano" [6]. La descrizione fornita da padre Bertazzi ha permesso innanzitutto di stabilire che i campioni analizzati nei nostri studi recenti corrispondevano, quanto ad aspetto, a quelli provenienti dal sepolcro "in cornu evangelii", cioè quello destinato da Ambrogio ad accogliere le spoglie

dei due martiri. Anche i risultati analitici ottenuti dal chimico ottocentesco, i cui metodi erano sostanzialmente i medesimi già discussi a proposito degli studi di Davy, mostravano tale corrispondenza. Scrive infatti Bertazzi per la prima tipologia di reperti:

*“Si ritenne che il campione fosse composto: ... - di oro metallico in fili o pagliuzze ...  
- di ...fosfato e carbonato di calce con sostanza organica animale...”*,

e inoltre

*“Il colore rosso ... potrebbe essere devoluto alla decomposizione di un drappo tinto in porpora e ricamato a fili d'oro. Il colore si mantenne mentre il tessuto venne distrutto”. Per la seconda, scrive invece: “...la sostanza spugnosa era costituita di fosfato e carbonato di calce nelle porzioni che fanno parte delle ossa umane, ed impregnate di sostanze resinose, specialmente d'incenso...” [6].*

Cogliamo dunque da un lato una nuova dimostrazione del precoce contributo della scienza chimica alla cosiddetta archeometria, nonché della consapevolezza acquisita tempestivamente anche dai non specialisti circa l'importanza di tale contributo. Dall'altro, evinciamo come l'evoluzione dei metodi analitici ha sostanzialmente permesso non già di correggere ma di integrare i risultati degli esperimenti condotti nel XIX secolo, permettendo di giungere a una identificazione univoca in specie delle componenti organiche dei campioni, ossia il colorante e la resina vegetale, per le quali i metodi classici avevano consentito solo l'individuazione di una generica classe di appartenenza.

Un più antico documento, però, consente di avvalorare i dati analitici, con forza ancora maggiore essendo coevo della sepoltura dei Martiri. Si tratta della lettera scritta da Ambrogio stesso alla sorella Marcellina (epistola XII, citata in [6]), in cui il vescovo così descrive il ritrovamento delle spoglie di Gervaso e Protaso:

*“...trovammo...due uomini di maravigliosa grandezza...: tutte le ossa intere, moltissimo sangue... In breve: le ossa intere acconciammo nel loro ordine con aromi...”*.

Gli “aromi” menzionati da Ambrogio corrispondono certamente alle “sostanze resinose” rintracciate nei frammenti ossei da padre Bertazzi

e di cui, oltre centocinquant'anni più tardi, si è potuta riconoscere l'esatta natura. D'altro canto, il desiderio del vescovo di rafforzare la fede in una Milano minacciata dall'eresia, celebrando solennemente la sepoltura dei martiri, trova pieno riscontro nei preziosi drappi in cui ne avvolse i resti, tinti in porpora e ricamati in oro, e anche qui è d'obbligo la citazione da Plinio, il quale a proposito della porpora afferma che

*“...nella veste trionfale deve essere vista mescolata all'oro”* [10].

Il riscontro tra dati analitici e fonti scritte non termina però qui, essendosi riproposto nella ricognizione effettuata “in situ” nel 2018 per accertare lo stato di conservazione dei tre scheletri. Tale ricognizione, voluta dalla Parrocchia di Sant'Ambrogio, è stata coordinata dalla prof.ssa Cristina Cattaneo dell'Università degli Studi di Milano e ha visto il coinvolgimento di specialisti di molte discipline [11]. Le analisi di composizione chimica, volte a verificare, per quanto possibile in modo non invasivo, lo stato del materiale osseo e la natura di alcune apparenti alterazioni cromatiche, sono state condotte nella cripta della Basilica mediante spettroscopia FTIR con strumentazione portatile [8]. Tra i dati acquisiti, oltre all'indice di cristallinità della componente minerale delle ossa, l'idrossiapatite (sotto forma di dahllite, contenente quantità non stechiometriche di carbonato), risultato compatibile con quello di ossa archeologiche in buono stato di conservazione, si è potuto ad esempio verificare che macchie biancastre presenti in vari punti degli scheletri erano costituite da silice amorfa, risultato rassicurante circa l'innocuità di queste anomalie ma bisognoso di interpretazione quanto alla loro origine. A tal fine è stata risolutiva la relazione redatta da E. Cornalia nel 1873 [12] sull'intervento di ricostruzione dei tre scheletri effettuato dopo l'apertura dell'urna di porfido in cui erano stati traslati dai sepolcri originali: come detto più sopra, la stessa urna fu scoperta nel 1864, ma venne aperta solo alcuni anni più tardi, nel 1871, quando al suo interno furono appunto ritrovate le ossa di Ambrogio e dei Martiri, che vennero consolidate e riordinate a comporre gli scheletri. A tal proposito scrive Cornalia:

*“... a tutte (le ossa) poi col silicato di potassa (vetro solubile di Fuchs) si compartì novella solidità.”*,

essendo il vetro solubile appunto un materiale siliceo amorfo contenente ioni di metalli alcalini.

## 2.2 *Gli Arazzi dei Mesi (o Arazzi Trivulzio) della Raccolte Artistiche del Castello Sforzesco di Milano*

Le sostanze di natura organica che possono essere presenti in manufatti di interesse artistico o archeologico pongono sicuramente i maggiori problemi qualora le si voglia identificare con metodi di analisi non invasiva applicabili "in situ". Questa difficoltà è particolarmente evidente nel caso dei coloranti organici di origine naturale, ossia quelli utilizzati in antico per la tintura dei tessuti, oltre che in alcuni casi, accanto ai più numerosi pigmenti inorganici, anche in pittura. Infatti, la tecnica analitica più comunemente utilizzata a tal fine è la cosiddetta cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC), abbinata a un rivelatore UV-visibile o a uno spettrometro di massa, che richiede preventivamente l'estrazione della sostanza colorante da un campione di filo prelevato dal tessuto. Si è quindi voluto valutare la possibilità di applicare una tecnica spettroscopica in grado di riconoscere i coloranti direttamente nei tessuti, consentendo così indagini non necessariamente collegate a interventi di restauro, nei quali più comunemente è possibile prelevare dei campioni, e rivolte anche ad ampie collezioni in ambito museale. Tali indagini possono anche risultare mirate alla scelta di eventuali campioni per successive analisi di laboratorio.

Numerosi manufatti della collezione di oltre 50 arazzi appartenente alle Raccolte Artistiche del Castello Sforzesco di Milano sono stati dunque studiati nelle sale del museo mediante spettrofluorimetria. Gli spettri di emissione, ottenuti con eccitazione nel visibile a 435 nm (per le aree di colore rosso o giallo) e 562 nm (per le aree di colore blu), sono stati poi sottoposti ad analisi delle componenti principali (PCA) per evidenziare differenze e similarità [13]. Nella maggior parte dei casi, i filati rossi sono risultati tinti con il colorante robbia, estratto dalle radici della *Rubia tinctorum*, i blu con coloranti a base di indigotina (non consentendo l'analisi chimica una distinzione tra coloranti di tale natura ottenuti da specie vegetali diverse, quali l'indaco e il guado), i gialli nella maggior parte dei casi con miscele di coloranti, essendo l'arzica, ottenuta dalla *Reseda luteola*, sovente mescolata per ragioni economiche o di resa cromatica con altri coloranti ed in particolare con la stessa robbia [14].

Tra gli arazzi esaminati, di particolare interesse è il ciclo degli Arazzi dei Mesi, detti anche Arazzi Trivulzio dal nome del committente Gian Giacomo Trivulzio (1440-1518), i soli della collezione ad essere

stati realizzati in Italia, su cartoni del Bramantino, nella manifattura di Vigevano sotto la guida dell'arazziere Benedetto da Milano. Anche in questo caso per la tintura in rosso è stato riconosciuto l'uso di robbia, del resto assai comune negli arazzi prima dell'introduzione della cocciniglia successivamente alla scoperta dell'America [14], e, di nuovo, un documento dell'epoca suffraga il risultato analitico. Si tratta del "Libro delle Vendite del Magno Trivulzio", in sostanza il libro dei conti di Gian Giacomo Trivulzio, del 1509, anno di realizzazione degli arazzi. Ivi si legge:

*"E adì 27 agosto L 1/7/ contanti a Maestro Benedeto per comprare borra rossa/lume de fecia/vidriolo et galeto per tenzere lanna..."*,

a testimonianza del pagamento ricevuto dall'arazziere per l'acquisto di "borra rossa" per la tintura della lana [15]. Un più tardo dizionario di arti e mestieri [16] permette di ricostruire che il termine "borra rossa" sta ad indicare pelo di capra tinto con robbia e poi utilizzato per ottenere bagni per la tintura della lana, a conferma della natura del colorante utilizzato.

### 2.3 *I tappeti cinesi di Ningxia della Galleria Moshe Tabibnia a Milano*

Si deve a Moshe Tabibnia, proprietario di una rinomata galleria milanese di arte tessile, la proposta di uno studio in cui le fonti, in questo caso di natura iconografica, suggerivano una gamma cromatica dei tappeti storici cinesi spesso anche alquanto diversa da quella che possiamo osservare oggi. Sovente, infatti, le antiche pitture cinesi mostrano tappeti a fondo rosso, come ad esempio nel "Ritratto del giovane imperatore Kangxi al suo scrittoio", dipinto su seta appartenente al Pechino Palace Museum [17]. I manufatti giunti sino a noi, invece, mostrano più frequentemente le tonalità del giallo e dell'arancio, come è il caso dei tappeti classici che sono stati oggetto del presente studio, provenienti dalla regione autonoma di Ningxia e datati dal XVII al XIX secolo.

L'analisi chimica dei coloranti tessili, condotta in questo caso con la tradizionale tecnica HPLC e con la spettroscopia Raman intensificata per effetto di superficie (SERS), affermatasi più di recente come valido metodo per questo tipo di indagini, ha evidenziato che in tutti i casi i colori di fondo, declinati nelle varianti dal salmone all'albicocca al giallo, erano stati ottenuti con il colorante rosso noto come legno di Sappan

(ricavato dalla *Caesalpinia sappan*), eventualmente in miscela con un giallo ottenuto dai fiori della *Sophora japonica* [18]. Nonostante il legno di Sappan (affine al legno del Brasile cui deve il proprio nome lo stato sudamericano) fornisca un colore rosso assai apprezzabile cromaticamente, ne è tuttavia risaputa la scarsa stabilità, in particolare alla luce. È dunque dallo sbiadimento di questa sostanza colorante che sono risultate molte delle sfumature che possiamo osservare oggi in questi manufatti e, sebbene le analisi non ci consentano di stabilire se, come hanno suggerito alcuni studiosi di arte tessile, tale scelta fosse intenzionale e addirittura dettata da ragioni filosofiche [17], certamente hanno permesso di fornire un'interpretazione dell'apparente discordanza con le antiche immagini.

### 3. L'EVOLUZIONE DEI MATERIALI ARTISTICI: UNA RISORSA E UNA SFIDA

Se è vero che l'applicazione dei metodi di analisi chimica allo studio dei materiali artistici ed archeologici è nata e si è sviluppata con la chimica moderna, è altrettanto indubbio che lo sviluppo di nuovi materiali promosso da tale disciplina ha anche progressivamente ampliato la possibile composizione dei manufatti artistici, ponendo da un lato nuovi e diversi problemi legati alla conservazione di essi e dall'altro rendendo più complesso il compito di delucidare tale composizione.

#### 3.1 *Il primo pigmento "artificiale"?*

Occorre precisare che manipolazioni consapevoli della materia prima finalizzate ad ottenere ad esempio determinate colorazioni sembrano essersi verificate nella storia della pittura ben prima dell'introduzione di centinaia di pigmenti e coloranti sintetici avvenuta a partire dal 1856, anno in cui William Perkin, poi celebre scienziato inglese ma allora studente diciottenne, sintetizzò in modo del tutto fortuito il primo di tali coloranti, la cosiddetta mauveina.

Nella pittura preistorica la limitata gamma cromatica, basata principalmente sul rosso e sul nero, era ottenuta con pigmenti facilmente reperibili, quali ocre e carbone. Le prime possono presentare in realtà colori diversi, in particolare rosso, quando è presente ematite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , oltre che minerali argillosi, oppure giallo, quando invece contengono

goethite a-FeO(OH). Nel caso di ocre utilizzate in dipinti preistorici, si è in più di un caso riscontrato che l'abito cristallino dell'ematite risultava diverso da quello previsto per la forma naturale, suggerendo che essa fosse stata ottenuta dal riscaldamento intenzionale della goethite, ovvero dell'ocra gialla. Occorre sottolineare che tale trasformazione termica si verifica già a temperature non superiori a 400 °C e dunque agevolmente raggiungibili in focolari all'aperto. Grumi di pigmento rosso con queste caratteristiche, evidenziate mediante diffrazione di raggi X (XRD) da polveri e spettroscopia Raman [19], sono stati rinvenuti ad esempio nello scavo archeologico del sito libico di Takarkori (8900-5000 a.C.), condotto dalla Missione Archeologica Italo-Libica nell'Acacus e Messak (Sahara centrale), sotto la direzione di S. Di Lernia dell'Università La Sapienza di Roma. Sebbene in letteratura sia stato evidenziato che questa tipologia di ematite "disordinata" potrebbe derivare anche da fenomeni di biodegrado o di invecchiamento dell'ematite stessa, tuttavia nello scavo in oggetto si è rinvenuto tra gli altri pigmenti anche un grumo costituito al centro da goethite praticamente pura e con uno strato esterno formato ancora da goethite e da ematite disordinata, forte indizio dell'ipotesi di un processo di riscaldamento del pigmento giallo, in questo caso incompleto ma finalizzato ad ottenere il viraggio di colore [19].

### 3.2 *Non solo pigmenti: l'analisi "in situ" dei leganti pittorici*

È interessante ricordare che, naturalmente, i materiali pittorici non includono solamente i pigmenti, per quanto questi ultimi siano la componente di maggior impatto visivo, ma anche i leganti necessari per poterli stendere sul supporto, di qualunque natura esso sia. Questi materiali hanno a propria volta subito nel tempo un'evoluzione, dovuta dapprima a scelte diverse degli artisti nell'ambito dei materiali naturali disponibili e, successivamente, di nuovo all'introduzione dei materiali sintetici.

Nella pittura italiana, una fase di cambiamento significativa da questo punto di vista si è verificata tra il XV e il XVI secolo con il passaggio dall'utilizzo del legante proteico tempera, generalmente basato sul tuorlo d'uovo o sull'uovo intero, al legante lipidico olio, con l'impiego dei cosiddetti oli siccativi, tra cui quello di lino, ampiamente usato ancora oggi, ma anche ad esempio quelli di noce o di papavero. Nell'indagine dei dipinti risalenti a quella fase cronologica è dunque di

particolare interesse stabilire quale tipologia di legante fosse stata utilizzata. Il metodo analitico più comunemente utilizzato, e dotato della maggiore specificità, è rappresentato naturalmente dalla gascromatografia abbinata alla spettrometria di massa (GC-MS), che richiede il prelievo di un campione dal dipinto e l'estrazione delle componenti organiche in esso presenti [20]. La possibilità di un'analisi non invasiva ed "in situ" è offerta dalla spettroscopia di riflessione nel vicino infrarosso (NIR), regione spettrale nella quale si osservano bande di assorbimento cosiddette armoniche o di combinazione, associate ai modi di vibrazione delle molecole presenti nel campione. In particolare, la tecnica è particolarmente adeguata a sostanze lipidiche e proteiche e polisaccaridi, contenenti gruppi funzionali con legami carbonio-idrogeno, ossigeno-idrogeno e azoto-idrogeno che presentano segnali caratteristici appunto nella regione del NIR. Ciò spiega la rilevanza della tecnica nel campo delle analisi dei prodotti alimentari ed agricoli, ma anche la possibilità di applicarla all'identificazione dei leganti pittorici [21]. In occasione della mostra "Leonardo e la Madonna Litta", tenutasi al Museo Poldi Pezzoli di Milano tra la fine del 2019 e l'inizio del 2020 (celebrandosi nel 2019 il cinquecentesimo anniversario della morte del maestro) e centrata sul capolavoro appartenente al Museo dell'Ermitage di San Pietroburgo, è stato così possibile esaminare mediante tale tecnica alcuni dipinti realizzati negli ultimi due decenni del '400 dal circolo di artisti che a Milano trasse ispirazione da Leonardo e che viene perciò definito scuola leonardesca. Si è trattato in particolare della *Madonna col Bambino* (o *Madonna della Rosa*) di Giovanni Antonio Boltraffio, della *Madonna che allatta il Bambino* di scuola lombarda, e del *Cristo Bambino* di Marco d'Oggiono, appartenenti al Museo Poldi Pezzoli, della *Madonna col Bambino* di Francesco Galli (noto come Francesco Napoletano), appartenente alla Pinacoteca di Brera a Milano, e di una *Madonna col Bambino* sempre di scuola lombarda e facente parte di un'ampia collezione privata. Mentre l'opera che dà il titolo alla mostra fu realizzata a tempera, si è potuto così rilevare mediante analisi condotte direttamente nei musei o presso lo studio di restauro che in tali dipinti il legante prevalentemente utilizzato fu senz'altro l'olio, in alcuni casi di lino e in altri presumibilmente di noce, mentre in altri ancora entrambi gli oli furono probabilmente usati in strati diversi dello stesso dipinto [22].

Occorre poi attendere i primi decenni del XX secolo perché gli artisti comincino a sperimentare colori diversi da quelli tradizionali a

olio, rivolgendosi alle resine sintetiche che gradatamente venivano sviluppate e spesso utilizzando anche vernici prodotte per uso domestico e non propriamente artistico, come fecero ad esempio Jackson Pollock negli Stati Uniti e Pablo Picasso in Europa [23]. Formulazioni finalizzate all'impiego in pittura seguirono in breve tempo, e tra queste in particolare le cosiddette emulsioni, contenenti acqua come principale componente liquido. Le prime di esse erano basate su resine costituite da polivinilacetato (PVA) e furono introdotte nei tardi anni '40, mentre quelle basate su resine acriliche comparvero poco tempo dopo e, tra i colori per pittura contenenti resine sintetiche, sono divenute dominanti sul mercato.

L'analisi dei leganti nei dipinti degli anni '50 e '60 del secolo scorso riveste dunque interesse perché testimonia questa evoluzione nelle scelte degli artisti. Particolarmente utile per indagini di questo tipo non invasive e realizzabili "in situ" è certamente la spettroscopia FTIR in riflessione, un esempio del cui impiego a tale fine è fornito da uno studio condotto su alcune opere di Lucio Fontana ed Enrico Baj appartenenti alla Collezione Boschi Di Stefano di Milano [24]. Mentre nelle tre opere di Baj analizzate (*Paesaggio atomizzato* del 1957, *Personaggio nella montagna* e *Agitatevi, pietre e montagne!*, entrambi del 1958) è risultato predominante il legante olio, eccettuato l'uso di colore a base alchidica in dense macchie nere che caratterizzano questi dipinti, in due opere di Lucio Fontana appartenenti alla serie dei "Tagli", entrambe dal titolo *Concetto spaziale. Attese* e datate 1958-1960, si è potuto sicuramente identificare l'impiego di colori a base di PVA.

### 3.3 *La datazione indiretta delle opere attraverso l'identificazione dei pigmenti*

Come ricordato sopra, è a partire dalla metà del XIX secolo che la tavolozza degli artisti ha conosciuto un arricchimento sempre maggiore, grazie all'introduzione di numerosi pigmenti organici sintetici, che si affiancavano ad alcuni composti inorganici anch'essi sintetici la cui scoperta aveva avuto inizio con il blu di Prussia già nel 1706. Poiché per questi nuovi pigmenti è possibile definire in modo preciso la data della prima sintesi e l'epoca della loro commercializzazione, il riconoscimento di essi in un dipinto permette ovviamente di stabilire un termine "post quem" l'opera è stata realizzata.

Forse uno dei pigmenti maggiormente sfruttati per questa datazio-

ne indiretta è rappresentata dal bianco di titanio, oggi sicuramente il pigmento bianco più largamente impiegato anche al di fuori dell'ambito strettamente artistico. Dal punto di vista chimico si tratta di biossido di titanio  $\text{TiO}_2$ , nelle forme cristalline anatasio o rutilo. Benché il rutilo sia diffuso come minerale in natura, il bianco ottenibile dal prodotto naturale non è brillante come quello del pigmento sintetico e, di fatto, salvo limitatissime sperimentazioni, fu solo a partire dalla fine degli anni '20 del XX secolo che questo composto, ora prodotto industrialmente, cominciò ad essere introdotto nelle formulazioni per gli artisti [25]. Esso andò così a sostituire progressivamente il bianco di piombo  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ , che nonostante la sua tossicità aveva dominato la pittura antica, e il bianco di zinco  $\text{ZnO}$ , introdotto come alternativa nel XIX secolo. Per queste ragioni, la presenza del bianco di titanio in un dipinto è considerata fortemente indicativa del fatto che l'opera sia posteriore almeno al 1920 ed anche successiva qualora il composto sia nella forma rutilo la cui produzione industriale ebbe inizio negli anni '30.

Tuttavia, anche il riconoscimento di altri pigmenti, in particolare tra il grande numero di quelli organici sintetici, può fornire informazioni relativamente alla datazione e, di conseguenza, all'autenticità di un manufatto. Ad esempio, in un manifesto di stile futurista datato 1926 sono stati identificati [26] pigmenti compatibili con tale data, quali ad esempio un giallo arilide (famiglia di composti in commercio dal 1910 [27]) e un rosso naftolo (famiglia di pigmenti la cui sintesi venne effettuata per la prima volta nel 1911 [27]). Tuttavia, altri pigmenti riconosciuti nel manifesto sono il bianco di titanio nella forma rutilo, il blu di ftalocianina (posto in commercio nel 1935 [27]) e il violetto diossazina (sintetizzato per la prima volta nel 1928 [27]), la cui presenza esclude che il manifesto possa essere stato realizzato nella data indicata su di esso e suggerisce quindi che si tratti di un falso.

### *3.4 I materiali sintetici ed il degrado ambientale dei manufatti*

Lo sviluppo di materiali sintetici da parte della moderna scienza chimica ha però, curiosamente, posto alcuni problemi proprio dal punto di vista della conservazione delle opere antiche. In numerosi musei del mondo si sono verificati ad esempio per manufatti di diversa natura, costituiti da metallo, vetro, ceramica o, ancora, carbonato di calcio, fenomeni di degrado dovuti a sostanze acide in fase gassosa rilasciate dai materiali costituenti le teche in cui i manufatti stessi erano

conservati. Truciolati e compensati infatti soprattutto in passato potevano contenere colle sintetiche in grado di rilasciare formaldeide, attentamente studiata per la sua potenziale tossicità come inquinante “indoor”, ma altresì in grado di ossidarsi ad acido formico a propria volta responsabile del deterioramento dei manufatti sopra citati [28]. Un formiato di rame e sodio è stato ad esempio riconosciuto in patine azzurre di alterazione presenti sul rame dorato di alcune opere di arte trapanese barocca decorate con corallo [29].

Più in generale, l'impiego di materiali sintetici nelle opere d'arte contemporanea ha ovviamente ampliato i problemi associati alla conservazione delle opere stesse, trattandosi sovente di materiali di cui non era nota al momento dell'utilizzo la resistenza all'invecchiamento sui lunghi tempi di vita di un dipinto o di una scultura. Ne sono esempi il degrado dei “tappeti-natura” in poliuretano espanso di Piero Gilardi [30] o il caso ancora più eclatante della quasi completa distruzione della scultura di Naum Gabo “Construction in space: two cones”, appartenente al Philadelphia Museum of Art e realizzata nel 1927 in acetato e nitrato di cellulosa [31].

### 3.5 *I pigmenti “ad effetto speciale”: colori fluorescenti e fosforescenti*

Tra i materiali sintetici impiegati nell'arte contemporanea meritano senz'altro di essere menzionati pigmenti con particolari caratteristiche quanto alla loro interazione con la luce, che possono essere perciò definiti “ad effetto speciale”.

Primi tra questi sono i pigmenti fluorescenti, basati su coloranti organici con tale proprietà dispersi in una resina trasparente, la cui produzione ebbe inizio negli anni '30 grazie ai fratelli statunitensi Robert and Joseph Switzer. Dopo essere stati utilizzati nei dispositivi di segnalazione durante la Seconda guerra mondiale, incominciarono ad essere impiegati sporadicamente anche dagli artisti attorno al 1944. In Italia se ne servì per primo Lucio Fontana nel suo “Ambiente spaziale a luce nera”, installazione esposta a Milano nel 1949, intendendosi per “luce nera” la radiazione UV per esposizione alla quale si possono osservare in condizioni di buio i colori dovuti all'emissione di fluorescenza da parte di quei pigmenti. Pittori americani come Frank Stella e Andy Warhol negli anni '60 e '70, e più di recente Peter Halley e Ryan McGinness, crearono a propria volta opere contenenti colori fluorescenti, atti a mostrare la propria emissione caratteristica in luce visibile oppure in

luce UV a seconda dei casi. In Italia si deve all'artista Mario Agrifoglio (1935-2014) la fondazione della corrente "Black Light Art", alla quale è stata dedicata nel 2017 un'esposizione curata dal figlio dell'artista Mario Agrifoglio e svoltasi presso Palazzo Lombardia a Milano.

Ricordiamo che l' "effetto speciale" esibito da tali pigmenti in luce visibile, ovvero la particolare brillantezza del loro colore, è dovuto alla sovrapposizione della radiazione riflessa e della radiazione emessa da essi [32].

Accanto ai pigmenti fluorescenti, sono oggi disponibili anche pigmenti fosforescenti, in grado anch'essi di emettere radiazione a lunghezze d'onde maggiori dopo l'assorbimento di radiazione UV, ma con tempi di emissione più lunghi dopo l'irraggiamento. A differenza della classe appena trattata, in questo caso si tratta più spesso di composti inorganici, tra i quali il primo ad essere utilizzato alla fine degli anni '30 fu il solfuro di zinco drogato con rame, seguito poi dopo oltre mezzo secolo da composti di terre rare e metalli alcalino-terrosi [32].

È opportuno sottolineare che la presenza nelle opere d'arte di questo tipo di materiali pone ai conservatori ed ai restauratori ulteriori problemi, associati alle possibili alterazioni di essi, non diversamente da quanto discusso sopra in generale per i materiali sintetici, ed anche all'eventuale esigenza di preservare il messaggio estetico di tali opere nelle diverse condizioni di illuminazione, ossia sotto luce visibile così come radiazione UV [33]. L'identificazione di tali tipologie di pigmenti è dunque rilevante da questo punto di vista e anche in questo caso l'impiego di tecniche di analisi spettroscopiche non invasive ha consentito di acquisire queste informazioni direttamente nel luogo di esposizione delle opere. Le già citate spettroscopie Raman e di fluorescenza ottica, in particolare, si sono rivelate efficaci nel riconoscere i pigmenti impiegati in diversi dipinti della "Black Light Art" in occasione della mostra milanese sopra menzionata, ad includere i pigmenti convenzionali così come quelli fluorescenti e fosforescenti [34].

## RINGRAZIAMENTI

L'autrice desidera ringraziare tutti coloro, curatori, archeologi e restauratori, che hanno reso possibili questi studi, ponendo quesiti e collaborando con le loro preziose conoscenze nel dare ad essi una risposta.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. L. Pearce Williams, Humphry Davy, *Scientific American*, 1960: 202: 106-120.
2. D. Knight, *Humphry Davy. Science and Power*, Cambridge University Press, Oxford, 1992.
3. H. Davy, Some experiments and observations on the colours used in painting by the ancients, *Philosophical Transactions of the Royal Society of Chemistry*, 1815: 105: 131-159.
4. Ministro per i Beni e le Attività culturali (Italia), D.M. 244 del 20 maggio 2019, *Gazzetta Ufficiale Serie Generale* n. 124, 29 maggio 2019.
5. E. Ferroni, Il contributo delle scienze chimiche per la conoscenza e la conservazione preventiva, *OPD Restauro*, 1999: 11: 97-102.
6. L. Biraghi, *I tre sepolcri santambrosiani scoperti nel gennajo 1864*, Boniardi-Pogliani di Ermemegildo Besozzi, Milano, 1864.
7. S. Bruni, V. Guglielmi, Resine profumate, colori pregiati e fili d'oro nei sepolcri ambrosiani. La storia di un'analisi, la cronaca di un evento, in: *Ambrogio e la sua basilica: atti del quarto dies academicus, 31 marzo - 1 aprile 2008*. p. 155-165, Biblioteca ambrosiana, Milano, 2009.
8. S. Bruni, V. Guglielmi, I duemila anni degli scheletri dei santi raccontati dall'analisi chimica: da ori, porpora e profumi agli ultimi restauri, in: *Apparuit Thesaurus Ambrosius. Le reliquie di Sant'Ambrogio e dei martiri Gervaso e Protaso tra storia, scienza e fede*, C. Faccendini, C. Capponi editori, pagg. 42-49, Silvana, Milano, 2019.
9. Pliny the Elder, *The Natural History*, John Bostock, H.T. Riley editori, libro XII, cap. 36, Taylor and Francis, London, 1855, <https://www.perseus.tufts.edu/hopper/text?doc=Perseus%3Atext%3A1999.02.0137%3Abook%3D12%3Achapter%3D35>
10. Pliny the Elder, *The Natural History*, John Bostock, H.T. Riley editori, libro IX, cap. 60, Taylor and Francis, London, 1855, <http://www.perseus.tufts.edu/hopper/text?doc=Perseus%3Atext%3A1999.02.0137%3Abook%3D9%3Achapter%3D60>
11. C. Faccendini, C. Capponi editori, *Apparuit Thesaurus Ambrosius. Le reliquie di Sant'Ambrogio e dei martiri Gervaso e Protaso tra storia, scienza e fede*, Silvana, Milano, 2019.
12. E. Cornalia, Gli scheletri sant'ambrosiani scoperti nel 1871 in Milano. Osservazioni del Prof. E. Cornalia, in: *Archivio per l'antropologia e la etnologia*, vol. III, fasc. 2, P. Mantegazza editore, pagg. 233-252, Firenze, 1873.
13. S. Bruni, M. Longoni, S. De Meo, F. Scalzo, A. Dibenedetto, V. Guglielmi, Visible-induced spectrofluorimetry as a non-invasive tool for the in situ identification of natural dyes in historical textiles, *Dyes in History and Archaeology*, 2022: in pubblicazione.
14. J. H. Hofenk de Graaff, *The colourful past*, Archetype Publications, London, 2004
15. W. Suida, Documents related to the Trivulzio Tapestries, *Bulletin of the Needle and Bobbin Club*, 1943:27:3-39.

16. F. Grisellini, M. Fassadoni, *Dizionario delle arti e de' mestieri* – Tomo decimosettimo, Modesto Fenzo, Venezia, 1775, <https://books.google.it/books?id=dODP34y5X5QC&printsec=frontcover&hl=it#v=onepage&q&f=false>
17. M. Tabibnia, Motivazioni di un progetto, in: *Intrecci cinesi – Antica arte tessile XV-XIX secolo*, Moshe Tabibnia, Milano, 2011.
18. E. De Luca, G. Poldi, M. Redaelli, C. Zaffino, S. Bruni, Multi-technique investigation of historical Chinese dyestuffs used in Ningxia carpets, *Archaeological and Anthropological Sciences*, 2017: 9: 1789–1798.
19. S. di Lernia, S. Bruni, I. Cislaghi, M. Cremaschi, M. Gallinaro, V. Guglielmi, A. M. Mercuri, G. Poggi, A. Zerboni, Colour in context. Pigments and other coloured residues from the Early-Middle Holocene site of Takarkori (SW Libya), *Archaeological and Anthropological Sciences*, 2016: 8: 381–402.
20. Si veda ad esempio: A. Andreotti, I. Bonaduce, M. P. Colombini, G. Gautier, F. Modugno, E. Ribechini, Combined GC/MS Analytical Procedure for the Characterization of Glycerolipid, Waxy, Resinous, and Proteinaceous Materials in a Unique Paint Microsample, *Analytical Chemistry*, 2006: 78: 4490–4500.
21. M. Vagnini, C. Miliani, L. Cartechini, P. Rocchi, B. G. Brunetti, A. Sgamellotti, FT-NIR spectroscopy for non-invasive identification of natural polymers and resins in easel paintings, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009: 395: 2107–2118.
22. A. Galli, M. Gargano, L. Bonizzoni, S. Bruni, M. Interlenghi, M. Longoni, A. Passaretti, M. Caccia, C. Salvatore, I. Castiglioni, M. Martini, Imaging and spectroscopic data combined to disclose the painting techniques and materials in the fifteenth century Leonardo atelier in Milan, *Dyes and Pigments*, 2021: 187: 109112.
23. T. J. S. Learner, *Analysis of Modern Paints*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2004.
24. M. Fratelli, M. Bestetti, S. Bruni, S. Caravà, V. Guglielmi, S. Minotti, G. Poldi, I. Saccani, A. Tibiletti, Pittura italiana 1950-1960: materiali, metodi esecutivi e questioni conservative. Il progetto diagnostico su alcune opere di Enrico Baj e Lucio Fontana della Collezione Boschi Di Stefano, *Dall'olio all'acrilico, dall'impressionismo all'arte contemporanea. Atti del 7° Congresso internazionale Colore e Conservazione*, V. E. Selva Bonino editore, Milano, 13-14 novembre 2015, Il Prato, 2016.
25. N. Eastaugh, V. Walsh, T. Chaplin, R. Siddall, *Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historic Pigments*, Elsevier, Amsterdam, 2008.
26. L. Bonizzoni, S. Bruni, E. De Luca, V. Guglielmi, L'analisi della composizione dei colori come metodo indiretto per la datazione di un manifesto futurista”, abstract in *Atti del convegno “Science for Contemporary Art”, AIAR*, Ferrara, 1 – 4 marzo 2011.
27. S. Quillen Lomax, T. Learner, A review of the classes, structures, and methods of analysis of synthetic organic pigments, *Journal of the American Institute for Conservation*, 2006: 45: 107-125.
28. M. R. Raychaudhuri, P. Brimblecombe, Formaldehyde oxidation and lead corrosion, *Studies in Conservation*, 2000: 45: 226-232.

29. A. M. Bava, S. Caglio, G. Poldi, I. Villafranca Soissons, Il restauro della collezione di coralli del Banco Popolare, in: *Rosso Corallo. Arti preziose della Sicilia barocca*, C. Arnaldi di Balme, S Castronovo editori, pagg. 55-65, Silvana Editoriale e Fondazione Torino Musei, Cinisello Balsamo (MI), 2008.
30. A. Rava, La conservazione di opere in poliuretano espanso. Il lavoro di Piero Gilardi, *Kermes*, 2015: 98: 14-22.
31. K. Sutherland, C. Schwarzingler, B. A. Price, The application of pyrolysis gas chromatography mass spectrometry for the identification of degraded early plastics in a sculpture by Naum Gabo, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012: 94: 202-208.
32. A. Nurhan Becidyan, *The Chemistry & Physics of Special Effect Pigments & Colorants "What They Are and How They Are Used"*, AESA NY-NJ Section Lecture Series, United Mineral & Chemical Corporation, New, York, 2014.
33. S. Francone, S. Bruni, C. Zaffino, K. Galli, V. Guglielmi, M. Boscacci, The issue of metamerism in Mario Agrifoglio's paintings. Identification of fluorescent pigments through Raman spectroscopy to define a methodology for retouching, *Postprints RECH 4- Croatia*, A. Bailão, S. Sustic editori, Split (Croatia), 20-21 ottobre 2017, pagg. 212-216, University of Split, Academy of Arts, Split, 2017.
34. S. Bruni, V. Guglielmi, Raman Spectroscopy for the Identification of Materials in Contemporary Painting, in: *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History vol. 2*, P. Vandenaabeele, H. Edwards editori, pagg. 157-173, The Royal Society of Chemistry, London, 2019.