

Roma, 5/07/2019

Report SAL3-WP2-Task 2.2 – ADAMO-DTC Lazio

INDAGINI SU CAMPIONI DI CUIOIO DORATO E DIPINTO PROVENIENTI DAL PALAZZO CHIGI DI ARICCIA.

WP2-Task 2.2 “*Tecniche di spettrometria di massa e tecnologie chimiche di analisi*”
L. Tortora (RM3), R. Curini, A. Bianco (RM1)

Introduzione

Nell’ambito del progetto ADAMO, il Laboratorio Analisi Superfici, INFN Roma TRE, ha realizzato lo studio di campioni di cuoio dorato e dipinto provenienti dal Palazzo Chigi di Ariccia e datati al XVII secolo, attraverso un approccio multitecnica. Diverse tecniche analitiche sono state impiegate per poter ottenere precise informazioni a differente scala. In particolare, i campioni sono stati analizzati mediante MA-XRF (*macro X-ray fluorescence*), ATR-FTIR (*Attenuated Total Reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy*) e mediante bombardamento ionico a bassa energia ToF-SIMS (*time of flight secondary ion mass spectrometry*).

In questa fase del progetto, particolare attenzione è stata rivolta alla spettrometria ToF-SIMS, tecnica di analisi di superficie, che permette di individuare e localizzare contemporaneamente la presenza di composti inorganici e organici difficili da identificare mediante l’impiego di tecniche analitiche convenzionali.

Lo scopo del lavoro è stato quello di ottenere informazioni sui materiali costitutivi (cuoio, foglia d’argento, vernice dorata e strati dipinti), sulla tecnica di produzione di cuoio e sulla presenza di eventuali prodotti di degrado.

Risultati

Le indagini MA-XRF, ATR-XRF e ToF-SIMS sono state effettuate su tre frammenti di cuoio dorato e dipinto (Figura 1a). I tre campioni presentano un supporto in cuoio ricoperto con una foglia d’argento e vernice dorata. Nei campioni 1 e 2 si osservano, inoltre, alcuni strati dipinti (aree rosse e verdi). Il campione 2 è caratterizzato anche da piccole aree di colore blu che possono essere meglio apprezzate osservando l’immagine in Figura 1b.

Nel campione 3, oltre alla vernice dorata e alle aree dipinte in rosso, si osserva bene la sottostante foglia d’argento a causa dell’infragilimento e perdita della vernice sovrastante.

In Figura 1a, i quadrati in rosso, blu e verde indicano, rispettivamente, le zone analizzate mediante MA-XRF, ATR-FTIR e ToF-SIMS. Infine, in Figura 1b sono mostrati in dettaglio i diversi materiali (supporto in cuoio, foglia d’argento, vernice dorata, aree dipinte in blu, rosso e verde) analizzati.

Di seguito, si riportano i risultati ottenuti.

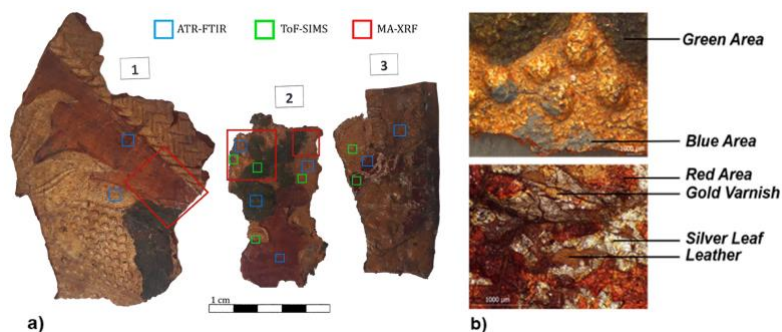


Figura 1. Frammenti di cuoio dorato e dipinto (a) e materiali analizzati (b).

Supporto in Cuoio e Foglia d'Argento

La analisi ToF-SIMS effettuata in polarità positiva sul supporto in cuoio e la foglia d'argento hanno rilevato la presenza di diversi ioni tra cui Ca^+ (m/z 40), CaOH^+ (m/z 57), Ag^+ (m/z 107), FeSO_4^+ (m/z 152) e FeSO_5H^+ (m/z 169). Calcio e ferro sono stati identificati contemporaneamente anche attraverso le indagini MA-XRF. La presenza del calcio e del ferro è da attribuire ai processi di conciatura delle pelli. Inoltre, nelle aree in cui l'infragilimento della vernice dorata ha causato l'esposizione della foglia d'argento, le indagini ToF-SIMS hanno evidenziato la presenza di diversi prodotti di degrado. In queste aree, infatti, oltre a cluster di ioni di argento, sono stati identificati ossidi di argento, cloruri e solfuri di argento (Figura 2). Inoltre, le analisi ToF-SIMS effettuate in polarità negativa hanno identificato la presenza di ioni CN^- , P^- , CNO^- , PO^- , PO_2^- e PO_3^- ascrivibili a prodotti proteici provenienti probabilmente o dalla colla animale utilizzata per far aderire la foglia d'argento al supporto in cuoio o dagli strati più superficiali. Segnali attribuibili a composti proteici sono stati rilevati anche nelle successive aree analizzate e sono stati confermati anche dalle indagini ATR-FTIR.

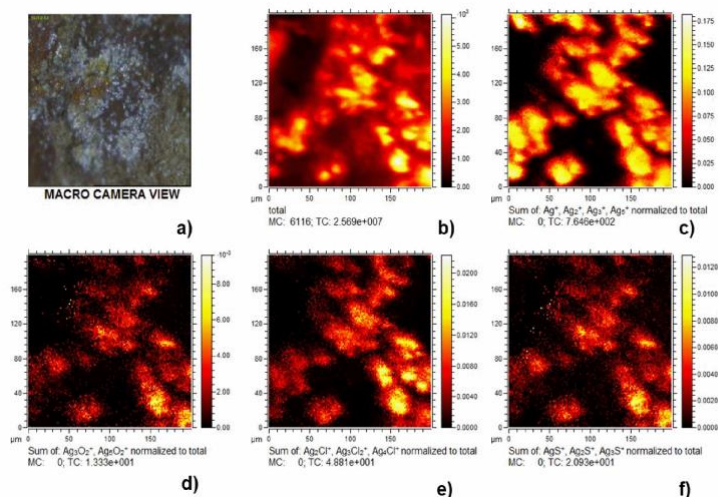


Figura 2. Mappe chimiche ToF-SIMS della foglia d'argento. a) area analizzata; b) totale della distribuzione di ioni; c) somma degli ioni di argento; d) somma degli ossidi di argento; e) somma dei cloruri di argento; f) somma dei solfuri di argento.

Vernice dorata

Nella vernice dorata, le indagini ToF-SIMS hanno rivelato la presenza di ioni Pb^+ e PbOH^+ . Analogamente, le analisi MA-XRF hanno mostrato una distribuzione omogenea del piombo su tutte le aree analizzate. I risultati ottenuti, sulla base delle antiche ricette relative alla preparazione della vernice dorata, suggeriscono l'uso del piombo come siccativo o come pigmento inorganico (Massicot, PbO).



Inoltre, mediante ToF-SIMS sono stati identificati diversi acidi grassi di cui alcuni riconducibili alla composizione dell'olio di lino che, generalmente, veniva utilizzato insieme a composti a base di piombo nella preparazione della vernice dorata. La contemporanea presenza dell'acido arachidonico, linoleico e lignocericico potrebbe suggerire, inoltre, l'uso di aloe come colorante organico. Bande di assorbimento indicative della presenza di oli, proteine e resine (colofonia) sono state identificate mediante ATR-FTIR.

Aree Blu

Le analisi ToF-SIMS effettuate sulle aree blu hanno identificato diversi ioni tra cui Pb^+ e cluster di ossidi e idrossidi di piombo. La presenza di piombo localizzato principalmente nelle aree blu è stata confermata anche dagli esperimenti MA-XRF.

Inoltre, la determinazione dello ione molecolare $C_{16}H_{11}N_2O_2^+$ (m/z 263) e relativa frammentazione ($C_{16}H_{11}N_2O^+$, m/z 247) confermano l'uso di indaco come pigmento. Segnali caratteristici di acidi grassi sono stati inoltre rivelati. Bande di assorbimento (1079 , 1044 , 680 e 658 cm^{-1}) ascrivibili alla presenza di biacca ($(PbCO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$) sono state rilevate dalle analisi ATR-FTIR (Figura 3). I risultati ottenuti suggeriscono l'uso di indaco su biacca e di un legante oleoso nelle aree di colore blu.

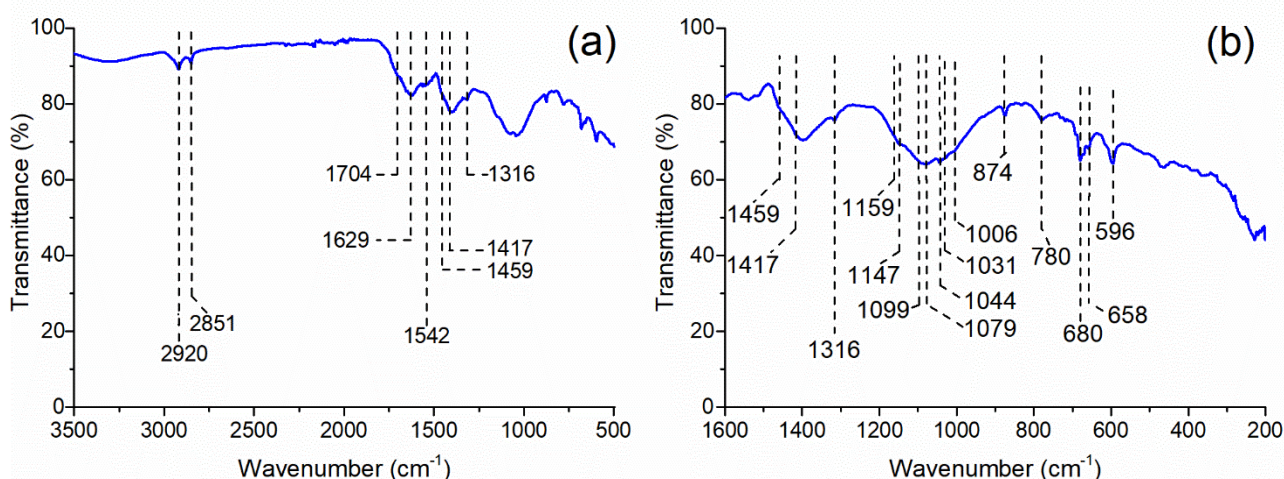


Figura 3. Spettri ATR-FTIR delle aree blu nel range $3500\div 500\text{ cm}^{-1}$ (a) e $1600\div 200\text{ cm}^{-1}$ (b). Bande di assorbimento a 1079 , 1044 , 680 e 658 cm^{-1} ascrivibili all'uso di biacca come substrato dell'indaco.

Nelle stesse aree analizzate, le indagini ToF-SIMS hanno rilevato saponi di piombo come prodotti di degrado e segnali ascrivibili all'uso di colofonia come resina. Ad ogni modo, è importante sottolineare, che le analisi ATR-FTIR hanno identificato la presenza di colofonia anche in altre aree selezionate, come è stato descritto precedentemente.

Aree Verdi

Le indagini ToF-SIMS e MA-XRF hanno evidenziato la presenza di rame omogeneamente distribuito nelle aree verdi. Di seguito si riportano le mappe elementali MA-XRF (Figura 4) dove è possibile osservare la localizzazione del rame nelle zone dipinte in verde. Inoltre, mediante gli esperimenti ToF-SIMS ottenuti in polarità negativa sono stati identificati due frammenti (CHO_2^- , m/z 45 e $CuOH^-$, m/z 80) che suggeriscono l'uso di verdigris, un tipico pigmento verde ampiamente utilizzato nella



pittura ad olio. Questi risultati sono stati confermati anche dalle analisi ATR-FTIR, le quali hanno permesso di identificare, inoltre, ossalati di rame come prodotti di degrado esclusivamente nelle aree verdi.

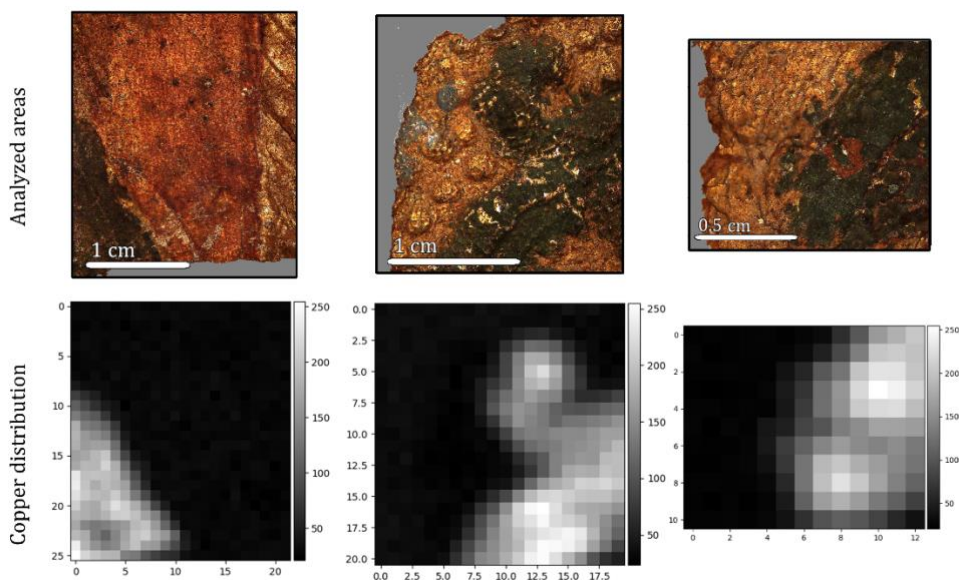


Figura 4. Immagini di distribuzione elementare del rame acquisite mediante MA-XRF.

Aree Rosse

Le indagini sulle aree rosse non hanno riportato risultati soddisfacenti. L'interpretazione di alcuni picchi negli spettri di massa ottenuti sulle aree rosse è risultata di difficile interpretazione a causa della presenza di picchi molto più intensi relativi ad acidi grassi e ossidi di piombo presenti nella vernice sottostante. Analogamente, gli spettri ATR-FTIR delle zone rosse sono risultati simili a quelli ottenuti nelle aree di colore giallo (vernice dorata). Ulteriori approfondimenti sono necessari per definire la natura delle zone dipinte in rosso.

Conclusioni

L'approccio multitecnica utilizzato per studiare i campioni di cuoio dorato e dipinto provenienti dal Palazzo Chigi di Ariccia, ha permesso di ottenere informazioni sui materiali costitutivi (supporto in cuoio, foglia d'argento, vernice dorata e strati dipinti), tecnica di produzione e prodotti di degrado. In particolare, la spettrometria ToF-SIMS è stata principalmente impiegata come tecnica di analisi superficiale per l'identificazione e localizzazione di composti organici e inorganici. Inoltre, sebbene a diversa scala, la spettroscopia infrarossa (ATR-FTIR) ha fornito interessanti informazioni di supporto alle indagini ToF-SIMS. Infine, l'analisi MA-XRF è stata cruciale per confermare per aree più ampie le considerazioni fatte a scala micrometrica sui componenti inorganici.

I risultati preliminari del suddetto lavoro sono stati sottomessi per la pubblicazione sulla rivista scientifica "*Applied Science-MDPI*" come invited paper per lo special issue "Applications of Surface Science Methods in the Field of Cultural Heritage".

Sviluppi in corso



Istituto Nazionale
di Fisica Nucleare
C.F. 84001850589

Laboratorio Analisi Superfici Sez. di Roma Tre
via della Vasca Navale, 84 - 00146 Roma
Tel. 06 57337261 - Fax 06 57337059

I campioni sono attualmente in possesso dell'unità RM1 per ulteriori analisi sulla componente organica relativa alla zona rossa e gialla.

All'interno del Task 2.2 sono infatti previste ulteriori analisi (**HPLC-MS**, *High-performance liquid chromatography* e **SERS**, *Surface Enhanced Raman Scattering*) che saranno realizzate dal Laboratorio di Chimica dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza".

Analisi di Spettroscopia Raman saranno effettuate, inoltre, dal dipartimento di Scienze dell'Università Roma TRE (responsabile Dott.ssa Armida Sodo).

*Luca Tortora Ph.D.
Dipartimento di Scienze
Università Roma Tre
Via della Vasca Navale 84
00146 Roma
tel. lab Secondary Ion Mass Spectrometry +39 06 57337385
tel. ufficio +39 06 57337261*

*Responsabile del Laboratorio Analisi Superfici INFN Roma Tre
Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN)
Sec. Roma Tre
Via della Vasca Navale 84
00146 Rome*

