



**Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile**

Misure spettroscopiche sui busti marmorei di palazzo Chigi di Ariccia nell'ambito del progetto ADAMO

OGGETTO	Misure LIF e Raman sui busti marmorei di palazzo Chigi di Ariccia nell'ambito del progetto ADAMO	
DATE ATTIVITA'	2019	
LUOGO ATTIVITA'	Lazio	
PERSONALE ENEA COINVOLTO		
Nome e Cognome	Funzione /struttura	Società
Valeria Spizzichino	Ricercatore FSN-TECFIS-DIM	ENEA
Maria Federica Caso	Assegnista di ricerca FSN-TECFIS-DIM	ENEA
Luisa Caneve	Ricercatore FSN-TECFIS-DIM	ENEA
Adriana Puiu	Ricercatore FSN-TECFIS-DIM	ENEA
Rosaria D'Amato	Ricercatore FSN-TECFIS-MNF	ENEA

Misure spettroscopiche sui busti marmorei di palazzo Chigi di Ariccia nell'ambito del progetto ADAMO

I BUSTI IN ESAME.....	Errore. Il segnalibro non è definito.
ANALISI LIF	Errore. Il segnalibro non è definito.
ANALISI RAMAN	21

I BUSTI IN ESAME

Il progetto ADAMO ha previsto l'analisi dei tre busti marmorei della scuola di Bernini presenti a palazzo Chigi di Ariccia, che non risultavano essere stati mai restaurati.



A una prima analisi visiva i busti presentano forti effetti di chiaroscuro forse ottenuto grazie all'applicazione di pigmento nero con un legante proteico.

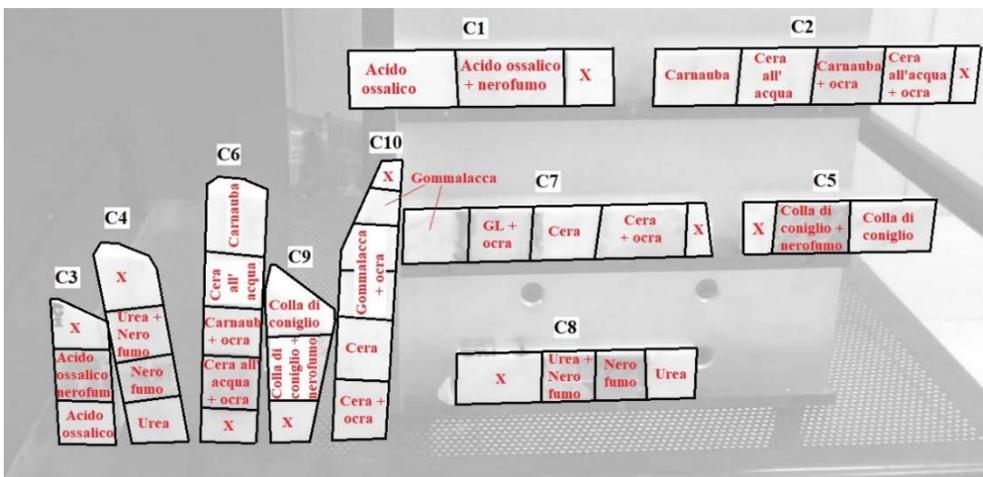
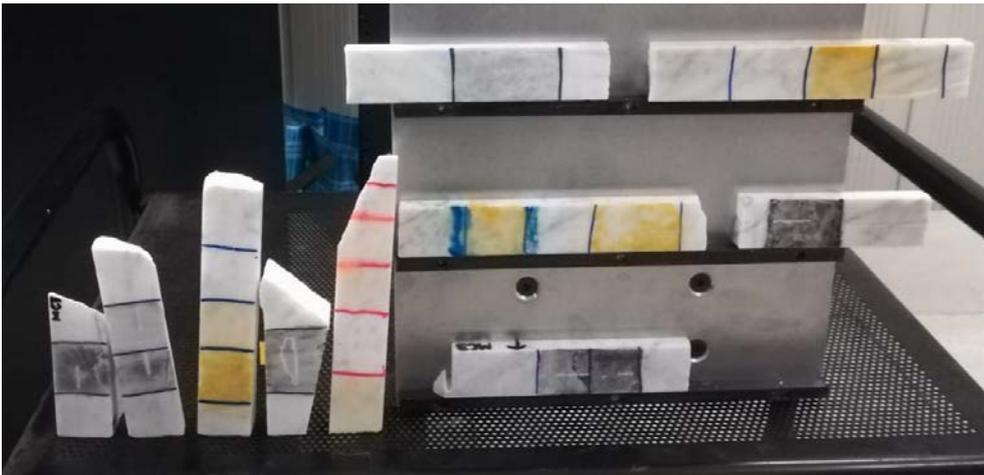
Su tutti e tre i busti sono state effettuate misure LIF con il sistema Forlab (2 viste, destra e sinistra) e puntuale (una sola vista, profili destri) e misure Raman (puntuali su tutti e tre i busti, varie misure per busto in punti significativi).

ANALISI LIF

Prima di effettuare le analisi in situ sono state condotte delle misure LIF su campioni di riferimento di marmo e di alluminio con differenti trattamenti. Le misure sono state sia di tipo puntuale che scansioni effettuate su tutti i campioni contemporaneamente.

I campioni di riferimento sono costituiti da marmi di carrara grigi presi in cava trattati con:

- Urea, urea + nero fumo (C4, C8)
- Acido ossalico, acido ossalico + nero fumo (C1, C3)
- Colla di coniglio, Colla di coniglio + nero fumo (C5, C9)
- Gommalacca, gommalacca + Ocra gialla (C7, C10)
- Cera micro cristallina, cera micro cristallina + ocra gialla (C7, C10)
- Carnauba, carnauba + ocra gialla (C2, C6)
- Cera all'acqua, Cera all'acqua + ocra gialla (C2, C6)

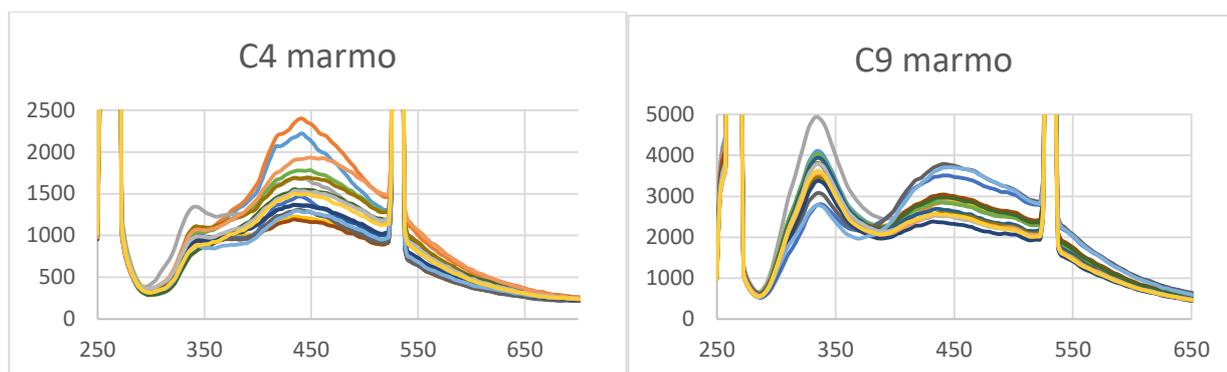


Caratteristiche chimiche e spettri LIF dei campioni di riferimento preparati in laboratorio

- Marmo di carrara

Composizione: carbonato di calcio, CaCO_3 e eventuali impurezze

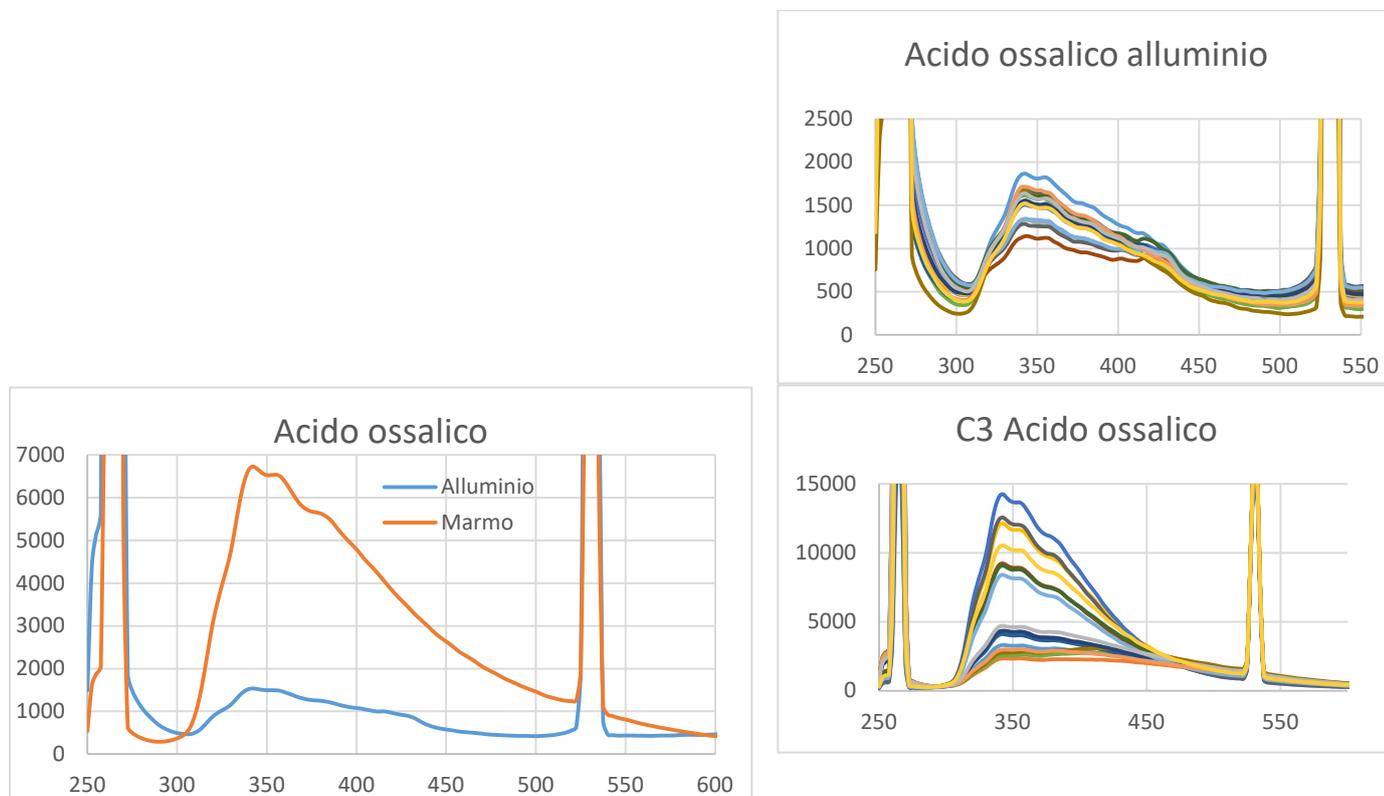
Bande: banda a 320-600 nm con picco a 340 nm.



- Acido ossalico

Composizione: acido ossalico, $(\text{COOH})_2$

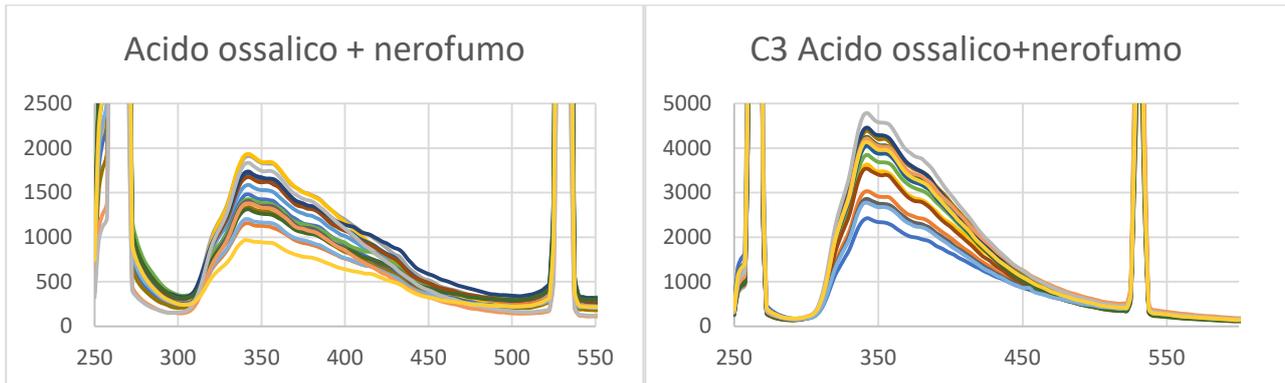
Bande: 350 nm. Nel campione C3 le differenze di intensità sono riferibili ad una scarsa uniformità della stesura



- Acido ossalico + nerofumo

Composizione: acido ossalico, $(\text{COOH})_2$ + carbonio con piccole percentuali di policiclici aromatici e impurezze

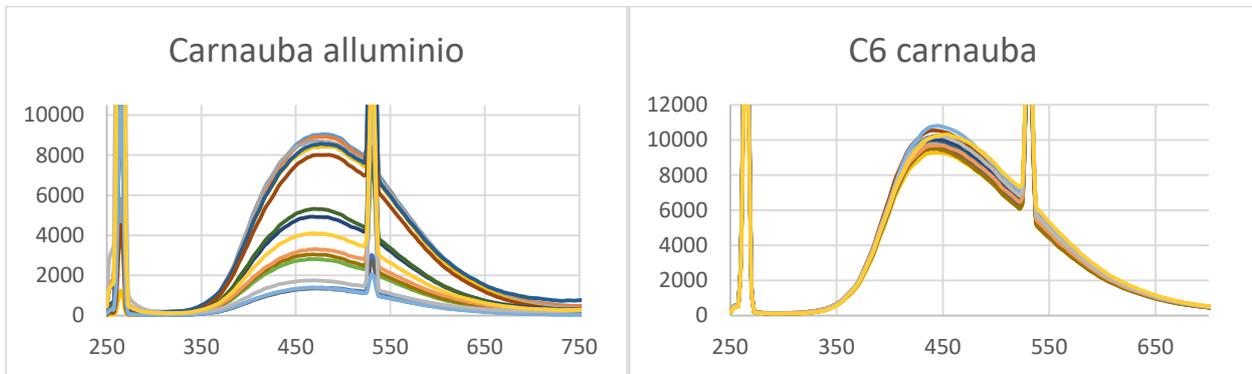
Bande: 350 nm. Differenze pressoché nulle con acido ossalico semplice, forse il nerofumo spegne il leggero picco dopo 400. Simili differenze anche per il campione C3.



- Carnauba

Composizione: esteri di acidi grassi (acido carnaubico e acido cerotico) (80-85%), alcoli grassi (10-15%), acidi (3-6%) e idrocarburi (1-3%)

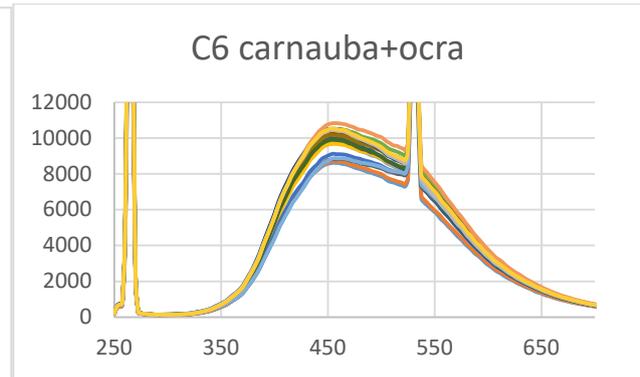
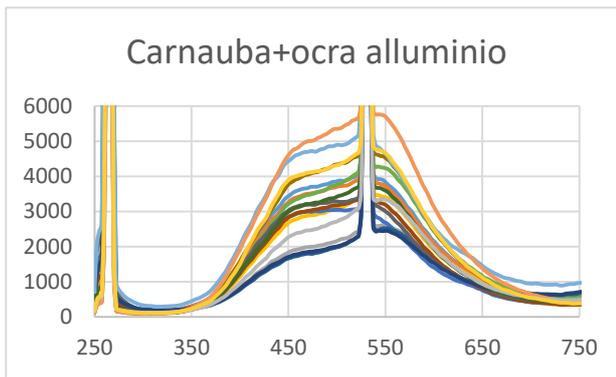
Bande: 480 nm intensa, sia alluminio che marmo.



- Carnauba + ocra

Composizione: esteri di acidi grassi (acido carnaubico e acido cerotico) (80-85%), alcoli grassi (10-15%), acidi (3-6%) e idrocarburi (1-3%) + limonite, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (composizione variabile)

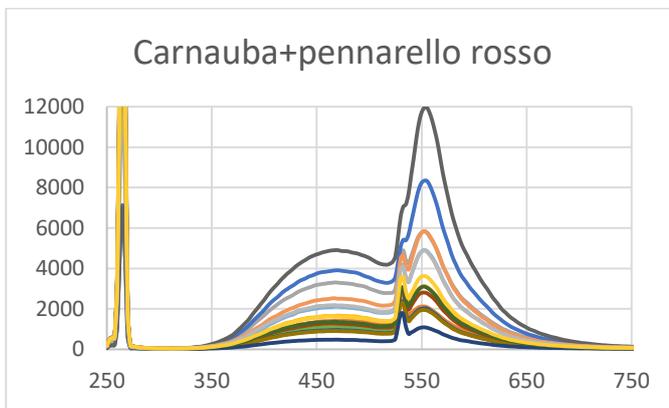
Bande: su alluminio banda da 450 nm a 600 (dovuto all'ocra) + picco a 550 nm, pennarello rosso. Su marmo uguale banda da 450 nm a 600, pennarello assente o meno intenso.



- Carnauba + pennarello rosso

Composizione: esteri di acidi grassi (acido carnaubico e acido cerotico) (80-85%), alcoli grassi (10-15%), acidi (3-6%) e idrocarburi (1-3%) + colorante rosso (?)

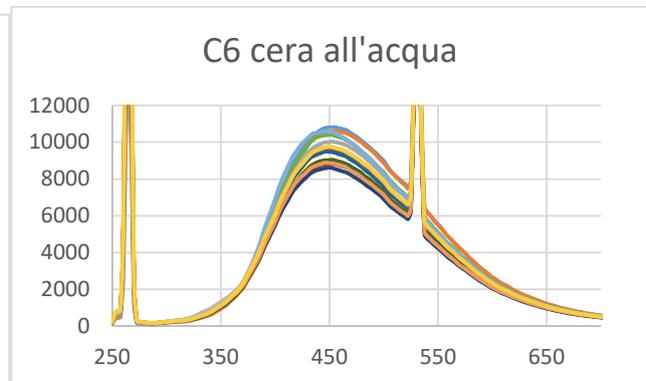
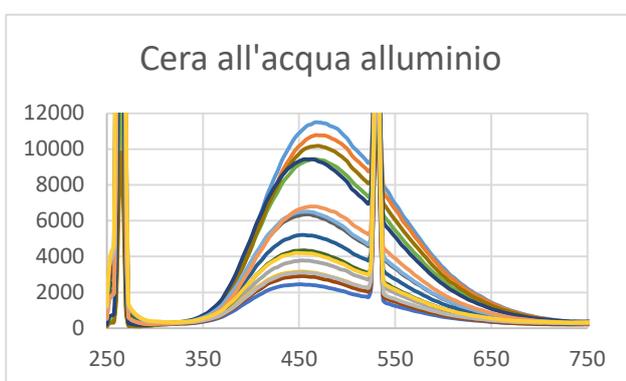
Bande: 480 nm + 550 nm intenso, pennarello rosso.



- Cera all'acqua

Composizione: esteri di acidi grassi (acido carnaubico e acido cerotico) (80-85%), alcoli grassi (10-15%), acidi (3-6%) e idrocarburi (1-3%) (emulsione di cera carnauba in acqua).

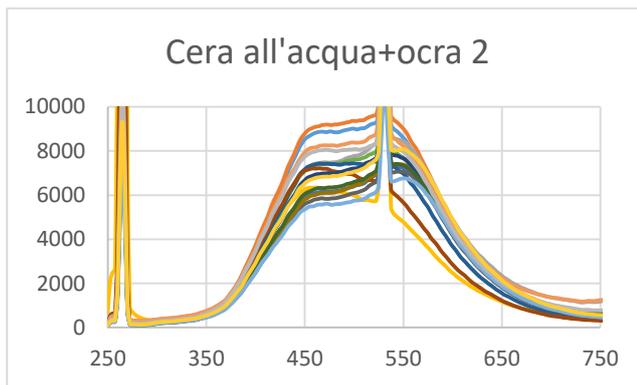
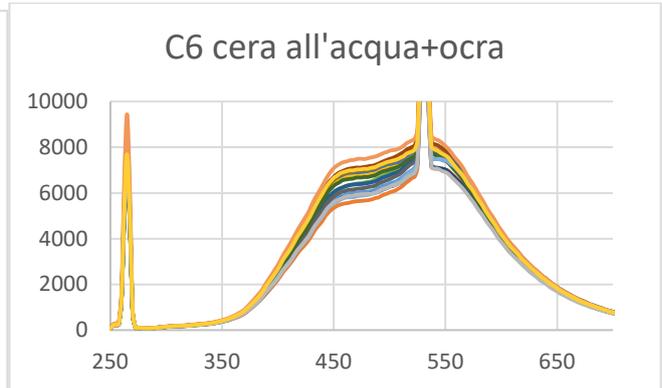
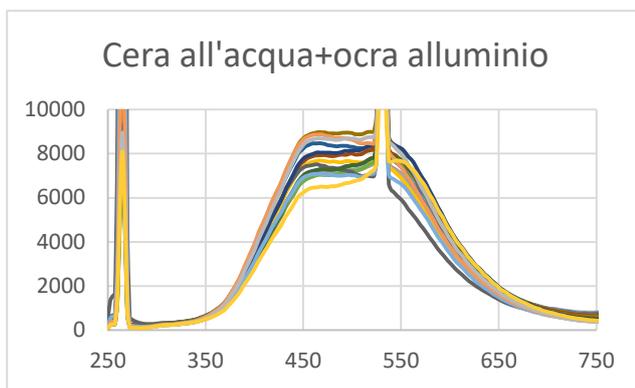
Bande: su alluminio banda a 480 nm intensa, come carnauba. Su marmo banda spostata a 450 nm.



- Cera all'acqua + ocra

Composizione: esteri di acidi grassi (acido carnaubico e acido cerotico) (80-85%), alcoli grassi (10-15%), acidi (3-6%) e idrocarburi (1-3%) (emulsione di cera carnauba in acqua) + limonite, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (composizione variabile)

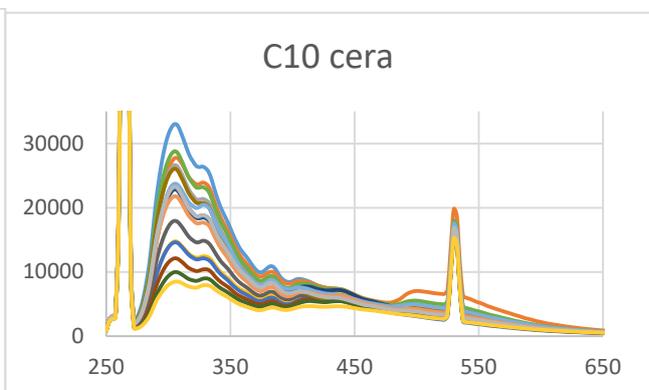
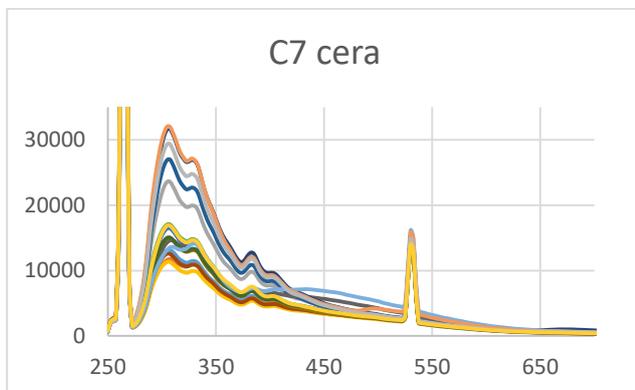
Bande: su alluminio banda da 450 a 550 nm (dovuto all'ocra), solo in alcuni traccia di pennarello rosso. Su marmo banda da 450 a 550 nm con pennarello più presente.



- Cera microcristallina

Composizione: alcani ramificati e cicloalcani.

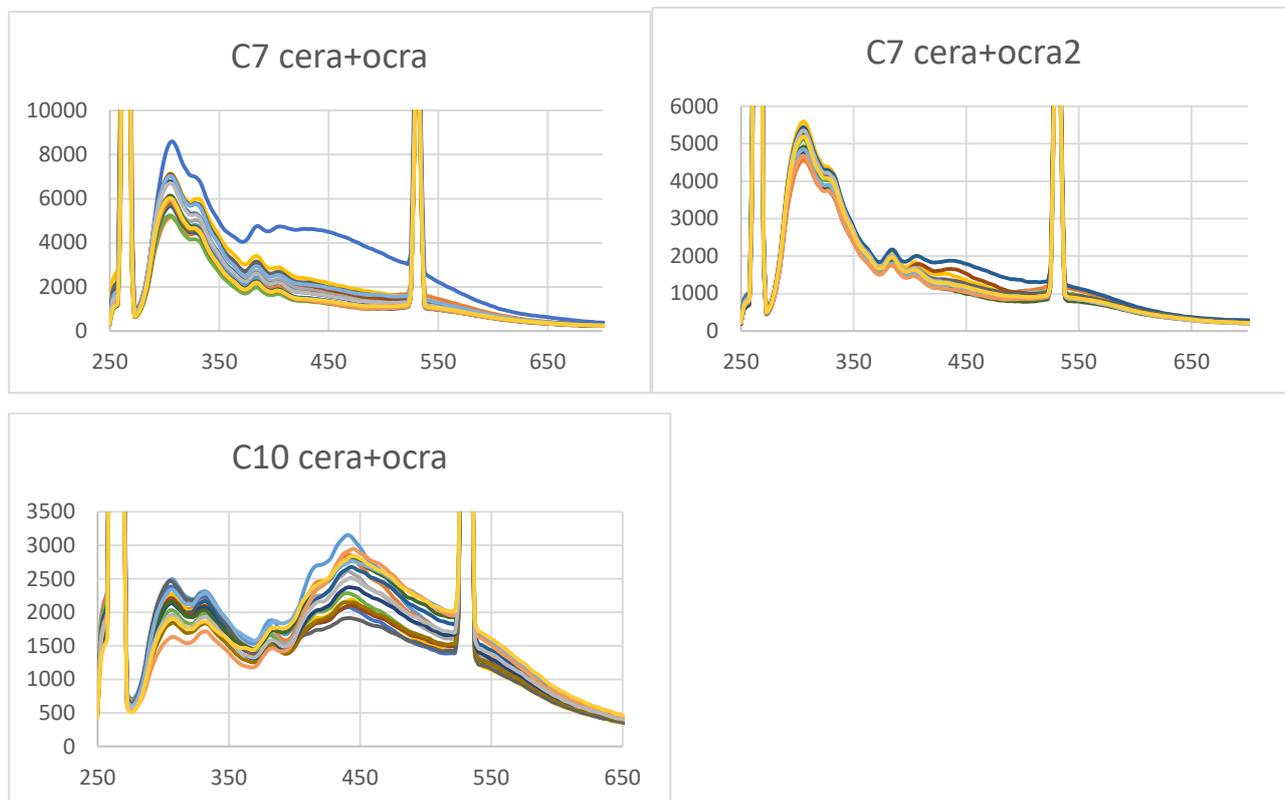
Bande: alluminio non pervenuto. Su marmo banda intensissima da 280 a 450 nm.



- Cera microcristallina + ocre

Composizione: alcani ramificati e cicloalcani+ limonite, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (composizione variabile).

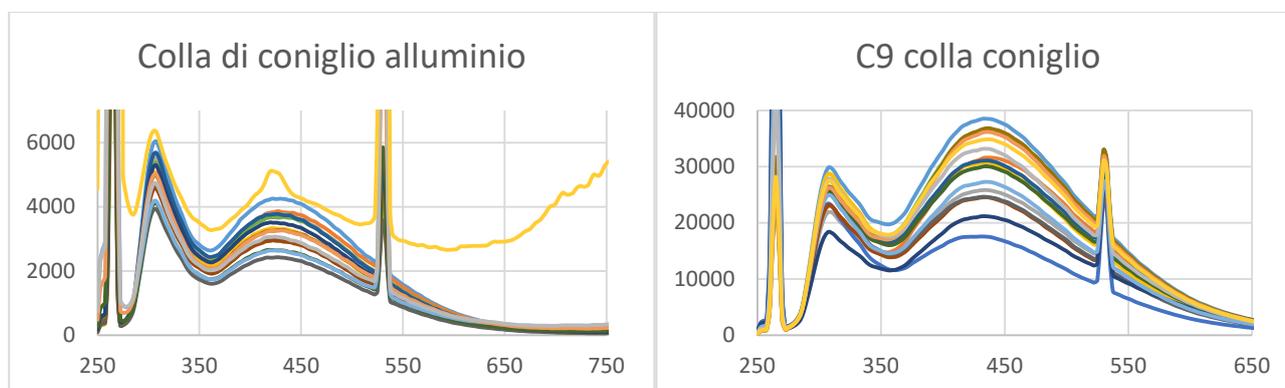
Bande: alluminio non pervenuto. Su marmo banda da 280 a 450 nm, molto meno intensa di quella della cera assoluta. Il campione 10 presenta anche una banda tra 400 e 500 nm.



- Colla di coniglio

Composizione: proteine (MW variabile a seconda della preparazione, collagene principalmente) estratte dalla pelle di coniglio (cascami)

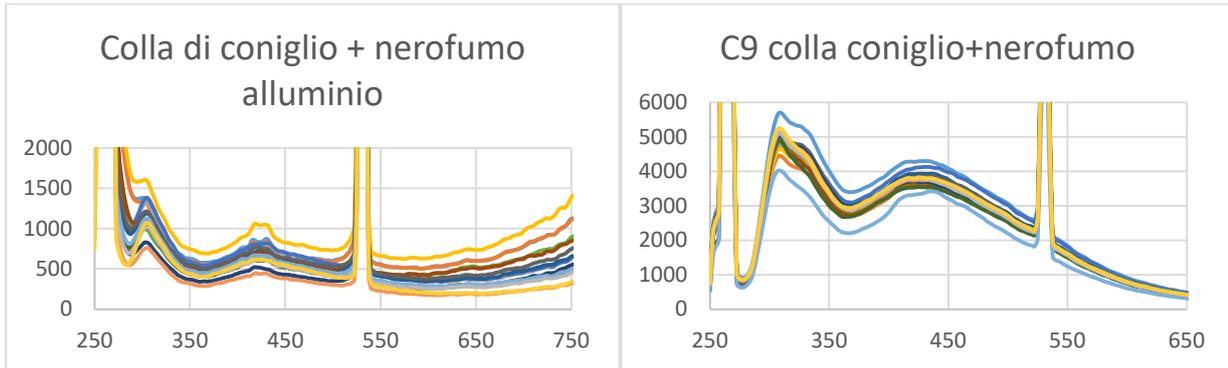
Bande: picco a 270 nm, banda 370-440 nm, che diventa più intensa del picco nel campione su marmo.



- Colla di coniglio + nerofumo

Composizione: proteine (MW variabile a seconda della preparazione, collagene principalmente) estratte dalla pelle di coniglio (cascami) + carbonio con piccole percentuali di policiclici aromatici e impurezze

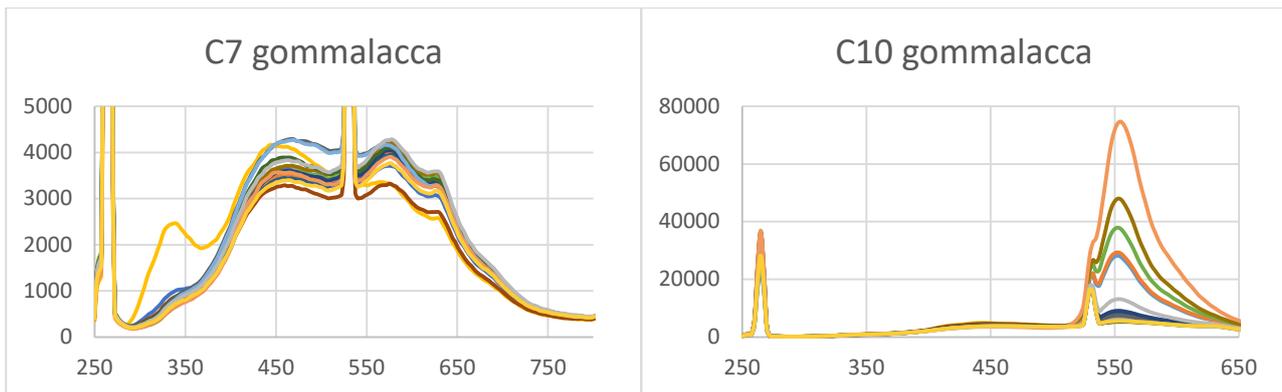
Bande: picco a 270 nm, banda 370-440 nm ma di intensità decisamente minore, il nerofumo spegne la fluorescenza. Su marmo leggermente più intenso, ma potrebbe dipendere dalla quantità applicata.



- Gommalacca

Composizione: proteine (MW variabile a seconda della preparazione, collagene principalmente) estratte dalla pelle di coniglio (cascami)

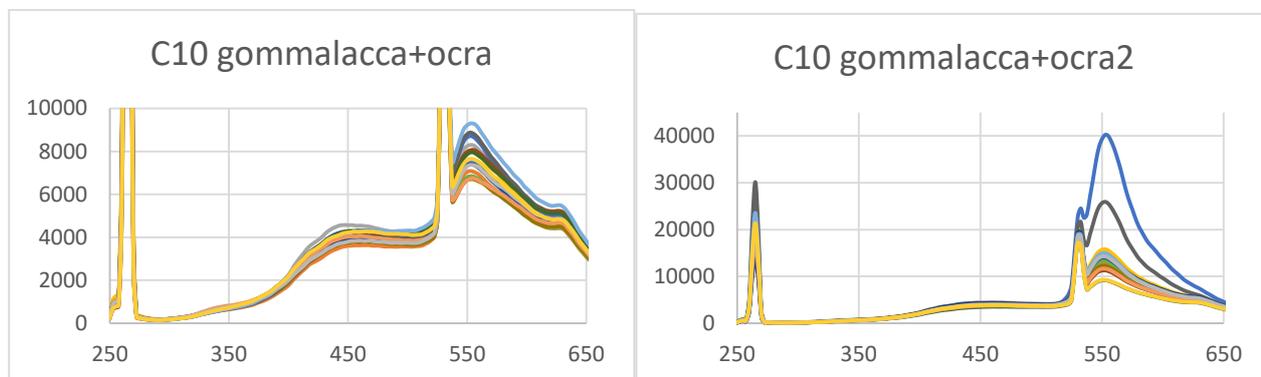
Bande: alluminio non pervenuto. Il campione 7 presenta un leggero picco a 340 nm (eccetto una misura, intenso), banda 350-700 nm. Forse pennarello rosso. Il campione 10 ha uno spettro completamente diverso, con banda intensissima tra 520 e 600 nm.



- Gommalacca + ocre

Composizione: proteine (MW variabile a seconda della preparazione, collagene principalmente) estratte dalla pelle di coniglio (cascami) + limonite, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (composizione variabile)

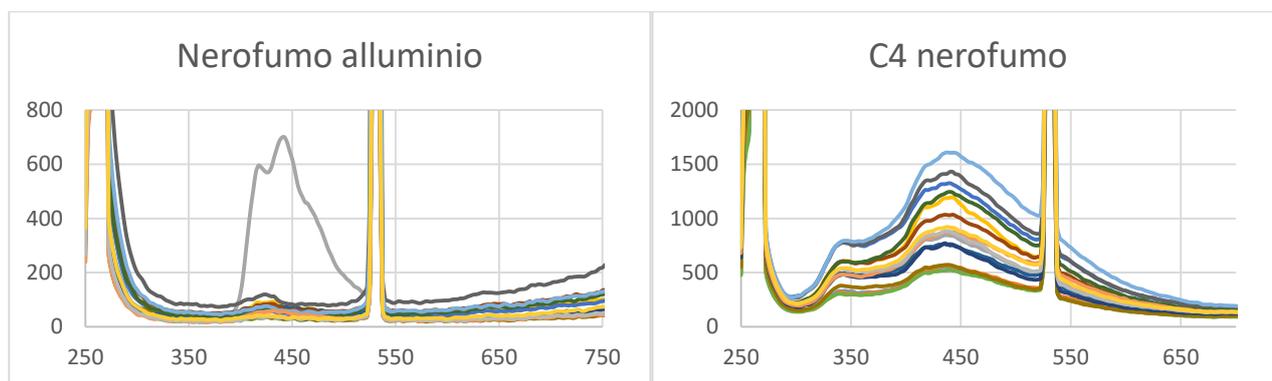
Bande: alluminio non pervenuto. Il campione presenta la stessa banda intensissima tra 520 e 600 nm del campione di gommalacca 10, con una gobba a 630 nm, e in uno dei due set di spettri registrati un'altra di minore intensità tra 400 e 500 nm.



- Nerofumo

Composizione: carbonio con piccole percentuali di policiclici aromatici e impurezze

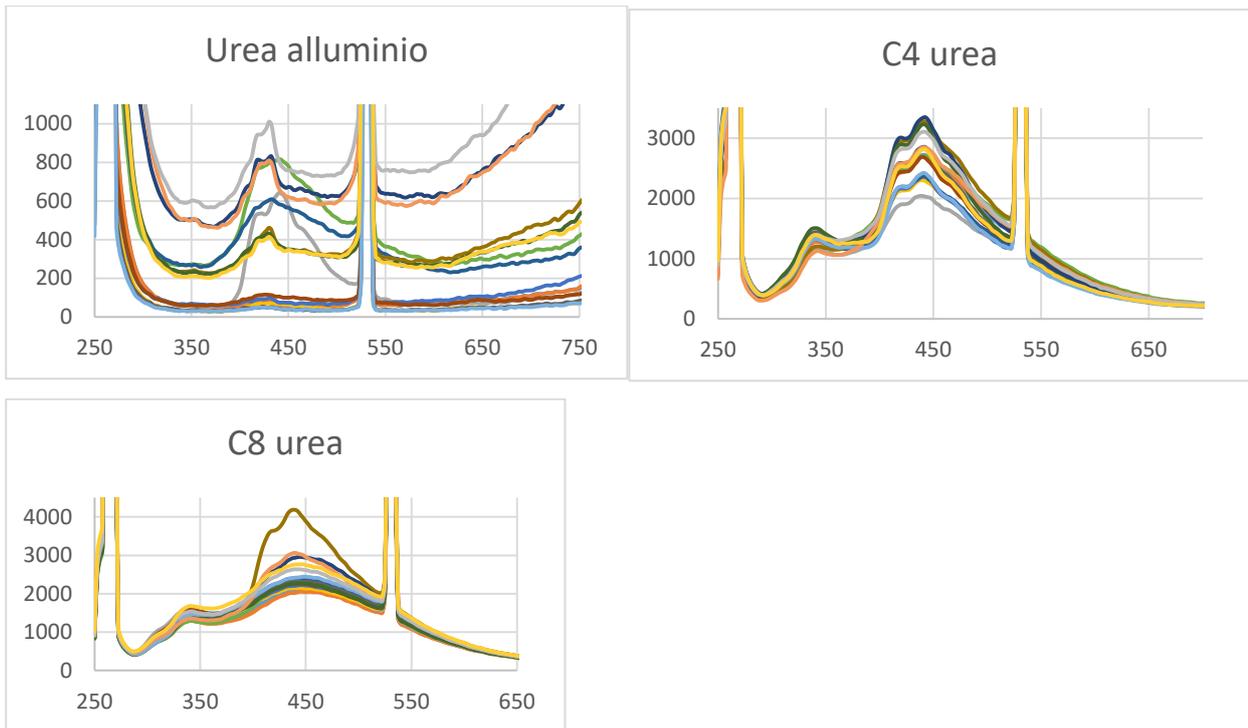
Bande: in alluminio leggero picco a 425 nm (background?), fluorescenza praticamente nulla. Su marmo banda a 320-600 nm con picco a 340 nm. È lo spettro del marmo con fluorescenza attenuata.



- Urea

Composizione: urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

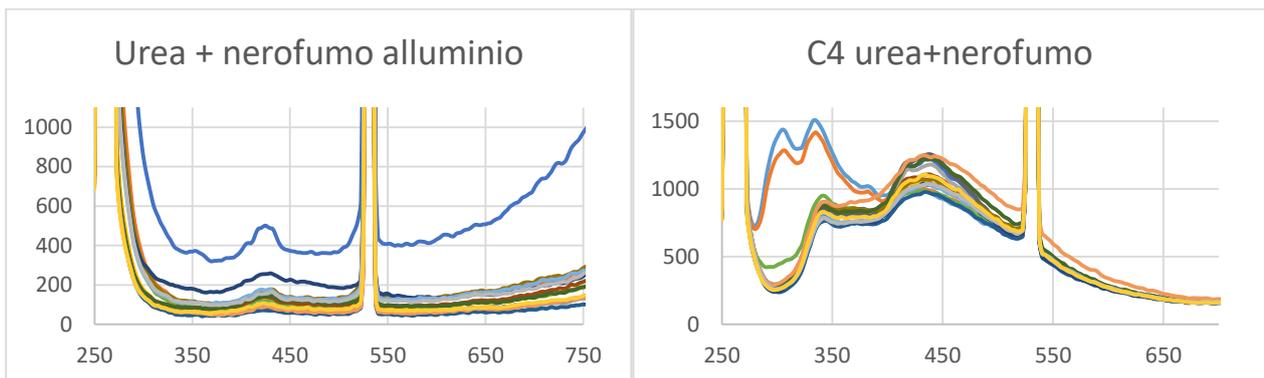
Bande: su alluminio banda poco intensa tra 400 e 520 nm, non sempre presente. Su marmo picco a banda a 320-600 nm con picco a 340 nm. È molto simile allo spettro del marmo con fluorescenza leggermente maggiore.

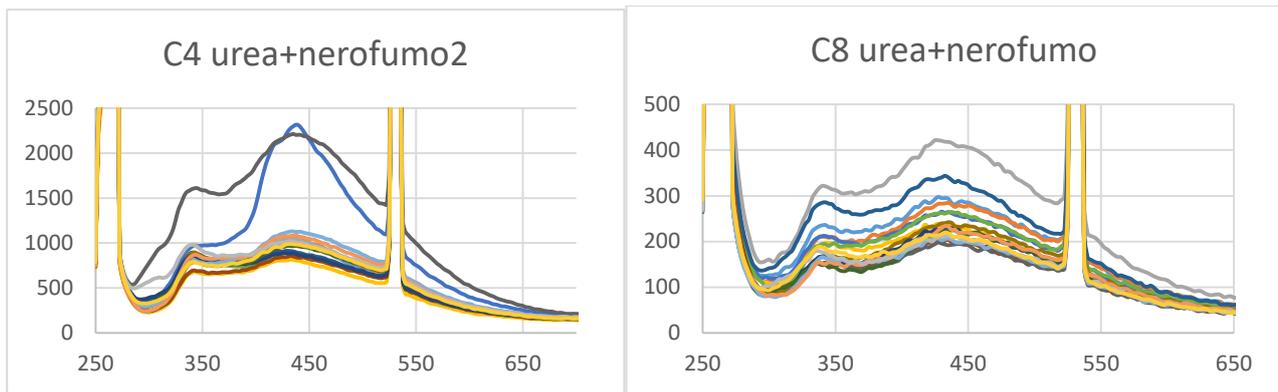


- Urea + nerofumo

Composizione: urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ + carbonio con piccole percentuali di policiclici aromatici e impurezze

Bande: su alluminio banda poco intensa tra 400 e 440 nm, non sempre presente. Anche in questo caso il nerofumo spegne la fluorescenza. Su marmo picco a banda a 320-600 nm con picco a 340 nm. È lo spettro dell'urea con minore fluorescenza. Cambia il rapporto tra il picco e la banda. Alcune misure non coerenti.



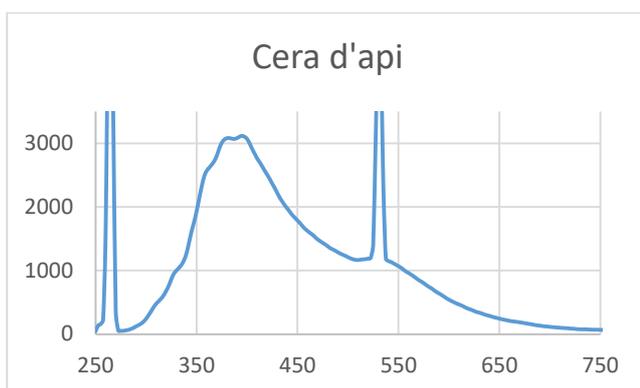


In passato erano state effettuate altre misure di riferimento su un campione di marmo con trattamenti preparato dai restauratori di palazzo Altemps:

- Cera d'api

Composizione: 70-80% di esteri di acidi cerosi a lunga catena (30-32 atomi di carbonio) di alcoli alifatici, con un rapporto di 6:1 tra i due componenti principali triacontanilpalmitato (palmitato di miricile) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{29}\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ e acido cerotico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$ (monoesteri 35%, diesteri 14%, triesteri 3%, idrossi monoesteri 4%, idrossi poliesteri 8%, esteri acidi 1%, poliesteri acidi 2%); 12-16% di idrocarburi; 12-14% di acidi grassi liberi e derivati (acido palmitico, palmitati, idrossipalmitati ecc.); 1-2% di alcoli liberi; 1-2% di acqua; 1-6% di pigmenti ed altre sostanze.

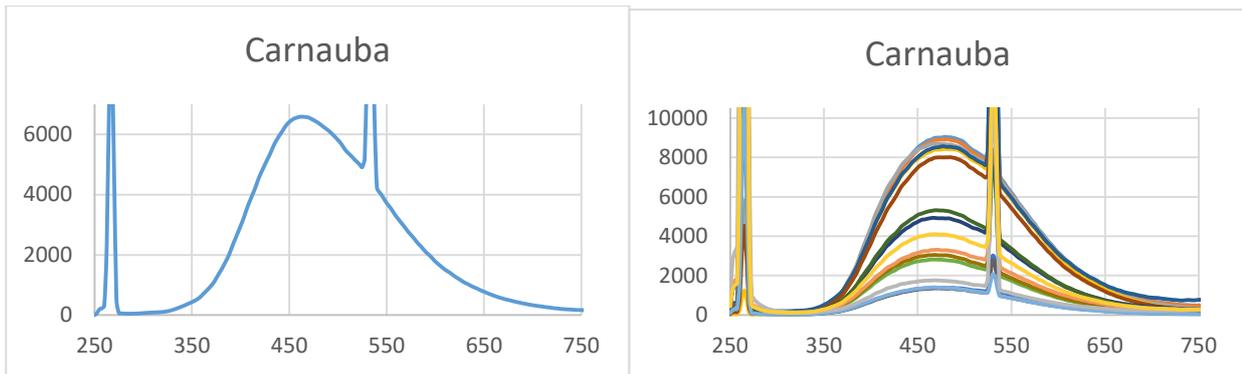
Bande: banda tra 300 e 550 nm, non sempre presente..



- Carnauba

Composizione: esteri di acidi grassi (acido carnaubico e acido cerotico) (80-85%), alcoli grassi (10-15%), acidi (3-6%) e idrocarburi (1-3%)

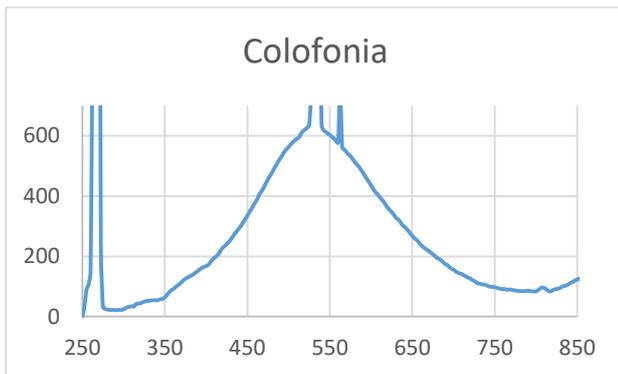
Bande: 480 nm intensa. Messa a confronto grafico con misure dei campioni di riferimento. Abbastanza simili.



- Colofonia

Composizione: 90% di acidi resinici (90% acido abietico, un diterpene ($C_{20}H_{30}O_2$), 10% è un mix di acido diidroabietico ($C_{20}H_{32}O_2$) e acido deidroabietico ($C_{20}H_{28}O_2$) e 10% di materia neutra.

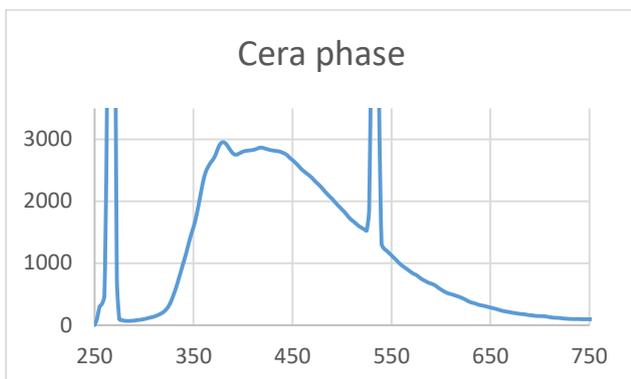
Bande: banda tra 400 e 700 nm, molto poco intensa.



- Cera phase (microcristallina?)

Composizione: alcani ramificati e cicloalcani.

Bande: banda tra 300 e 600 nm, con picco a 380.



Algoritmi per distinzione tra trattamenti differenti

Son stati studiati i differenti massimi negli spettri di fluorescenza delle varie sostanze per cercare di distinguerle.

In passato (confronta tesi di laurea L.Bertani) per l'individuazione di cere su marmi era stato individuato il rapporto 376/290 con threshold 10 come significativo nella distinzione tra marmi e cere, testato sulle misure LIF effettuate con sistema FORLAB sul sarcofago delle due oranti del museo delle catacombe di San Sebastiano .

In passato era stato usato per distinguere marmo greco da marmo italiano 532/415 con threshold 0.71 (coefficiente angolare della bisettrice dell'angolo formato dalle due rette che individuano i valori di tale rapporto per il marmo greco e quello italiano). Per valori maggiori a 0.71 è marmo greco, per valori inferiori (ma maggiori di zero) è marmo italiano. Tale algoritmo sembra andare bene se non ci sono trattamenti superficiali. Ci sono, però, dei trattamenti che con questo criterio simulano il marmo, come l'acido ossalico, carnauba e cera all'acqua, parti di sfondo (rumore elevato).

Nuovi algoritmi più completi ed elaborati sono messi a punto per:

1. ACIDO OSSALICO:

Si considera l'intersezione di due condizioni:

376/290 range 5-30

340/440 range 1-4

2. CARNAUBA e CERA ALL'ACQUA (rappresentative di cere naturali?)

376/290 range 10-35

sottratto dei punti relativi ad acido ossalico

3. MARMO DI CARRARA

532/415 range $0.4 < R < 0.71$ (con il limite a 0.4 si toglie l'acido ossalico)

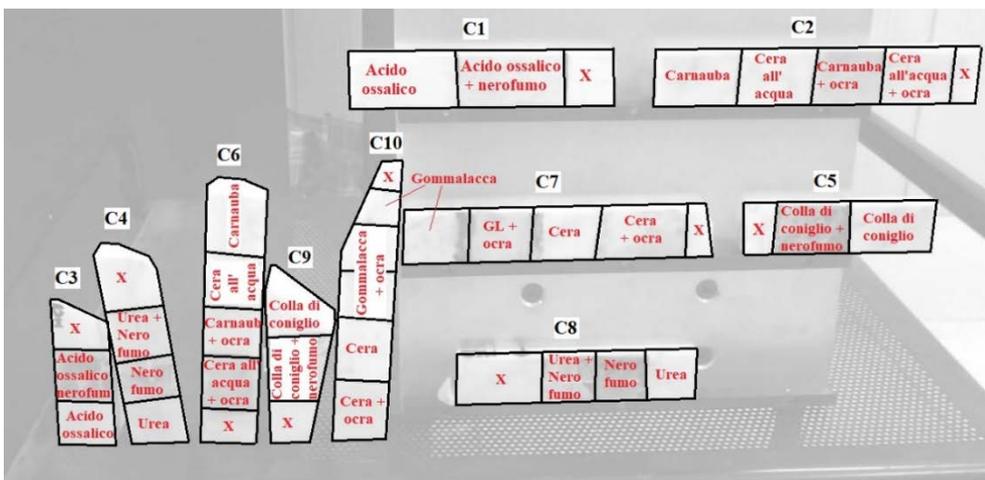
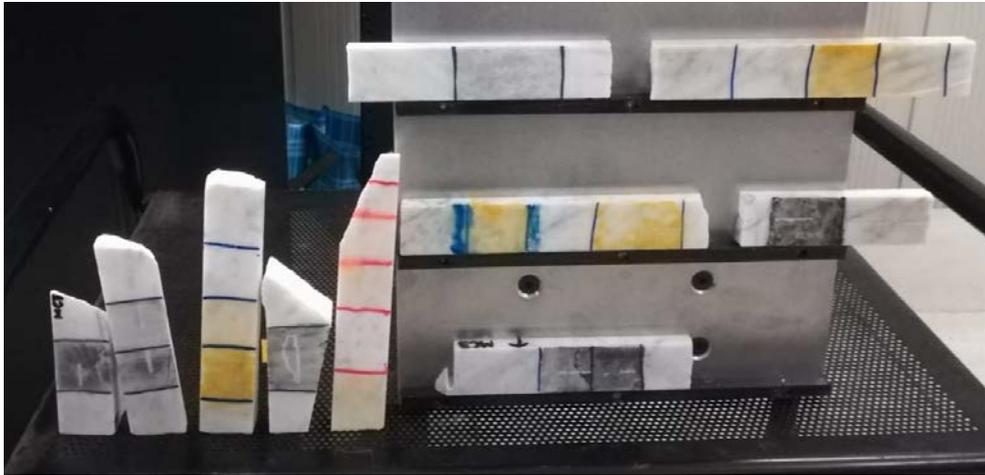
Sottratto dei punti relativi a carnauba e cera all'acqua

(nei dati del puntuale a 532 si ha il riflesso del residuo del laser verde, quindi non si può considerare questa lunghezza d'onda. Per i dati del puntuale si prende a 560 nm)

Tali algoritmi sono stati sviluppati a partire da PCA (Principal Component Analysis) fatta sugli spettri e considerazioni legate alle bande spettrali caratteristiche per ciascun

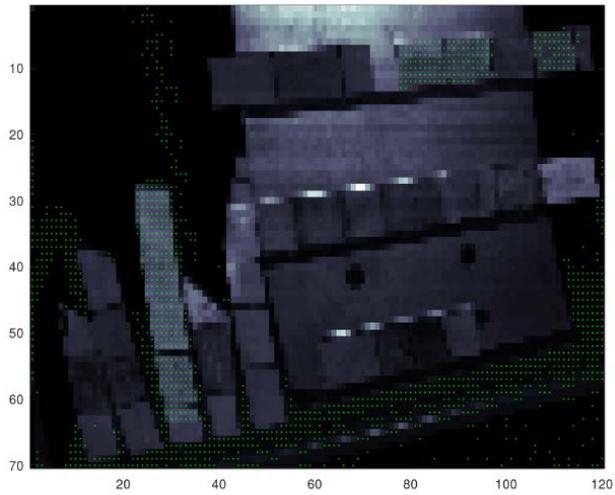
materiale. Una volta elaborati sono stati applicati ad una scansione su tutti i campioni di riferimento.

La mappa dei campioni è la seguente:

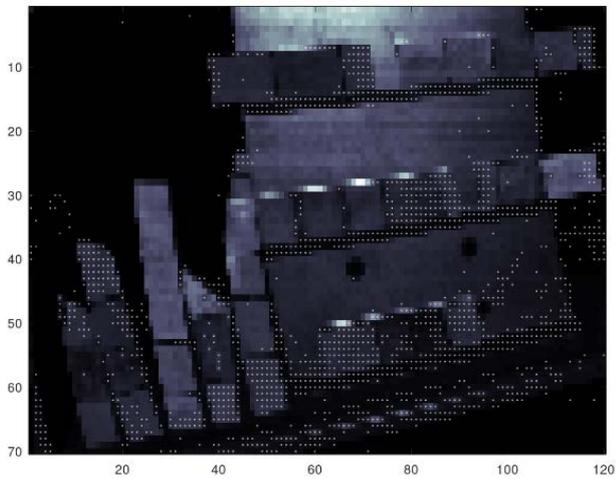


I risultati che si ottengono sono i seguenti (in cui i punti colorati identificano i pixel da assegnare alla specifica sostanza):

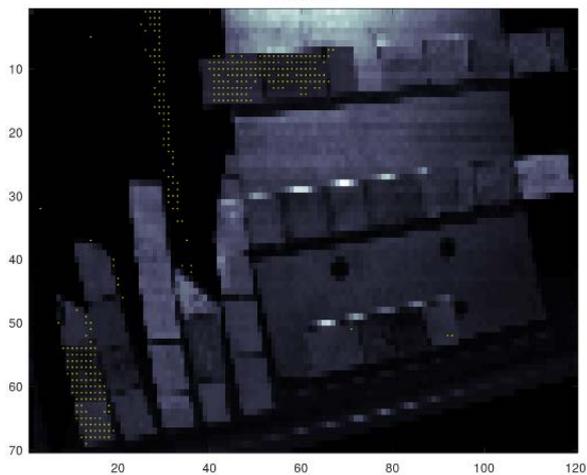
Carnauba/cera acqua



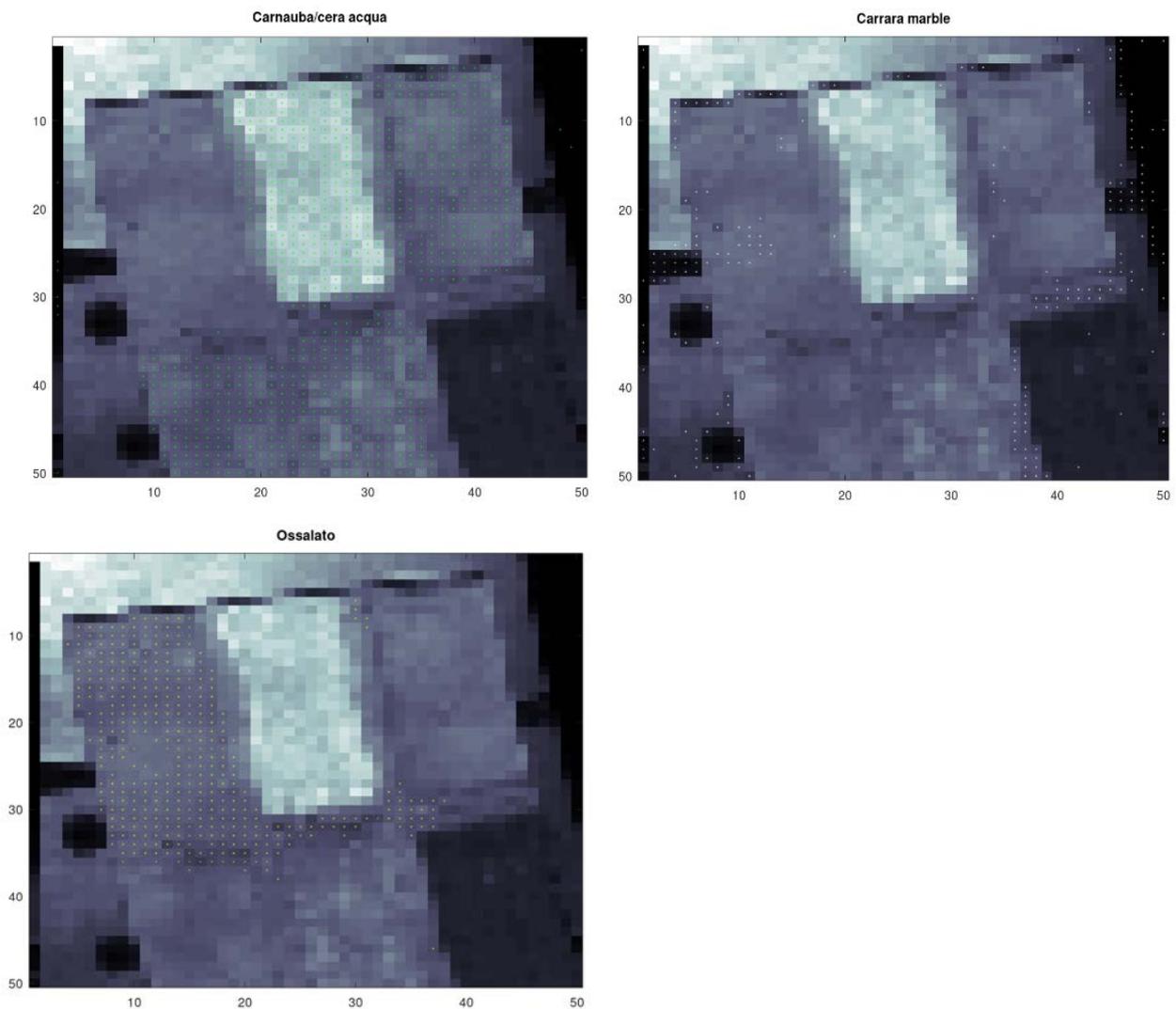
Carrara marble



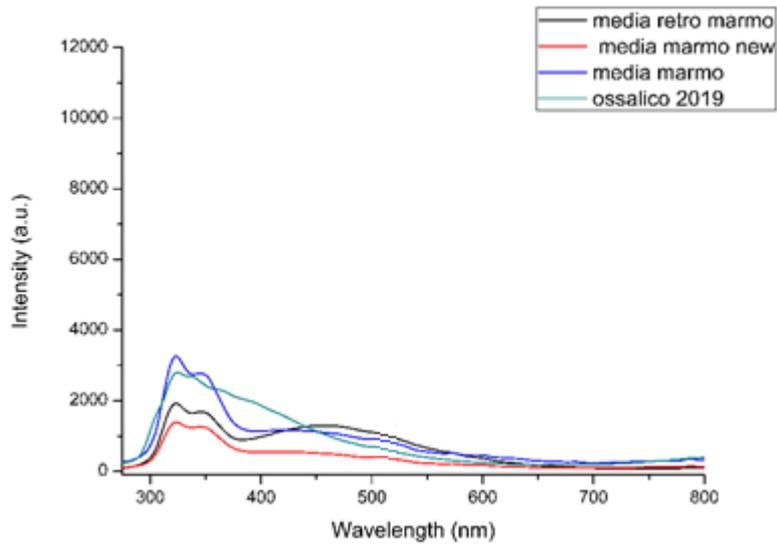
Ossalato



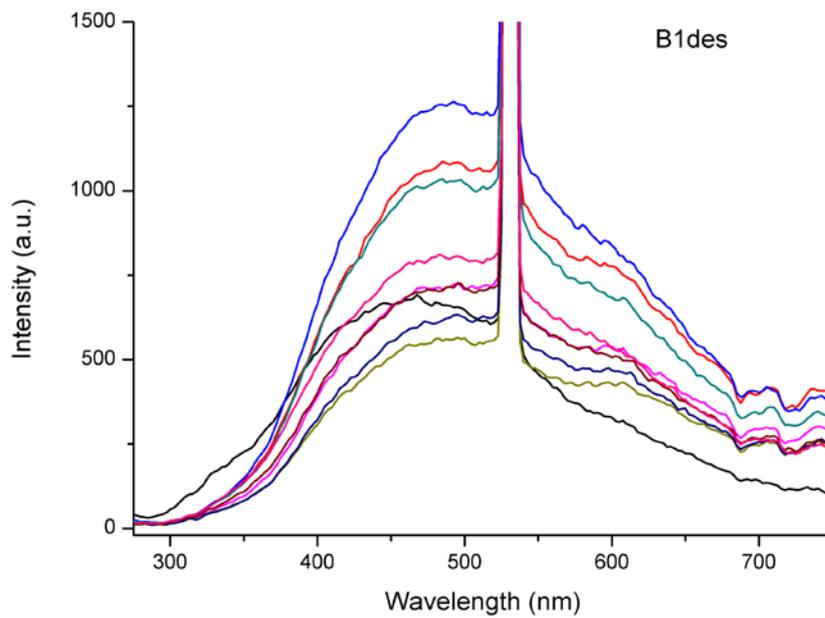
Gli algoritmi sono stati testati anche sul campione di marmo con trattamenti preparato dai restauratori di palazzo Altemps:



In molte aree di marmo non trattato, l'algoritmo identifica ossalato piuttosto che calcite. In effetti andando a vedere i singoli spettri LIF della mattonella dove non c'è trattamento, questi sono molto più simili agli spettri dell'ossalato dei campioni di riferimento che non agli spettri del marmo dei campioni di riferimento.

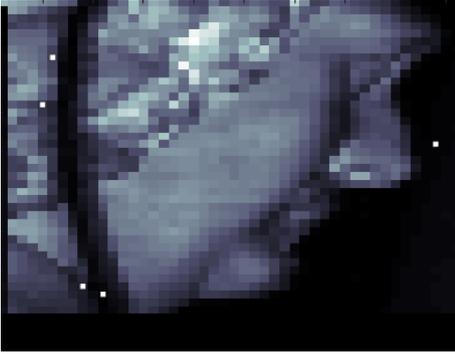


Gli spettri di fluorescenza dei busti sono simili sull'intera superficie:

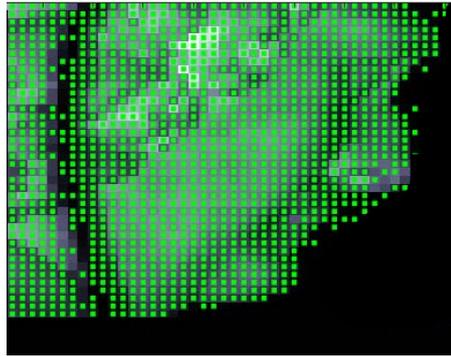


Se si applicano gli algoritmi elaborati a tali dati, il risultato indica la presenza di cera naturale/olio sull'intera superficie dei busti:

Carrara marble



natural wax



ANALISI RAMAN

Sui campioni di riferimento si vede pochissimo oltre la calcite:

- C1 acido ossalico: si vede essenzialmente la calcite e un picchetto intorno a 1111-13 cm^{-1} . Inoltre sono presenti picchi a 218-20 e 117 cm^{-1} .
- C1 acido ossalico + nerofumo: presenti picchi a 584, 1032, 971, circa 850 cm^{-1} . Sorge il dubbio che non siano mai presenti questi picchi sul marmo non trattato. Inoltre a 4000 ms, 100% laser un po' brucia, meglio 15000 ms e 20% laser.
- C2 carnauba e cera all'acqua: presenti picchi a 727 e 1100 cm^{-1} . Bisognerebbe confrontarli con la guancia del busto 1.
- C2 carnauba e cera all'acqua + oca: picchi a 290, 390, 460, 550 cm^{-1} .
Con tutte le cere i picchi della calcite sembrano sdoppiarsi (forse mal funzionamento)
- Gommalacca: picchi a 1436, 1746, 1624, 1777 cm^{-1} .
- C8 urea: facendo lo spettro su un cristallo, sono presenti i picchi 134,550, 888, 1011, 1174, 1470, 1540, 1650 cm^{-1} . Il picco a 1011 si vede bene anche quando non c'è il cristallo.

I picchi evidenziati su tali campioni non sembrano essere presenti sui campioni reali.

In passato i picchi riscontrati sulle analisi a San Sebastiano sono stati: 1295, 1438, 1748 cm^{-1} . I primi due sono compatibili con gasolio, tutti e tre sono, invece, compatibili con cere naturali (tipo cera d'api) e oli vegetali. I picchi a Palazzo Altemps invece sono stati: 1505, 1674, 2092, 2255 cm^{-1} (debolissimi, ma riproducibili).

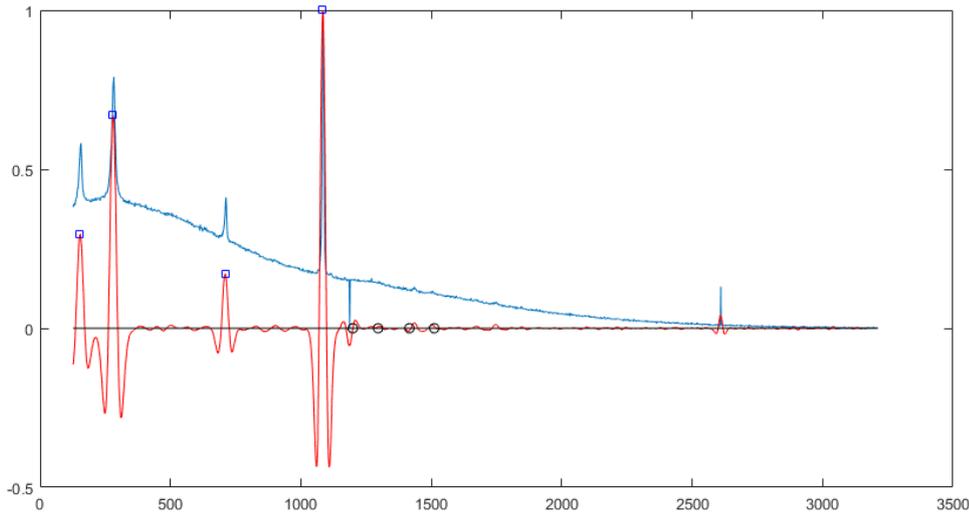
Sui busti di Palazzo Chigi in situ e a San Sebastiano si vedono sempre nettamente delle bande a circa 588, 850, 970 e 1032 cm^{-1} , presenti alle volte anche in laboratorio (a volte negative) sui marmi di carrara più o meno trattati.

Sul busto centrale, in più punti, si trovano le righe: 584, 1031, 1193, 973, 1615 (?), 483-88 (banda più larga)

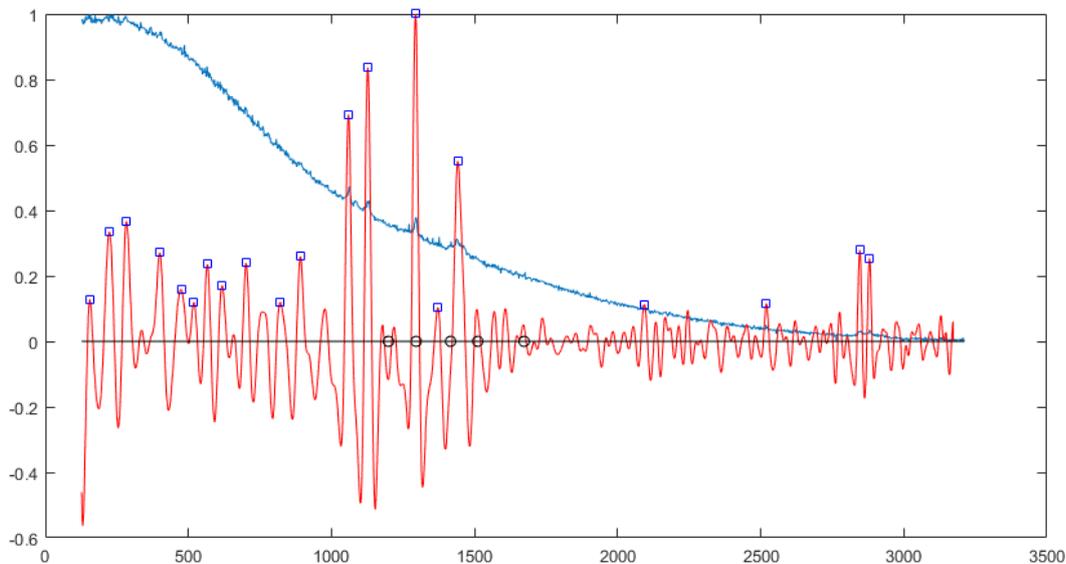
Si valuta l'ipotesi che l'apatite sostituisca l'aragonite e entri nel marmo.

BUSTO DI SINISTRA

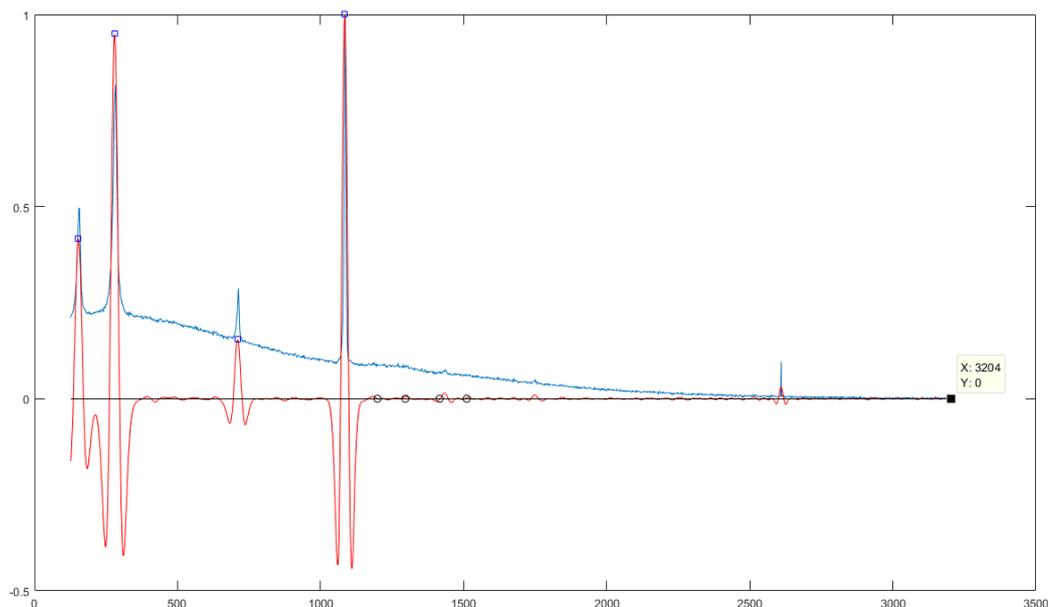
In ogni punto del busto sono ben visibili le righe della calcite, tipiche del marmo, a 153, 280, 709, 1084 cm^{-1} .



In basso è presente una stuccatura, su cui gli spettri risultano completamente differenti. Le righe della calcite sono appena visibili e sono, invece, ben definite le righe a 225, 285, 886, 1061, 1127, 1296, 1440, 2846, 2881 cm^{-1} , che sono perfettamente in accordo con lo spettro raman della cera d'api. Questa sostanza è stata, quindi, messa a correzione estetica della stuccatura per cercare di eliminare il contrasto con il materiale originale.



In quasi tutti i punti del busto (a parte la stuccatura) sono rintracciabili due deboli righe a 1436 e 1750 cm^{-1} , che farebbero pensare alla presenza di un sottile strato di olio vegetale (olio di lino, olio di papavero) distribuito più o meno uniformemente sull'intera superficie del busto (vedi Manzano et al 2011).



Solo in alcuni punti (delle guance, delle pieghe, ...) sono deboli, ma ben identificabili righe a 565, 780, 1066, 1111 cm^{-1} . Il picco a 1111 esce fuori anche sui campioni di riferimento trattati con acido ossalico

BUSTO CENTRALE

Sul busto centrale gli spettri Raman che si ottengono sono piuttosto differenti da quelli ottenuti sul busto di sinistra. Anche qui molto spesso sono visibili dei picchi di bassa intensità, ma ben ripetibili a circa 1436 e circa 1750 cm^{-1} . Ma, principalmente negli spettri registrati su zone più scure, sono sempre presenti i picchi a 584, 973, 1031 e 1193 cm^{-1} . Di questi 4 picchi, almeno i primi tre sembrano collegati tra loro, in quanto sono sempre associati. Il quarto non sempre è associato.

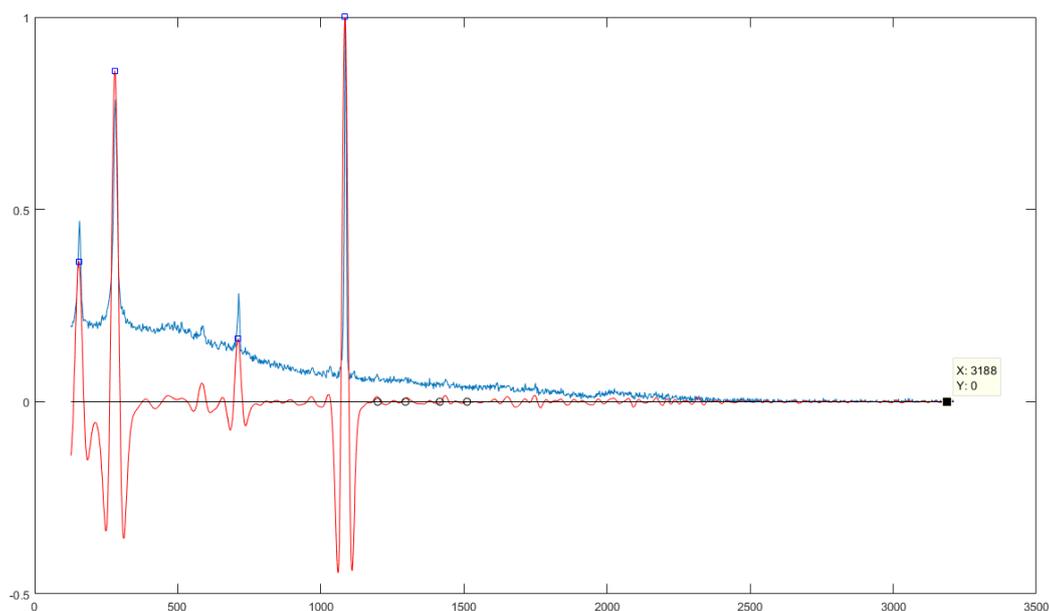
I primi tre picchi farebbero pensare alla presenza di apatite, in particolare di idrossiapatite (vedi Awonusi et al 2007 e Penel et al 1998).

Nel caso in cui si potesse confermare questa ipotesi, ci si trova di fronte al dubbio se l'idrossiapatite sia legata alla composizione chimica del pigmento usato all'epoca per la creazione del chiaro scuro o sia, invece, dovuta ad una degradazione del marmo, magari favorita dalla presenza del pigmento. Sarebbe anche da verificare che non sia il laser stesso (maggiormente assorbito sulle aree scure) ad indurre qualche cambiamento del substrato che poi è registrato nello spettro Raman.

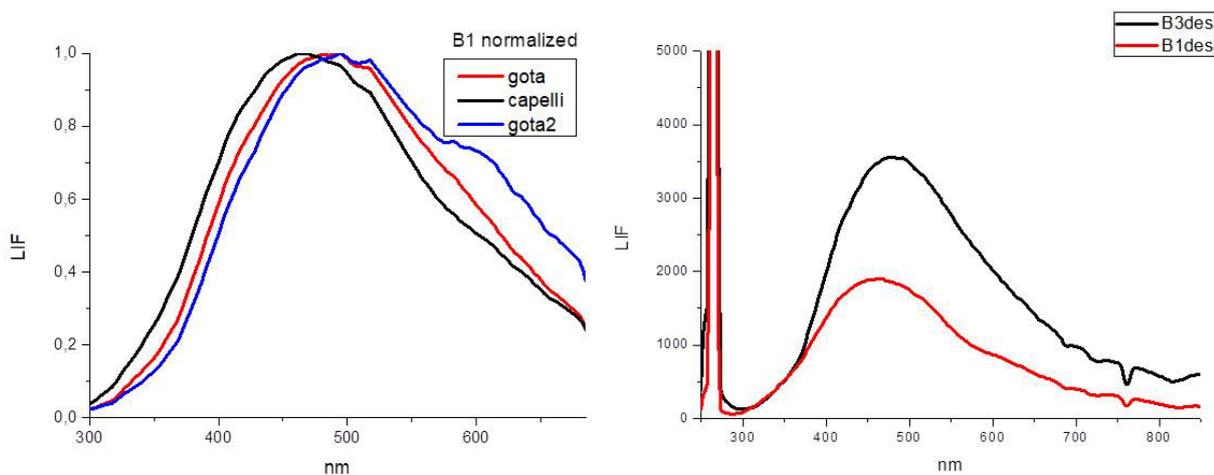
BUSTO di DESTRA

Gli spettri ottenuti sul busto di destra sono molto simili a quelli ottenuti per il busto centrale. Un po' ovunque deboli picchi a circa 1436 e circa 1750 cm^{-1} , più i picchi 584, 973, 1031 e 1193 cm^{-1} sulle zone più scure.

Nella figura, cerchiare in arancione le righe attribuibili all'olio di lino, cerchiare in azzurro le righe riscontrabili solo nei due busti centrale e di destra.

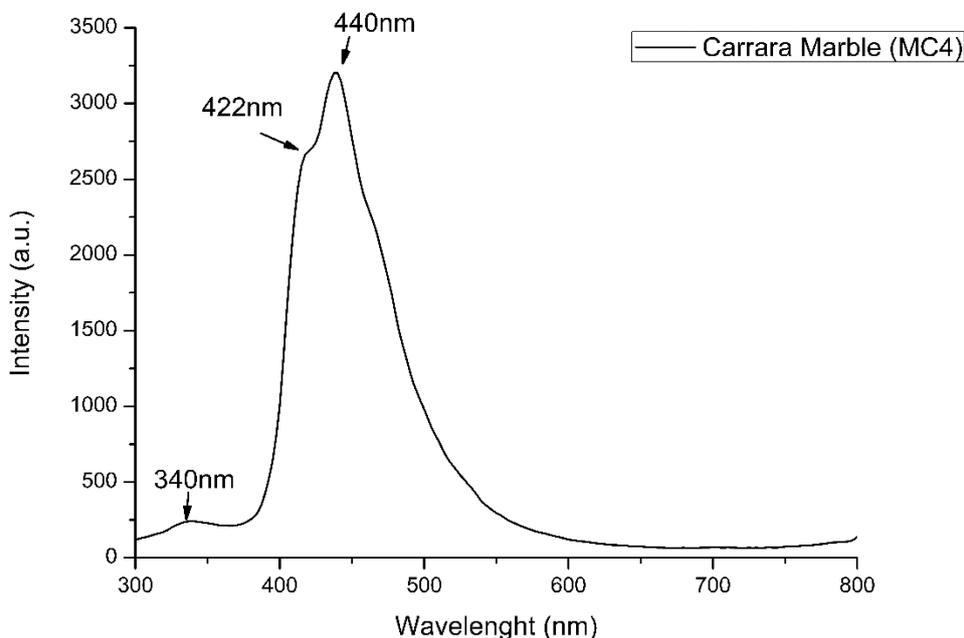


D'altra parte su tutti i busti lo spettro di fluorescenza tipico che si ottiene un po' su tutta la superficie è:



Dove si ha una banda larga centrata intorno a 490 nm, che non sembra essere confrontabile con gli spettri LIF che usualmente si registrano su marmo grigio di Carrara

(in figura uno spettro tipico di marmo di Carrara derivante da misure su campioni marmo da cava non lucidato)



Solo in alcuni punti di tutti i marmi (in particolare in corrispondenza delle guance) compare una seconda banda centrata a 609 nm.

In conclusione:

Le righe Raman a circa 1436 e circa 1750 cm^{-1} sono compatibili con l'ipotesi della presenza di olio di lino (lino di papavero) distribuito più o meno uniformemente su tutta la superficie dei tre busti. Infatti l'invecchiamento dell'olio di lino comporta l'ossidazione dei doppi legami ad opera dell'ossigeno atmosferico con perdita dei segnali più intensi dello spettro Raman dell'olio fresco, a 1265 e 1657 cm^{-1} . La banda a 1745 cm^{-1} potrebbe essere inglobata dentro ad una banda più larga, ma meno intensa dovuta alla formazione di carbonili derivanti dall'ossidazione dei lipidi (Manzano et al 2011, Daher et al 2010). D'altra parte lo spettro di fluorescenza dell'olio di lino è costituito da una banda larga centrata intorno a $450\text{-}490\text{ nm}$, che subisce un red shift con l'invecchiamento (Mounier et al 2011). Questo dato andrebbe d'accordo con la larga campana caratterizzante lo spettro LIF di tutti e tre i busti e non facilmente riconducibile alla presenza del solo marmo. Ciò è avvalorato ulteriormente dal fatto che gli algoritmi sviluppati per il riconoscimento di marmo di Carrara, cere, ossalati non sembra funzionare sui dati relativi ai tre busti.

Generalmente l'effetto della presenza di pigmenti inorganici disciolti è quello di abbassare l'intensità della fluorescenza dei leganti. Questo tornerebbe con i risultati ottenuti per la fluorescenza e con l'ipotesi dell'uso di un pigmento nero sui busti per la creazione dell'effetto di chiaro scuro.