



UNIVERSITÀ DEL PIEMONTE ORIENTALE

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DEL PIEMONTE ORIENTALE
“AMEDEO AVOGADRO”

DIPARTIMENTO DI SCIENZE E INNOVAZIONE TECNOLOGICA

Corso di Laurea Magistrale in Scienze Chimiche

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

Studio non invasivo e micro-invasivo dello Stendardo presente nel
Museo Diocesano di Tortona mediante tecniche spettroscopiche e
cromatografiche

Relatore: Prof. Aceto Maurizio

Correlatore: Dott.ssa Calà Elisa

Candidato: Pietro Gaggino

Anno Accademico 2022/2023

Sommario

Introduzione	1
La chimica analitica applicata ai beni culturali.....	1
Lo stendardo.....	5
I principali coloranti naturali storici.....	5
Scopo dello studio.....	17
Materiali e metodi	18
Reagenti e standard utilizzati	18
Analisi FORS	18
Analisi XRF	21
Analisi FT-IR-ATR.....	22
Analisi SEM-EDX	26
Analisi SERS	28
Analisi HPLC-MS.....	32
Risultati	34
Campioni metallici.....	34
Analisi XRF	34
Analisi SEM-EDX	40
Campioni tessili	113
Analisi FORS	113
Analisi XRF	123
Analisi SERS	130
Analisi HPLC-MS.....	136
Campioni adesivi	141
Analisi FT-IR-ATR.....	141
Conclusioni	147
Bibliografia	150

Introduzione

La chimica analitica applicata ai beni culturali

L'applicazione di tecniche analitiche per lo studio dei beni culturali è da considerarsi come un potente approccio in ogni fase del processo di restauro. Diverse tecniche, come quelle spettroscopiche elementari e molecolari, sono usate nel campo dei beni culturali per definire, ad esempio, le reazioni chimiche dei materiali nell'ambiente circostante e lo sviluppo di nuovi trattamenti. ^[1] Al giorno d'oggi, la preservazione dei beni culturali deve considerare diversi aspetti e le tecniche analitiche più opportune al tipo di opera d'arte possono fornire informazioni essenziali ai fini del restauro. ^[1]

La spettroscopia SERS, fin dalla sua introduzione nell'ambito dei beni culturali quasi trent'anni fa, si è rivelata essere una tecnica molto promettente e particolarmente adatta all'identificazione dei coloranti organici.^[2] Grazie alla sua notevole selettività e specificità molecolare e ad una sensibilità migliore rispetto ad altri metodi, è possibile caratterizzare un vasto numero di coloranti naturali e sintetici presenti in campioni prelevati da opere d'arte. ^[2] Inoltre, continue ricerche nel corso degli anni hanno portato alla costruzione di un database sempre più completo di coloranti e ad un ampio studio delle loro proprietà spettrali.^[2]

La prima applicazione della spettroscopia SERS per lo studio di materiali artistici fu descritta nel 1987 quando furono presentati gli spettri dell'alizarina sintetica e degli estratti di robbia provenienti da campioni tessili risalenti all'ottavo secolo d.C. ma fu solamente dopo il 2004 che si avviarono importanti ricerche in merito allo studio dei coloranti naturali.^[2] In quell'anno furono riportati lo sviluppo di protocolli analitici per l'identificazione dell'alizarina sintetica, un'analisi semiquantitativa dell'alizarina e purpurina usando aggregati colloidali di argento e uno studio sull'adsorbimento e comportamento acido dell'alizarina su nanoparticelle d'argento.^[2] Da allora, il potenziale della spettroscopia SERS per il rivelamento e identificazione dei coloranti organici storici nei beni culturali è stato esplorato ed è diventato una delle sue applicazioni analitiche principali.^[2]

Al giorno d'oggi, grazie alla spettroscopia SERS, si dispone degli spettri di tutti i principali coloranti storici e dei più importanti coloranti sintetici.^[2] In particolare, i cromofori rossi antrachinonici come l'alizarina, la purpurina, l'acido carminico, gli acidi laccaici e molecole meno studiate ad essi legati come le pseudopurpurine, e coloranti gialli appartenenti alle classi molecolari dei flavonoidi, alcaloidi, carotenoidi e curcuminoidi sono stati l'oggetto di studio

di alcuni dei lavori più pubblicati nella letteratura scientifica nell'ambito dei beni culturali.^[2] Studi non meno importanti sono presenti anche per i principali coloranti blu e viola quali indaco, porpora, orceina e antociani.^[2]

Oltre alla spettroscopia SERS, una delle tecniche più efficaci nell'ambito dell'identificazione dei coloranti naturali organici presenti nelle opere d'arte pittoriche è la cromatografia liquida accoppiata alla spettrometria di massa, o HPLC-MS, tramite cui è possibile individuare e riconoscere quasi tutte le molecole coloranti più comuni in una singola analisi, diminuendo il rischio di perdere informazioni specifiche e significative.^[3] Non essendo limitata dalla presenza di composti polari e non volatili, a differenza di GC-MS, possiede un maggior range di applicazione.^[3]

La possibilità di rilevare i prodotti di degradazione dei coloranti analizzati costituisce uno dei punti forti della tecnica in quanto è possibile risalire ai coloranti originariamente utilizzati, nonostante la loro completa degradazione nel corso del tempo, grazie ai loro precursori. Per esempio, l'indaco si degrada in isatina, suo precursore, e i flavonoli sono soggetti a foto-ossidazione in acidi idrossibenzoici.^[4]

Per tali ragioni, negli ultimi anni il sempre più crescente numero di articoli pubblicati riguardanti l'utilizzo dell'HPLC-MS nell'identificazione dei coloranti naturali ne dimostra il ruolo fondamentale.^[3]

Nel caso dei coloranti rossi, la cromatografia liquida ad alte prestazioni accoppiata a spettrometria di massa rende possibile la separazione degli antrachinoni che li costituiscono grazie alla presenza di gruppi polari nella loro struttura.^[5] Le condizioni di estrazione e idrolisi sono i fattori su cui dipende invece l'identificazione delle molecole. L'identificazione tramite UV-Vis non è sufficiente dato l'elevato numero di antrachinoni presenti; la separazione mediante HPLC e la successiva rivelazione attraverso metodi spettrometrici vengono quindi spesso applicati per l'identificazione dei composti antrachinonici dei coloranti a base di cocciniglia e robbia.^[5]

Tra le tecniche non invasive più usate per l'analisi di opere d'arte pittoriche una delle più importanti è la FORS, spettroscopia di riflettanza a fibre ottiche. Si tratta di una tecnica non invasiva molto facile da eseguire sul campione direttamente sul posto, particolarmente adatta per una prima identificazione qualitativa dei coloranti presenti su un manufatto pittorico, ottenendo un'informazione generale sull'opera.^[7] In letteratura sono presenti numerose

applicazioni della tecnica FORS su diverse tipologie di opere d'arte pittoriche in tutto il mondo.^[7]

Per citarne una, ad esempio, analisi non invasive su fibre tessili risalenti alla dinastia Qing hanno determinato la presenza di robbia e sughero dell'Amur, usati insieme per l'ottenimento del colore viola, e indaco e legno di zappano, usati insieme per ottenere il colore verde.^[6]

L'identificazione di coloranti gialli risulta però difficilmente realizzabile mediante analisi non invasive. Attraverso uno studio su filati storici colorati della collezione di Michelangelo Guggenheim, ad esempio, è stato possibile identificare l'indaco, coloranti rossi a base antrachinonica e flavonoidi nelle zone di colore giallo ma un'ulteriore classificazione di quest'ultimi non si è rivelata fattibile.^[7]

La spettroscopia di fluorescenza a raggi x è un'altra delle tecniche non invasive migliori nell'ambito dell'analisi dei beni culturali. Con essa infatti è possibile effettuare analisi qualitative in situ in modi semplici e tempi brevi. Più nel dettaglio, per citare alcuni esempi di applicazioni nell'ambito dei beni culturali, nel 1992 fu effettuata mediante EDXRF una mappatura elementare di alcuni dipinti indiani del 17esimo secolo presso il palazzo di Schonbrunn, portando all'identificazione della maggior parte dei pigmenti utilizzati, ovvero tetrossido di piombo, rosso vermiglio, biacca, azzurrite, oca e un pigmento verde a base di rame, in aggiunta ad argento e oro presenti in forma metallica. Questa mappatura permise di distinguere le sezioni originali da aggiunte successive.^[8]

Nell'analisi dei pigmenti in opere pittoriche, la tecnica TXRF si è rivelata essere un ottimo metodo per l'identificazione dei pigmenti attraverso il rivelamento di elementi chiave.^[9] I pigmenti di origine antica, principalmente di origine minerale, possono essere facilmente analizzati per la presenza di tipicamente da 1 a 3 elementi caratteristici.^[9] Analisi TXRF consentono determinare la concentrazione di elementi minoritari in tracce che riflettono le caratteristiche dei minerali utilizzati o dei metodi di preparazione dei colori.^[9]

Attraverso l'identificazione e successiva caratterizzazione del pigmento tramite analisi XRF è possibile, inoltre, ottenere dati utili per altri fini legati all'ambito dei beni culturali, come quello di riconoscere eventuali falsi e imitazioni.^[9] Ad esempio, analisi effettuate nel 1996 su un presunto dipinto di Modigliani di proprietà privata ne rivelarono l'effettiva falsità, stabilita dalla composizione dei colori utilizzati.^[9] In analisi XRF in situ effettuate nel 1981 su 15 dipinti ad olio autentici di Modigliani fu riportato che la composizione dei colori utilizzati comprendeva pigmenti gialli a base di cadmio e cromo, oca, rosso vermiglio, verde a base di

cromo, blu di Prussia, biacca, bianco di zinco e pigmenti organici.^[9] Nel dipinto del 1996, invece, si scoprì attraverso TXRF la presenza di azzurro e verde smeraldo, indicandone la falsificazione.^[9]

Diversi sono i casi di applicazione dell'analisi SEM-EDX nell'ambito dei beni culturali. Nel 1991 furono studiati mediante SEM e microanalisi a raggi x pitture rupestri delle civiltà preispaniche in Mesoamerica.^[10] Nel 1995 analisi SEM-EDX furono effettuate per lo studio del dipinto del 18esimo secolo El Bautizo de Cristo, appartenente alla collezione di Ermita de Santa Ines in Spagna.^[10]

La microscopia SEM accoppiata ad analisi EDX viene generalmente impiegata anche in numerosi studi di deterioramento di monumenti storici, come nei casi delle ricerche effettuate sul deterioramento presente a Alhambra a Granada, in Spagna o in diversi dipinti murali di età romana a Roma.^[10]

Nell'analisi di materiali tessili storici la tecnica combinata SEM-EDX è ampiamente utilizzata in quanto è in grado di fornire informazioni qualitative e quantitative sulla composizione dei campioni.^[11]

Ad esempio, in letteratura sono presenti casi in cui grazie ad analisi SEM-EDX direttamente sulle fibre tessili colorate è stato possibile identificare il tipo di fibra, il mordente utilizzato nel processo di tintura e la composizione dei fili metallici presenti in campioni risalenti al 17/18 esimo secolo.^[12]

La tecnica SEM-EDX risulta particolarmente adatta anche per l'identificazione e la composizione dei campioni metallici.^[11] Attraverso analisi SEM-EDX multitemperatura è possibile infatti analizzare la composizione di semplici leghe metalliche, principalmente oro e argento, e i relativi prodotti di degradazione come Ag_2S , con la misurazione dei rapporti ponderali per le leghe e i relativi composti.^[11]

Lo stendardo

L'oggetto di studio di questo lavoro di tesi è uno stendardo presente nel Museo Diocesano di Tortona. Non è possibile risalire al luogo e alla data d'origine ma si suppone sia stato realizzato verso la fine del XVI secolo.

In questo lavoro di tesi le componenti dello stendardo che sono state analizzate sono:

- Le decorazioni metalliche presenti in varie zone, in particolar modo sulla veste e sulla corona della figura centrale
- I coloranti naturali utilizzati nella colorazione dei tessuti
- Adesivi e toppe impiegati in presunti interventi di restauro successivi

I principali coloranti naturali storici

I colori che risaltano e caratterizzano le figure dello stendardo sono il rosso, il giallo ed il verde e, presumibilmente, l'origine dei coloranti utilizzati è completamente naturale.

A differenza dei coloranti sintetici moderni, tingere un qualsiasi tipo di tessuto impiegando coloranti naturali è più complicato e presenta passaggi e trattamenti ulteriori. La maggior parte dei coloranti naturali viene ricavata da piante ed insetti e spesso le numerose molecole che li costituiscono non hanno sufficiente affinità chimica con le fibre tessili.^[13] Per questa ragione è richiesta la presenza di una varietà di altre sostanze, chiamate mordenti, che, reagendo con le molecole di colorante, permettono il fissaggio di quest'ultime a quelle del tessuto.^[13] La pratica tradizionale di tintura consisteva quindi nell'applicare il mordente alle fibre tessili in un bagno separato prima della tintura effettiva con il colorante. Tale processo viene chiamato mordenzatura.^[13]

Le molecole che stanno alla base dei mordenti sono solitamente sali metallici, come varie forme di sali di alluminio o rame ad esempio.^[14]

Più nel dettaglio, durante il processo della mordenzatura sulla fibra vengono fissati gli atomi metallici e successivamente le molecole di colorante reagiscono con quest'ultimi e si legano con due o più atomi, attraverso un legame di coordinazione, formando un complesso chelato.^[15] Si ottiene così macroscopicamente il tessuto colorato.^[15]

Altri coloranti, invece, non necessitano della mordenzatura perché contengono gruppi funzionali, detti auxocromi, che garantiscono l'aggancio alle fibre. Questi sono chiamati diretti. Infine, esistono i coloranti al tino, come l'indaco e il guado, che non essendo solubili in acqua vanno preventivamente ridotti a forme idrosolubili, le quali impregnano il tessuto, per poi riossidarsi all'aria microprecipitando sul tessuto.

Per quanto riguarda i coloranti, esistono diverse specie di insetti e piante con cui è possibile creare le tonalità di rosso, giallo e verde presenti nello standard.

Gli insetti che in passato venivano utilizzati maggiormente per la produzione di tintura rossa e, in alcuni casi, alcuni ancora oggi per coloranti farmaceutici ed alimentari sono classificati nella superfamiglia delle Cocciniglie (Coccoidea), nell'ordine dei Rhynchota.^[16] Le diverse tipologie di coloranti da insetti più utilizzate storicamente sono cinque: la cocciniglia americana, ricavata dal *Dactylopius coccus* originario del Messico e Sud America, il kermes, ricavato dal *Kermes vermilio*, presente nel bacino del Mediterraneo, la cocciniglia Polacca, ricavata dalla *Porphyrophora polonica*, quella Armena, ricavata dalla *Porphyrophora hamelii* e la lacca indiana, ricavata dalla *Kerria lacca*, proveniente dall'India.^[16]

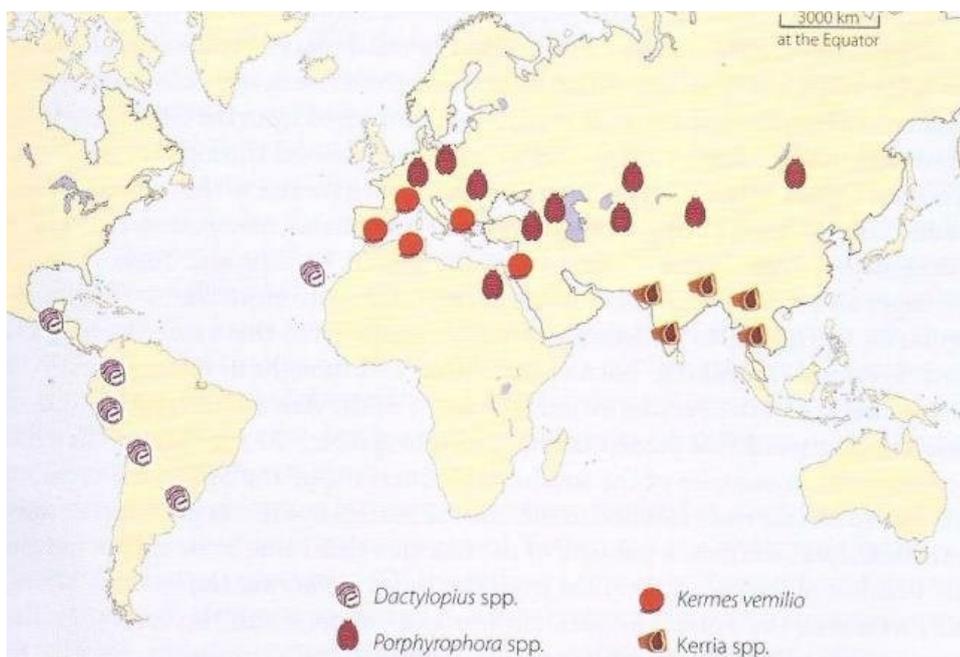


Figura 1 Distribuzione nel mondo degli insetti da colorante rosso [16]

Cocciniglia domestica o cocciniglia americana (Dactylopius coccus)



Figura 2 Esempio di cocciniglia americana [17]

Il corpo delle femmine adulte di cocciniglia americana è di forma ellittica e lungo circa 6 mm, largo 4.5 e alto 4.2 e può arrivare a pesare fino a 46 mg.^[18] Il suo habitat comprende diverse zone del Messico, in cui veniva allevata, e altri odierni stati del Sud America come Perù, Ecuador, Cile e Bolivia e vive naturalmente su alcune specie di cactus.^[18] Veniva impiegata dopo l'essiccazione e con la scoperta del continente americano e l'arrivo degli spagnoli, iniziò ad essere commerciata in Europa e rimpiazzò in gran parte le altre specie di cocciniglie utilizzate fino ad allora nel vecchio continente.^[18]

I chimici francesi Pelletier e Caventou furono i primi ad isolare il principale colorante presente nella cocciniglia americana nel 1818, ovvero l'acido carminico, la cui struttura chimica fu confermata definitivamente nel 1984 tramite analisi mediante risonanza magnetica nucleare (NMR) da P. Schmitt e colleghi. ^[18]

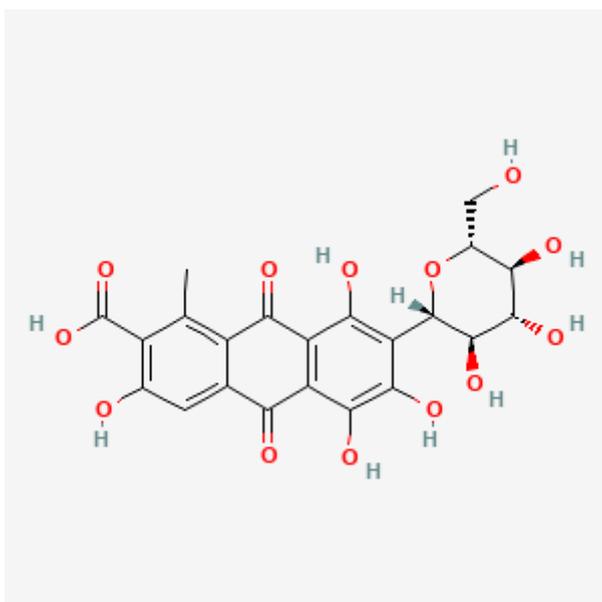


Figura 1 Acido carminico [19]

L'acido carminico costituisce circa il 95% delle specie di coloranti presenti nell'insetto, sotto forma di sali di potassio.^[18] Mediante analisi HPLC effettuate da Wouters e Verhecken su estratti ottenuti dagli insetti essiccati è stata rivelata la presenza di altre molecole di colorante, in concentrazione notevolmente inferiore a quella dell'acido carminico ma non per questo meno caratteristiche, ovvero acido chermesico (0.1% circa), acido flavochermesico (0.4% circa) e quattro altre molecole dalla struttura non definita, denominate con le iniziali del nome scientifico dell'insetto (*Dactylopius coccus*) dc:, dcII (2.3%), sostanza di colore giallo, dcIII, presente in proporzioni variabili, dcIV e dcVII, due coloranti rossi. ^[18]

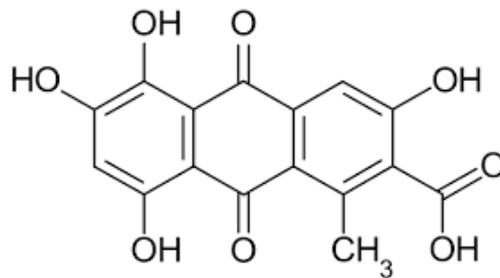


Figura 4 Acido chermesico [20]

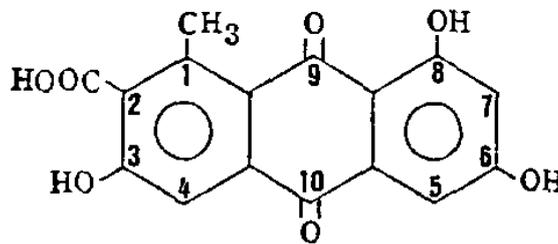


Figura 2 Acido flavochermesico [21]

Kermes vermilio

Come per le altre tipologie di cocciniglie, viene utilizzata per la tintura solo la femmina adulta, che presenta le seguenti caratteristiche: forma sferica di circa 6-8 mm di diametro e generalmente ricoperta di un lieve velo bianco polveroso.^[22] In natura si trova solamente sulla quercia spinosa (*Quercus coccifera*); nei secoli passati viveva nei territori del bacino del Mar Mediterraneo mentre al giorno d'oggi è facile trovarla solamente in alcune regioni della Turchia e dell'Algeria.^[22] Le principali cause di questa scomparsa da molti territori sono da attribuire

ai sempre più frequenti incendi boschivi nell'area mediterranea e all'incremento dell'utilizzo di pesticidi nel corso degli anni.^[22]

La molecola colorante principale contenuta nel Kermes vermilio è l'acido chermesico, isolato per la prima volta da R. Heise alla fine del diciannovesimo secolo. Tra il 1910 e il 1916 il chimico O. Dimroth e i suoi collaboratori ne investigarono la struttura chimica, stabilita definitivamente nel 1964 dai chimici J.C. Overeem e G.J.M. van der Kerk. Come l'acido carminico, l'acido chermesico appartiene alla famiglia chimica degli antrachinoni.^[22]

Oltre all'acido chermesico, il Kermes vermilio contiene, seppur in proporzioni decisamente inferiori (3g in 5kg di insetti), un'altra molecola colorante antrachinonica macroscopicamente giallo-arancione, l'acido flavochermesico.^[22] Più recentemente i chimici Verhecken e Wouters hanno dimostrato che quest'ultimo acido è l'acido laccaico D, la cui presenza è stata riscontrata precedentemente negli insetti da lacca.^[22] Sono stati scoperti, inoltre, altre otto molecole di coloranti e/o precursori di coloranti rossi e/o gialli, le cui strutture sono ancora da confermare.^[22]

Il colorante ottenuto dal Kermes vermilio è caratterizzato da una particolare brillantezza e dalla sua sfumatura arancione tendente allo "Scarlatto Francese". Ciò è dovuto alla presenza combinata di molecole coloranti rosse in notevoli quantità e di piccole quantità quelle dalle tonalità dal giallo all'arancione.^[22]

Nel suo saggio "La Teoria dei Colori" del 1808, Von Goethe fa una chiara distinzione tra il rosso ottenuto dal Kermes vermilio e lo "Scarlatto italiano", dalle tonalità più porpora, probabilmente dovute all'uso in quei tempi di cocciniglie americane, contenenti, a differenza del kermes vermilio, l'acido carminico.^[22]

Dal punto di vista storico, l'uso del Kermes vermilio è sempre stato parte dell'eredità culturale delle popolazioni in ogni porzione del Mediterraneo. Sono presenti riferimenti, ad esempio, in passaggi della Bibbia. In Isaia (I:18) si contrappone l'artificialità dei vestiti tinti di rosso mediante l'utilizzo del Kermes vermilio alla purezza della lana non tinta: "Poi venite, e discutiamo assieme", dice l'Eterno, "anche se i vostri peccati fossero come lo scarlatto, diventeranno bianchi come la neve; anche se fossero rossi come la porpora, diventeranno come la lana".^[22]

Cocciniglia polacca (Porphyrophora polonica)

Presente in un'area geografica molto ampia, comprendente i paesi dell'Europa Centrale, come Germania, Rep. Ceca, Polonia, fino ad arrivare ai confini di quelli dell'Asia Centrale, come Kazakhstan e Mongolia, la *Porphyrophora polonica* varia dai 1.5 mm ai 6.5 mm di dimensione e vive prevalentemente nelle steppe e in altre zone non coltivate. [23]

La composizione del colorante ricavato dalla *Porphyrophora polonica* fu ottenuta da Wouters e Verhecken.[23] L'acido carminico è la molecola colorante presente in maggior quantità, seguito dall'acido chermesico e l'acido flavochermesico insieme ad un numero di molecole precursori o coloranti nominati dcIV e dcVII, trovate anche in altri tipi di cocciniglie. [23]

Attraverso analisi HPLC degli estratti, è stata scoperta la presenza di due precursori, rinominati ppI e ppII dalle iniziali del nome scientifico dell'insetto, che scompaiono in seguito all'idrolisi acida.[23] ppI sembra essere il precursore dell'acido flavochermesico mentre ppII quello dell'acido chermesico.[23] Analisi sugli estratti idrolizzati, inoltre, hanno rivelato un altro colorante dalla struttura ancora non ben definita, ppIII. In relazione al peso corporeo dell'insetto, le proporzioni delle principali molecole sono rispettivamente: 0.6% di acido carminico e 0.1-0.2% di acidi chermesico e flavochermesico combinati.[23]

Cocciniglia Armena (Porphyrophora hamelii)

La femmina adulta di *Porphyrophora hamelii* differisce dalla sua controparte polacca per le dimensioni maggiori, fino a 7mm di grandezza, per la segmentazione dell'esoscheletro e per la densità di peluria lungo esso. Si trova naturalmente nei territori compresi tra la Turchia orientale, Armenia e altre regioni del Caucaso.[24]

Come per la cocciniglia americana e polacca, l'acido carminico è la molecola colorante maggiormente presente nell'insetto, ricoprendo fino al 0.8% del suo peso e tra l'88.4 e 95.3% di tutte le specie coloranti presenti.[24] Risulta presente anche ppI, il precursore dell'acido flavochermesico, come riscontrato anche nella cocciniglia polacca.[24] Mediante analisi degli estratti, Wouters e Verhecken hanno calcolato la composizione delle molecole minori presenti: acido chermesico 0.4-2%, acido flavochermesico 0.1-4.6%, dcII (presente anche nella cocciniglia americana) 0.2-0.9%, dcIV 1.4-3.7% dcVII 0.7-2.8% [24]

Lacca indiana (Kerria lacca)

In India, diverse regioni meridionali della Cina e del Sud-Est asiatico, fin dalla loro scoperta, colonie di insetti lacca sono sempre stati coltivati su diversi tipi di alberi.^[25] Il più comune insetto indiano, *Kerria lacca*, raggiunge i 5 mm di lunghezza ed è interamente ricoperto da una resina in cui risiede verticalmente.^[25]

A cavallo del XIX e XX secolo gli scienziati tedeschi R.E. Schmidt, O. Dimroth e S. Goldschmidt effettuarono le prime analisi riguardo la composizione chimica dei coloranti da insetti da lacca e chiamarono il colorante principale che scoprirono acido laccaico.^[25] A metà del XX secolo fu poi scoperto che nei coloranti da lacca sono contenuti ben sette molecole coloranti, di cui le più importanti sono gli acidi laccaici A, B, C, D.^[25] Attraverso analisi HPLC degli estratti di *Kerria lacca*, Wouters e Verhecken hanno dimostrato anche la presenza di acido chermesico, seppur in quantità minime, e hanno ottenuto le proporzioni delle principali molecole coloranti, ovvero acido laccaico A 51%, prodotti dell'idrolisi dell'acido laccaico A 35%, acido laccaico B 7%, acido flavochermesico 4%, acido chermesico 1% e un colorante giallo non ancora ben definito chiamato sIII.^[25]

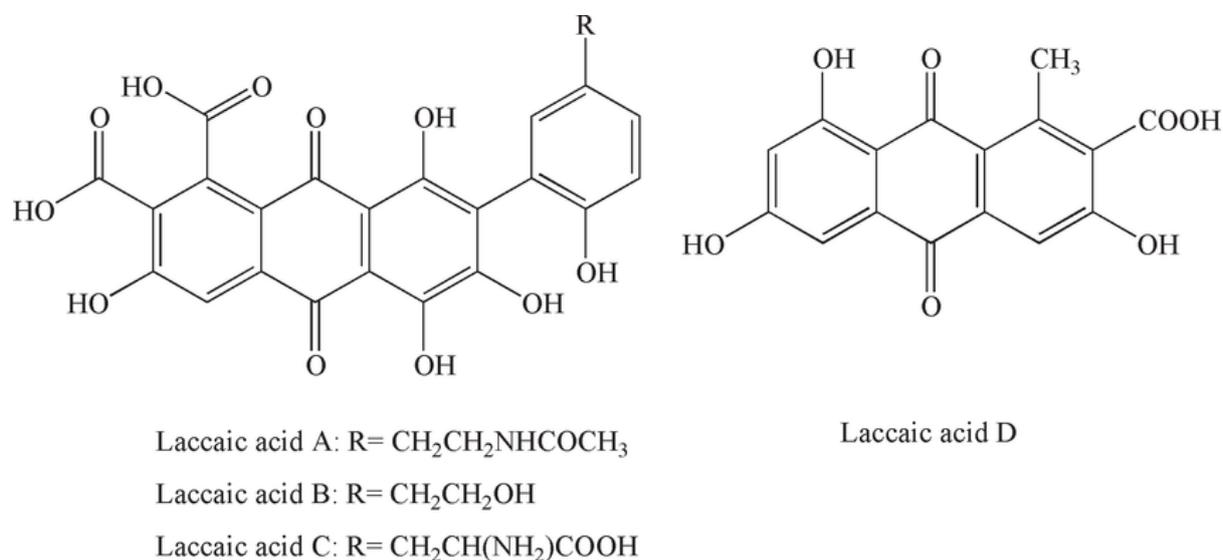


Figura 5 Acidi laccaici [28]

Robbia (Rubia tinctorum)

Nonostante il notevole impiego della cocciniglia, la vera fonte principale del colore rosso in campo tessile è storicamente sempre stata un colorante di origine vegetale: la robbia, ricavata dalla *Rubia tinctorum*.^[26] Ciò fu dovuto principalmente alla sua facilità di coltivazione e, di conseguenza, anche alla produzione e costo rispetto ai coloranti da insetti come la cocciniglia.^[26]

Fisicamente la *Rubia tinctorum* si presenta come una pianta erbacea, di colore verde chiaro e caratterizzata da un sistema di lunghe radici, utilizzate per la tintura, in cui sono contenute numerose molecole di colorante.^[26] Originaria del Medio Oriente e dell'Est mediterraneo, si diffuse in tutta Europa, nord Africa fino a raggiungere l'estremo Oriente.^[26]

All'interno delle radici della pianta sono contenuti molteplici derivati antrachinonici. Al giorno d'oggi sono state identificate 36 molecole ma solo 15 effettivamente hanno proprietà coloranti.^[26] Tra queste la più importante e conosciuta è l'alizarina, la cui concentrazione nelle radici si è rivelata aumentare con l'età della pianta stessa (da 31.5% di alizarina totale in radici di piante di 5 mesi a 50.2% in piante di 30 mesi).^[26]

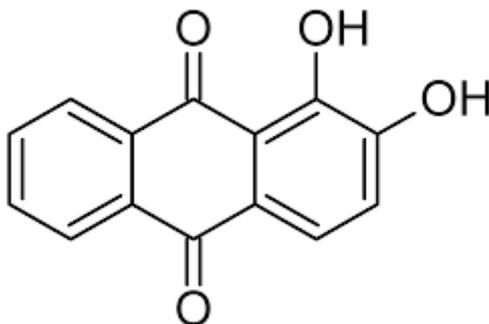


Figura 6 Alizarina [29]

L'alizarina fu isolata per la prima volta nel 1826 dai chimici Colin e Robiquet e sintetizzata nel 1868 da Graebe e Liebermann, dando il via ai primi coloranti di sintesi e sancendo la fine dell'utilizzo di coloranti di origine naturale.^[26]

Indaco

Il colorante di origine vegetale da sempre maggiormente impiegato per l'ottenimento di tessuti blu è l'indaco. Esso naturalmente è costituito da un insieme di molecole coloranti in proporzioni variabili, ottenute da diverse reazioni chimiche che coinvolgono molecole precursori presenti nelle piante.^[27]

Le piante appartenenti al genere *Indigofera* sono le più importanti ed utilizzate, grazie principalmente alla quantità di indaco da esse estraibile e per la loro ampia distribuzione in diverse aree del mondo.^[27] All'interno del grande genere *Indigofera* sono presenti circa 700 specie di piante, sia selvatiche sia coltivate.^[27] Sono presenti nelle zone tropicali e sub-tropicali dell'Africa (300 specie nella sola Africa tropicale), Asia ed America mentre non si registrano specie native in Europa o Australia. [27]

Oltre alle piante appartenenti al genere *Indigofera*, comunque, altre specie appartenenti a generi botanici differenti costituivano una fonte alternativa di indaco, come *Isatis*, *Persicaria*, *Wrightia*, *Strobilanthes*.^[27]

Nelle piante sopracitate, tre sono le molecole precursori principali, ad essere convertite in indaco. Esse, presenti sotto forma di indoxyl-glicosidi, sono le seguenti: Indicano, Isatano A e Isatano B. ^[27]

L'Indicano, ricavata dalle piante della specie *Indigofera*, fu la prima molecola precursore ad esser scoperta nel 1900.^[27] L'anno seguente fu identificato Isatano B nelle piante di guado (*Isatis tinctoria*). Ad oggi la presenza di eventuali altri precursori dell'indaco in molte piante *Indigofera* non ancora ben studiate non è da escludere. ^[27]

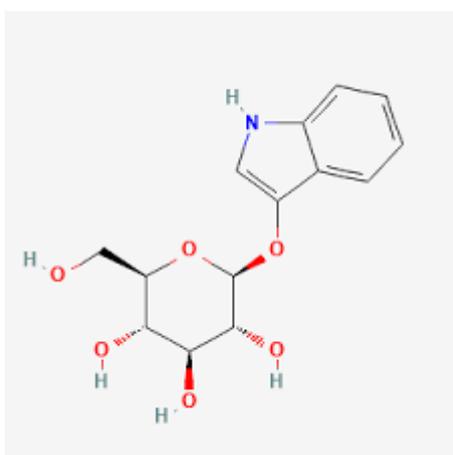


Figura 7 Indicano [30]

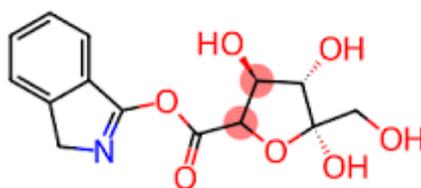


Figura 8 Isatano B [31]

Tali precursori presenti in proporzioni variabili nelle piante producono indossil che a sua volta viene trasformato nelle differenti molecole costituenti dell'indaco, sempre in quantità variabili in base alla composizione originaria e a fattori esterni come pH temperatura e presenza di ossigeno. [27]

L'indicano viene degradato in indossil e b-D-glucosio e successivamente, in presenza di ossigeno, due molecole di indossil formano una di indigotina, la molecola colorante principale dell'indaco. [27] In presenza di pH acido o basico, dall'ossidazione dell'indossil si ottiene anche un altro costituente dell'indaco, l'isatina. [27] Dalla condensazione dell'isatina con l'indossil, in condizioni di pH basico e a temperatura elevata, si forma l'indirubina, colorante dai toni più porpora sempre costituente del macroscopico indaco. [27]

A differenza della maggior parte dei coloranti naturali, l'indaco è un colorante per cui non si ricorre alla mordenzatura del tessuto prima della sua colorazione ma necessita di una diversa procedura per la sua applicazione sulle fibre. [27]

Coloranti gialli

I flavonoidi sono molecole polifenoliche presenti nelle piante, contribuiscono alla colorazione gialla dei fiori, al verde pallido delle foglie giovani e alla tonalità dorata delle stesse durante l'autunno. [32] Grazie alla moderna ricerca scientifica riguardo la chimica delle piante è stata rivelata la presenza di questa grande famiglia di molecole in quasi tutti gli ordini botanici, ad eccezione delle alghe, muschi e licheni. [32]

Essendo i flavonoidi presenti in moltissimi generi di piante differenti, nessuna singola fonte di colorante giallo diventò predominante tra le altre, a differenza ad esempio della cocciniglia e della robbia per il colorante rosso, al giorno d'oggi risulta molto più difficile risalire, partendo dal colorante giallo, alla pianta da cui fu originariamente estratto. [32]

La luteolina è un flavone presente in un elevato numero di piante usate per ottenere coloranti gialli appartenenti a diverse famiglie botaniche situate in differenti parti del mondo. [32] Prende il suo nome da quello botanico della pianta da cui fu estratta e isolata per la prima volta nel diciannovesimo secolo dal chimico francese Michel-Eugène Chevreul, ovvero la *Reseda luteola*. [32] Questa pianta, nota in italiano come erba gualda, cresce in terreni sabbiosi e rocciosi

in Europa meridionale e occidentale, Nord Africa e Asia occidentale e meridionale.^[32] Per l'ottenimento del colorante giallo solitamente viene impiegata tutta la pianta.^[32]

Come già anticipato, il colorante principale presente nella pianta è la luteolina, presente sia in forma libera sia in forma di glucosidi, come luteolin 7-O-glucoside.^[32] Risultano presenti altri flavoni, seppur in minore quantità, come l'apigenina e luteolin metiletere.^[32] La sottoclasse dei flavoni risulta avere migliore solidità alla luce rispetto ad altri sottogruppi dei flavonoidi.^[32]

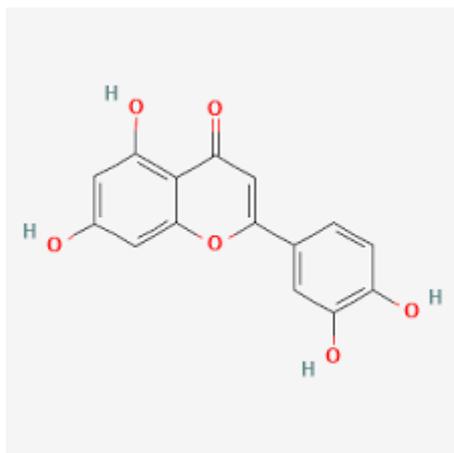


Figura 9 Luteolina [36]

Detto ciò, esistono anche coloranti gialli, ottenuti da fonti vegetali differenti, non appartenenti al gruppo dei flavonoidi. Dal punto di vista chimico questi coloranti sono tutti diretti, a differenza dei flavonoidi che necessitano della presenza di un mordente. Tra essi il più famoso ed usato è la curcuma, presente da circa 3000 anni nei paesi dell'Asia meridionale e sud-orientale.^[34] Viene estratto dai rizomi ridotti in forma di polvere della pianta omonima, originaria dell'India, che può arrivare fino al metro e mezzo di altezza.^[34]

Il colorante responsabile del colore fu isolato per la prima volta nel XIX secolo, ed è costituito da una miscela di molecole note collettivamente come curcuminoidi: curcumina, desmetossicurcumina e bisdesmetossicurcumina, presenti in proporzione variabile nella pianta in base alla cultivar.^[34]

Un altro gruppo di molecole impiegate nella colorazione è quello dei carotenoidi, presenti in famiglie botaniche differenti come diversi tipi di fiori (papavero della California, calendula), frutta (pomodori, alchechengi peruviano, peperoni ecc...) e radici come quelle delle carote da cui prendono il nome.^[35]

Tannini

Colori scuri come il marrone e il nero sono ottenibili da coloranti di origine vegetale contenenti molecole appartenenti al gruppo dei tannini. Per l'ottenimento dei suddetti coloranti solitamente vengono utilizzate le cortecce e/o le foglie.^[33]

I tannini sono una classe di polifenoli divisibile in due categorie in base alle loro proprietà: idrolizzabili, come gallotannini ed ellagitannini, e condensati, noti anche come proantocianidine.^[33]

Le ragioni principali dell'importanza dei tannini nella tintura sono dovute a due reazioni chimiche a loro specifiche. La prima, comune ad entrambe le categorie di tannini, è responsabile della produzione di colorazioni grigie e nere in presenza di sali di ferro, utilizzati come mordente.^[33] Questi coloranti, inoltre, sono soggetti a degradazione col passare del tempo, trasformandosi in un marrone ruggine e persino corrodendo le fibre tessili a cui sono legati.^[33] La seconda, caratteristica delle proantocianidine, porta all'ottenimento di tonalità scure rosso-marrone attraverso l'ossidazione delle proantocianidine in condizioni di pH debolmente basico.^[33]

I tannini sono presenti in un numero di specie di piante estremamente elevato e l'habitat e distribuzione geografica di quest'ultime sono altrettanto ampi e vari.^[33] L'identificazione della specifica pianta di origine di un particolare tannino o di un suo prodotto di degradazione è, al giorno d'oggi, quasi impossibile.^[33]

Scopo dello studio

Lo scopo di questo lavoro di tesi è supportare il lavoro di restauro dello stendardo e acquisire nuove conoscenze storiche e tecniche su quest'ultimo mediante analisi diagnostiche non invasive e micro-invasive, quali: FORS, XRF, FT-IR-ATR, SEM-EDX, SERS e HPLC-MS.

Sono state eseguite in primo luogo analisi in situ non invasive come FORS e XRF. Successivamente sono stati effettuati campionamenti ove possibile di filati metallici, tessuti colorati e altri materiali presenti come toppe e adesivi e sono stati analizzati con le tecniche più adatte.

Materiali e metodi

Reagenti e standard utilizzati

Durante il lavoro di tesi sono stati utilizzati i seguenti reagenti per analisi SERS e HPLC-MS:

Reagente	Purezza (%)	Produttore
Acido cloridrico	37	Fisher Chemical
Acido formico	95	Sigma-Aldrich
Metanolo	100	VWR Chemicals

Analisi FORS

La FORS, Fiber Optics Reflectance Spectroscopy, è una tecnica analitica non invasiva che illumina il campione mediante l'utilizzo di fibre ottiche e successivamente la luce retrodiffusa viene raccolta a 45°, selezionata da un monocromatore e rivelata da un apposito rivelatore. [37] Si ottiene così uno spettro di riflettanza del materiale nell'intervallo di lunghezze d'onda compreso tra l'UV-Vis e del vicino infrarosso (NIR, Near InfraRed), generalmente tra 200 e 800 nm. [37] Viene impiegata come analisi preliminare vista la sua facilità di utilizzo e risulta particolarmente utile nelle prime caratterizzazioni qualitative di materiali pittorici. [37]

Pigmenti e coloranti con lo stesso colore macroscopico, infatti, possono essere diversi chimicamente. Data questa diversità chimica, possedendo sistemi cromofori differenti, due colori uguali possono assorbire la luce mediante meccanismi differenti e quindi esser distinti analiticamente.

Parametri strumentali

Nel presente lavoro di tesi sono stati utilizzati uno spettrofotometro Avantes (Apeldoorn, Olanda) modello AvaSpec-ULS2048XL-USB2 e una sorgente tungsteno-alogena AvaLight-HAL-S-IND. Entrambi gli strumenti erano collegati ad una sonda mediante una fibra ottica ramificata FCR-7UV200-2-1,5x100.

La sonda è stata impostata con geometria 45°/45° al fine di escludere la componente speculare e consente di illuminare l'area di analisi con un angolo di 45° e raccogliere la radiazione retrodiffusa sullo stesso asse. L'intervallo di sensibilità dello spettrofotometro è compreso tra

200 e 1160 nm; il monocromatore presenta una fenditura da 50 μm e un reticolo con 300 linee/mm mentre il rivelatore 2048 pixels. La risoluzione è di 2.4 nm FWHM.

Gli spettri di riflettanza sono stati misurati rispetto a uno standard WS-2 (Avantes), che costituisce un perfetto diffusore al 98% per tutto l'intervallo di misura considerato. L'area investigata sul campione ha un diametro di 1 mm e in tutte le misure la distanza tra sonda e campione è stata mantenuta fissa a 0 mm.

Le misure sono state effettuate con i seguenti parametri strumentali: 10 ms di integrazione e 100 acquisizioni per un totale di 1.0 s per ogni spettro. Il sistema è stato gestito tramite il software apposito AvaSoft v. 8 in ambiente Windows 11.

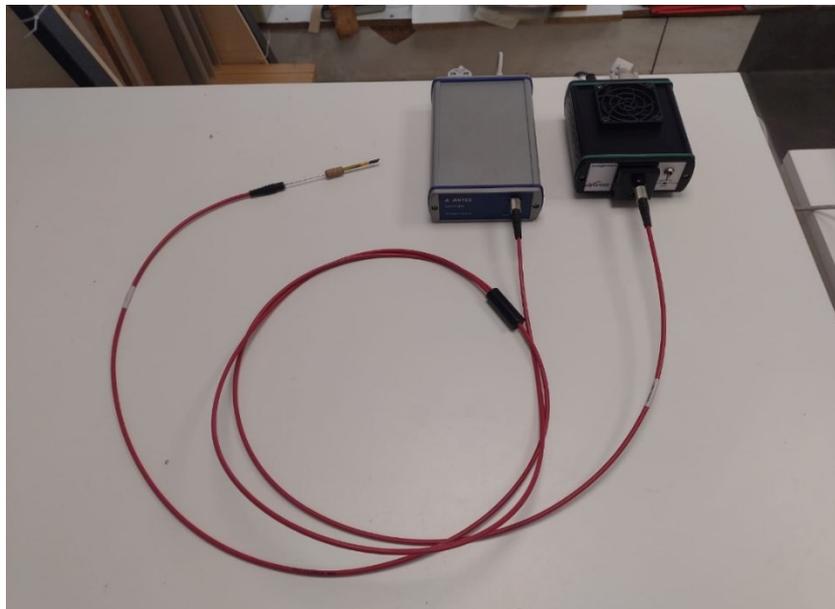


Figura 3 Strumentazione utilizzata per le analisi FORS

Standard utilizzati

Prima di effettuare le analisi sullo standard, sono stati preparati diversi campioni standard di tessuti, seta e cotone puri, colorati con i principali coloranti storici, al fine di confrontare gli spettri FORS ottenuti dalle analisi sullo standard con quelli degli standard.

Per il rosso i coloranti utilizzati sono stati la cocciniglia e la robbia; per il giallo è stata utilizzata l'arzica e per il blu l'indaco e l'indaco carmine. Il verde è stato ottenuto applicando l'indaco a fibre già tinte di giallo in precedenza.



Figura 4 Campioni colorati standard

Prima del bagno di tintura con i rispettivi coloranti rossi e gialli, i campioni di seta e cotone sono stati mordenzati utilizzando quantità di allume di rocca proporzionate al loro peso.



Figura 5 Elaborato della Dott.ssa Simona Morales [49]

Analisi XRF

La spettroscopia a fluorescenza di raggi x, XRF, è una delle tecniche analitiche non invasive più utilizzate per la caratterizzazione di campioni solidi nell'ambito dei beni culturali. Con essa, infatti, è possibile determinare qualitativamente e quantitativamente tutti gli elementi della tavola periodica aventi numero atomico superiore a quello dell'ossigeno.^[38] Mediante questa tecnica di analisi elementare il campione viene irradiato da un fascio di raggi x che provoca a livello atomico l'espulsione di uno o più elettroni dai gusci più interni formando uno ione eccitato.^[38] Successivamente una serie di transizioni elettroniche colmano le vacanze appena formatesi con emissioni di radiazione X specifiche per ogni elemento e lo ione ritorna allo stato fondamentale.^[38]

Essendo un metodo non invasivo e di facile e veloce utilizzo, sono state effettuate prima le analisi mediante XRF in situ al fine di ottenere informazioni qualitative sui metalli presenti nelle mordenzature utilizzate nella tintura dei tessuti e nelle diverse decorazioni metalliche dello stendardo.

Tali informazioni possono essere quindi utili per impostare analisi micro-invasive successive, in grado di fornire risultati più significativi quantitativamente.

Parametri strumentali

Nel presente lavoro di tesi le analisi XRF sono state eseguite con uno strumento portatile Thermo Niton (East Greenbush, NY, USA) modello XL3T GOLDD avente un target in Ag con corrente massima di 100 μA e tensioni comprese tra 8 e 50 kV. Il rivelatore è un Large Drift Detector (LDD) con superficie di 25 mm^2 e risoluzione energetica di 135 eV @ Mn-K α . La geometria utilizzata è 30°/30° e la distanza di lavoro sulla normale al piano detector/sorgente è stata di 2 mm.

Si è ricorso a due modalità di acquisizione: METALS e MINING, con tempi di misura di 120 secondi. Ogni analisi è caratterizzata da 4 misure sequenziali aventi 4 voltaggi e 3 filtri differenti al fine di migliorare la risposta del materiale nell'intervallo energetico dello spettro. Le condizioni impiegate sono le seguenti: main Al/Fe (40 kV); low Cu, 20 kV; high Mo (50 kV); light nessun filtro (8 kV). L'analisi è stata effettuata su un'area di forma ellissoidale di

diametro massimo 3 o 8 mm, visualizzata con l'uso di una videocamera CCD. I dati ottenuti sono stati messi a confronto con l'acquisizione di un fondo allo stesso live time.

Tutti i risultati sono stati limitati alla soglia dello 0.01%, considerata come limite di rilevabilità (LOD) per tutti gli elementi, ad eccezione dell'alluminio per cui si è applicato lo 0.05%, data la sensibilità strumentale che si attesta sulle decine di ppm.



Figura 6 Spettrometro XRF portatile usato per le analisi

Analisi FT-IR-ATR

La spettroscopia IR a trasformata di Fourier è una tecnica basata sulla spettroscopia infrarossa classica in grado, a differenza di quest'ultima, di ottenere tutte le frequenze dello spettro IR contemporaneamente, rendendo quindi superflua la scansione della lunghezza d'onda.^[39]

Lo strumento alla base di questa tecnica è l'interferometro, con cui è possibile trasformare la radiazione IR policromatica della sorgente in un interferogramma.^[39] Nell'interferogramma si ha un passaggio dal dominio delle frequenze al dominio dei tempi, in quanto i valori vengono registrati in funzione del tempo.^[39]

La maggior parte degli spettrometri IR a trasformata di Fourier utilizza l'interferometro di Michelson, per mezzo del quale il fascio di radiazioni originario viene diviso in due fasci di eguale potenza diretti uno ad uno specchio fisso e l'altro ad uno mobile che, spostandosi,

provoca una differenza di cammino ottico.^[39] I due fasci vengono successivamente ricombinati affinché sia possibile misurare le variazioni d'intensità del fascio combinato in funzione della differenza dei due percorsi delle metà.^[39]

La scansione prodotta dall'interferometro di Michelson genera l'interferogramma dell'analita in esame.^[39] Questo interferogramma viene poi trasformato dal calcolatore nel tradizionale spettro IR mediante una trasformata di Fourier, ritornando ad avere un segnale di intensità in funzione del numero d'onda.^[39]

La spettroscopia FT-IR, rispetto alla controparte tradizionale, presenta diversi vantaggi, primo tra tutti un tempo di analisi notevolmente inferiore, in quanto il rilevatore misura tutti gli elementi di risoluzione dello spettro contemporaneamente.^[39] Ha inoltre un miglior rapporto segnale/rumore.^[39]

Nel nostro caso è stato utilizzato un FT-IR-ATR, ovvero uno spettrometro IR a trasformata di Fourier in riflettanza totale attenuata. I campioni sono stati pressati su un cristallo di elevato e maggiore indice di rifrazione.

Mediante il giusto angolo d'incidenza, il fascio penetra per un piccolo tratto nel campione e viene in gran parte riflesso.^[40] Ad ogni riflessione l'intensità diminuisce.^[40] Si verificano numerose riflessioni interne della radiazione emessa prima che lo spettrofotometro analizzi il fascio incidente e generi il relativo spettro IR.^[40]

Gli spettri ATR sono simili ai classici spettri di assorbimento IR ma presentano alcune differenze, principalmente nell'intensità delle bande di assorbimento che possono apparire distorte a causa di un'improvvisa variazione dell'indice di rifrazione del campione.^[40]

Per mezzo della spettroscopia ATR è possibile analizzare filati, stoffe, fibre, paste e diversi materiali polimerici pressando il campione contro la superficie del cristallo.^[40]

Nel presente lavoro di tesi sono stati analizzati campioni non appartenenti a filati metallici o tessuti colorati, quindi principalmente adesivi e toppe presenti in diverse zone sullo stendardo. Si tratta presumibilmente di elementi non appartenenti all'opera originale, bensì ad interventi di restauro avvenuti in seguito.

Parametri strumentali

Per questo lavoro di tesi le analisi FT-IR-ATR sono state effettuate mediante il modello ThermoFisher Scientific Nicolet™ iS50 FTIR in modalità FT-IR-ATR.

Ogni analisi è stata effettuata da 32 scansioni con risoluzione 4 e data spacing di 0.964 cm^{-1} . Il range spettrale utilizzato è compreso tra 400 e 4000 cm^{-1} , la velocità ottica è 0.3165 . Lo spettrometro utilizza un rivelatore DTGS KBr e un beamsplitter di KBr.



Figura 7 Spettrometro FT-IR-ATR usato

Campioni analizzati

I campionamenti sono stati effettuati dalla restauratrice Dott.ssa Simona Morales.

Campioni 1, 3, 4: toppe adesive incolori

Campione 2: toppa

Campione 5: adesivo incolore

Campione 8: adesivo/colla di colore bianco

Campione 10: materiale estraneo rinvenuto sul retro dello stendardo

Campione 11: adesivo/colla presente sul retro dello stendardo

Campione 12: colla presente sulla fodera

Campione 13: toppa

Campione 14: adesivo su toppa

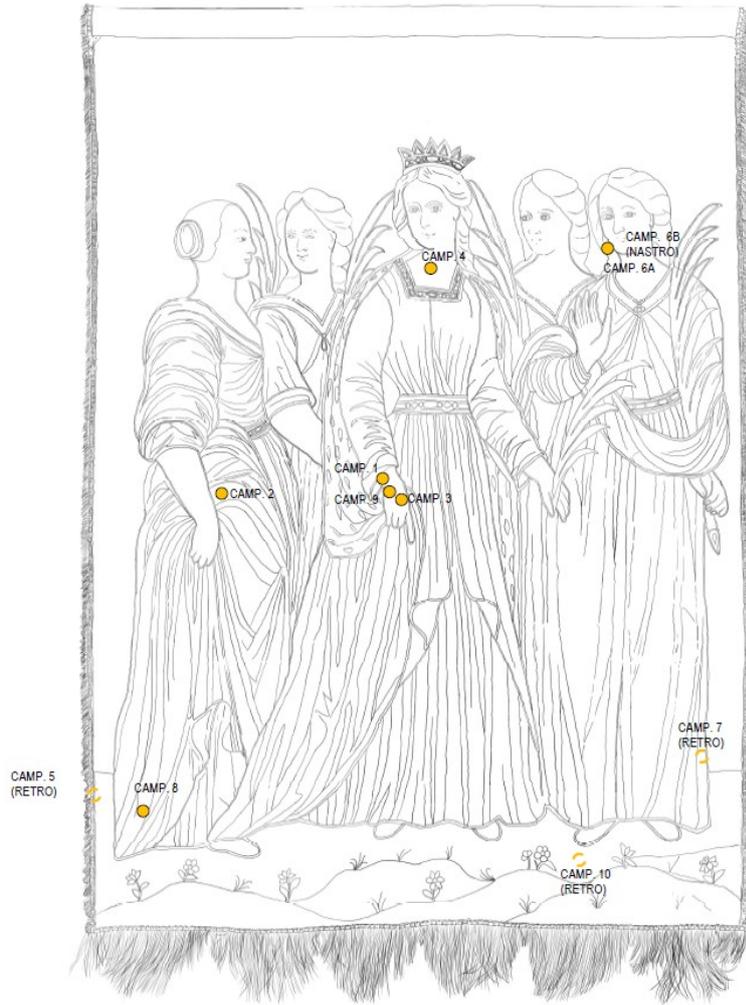


Figura 8 Elaborato della Dott.ssa Simona Morales [49]

Analisi SEM-EDX

La tecnica SEM, microscopia elettronica a scansione, funziona in modo simile alla microscopia ottica fornendo informazioni simili ma caratterizzate da capacità risolutive superiori e dalla possibilità di essere affiancata ad altre tecniche analitiche.^[41]

Più nel dettaglio, la superficie del campione viene colpita da un fascio di elettroni finemente direzionato.^[41] Al di sopra della superficie un elaboratore immagazzina il segnale che viene convertito successivamente nell'immagine finale.^[41] Durante gli istanti d'interazione tra il fascio di elettroni ed il campione si verificano la retrodiffusione degli elettroni primari, l'emissione degli elettroni primari e dei fotoni di fluorescenza X, fenomeni essenziali per lo studio della superficie e la costruzione dell'immagine. ^[41]

Col fine di eseguire analisi chimiche qualitative e quantitative attraverso fluorescenza X, un rivelatore a raggi X viene sempre affiancato al SEM, come nel caso di questo lavoro di tesi.

Parametri strumentali

Le analisi sono state effettuate utilizzando un microscopio elettronico a scansione Tescan modello MIRA3 XMU accoppiato a uno spettrometro per le analisi EDX. Il tipo di detector utilizzato è SDD Apollo XL mentre i parametri strumentali sono i seguenti: risoluzione 33.32, depth of focus 1.227 mm, beam intensity 12.00, spot size 37.0 nm, absorbment current 5pA, kV 20.00, spees 1, WD 63.269 mm, rotation 243.7 gradi.



Figura 9 SEM-EDX utilizzato

Campioni analizzati

I campionamenti sullo standard sono stati effettuati dalla restauratrice Dott.ssa Simona Morales. Sono stati analizzati i seguenti campioni di filati metallici decorativi provenienti da zone diverse dello standard, osservati prima allo stereomicroscopio.

Prima delle analisi SEM-EDX tutti i campioni sono stati metallizzati con grafite.

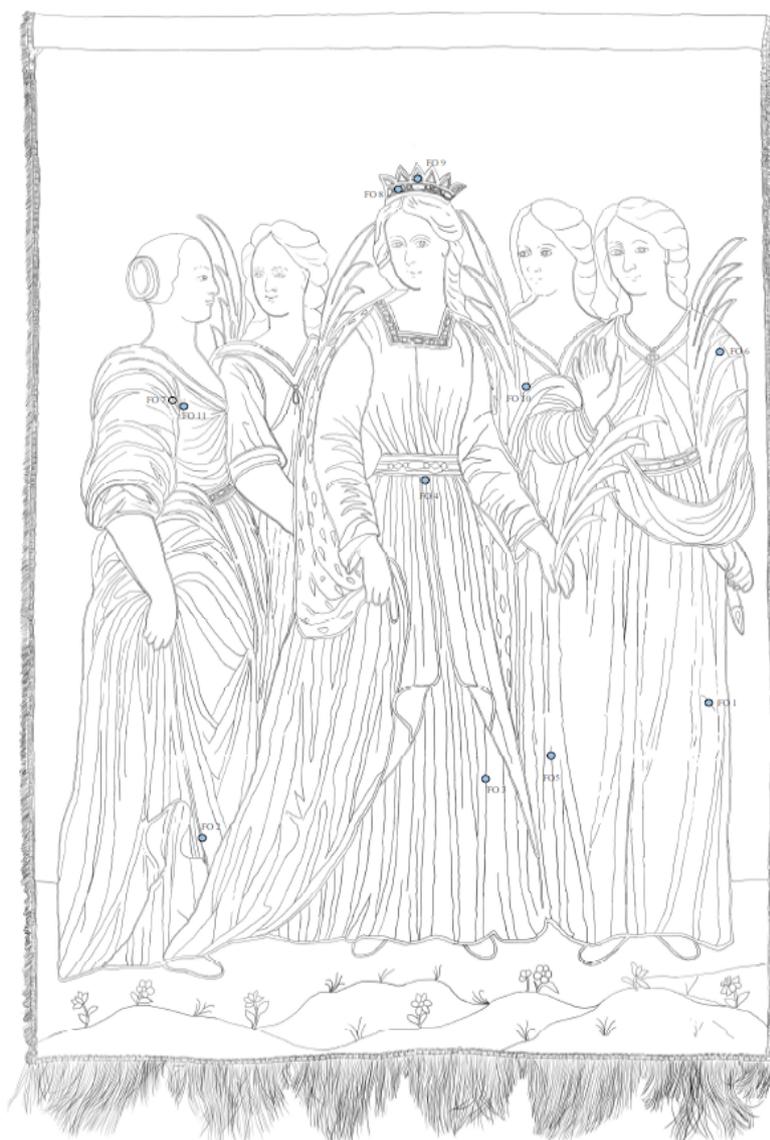


Figura 10 Elaborato della Dott.ssa Simona Morales [49]

Analisi SERS

Nella spettroscopia Raman una potente sorgente laser di radiazione monocromatica UV-Vis o NIR irradia il campione e successivamente uno spettrometro misura, solitamente ad un angolo di 90°, lo spettro della radiazione diffusa.^[42]

La diffusione della radiazione può essere elastica ed anelastica: si parla di diffusione elastica Rayleigh quando la radiazione diffusa presenta la stessa frequenza della sorgente mentre la diffusione anelastica Raman comprende una differenza tra la frequenza della radiazione diffusa ed incidente.^[42] Si ha diffusione Stokes quando la frequenza della radiazione diffusa è minore di quella di eccitazione mentre si ha diffusione anti-Stokes quando è maggiore.^[42]

In questi processi a due fotoni, un fotone viene assorbito e un secondo fotone viene immediatamente emesso a differente energia, ottenendo così la molecola di campione in un diverso stato vibrazionale.^[42]

Le righe anti-Stokes sono meno intense delle corrispondenti righe Stokes e per questo motivo viene solitamente utilizzata solo la parte Stokes dello spettro.^[42] Inoltre, la rimozione dello scattering Rayleigh può essere effettuata da appositi filtri o strumenti di selezione spettrale.^[42]

La SERS, Surface-Enhanced Raman Scattering, è una tipologia di spettroscopia Raman che utilizza nanoparticelle metalliche, generalmente argento o oro, per migliorare la risposta analitica.^[43]

Gli elettroni di conduzione di un corpo metallico microscopico, dopo essere esposti ad una radiazione elettromagnetica, iniziano ad oscillare e prendono il nome di plasmoni localizzati di superficie.^[43] I modi plasmonici di superficie sono alla base delle analisi SERS in quanto, producendo dei campi locali grandi in grado di amplificare i segnali di risposta delle molecole vicine, migliorano la sensibilità della misura spettroscopica generalmente di fattori compresi tra 10^8 e 10^{10} , anche se sono stati registrati aumenti di un fattore 10^{14} mediante l'assorbimento di molecole singole su particelle colloidali di argento.^[43]

Parametri strumentali

Le analisi Raman/SERS di questo lavoro di tesi sono state effettuate mediante uno spettrometro dispersive ad alta risoluzione Horiba (Villeneuve d'Ascq, France) modello LabRAM HR Evolution, dotato di microscopio confocale. Lo strumento è provvisto di laser a 532 e 633 nm, reticoli di diffrazione a 600 e 1800 linee/mm, monocromatore con 800 mm di lunghezza focale

con flat field acromatico e rivelatore multicanale CCD con raffreddamento ad aria. La risoluzione spettrale impiegata è 2 cm^{-1} . Gli spettri sono stati acquisiti con obiettivi a lunga distanza focale 80x. La potenza del laser incidente è stata $<1\text{ mW}$. I tempi di esposizione sono stati da 1 a 30 secondi con 1, 3 o 5 accumuli a seconda delle necessità. Il Sistema è gestito mediante il software LabSpec 6 in ambiente Microsoft Windows 10™.



Figura 11 Spettrometro Raman utilizzato

Preparazione di nanoparticelle per analisi SERS

Come già descritto prima, la presenza di nanoparticelle è essenziale per le analisi SERS. Per tutte le analisi SERS di questo lavoro di tesi sono state utilizzate nanoparticelle di Ag prodotte nel seguente modo:

Inizialmente sono stati scaldati 200 ml di acqua depurata a cui sono stati aggiunti 0.036 g di nitrato d'argento poco prima dell'ebollizione dell'acqua. Sono stati aggiunti poi goccia a goccia 4 ml di soluzione acquosa di trisodio citrato 1% e la soluzione è stata lasciata in ebollizione per 30 minuti, al cui termine le particelle depositatesi sul fondo del becker sono state prelevate accuratamente e centrifugate in provette falcon per 15 minuti a 3600 giri al minuto. Alla fine, le particelle presenti sul fondo delle provette sono state prelevate e separate dalla soluzione acquosa rimanente.

Estrazione colorante dalle fibre tessili e preparazione campioni

Le analisi SERS sono state effettuate sia sugli estratti dei campioni di fibre colorate prelevate dallo standard sia direttamente su di esse.

Per le analisi *on fiber* non è necessario alcun pretrattamento del campione. È sufficiente depositare una piccola goccia di nanoparticelle di Ag sulla fibra e, una volta asciugata, eseguire l'analisi.

Per le analisi sugli estratti, invece, è necessaria prima l'estrazione delle molecole di colorante presenti sulle fibre in una soluzione estraente. In questo caso, si tratta di una soluzione di acido formico, metanolo e acqua ultrapura in proporzione 2:1:1.

Ogni campione è stato trattato con 50 μL di soluzione estraente in un apposito riduttore posizionato all'interno di un vial e scaldato a bagnomaria a 80°C per 15 minuti. Terminato il processo di estrazione, nella soluzione sono presenti le molecole di colorante non più legate alle fibre in parte sbiadite.

Per ogni campione analizzato, una goccia della rispettiva soluzione estraente è stata posizionata su un vetrino e, dopo la sua evaporazione, sul medesimo spot sono state posizionate le nanoparticelle di Ag.

Campioni analizzati

Sono stati analizzati diversi campioni tessili per ogni colore presente sullo standard prelevati dalla restauratrice Dott.ssa Simona Morales.

Campione 4: campione rosso presente sulla veste della seconda figura da sinistra

Campione FR 1: campione di filato rosso presente sul retro dello standard

Campione FR 6: campione di filato giallo presente sul retro dello standard

Campione FR 11: campione di filato giallo presente sul retro dello standard

Campione 8: campione verde prato

Campione FR 12: campione verde prato

Campione di colore rosa a lato sinistro

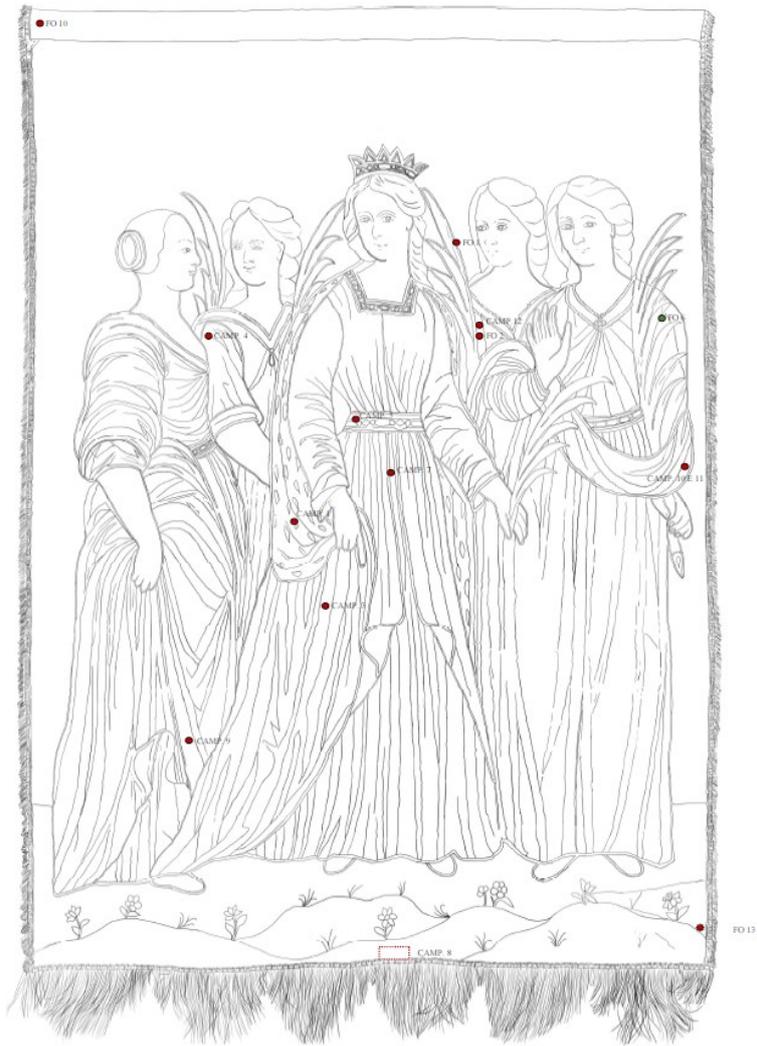


Figura 12 Elaborato della Dott.ssa Simona Morales [49]

Analisi HPLC-MS

Tra tutte le varie tecniche analitiche di separazione, la cromatografia liquida risulta senza dubbio la più usata. Come altre tecniche cromatografiche, alla base vi è la diversa ripartizione e affinità delle diverse sostanze presenti nella fase mobile con la fase stazionaria in una colonna cromatografica.^[44]

L'eluizione consiste nel trasferimento di una o più molecole attraverso la colonna mediante continue aggiunte della fase mobile. Durante l'eluizione le varie specie interagiscono con la fase stazionaria e si ripartiscono a seconda della loro affinità con essa.^[44] Le molecole con la minore affinità sono le prime a terminare la corsa cromatografica e quindi le prime a comparire nel cromatogramma, viceversa le per molecole con la maggiore affinità.^[44] Il cromatogramma è costituito dal segnale della concentrazione del soluto in funzione del tempo ed è utile per analisi qualitative e quantitative.^[44] Grazie alla posizione dei picchi sull'asse del tempo è possibile identificare i componenti del campione e dalle aree sotto di essi si possono ottenere le relative concentrazioni.^[44]

L'accoppiamento di un rivelatore spettrometrico di massa a tecniche cromatografiche è ideale per fini di separazione e rivelazione in quanto attraverso lo spettrometro di massa è possibile identificare le specie non appena eluiscono dalla colonna.^[44] Per rendere possibile ciò è però necessario vaporizzare il campione mediante una sorgente di ionizzazione in quanto lo spettrometro di massa necessita di un campione in fase gas.^[44]

I principali vantaggi della combinazione tra HPLC e spettrometria di massa consistono in una maggiore selettività, rendendo possibile isolare i picchi non risolti mediante il monitoraggio di una sola massa selezionata, e nella possibilità di fornire l'impronta digitale dell'eluito, informazioni strutturali e quantitative.^[44]

Parametri strumentali

Le analisi sul campione di colore rosso sono state effettuate usando un cromatografo Shimadzu modello LCMS-8060NX dotato di triplo quadrupolo e detector diode array con range 200-800 nm. Il tempo di ciascuna analisi è stato 15 minuti, con un flusso di 0.4 ml al minuto. La temperatura della cella è stata impostata a 40°C mentre quella del forno a colonna 35°C.



Figura 13 Shimadzu LCMS-8060NX utilizzato [47]

Campioni analizzati

Mediante analisi HPLC-MS con triplo quadrupolo è stata analizzata una soluzione di estrazione del colorante rosso presente su un frammento tessile prelevato dallo stendardo lasciata essiccare e ripresa con 50 microlitri di metanolo.

L'obiettivo di questa analisi è l'identificazione di possibili marker precursori dell'acido carminico specifici per determinati tipi di cocciniglie. Mediante questa identificazione sarebbe quindi possibile risalire alla singola tipologia di insetto impiegata nella preparazione del colorante dei tessuti rossi.

Sono stati analizzati campioni standard preparati con le singole specie di insetto e successivamente è stato analizzato un campione di tessuto rosso prelevato dalla restauratrice Dott.ssa Simona Morales.

Risultati

Come già detto in precedenza, si dispone di tre tipologie di campioni differenti:

- campioni metallici
- campioni tessili
- campioni adesivi

Per ogni tipologia di campione sono state impiegate le tecniche analitiche più opportune in base alle loro caratteristiche:

	Tecniche utilizzate
Campioni metallici	XRF, SEM-EDX
Campioni tessili	FORS, XRF, SERS, HPLC-MS
Campioni adesivi	FT-IR-ATR

Campioni metallici

Analisi XRF

Le analisi XRF delle decorazioni metalliche presenti hanno prodotto i seguenti risultati:

Punto 28

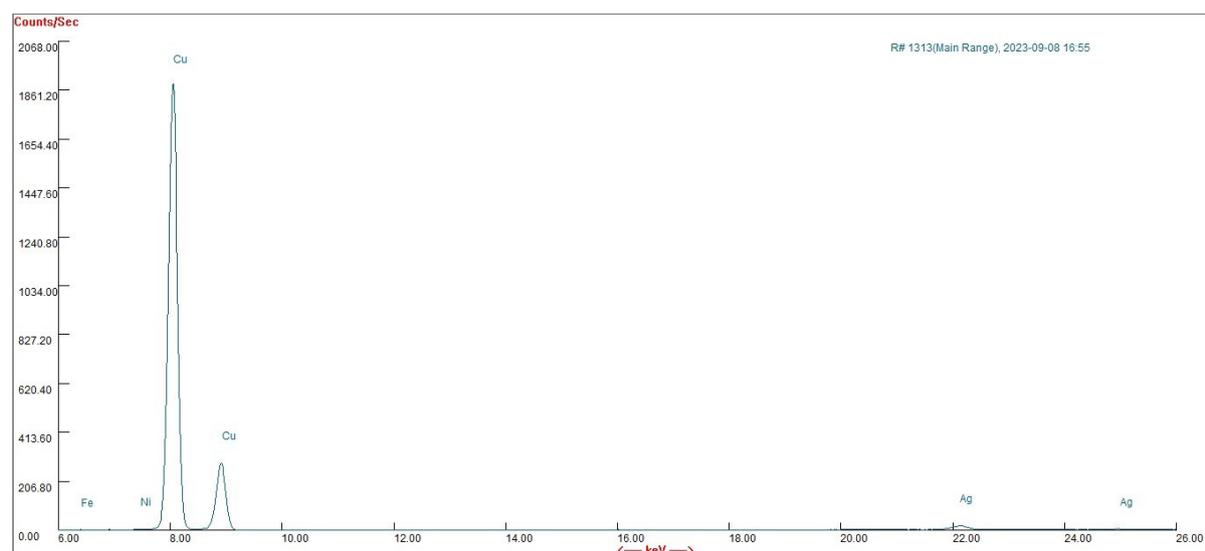


Figura 14

Nel punto 28 è stata analizzata una lamella metallica presente sulla cintura della figura di destra.

Il metallo che costituisce la quasi totalità della lamella risulta essere Cu, con Ag presente in minima parte.

Punto 29

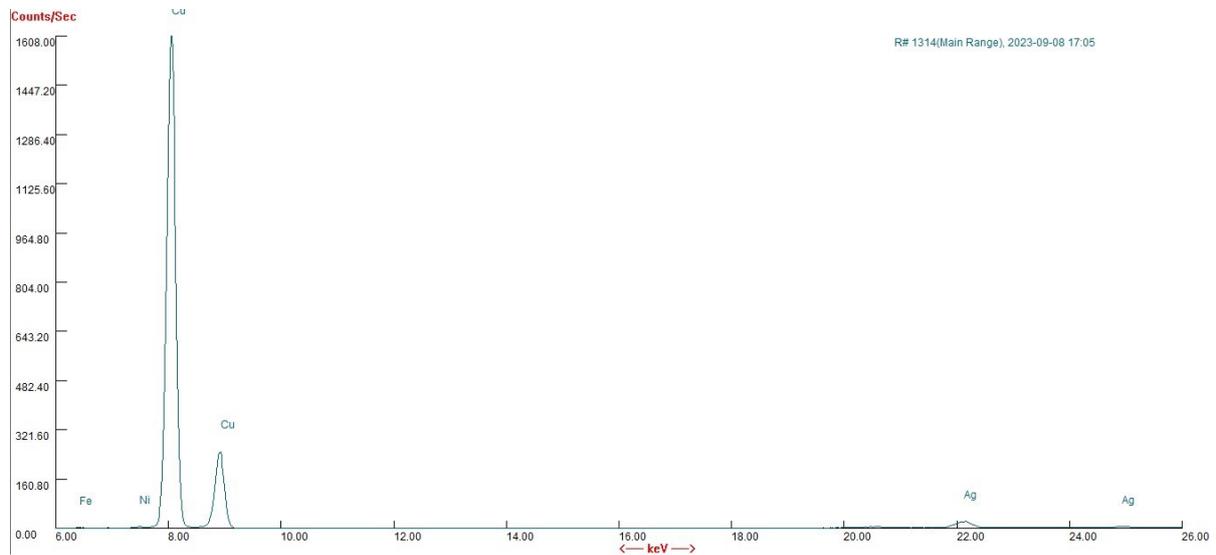


Figura 15

Nel punto 29 è stata analizzata una lamella metallica presente sul vestito della figura centrale. Essa risulta essere costituita, come nel caso precedente, da Cu.

Punto 31

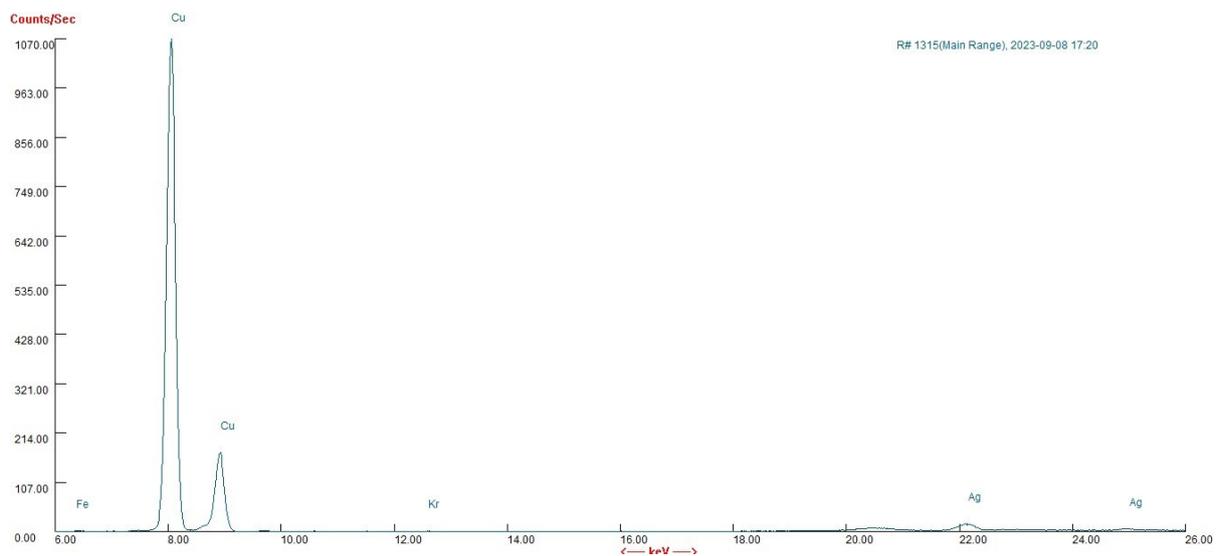


Figura 16

Nel punto 31 è stata analizzata una parte di treccia metallica presente sulla profilatura della gonna della figura centrale. Come nei due casi precedenti, il metallo costituente è il rame, con argento in minima parte.

Punto 59

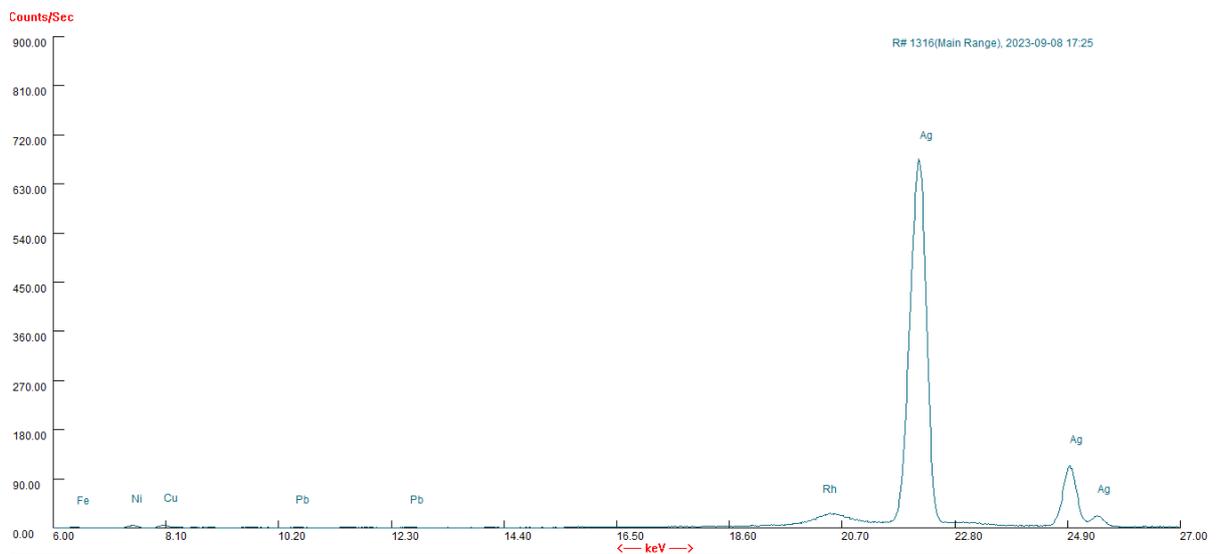


Figura 17

Nel punto 59 è stata analizzata una filigrana metallica presente sul vestito della seconda figura da destra. A differenza delle tre analisi precedenti, il metallo costituente la filigrana risulta essere Ag.

Punto 60

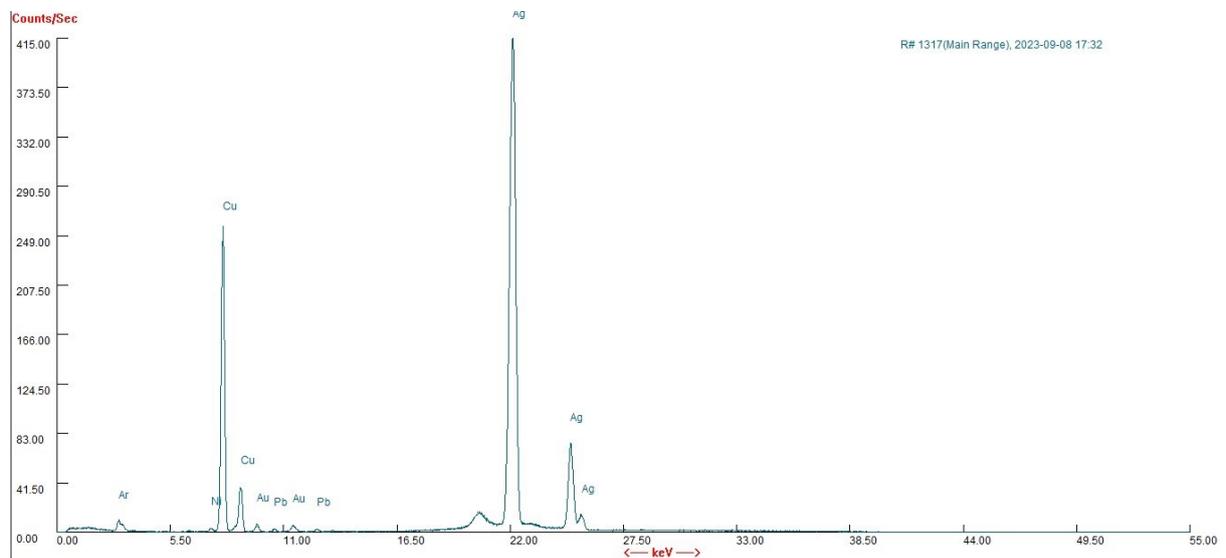


Figura 18

Nel punto 60 è stata analizzata la base della corona della figura centrale che presenta un insieme di filati con torsione diversa. Dallo spettro risulta che rame e argento sono i due metalli principali presenti.

Punto 62

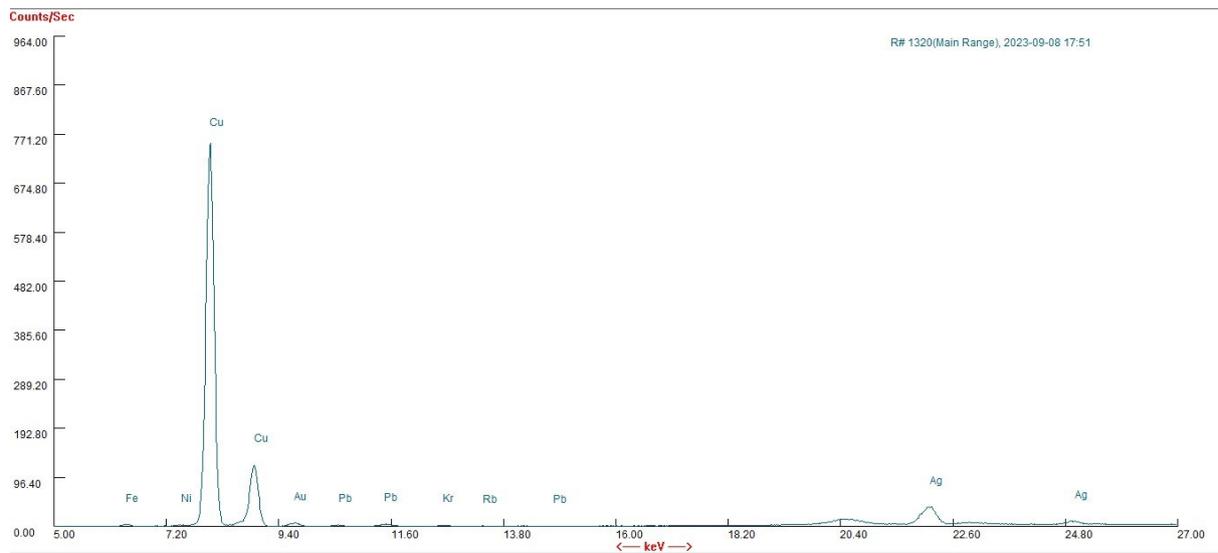


Figura 19

Il punto 62 è presente nel contorno del braccio destro della figura centrale. Il metallo rilevato è il rame.

Punto 63

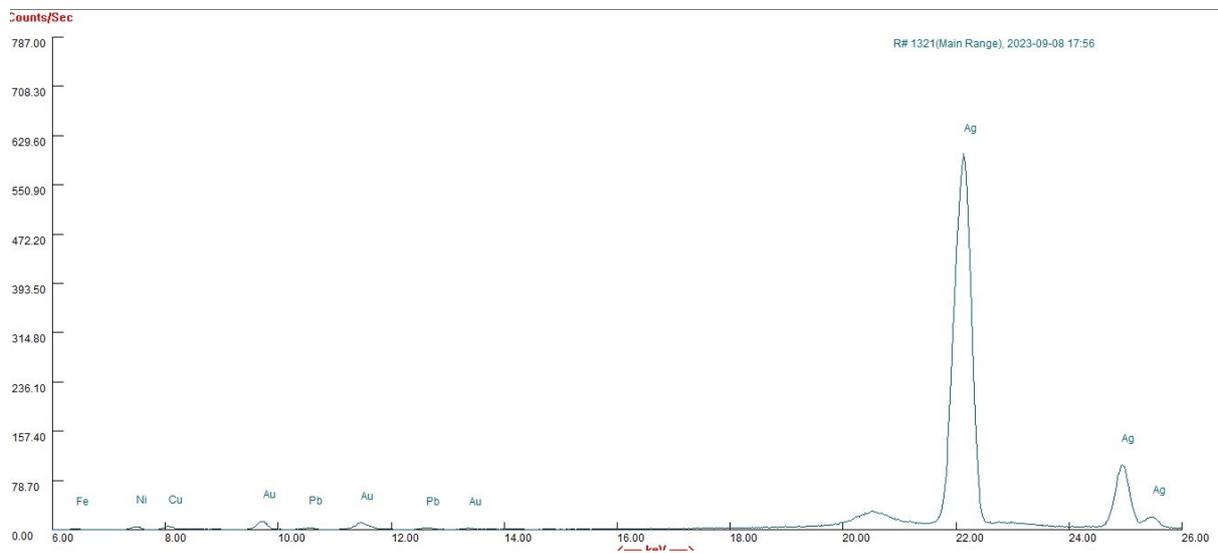


Figura 20

Nel punto 63 è stata analizzata una porzione della profilatura della palma nella mano della figura centrale. Il metallo principale è l'argento e sono presenti tracce di oro e rame.

Punto 64

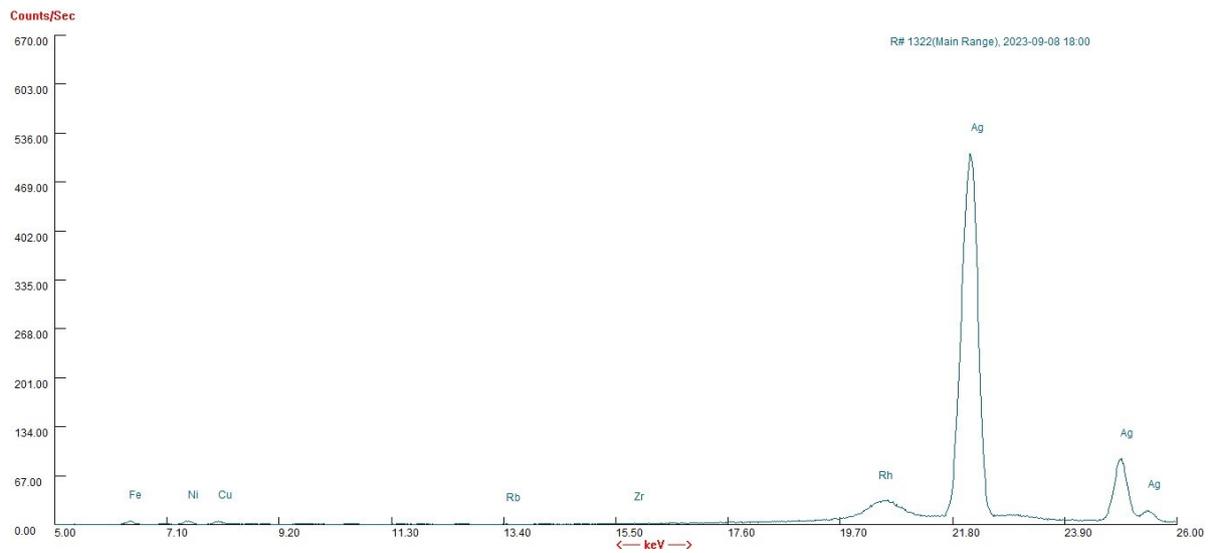


Figura 21

Come indicato dallo spettro del filato ritorto del punto 64 presente sul braccio della figura di sinistra il metallo presente è l'argento.

Punto 65

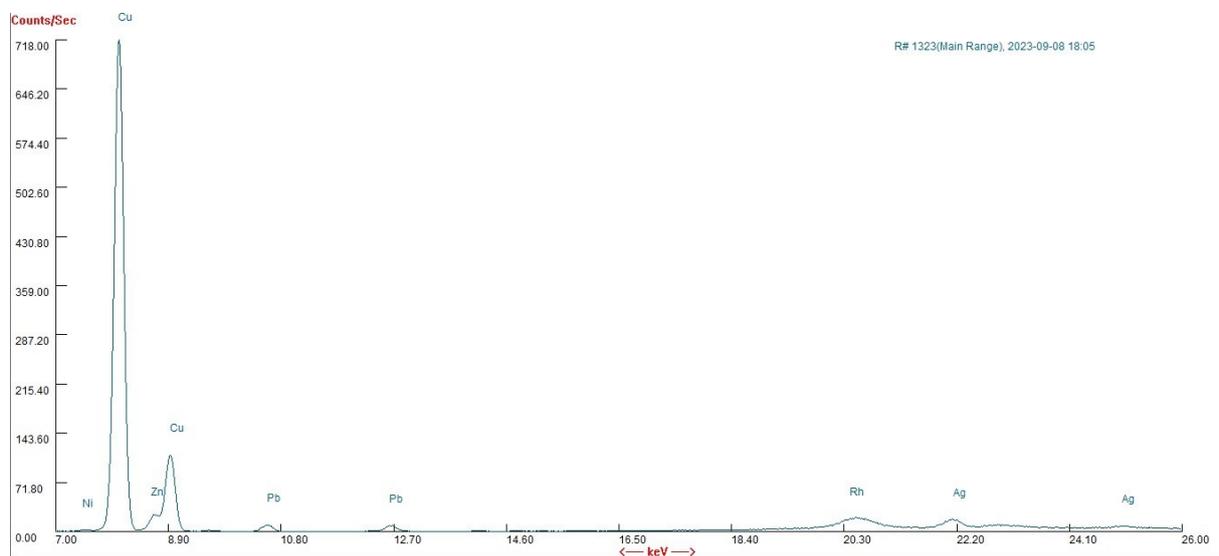


Figura 22

Nel punto 65 è stato analizzato un filo metallico appartenente ad una sezione di colore verde. I metalli rilevati sono Cu in prevalenza, e Zn e Pb in minima parte.

Punto 66

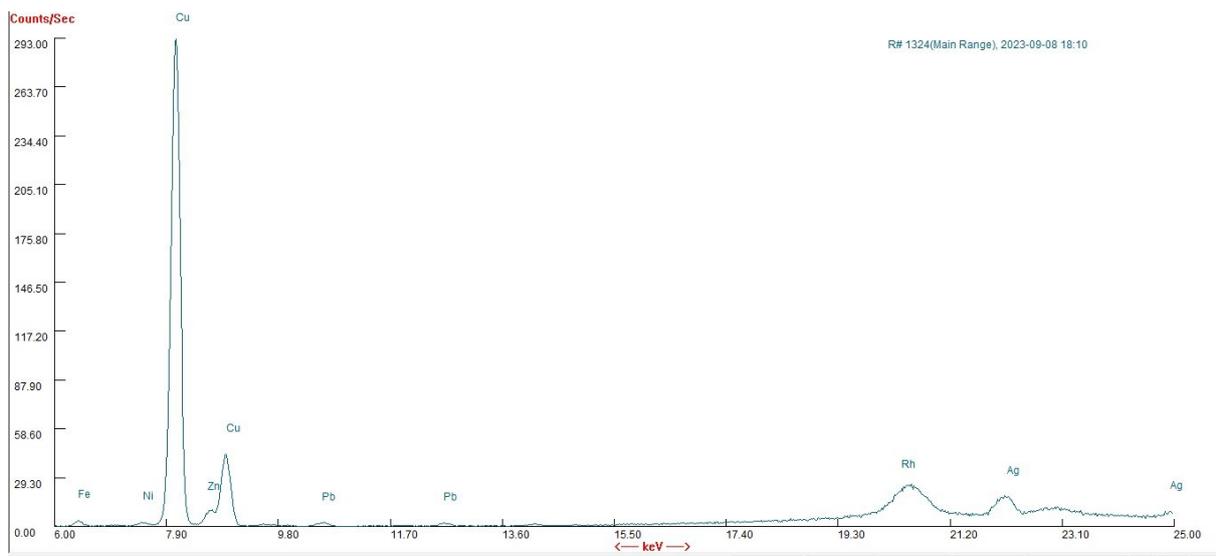


Figura 23

Nel punto 66 è stata analizzata una porzione di filo della veste della figura centrale in cui i metalli presenti sono Cu e Zn.

Analisi SEM-EDX

Dalle caratterizzazioni quantitative dei campioni metallici sono state ottenute le seguenti informazioni:

Campione 01

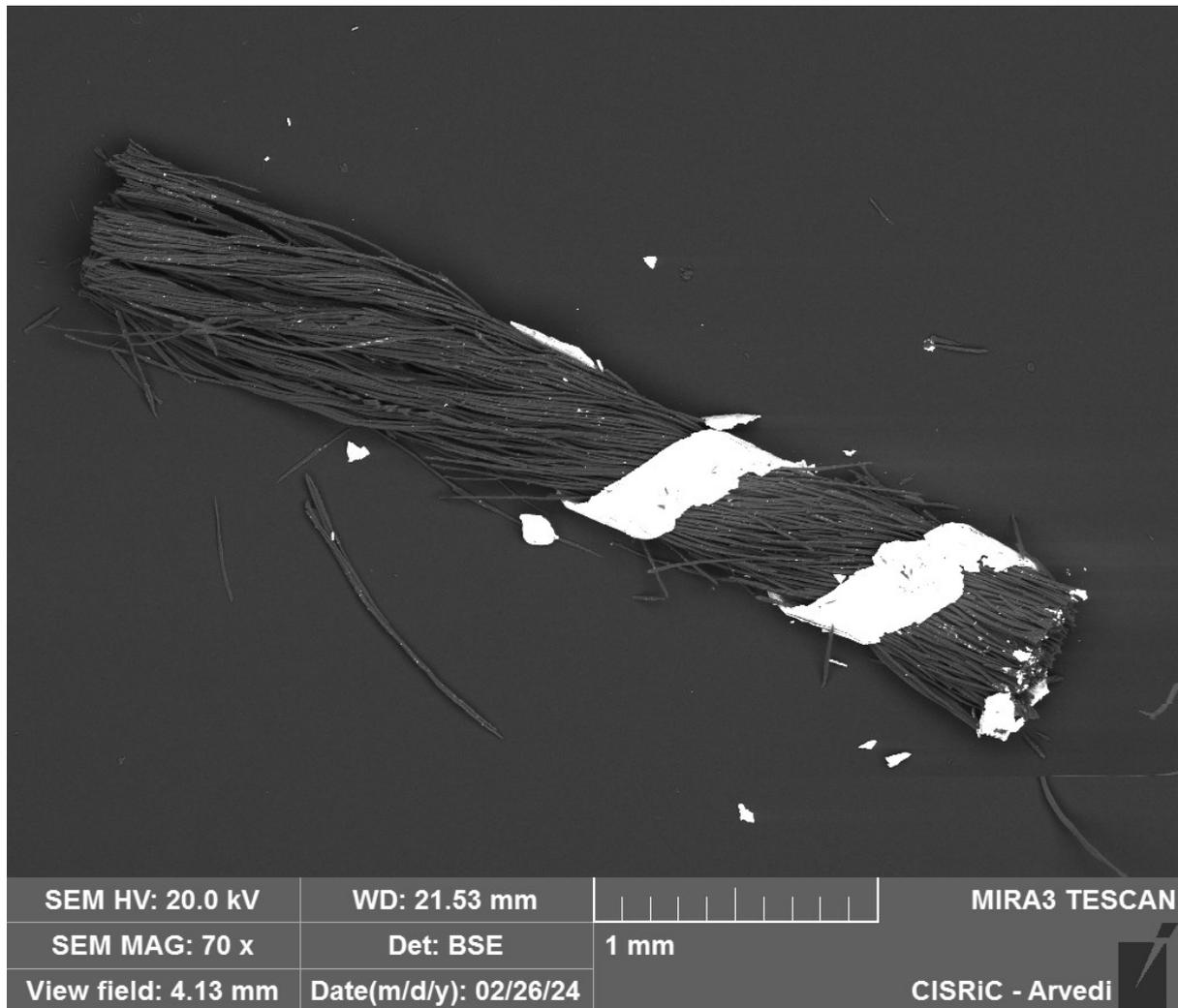


Figura 24 Campione 01

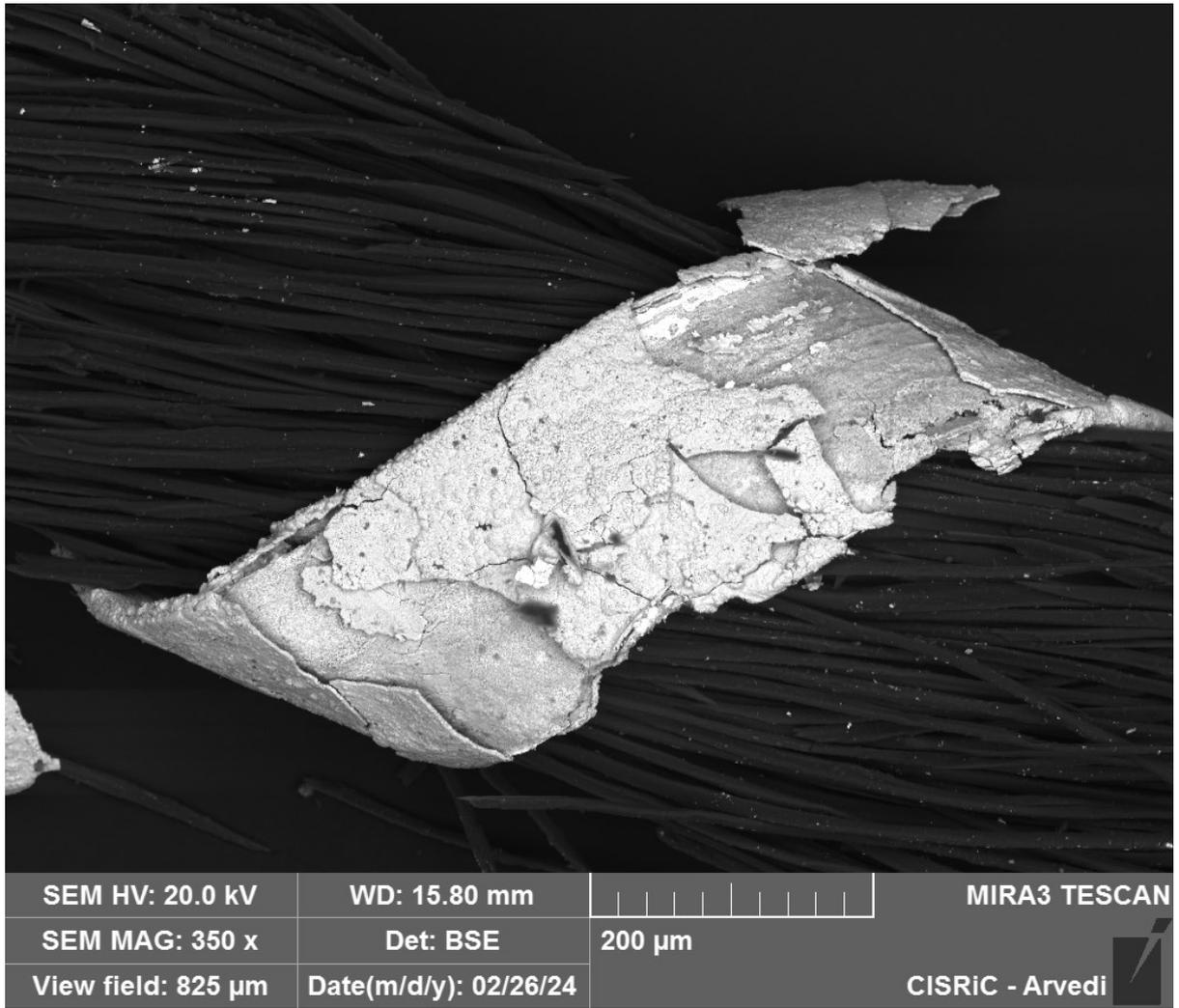


Figura 25 Particolare del filato metallico attorno alle fibre tessili

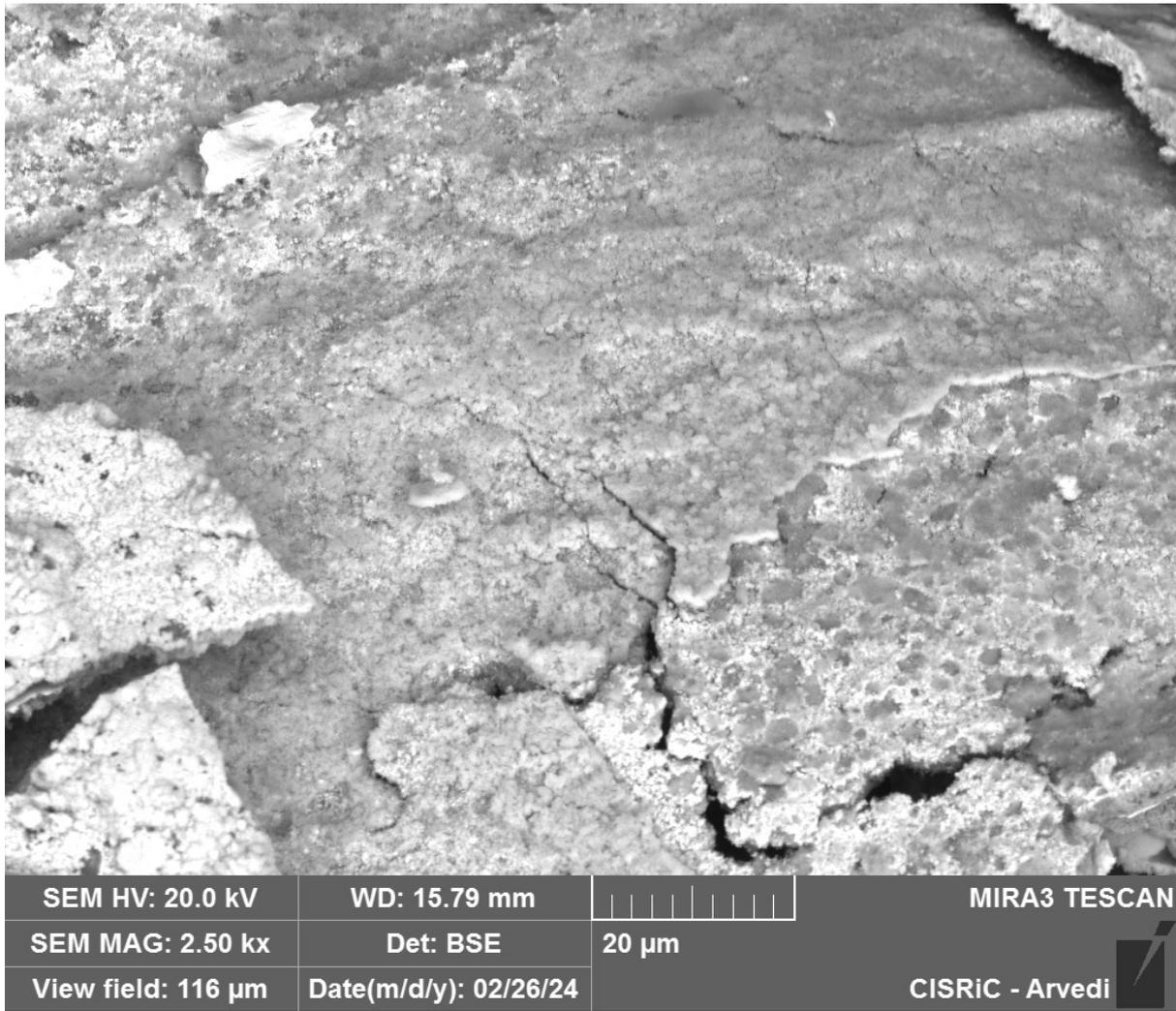


Figura 26 Particolare della lamina di Au sottostante a quella di Ag superficiale

La composizione dello strato metallico superficiale è la seguente:

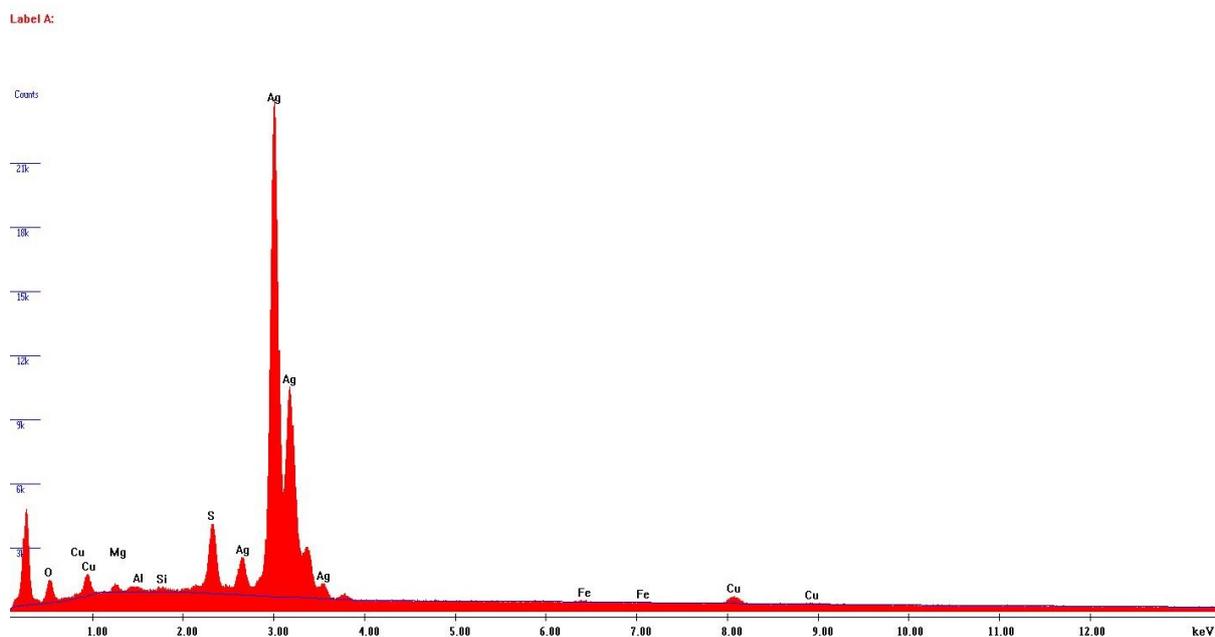
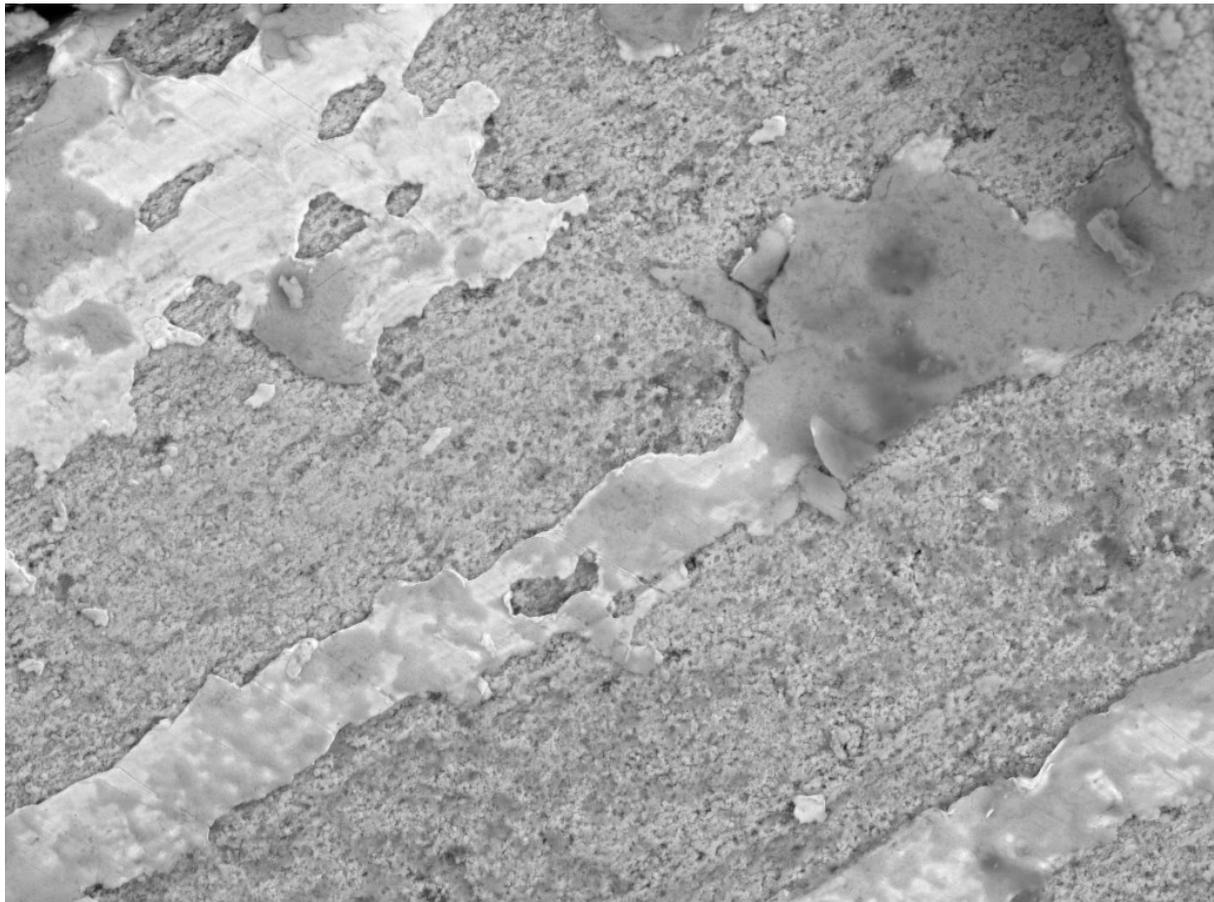


Figura 27 Composizione lamina metallica superficiale

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	9.27	36.82	0.0138	1.2207	0.1223	1.0002
MgK	0.78	2.03	0.0030	1.1683	0.3300	1.0033
AlK	0.48	1.13	0.0024	1.1331	0.4426	1.0064
SiK	0.30	0.68	0.0020	1.1652	0.5607	1.0120
S K	3.78	7.49	0.0356	1.1953	0.7608	1.0344
AgL	81.72	48.12	0.7705	0.9499	0.9925	1.0000
FeK	0.43	0.49	0.0041	1.0605	0.9058	1.0031
CuK	3.24	3.24	0.0321	1.0359	0.9555	1.0000
Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B		
O K	147.62	58.72	1.56	2.51		
MgK	55.36	163.74	5.00	0.34		
AlK	43.96	185.34	6.55	0.24		
SiK	34.20	164.70	7.88	0.21		
S K	532.90	165.60	0.78	3.22		
AgL	3998.44	151.62	0.23	26.37		
FeK	19.34	129.72	12.21	0.15		
CuK	88.78	111.88	2.82	0.79		

L'elemento di cui è costituita la lamina superficiale è Ag. Sono presenti elementi come Mg, Si, S, Fe e Cu che costituiscono vari composti di degradazione, come Ag_2S ad esempio.



SEM HV: 20.0 kV	WD: 15.79 mm		MIRA3 TESCAN
SEM MAG: 3.00 kx	Det: BSE	20 μ m	
View field: 96.4 μ m	Date(m/d/y): 02/26/24		

Particolare lamina metallica

L'analisi sulla lamina metallica sottostante a quella di Ag, effettuata nell'area presente nella figura appena riportata, ha prodotto i seguenti risultati:

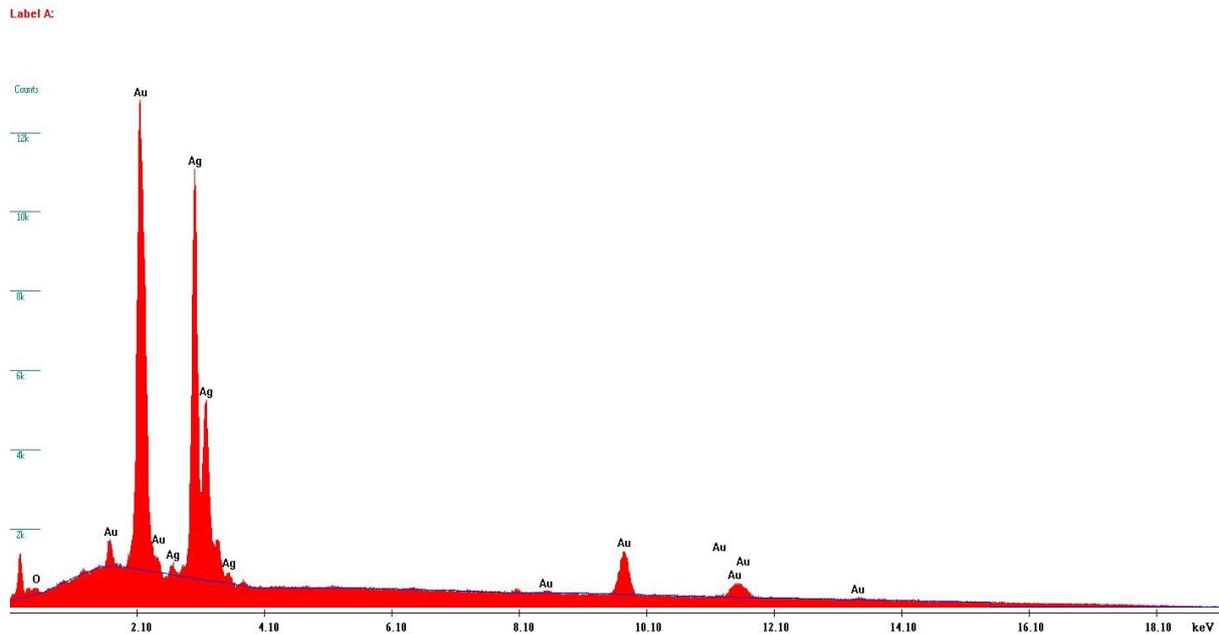


Figura 28 Composizione lamina sottostante

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	1.45	11.65	0.0025	1.3232	0.1320	1.0000
AgL	45.00	53.49	0.3359	1.0418	0.7165	1.0000
AuL	53.55	34.86	0.4931	0.9193	1.0016	1.0000

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	28.16	52.00	5.77	0.54
AgL	1814.76	165.36	0.36	10.97
AuL	331.68	116.10	1.01	2.86

Essendo estremamente sottile la lamina metallica, il fascio di elettroni penetra in profondità andando a interessare anche lo strato metallico ulteriormente sottostante alla lamina di interesse.

Dai risultati si evince che la composizione della suddetta lamina sia una lega di Au e Ag.

Campione 02

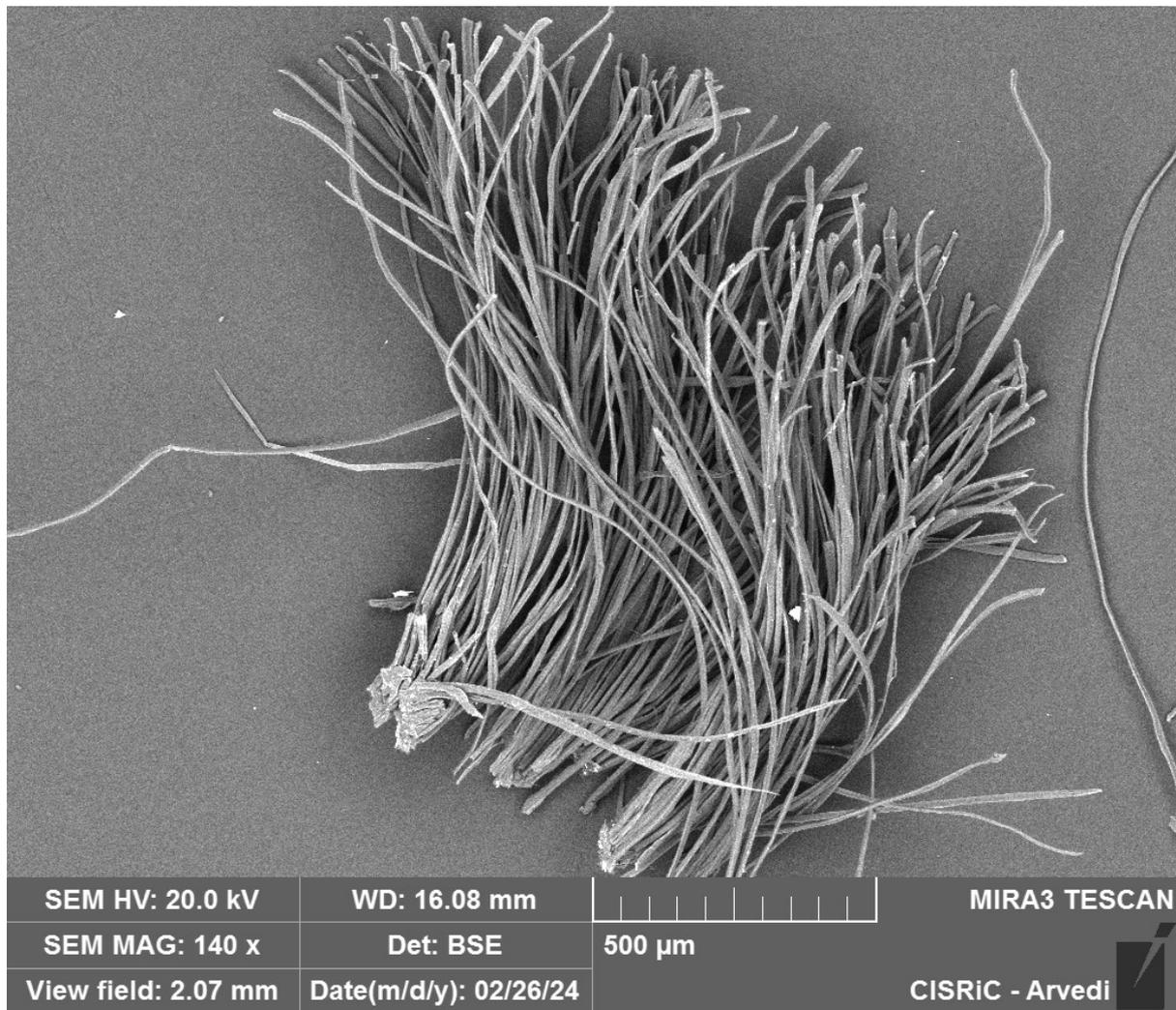


Figura 29 Campione 02

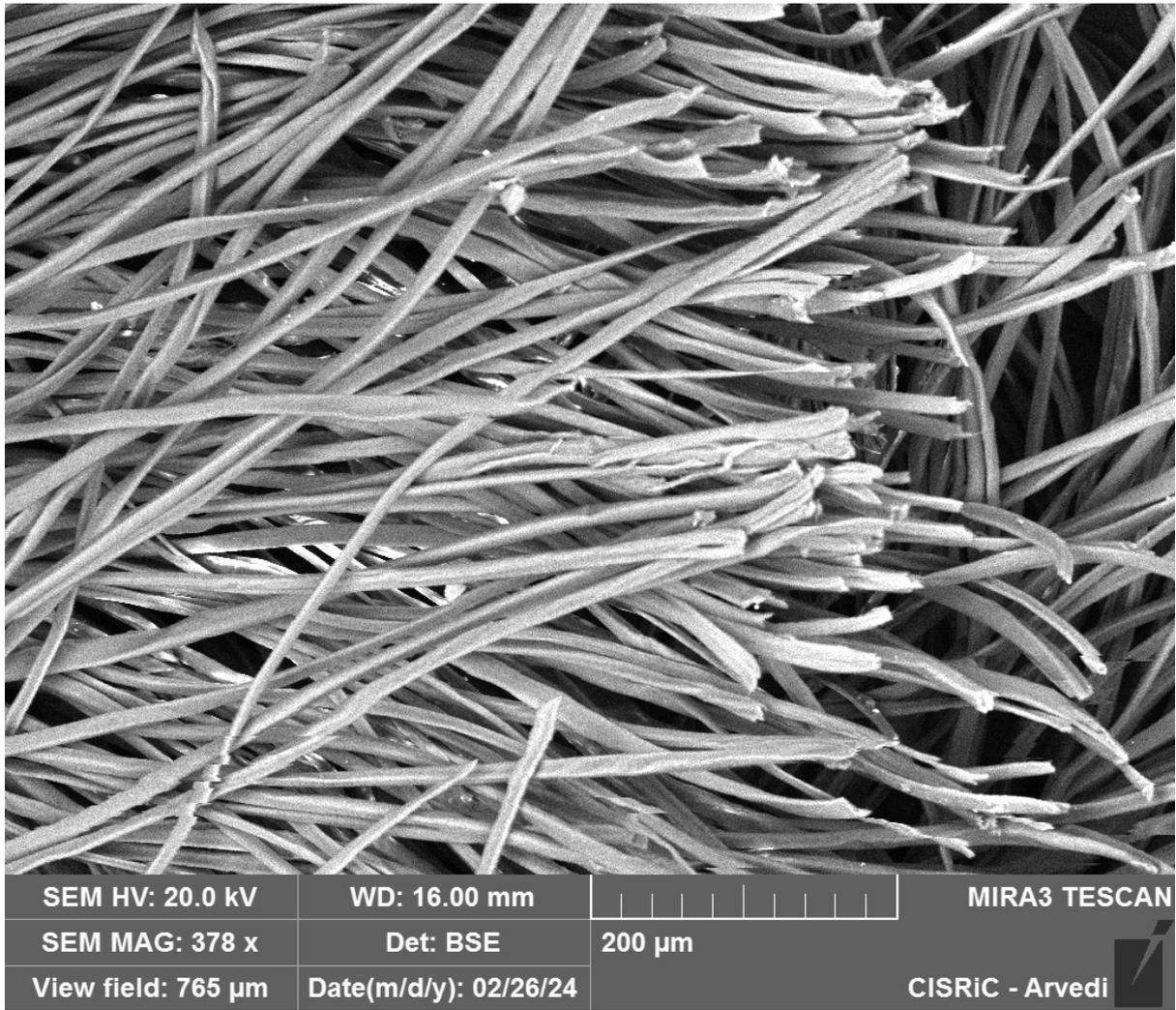


Figura 30 Particolare delle fibre tessili

Le analisi SEM non hanno rilevato la presenza di fibre metalliche sul campione 02, solamente fibre tessili.

Analisi EDX hanno rilevato la presenza di Al nelle fibre. Si tratta probabilmente del mordente utilizzato durante la loro tintura.

Label A:

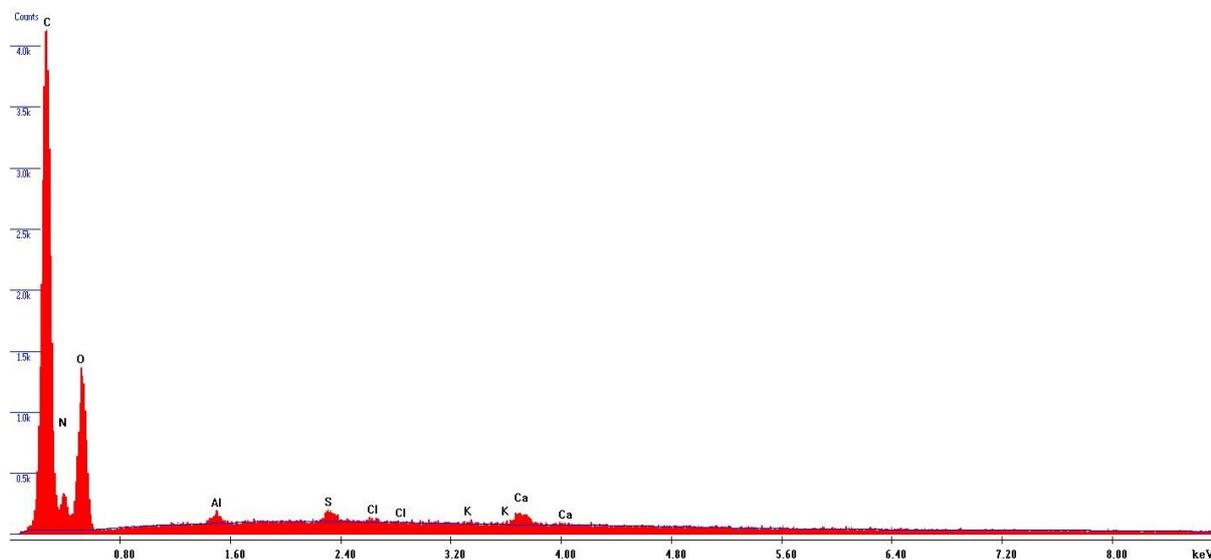


Figura 31 Composizione delle fibre tessili del campione 02

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	27.42	33.22	0.1261	1.0129	0.4538	1.0007
N K	19.58	20.34	0.0417	1.0040	0.2116	1.0011
O K	49.33	44.86	0.1068	0.9960	0.2174	1.0000
AlK	0.83	0.45	0.0053	0.9281	0.6955	1.0005
S K	0.80	0.36	0.0071	0.9347	0.9462	1.0018
ClK	0.39	0.16	0.0034	0.8946	0.9755	1.0022
K K	0.21	0.08	0.0019	0.9030	1.0102	1.0053
CaK	1.44	0.52	0.0135	0.9247	1.0172	1.0000
Total	100.000	100.000				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	457.32	3.82	0.67	119.72
N K	34.84	4.04	2.66	8.62
O K	162.20	5.20	1.15	31.19
AlK	13.70	17.08	7.14	0.80
S K	15.16	19.64	6.88	0.77
ClK	6.64	20.82	14.80	0.32
K K	3.14	20.04	29.61	0.16
CaK	19.90	18.44	5.36	1.08

Campione 03

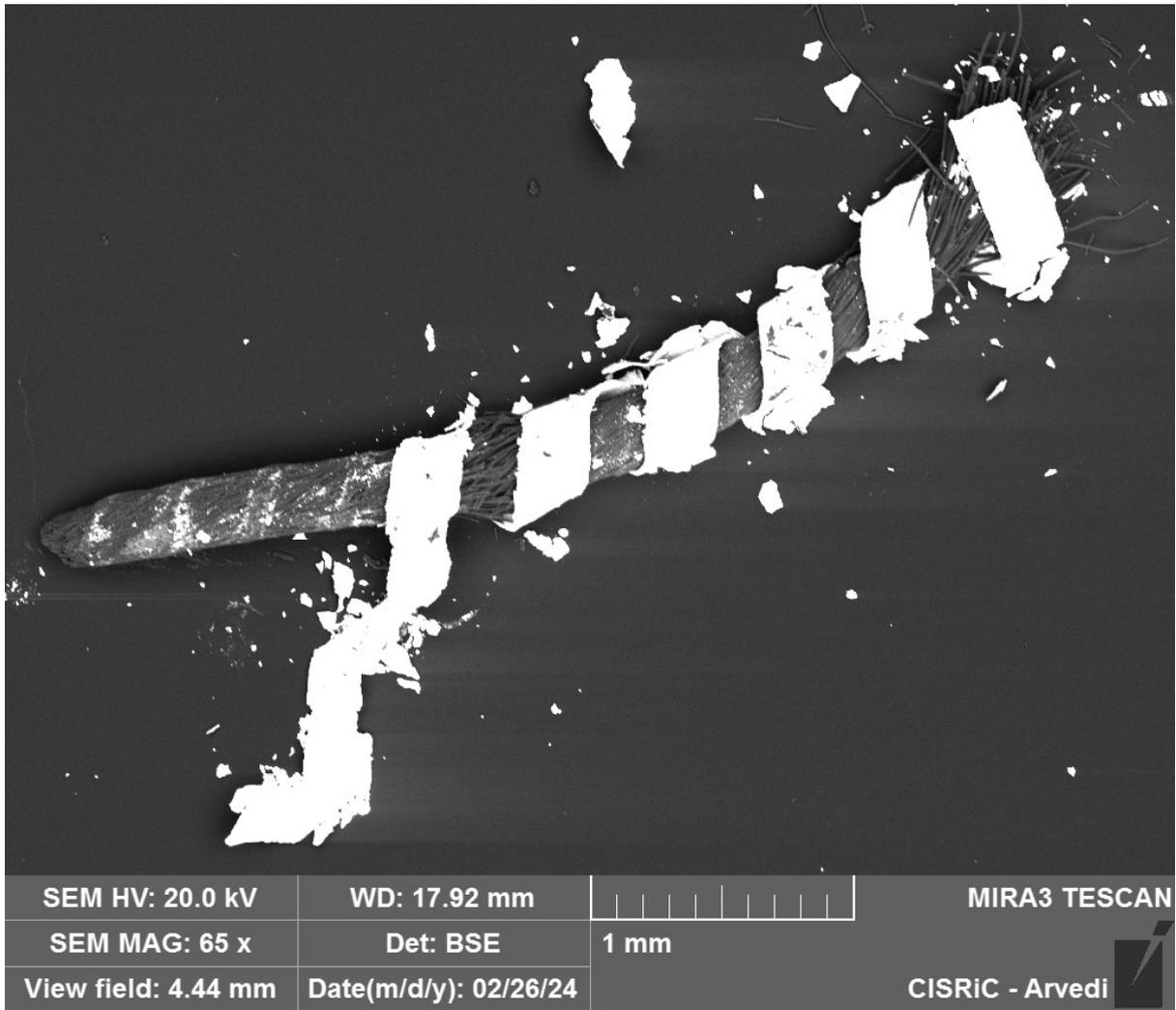


Figura 32 Campione 03

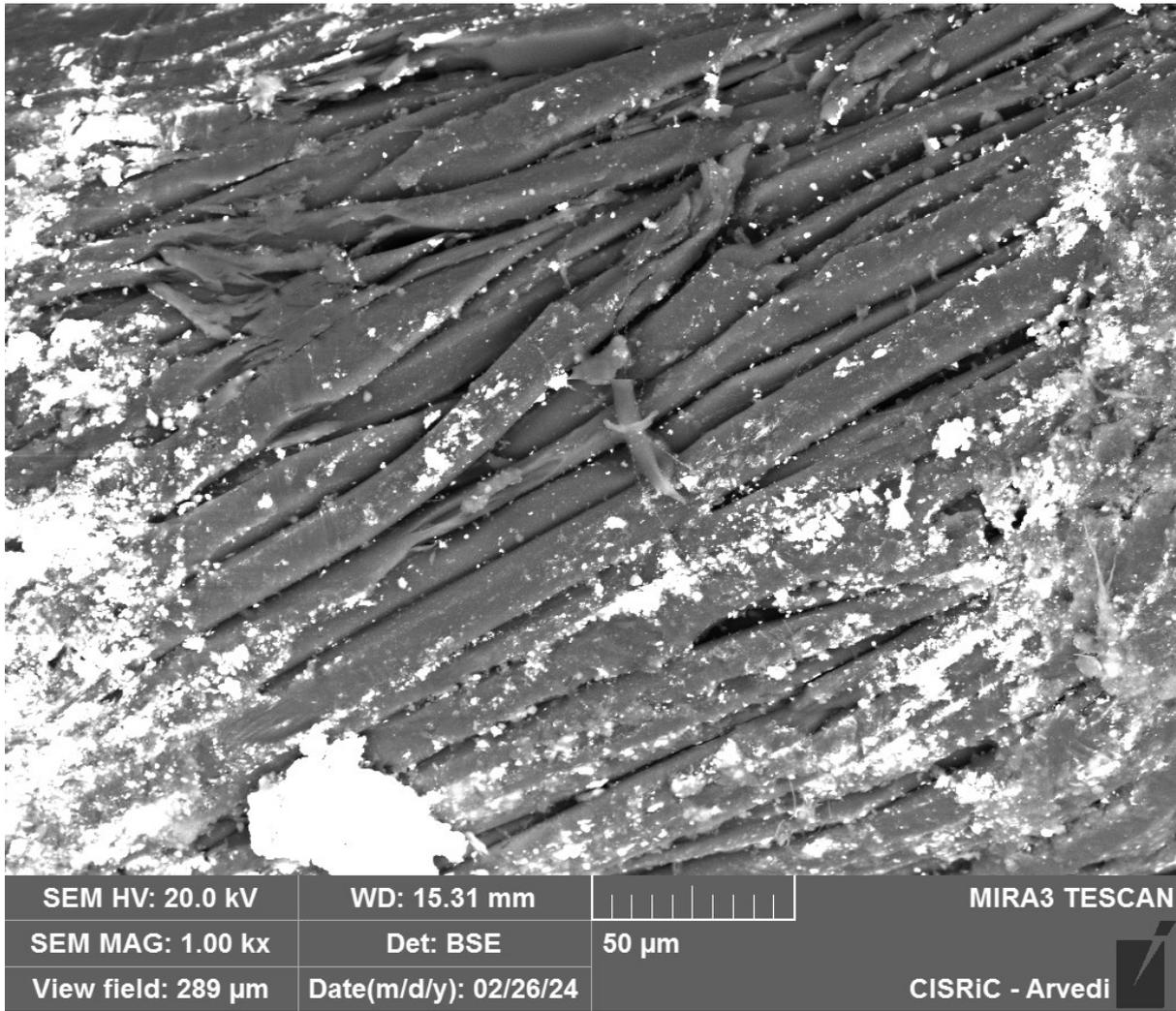


Figura 33 Particolare fibre tessili

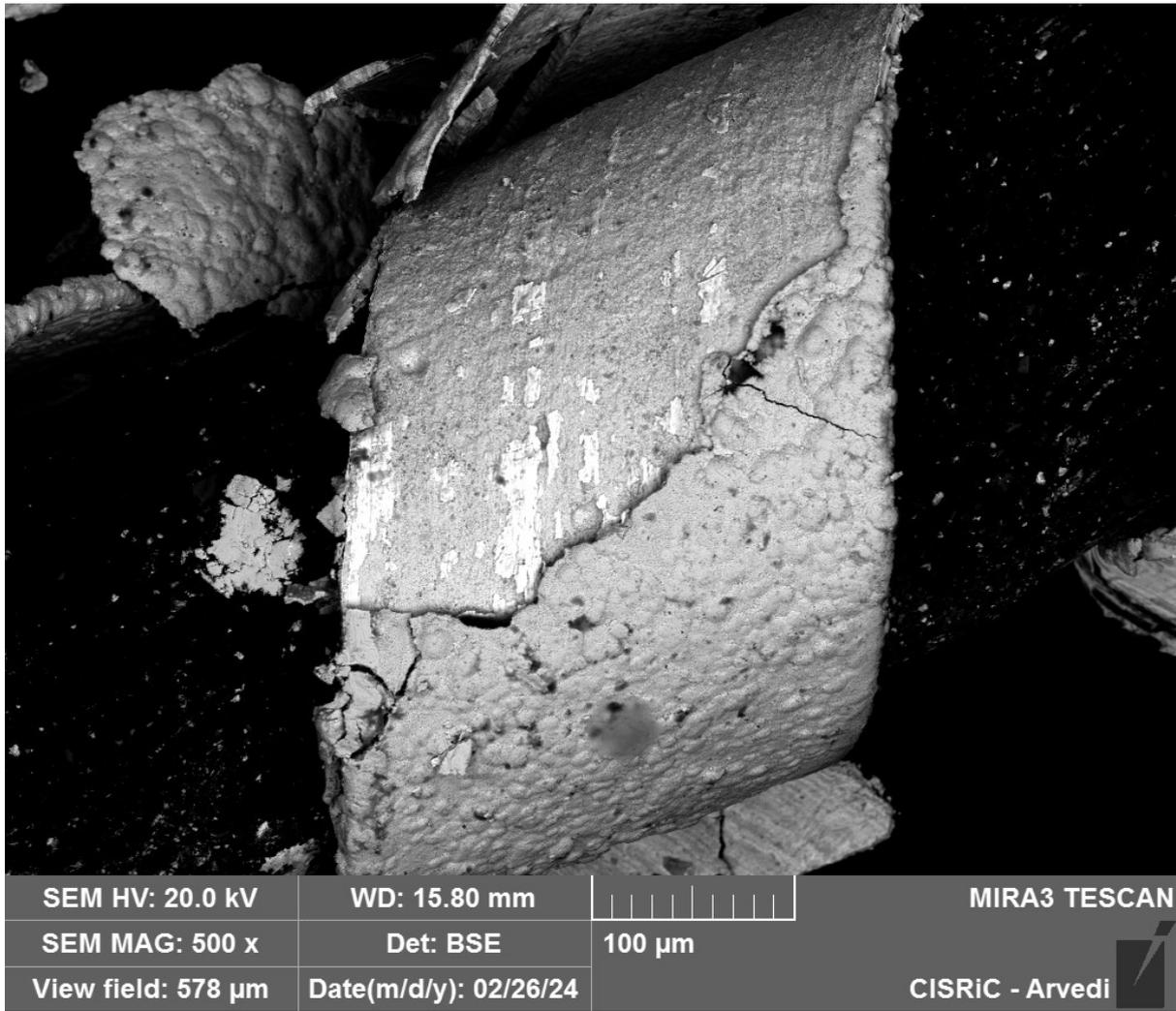


Figura 34 Particolare lamina di Au sottostante a patina di degrado

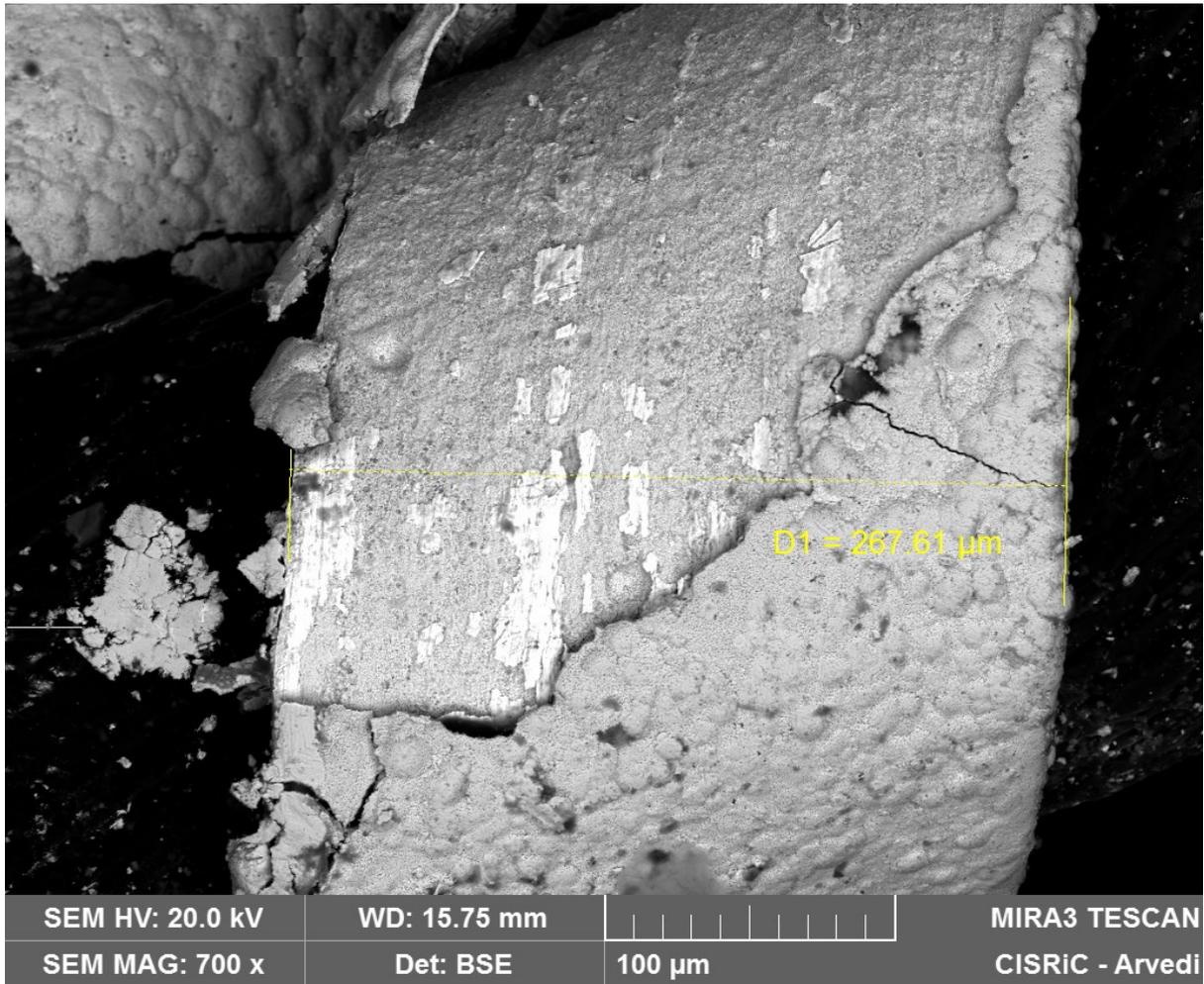


Figura 35 Larghezza del filato metallico e patina di degrado

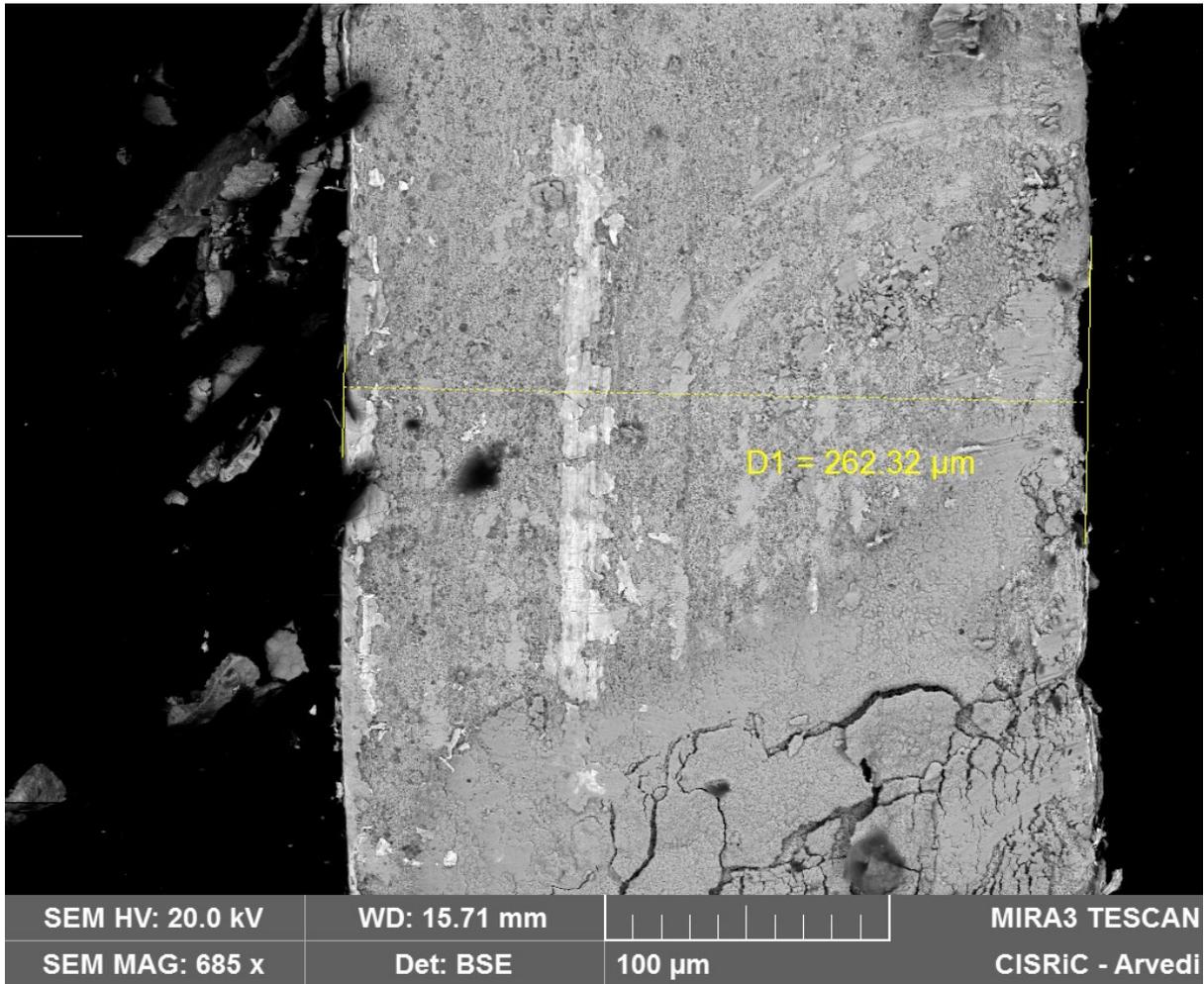


Figura 36 Larghezza della lamina di Au

Analisi EDX sulla lamina superficiale hanno dato i seguenti risultati:

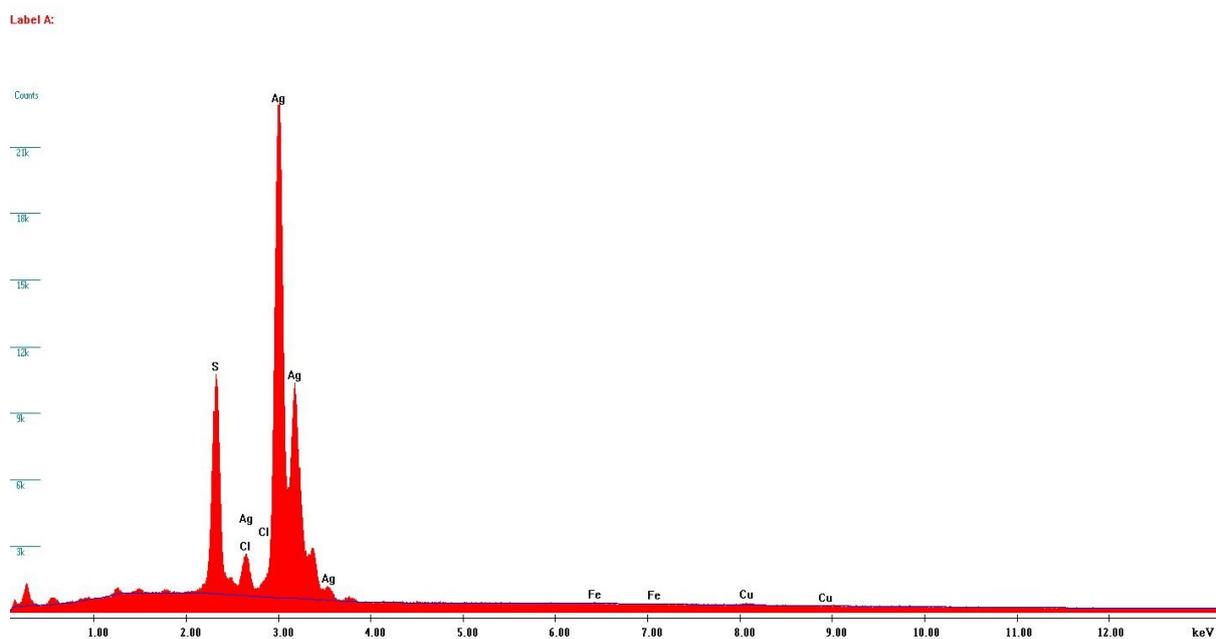


Figura 37 Composizione strato superficiale

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
S K	11.64	29.76	0.1130	1.2158	0.7727	1.0340
ClK	1.43	3.30	0.0135	1.1557	0.7766	1.0519
AgL	85.50	65.01	0.7869	0.9649	0.9537	1.0000
FeK	0.46	0.67	0.0044	1.0776	0.8969	1.0009
CuK	0.98	1.26	0.0098	1.0533	0.9507	1.0000
Total	100.000	100.000				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
S K	1606.58	165.38	0.39	9.71
ClK	176.42	164.94	1.80	1.07
AgL	3872.06	145.44	0.24	26.62
FeK	19.66	114.68	11.35	0.17
CuK	25.70	99.60	8.25	0.26

La lamina è costituita da Ag e, data la presenza di S e Cl, presenta fasi di alterazione come Ag_2S .

Analisi EDX della fase alterata della lamina superficiale:

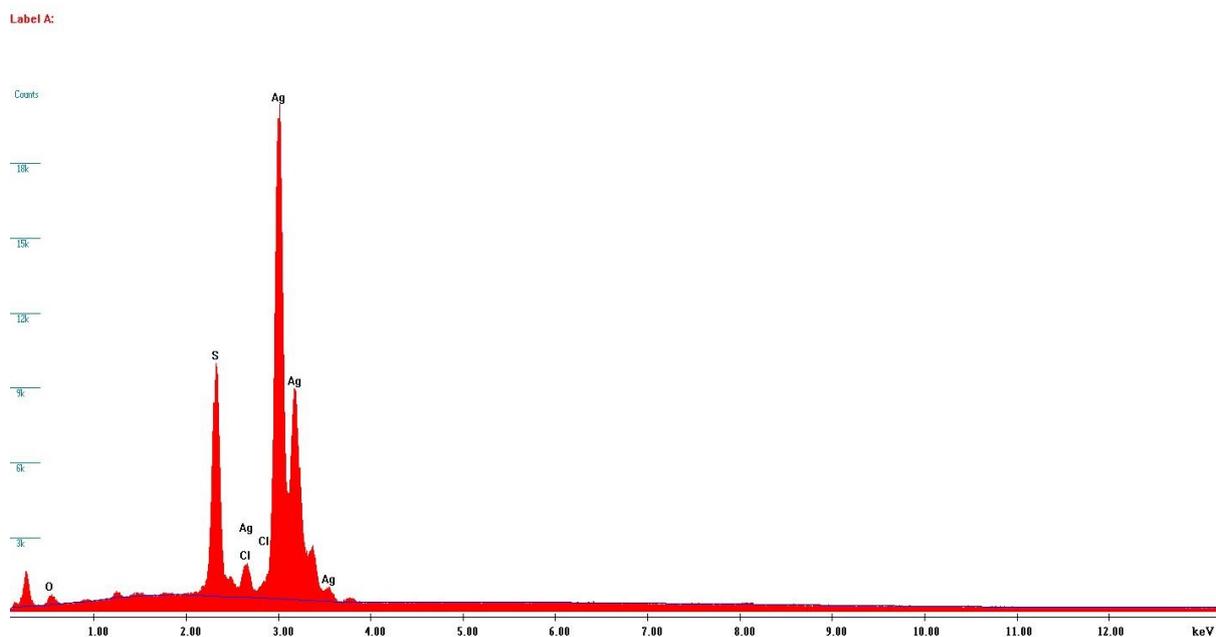


Figura 38 Composizione lamina superficiale

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	4.26	18.54	0.0060	1.2224	0.1150	1.0001
S K	12.07	26.21	0.1168	1.1977	0.7817	1.0333
ClK	0.94	1.86	0.0088	1.1388	0.7810	1.0512
AgL	82.72	53.39	0.7559	0.9515	0.9604	1.0000
Total	100.000	100.000				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	51.52	36.02	3.05	1.43
S K	1412.68	113.06	0.41	12.49
ClK	98.57	113.08	2.59	0.87
AgL	3166.06	99.98	0.26	31.67

La fase di alterazione analizzata è costituita principalmente da Ag_2S .

Come si può vedere nella figura 11, sotto lo strato metallico superficiale alterato di Ag è presente una seconda lamina metallica, la cui composizione è:

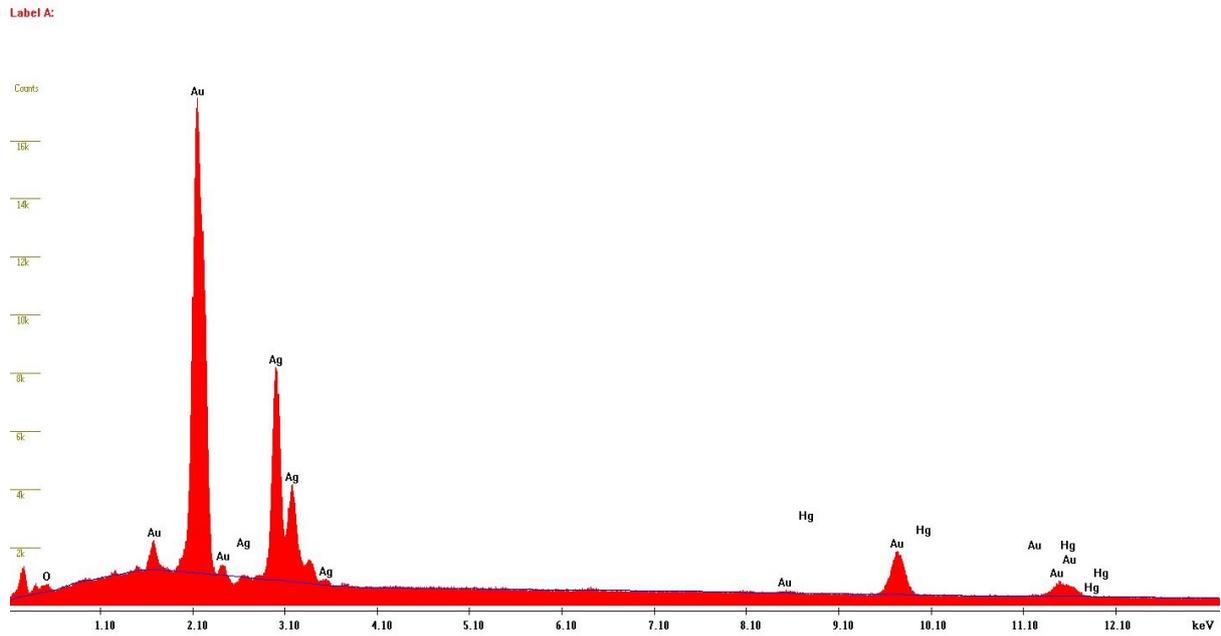


Figura 39 Composizione lamina sottostante a quella di Ag

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	1.86	15.53	0.0035	1.3348	0.1399	1.0000
AgL	31.84	39.48	0.2226	1.0531	0.6638	1.0000
AuL	64.25	43.62	0.6021	0.9357	1.0016	1.0000
HgL	2.05	1.37	0.0191	0.9277	1.0028	1.0000
Total	100.000	100.000				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	40.44	72.16	4.75	0.56
AgL	1264.36	187.88	0.45	6.73
AuL	425.94	128.88	0.87	3.30
HgL	11.98	125.00	19.11	0.10

La lamina analizzata risulta essere costituita da Au, mentre i segnali di Ag rilevati appartengono ad uno strato successivo di lamina di Ag sottostante, costituita da:

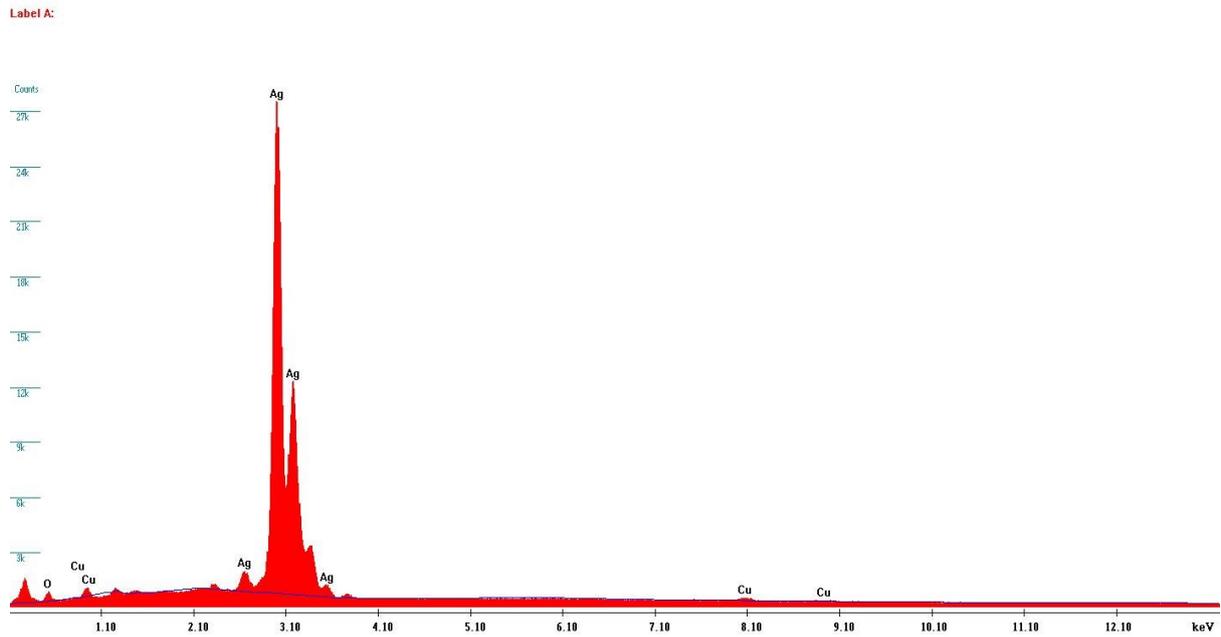


Figura 40 Composizione lamina più interna

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	4.80	25.15	0.0068	1.2568	0.1126	1.0001
AgL	93.51	72.63	0.9207	0.9805	1.0042	1.0000
CuK	1.69	2.22	0.0172	1.0723	0.9492	1.0000
Total	100.000	100.000				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	68.60	44.70	2.59	1.53
AgL	4531.14	154.74	0.22	29.28
CuK	45.06	101.56	4.94	0.44

La lamina di Ag non presenta fasi di alterazioni.

Campione 04

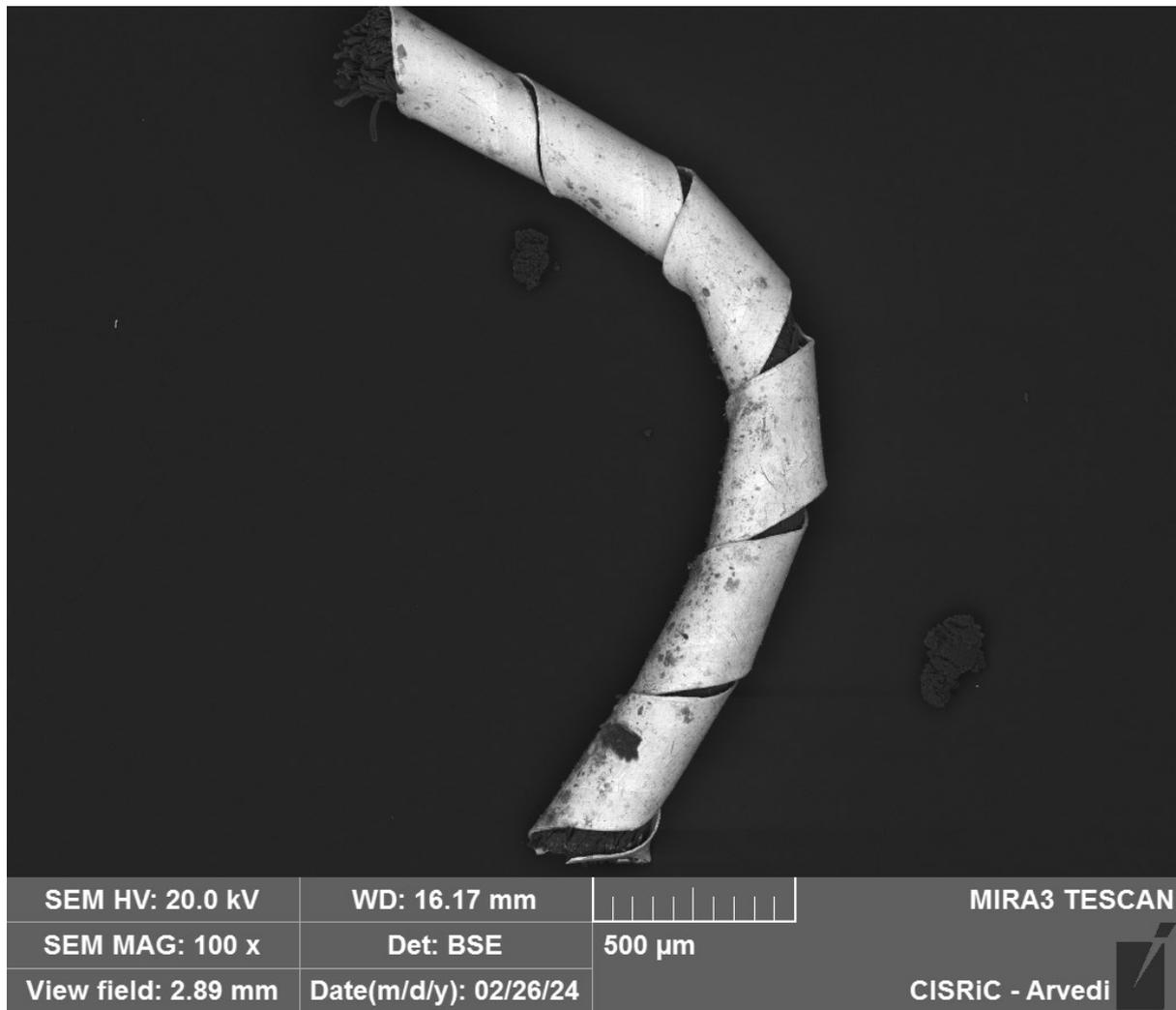


Figura 41 Campione 04

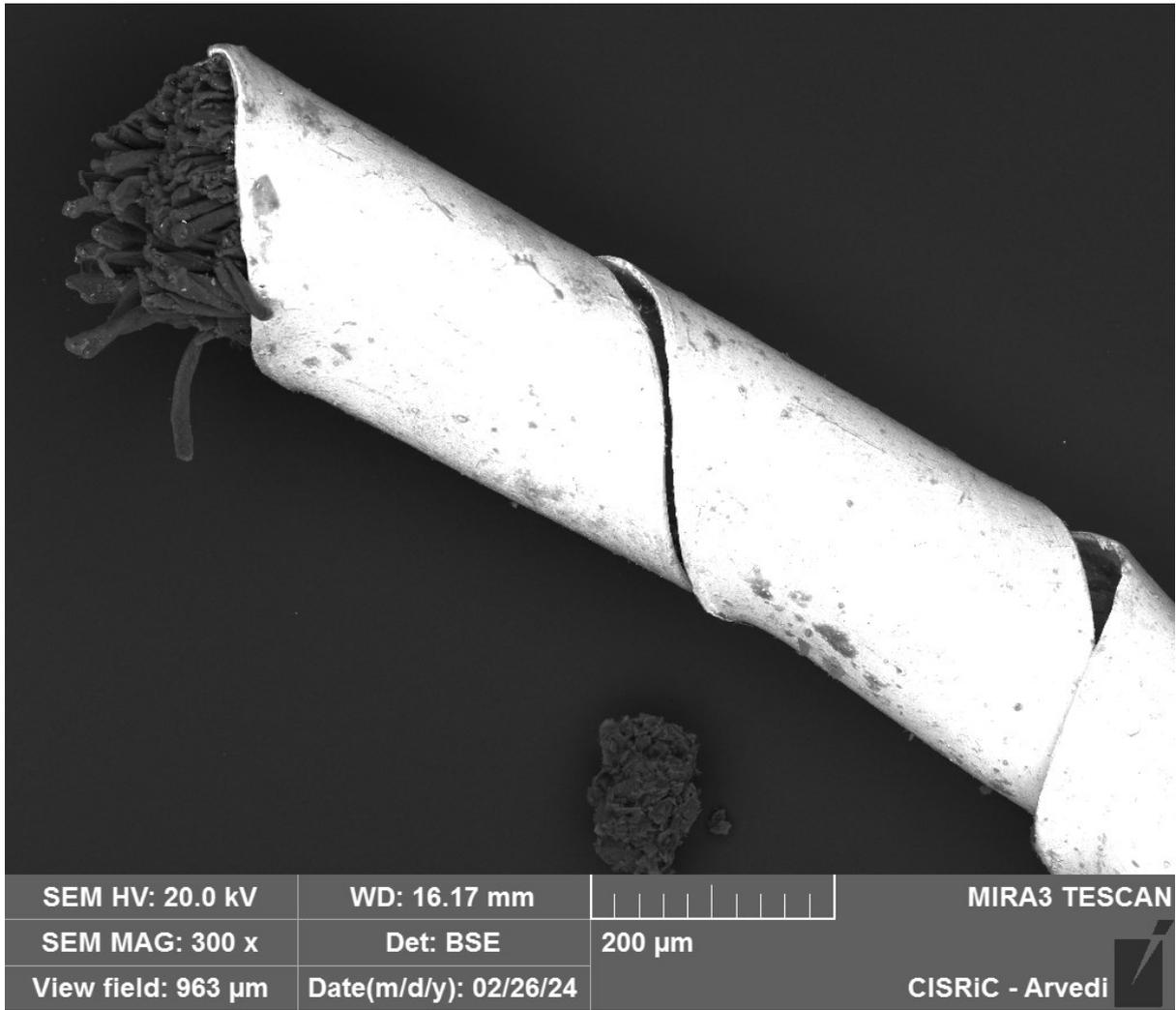


Figura 42 Particolare campione 04

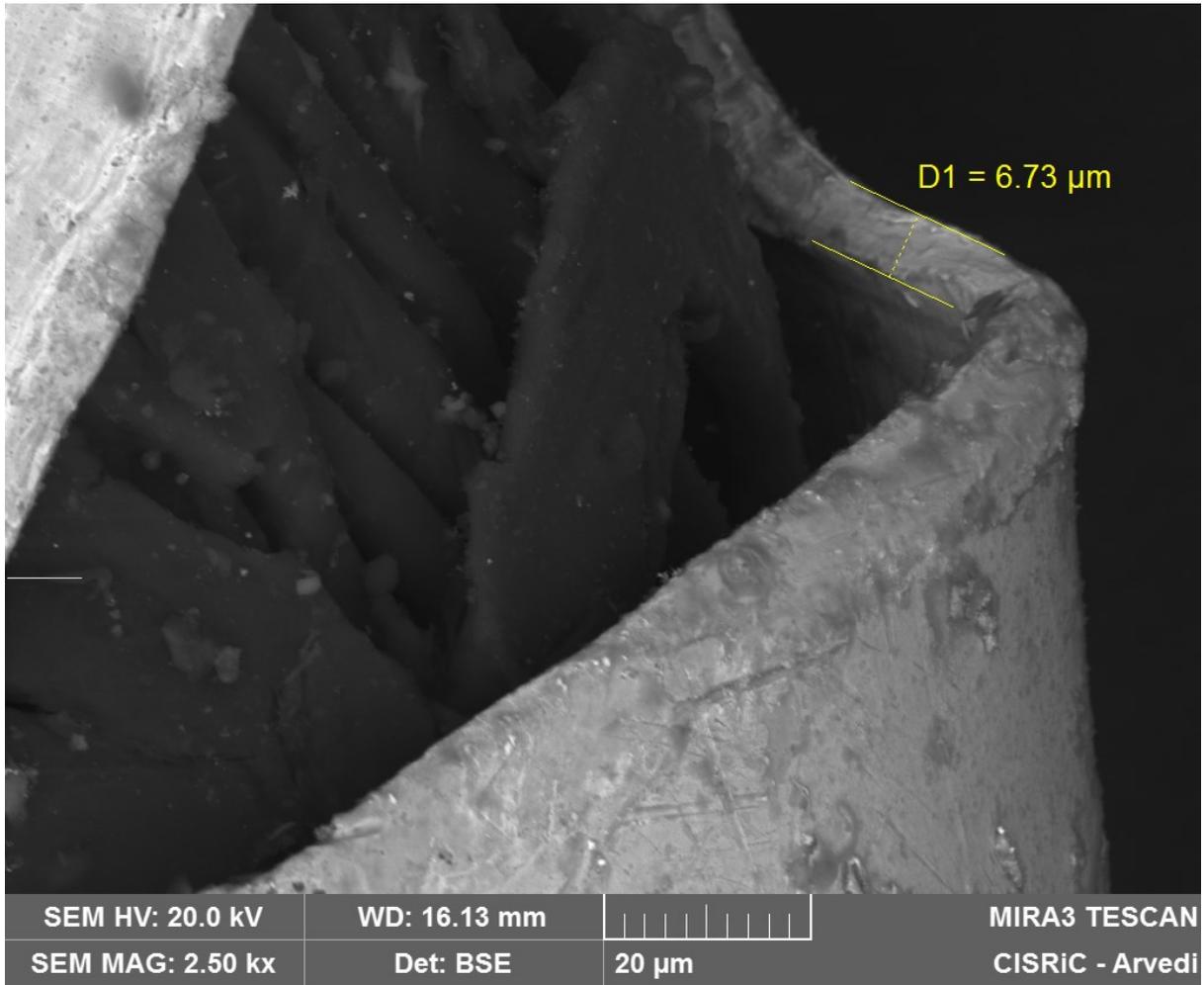


Figura 43 Spessore del filato metallico

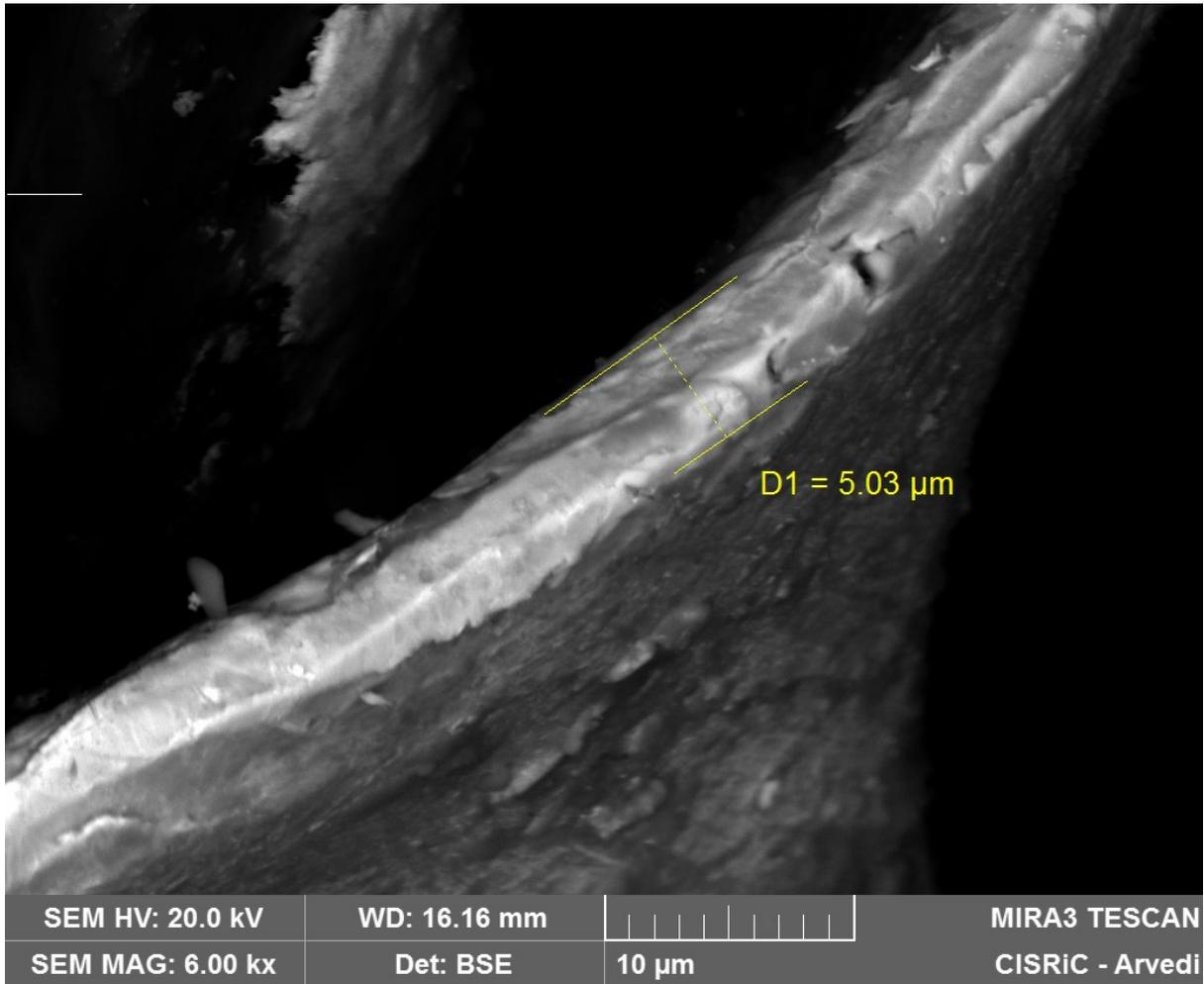


Figura 44 Spessore del filato in zona meno degradata

Come si vede dalle immagini SEM, lo spessore del filo metallico del campione 04 è compreso tra 5 e 7 micrometri.

Analisi quantitative hanno determinato che il filato è costituito da Cu e Ag:

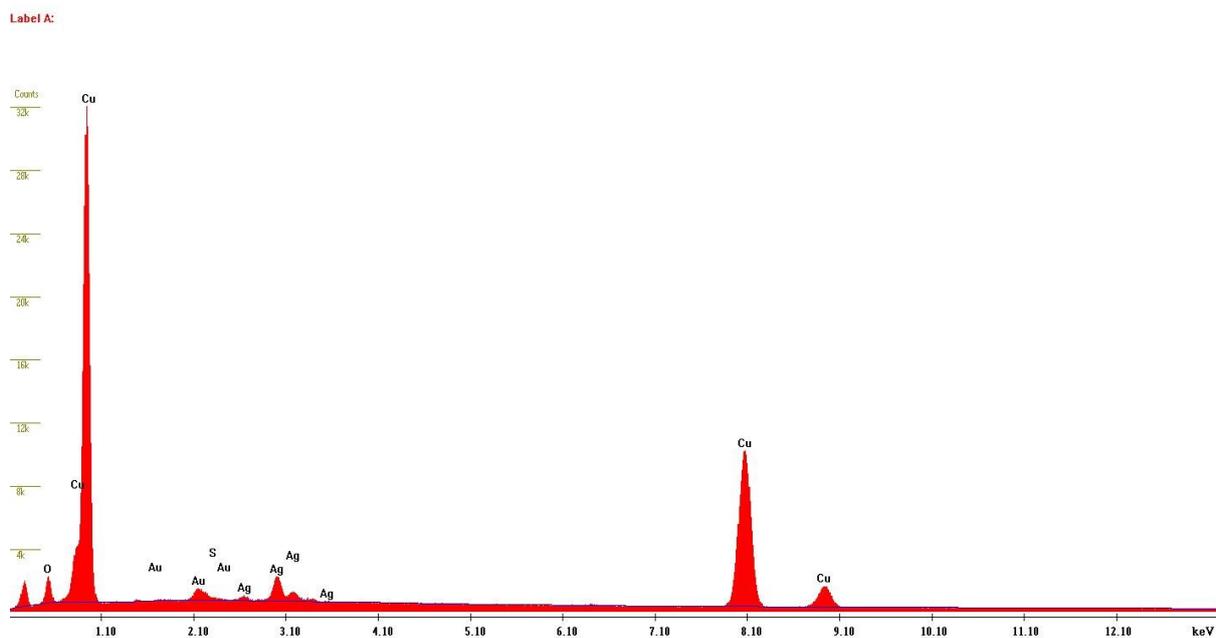


Figura 45 Composizione del campione 04

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	5.37	19.17	0.0183	1.1914	0.2851	1.0024
AuM	3.84	1.11	0.0241	0.8179	0.7668	1.0000
S K	0.31	0.56	0.0022	1.1524	0.5977	1.0018
AgL	5.89	3.12	0.0479	0.9219	0.8822	1.0000
CuK	84.58	76.04	0.8417	0.9968	0.9952	1.0031
Total	100.000	100.000				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	212.54	79.66	1.28	2.67
AuM	130.28	136.10	2.18	0.96
S K	35.22	135.24	7.02	0.26
AgL	270.34	140.78	1.23	1.92
CuK	2530.22	91.08	0.29	27.78

Campione 05

Come per il campione 02, anche il campione 05 è costituito solamente da fibre tessili su cui sono presenti piccoli residui metallici sparsi di Ag, che originariamente con buone probabilità avvolgeva sotto forma di lamina.

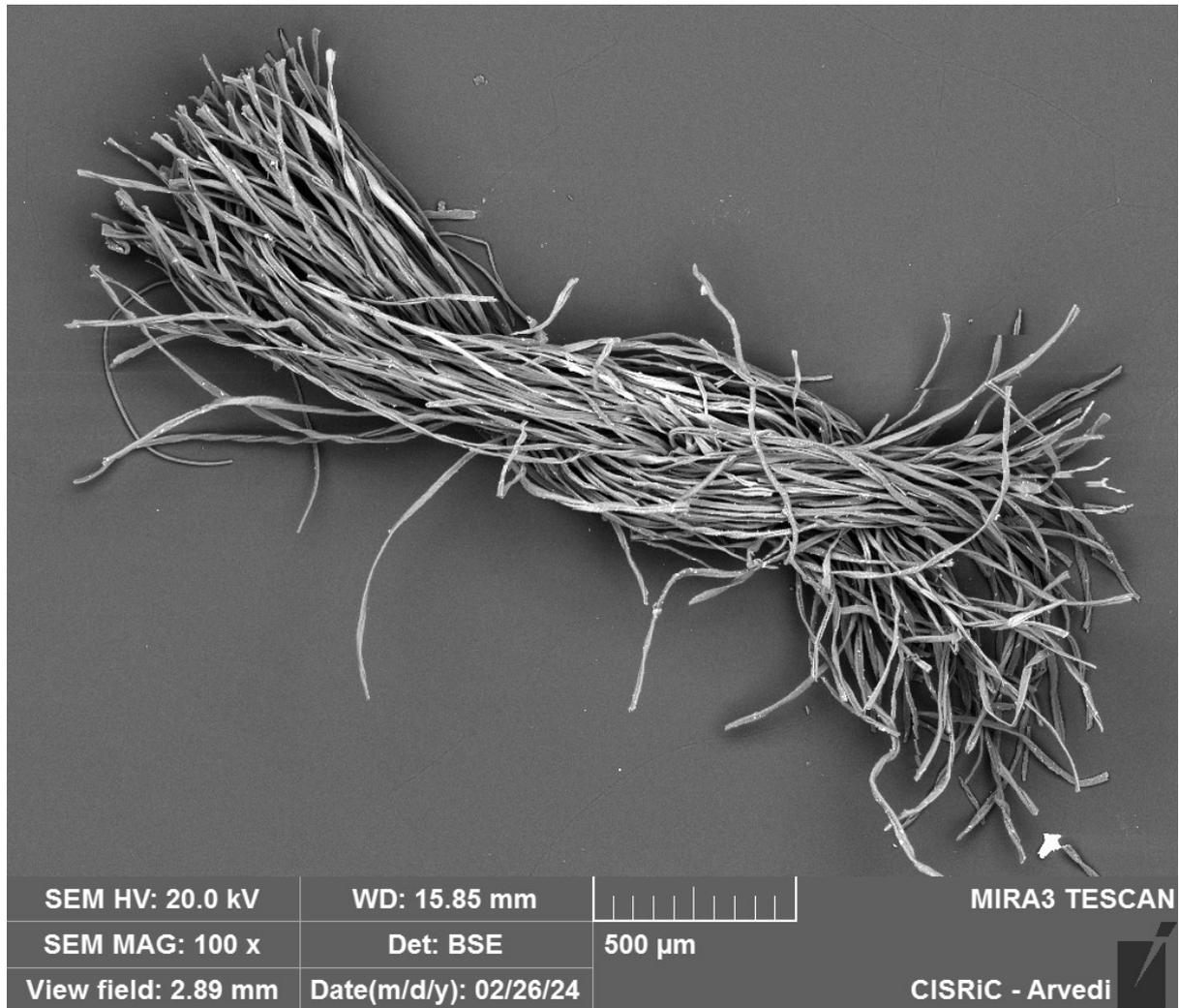


Figura 46 Campione 05

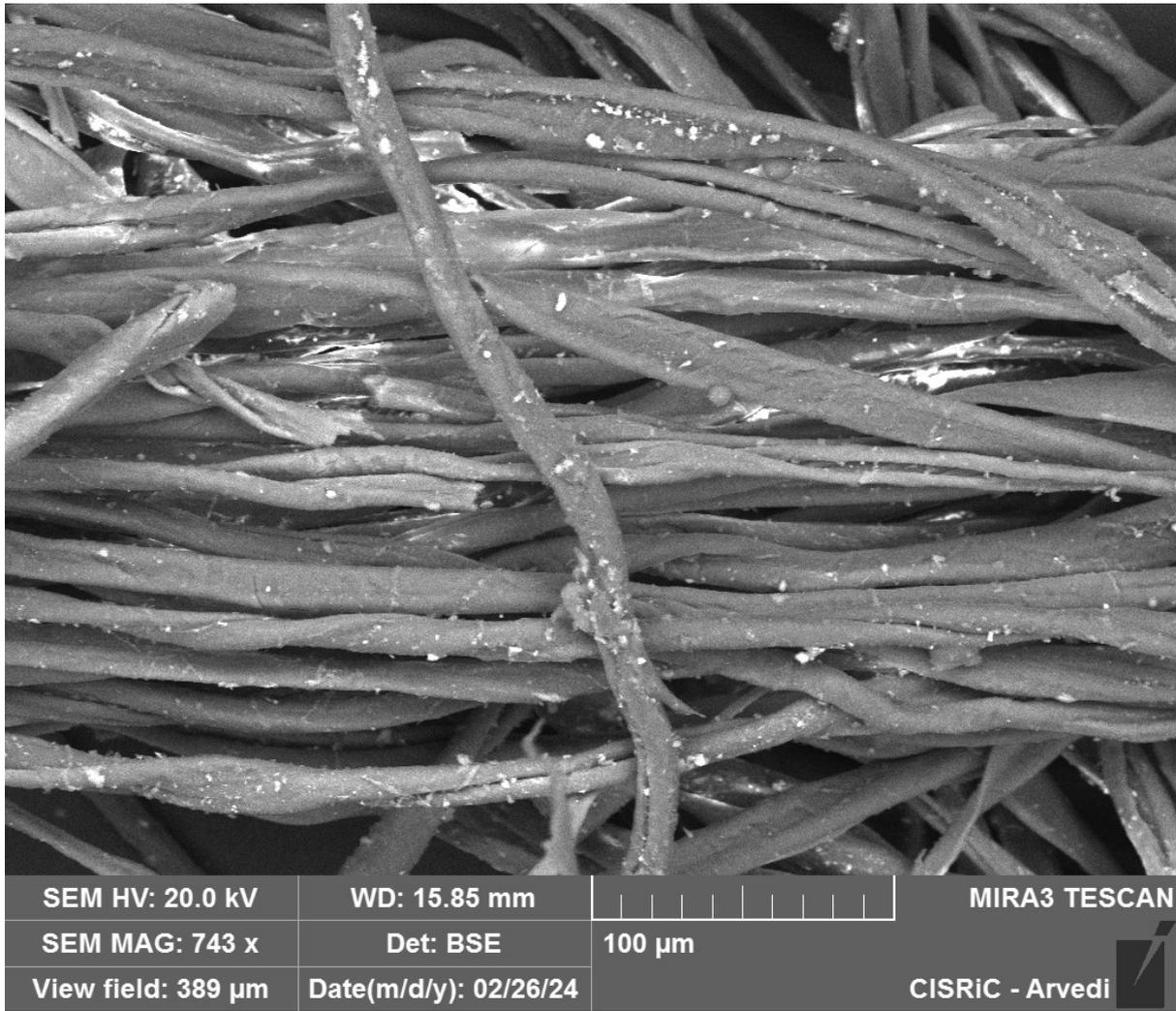


Figura 47 Fibre tessili del campione 05

Campione 06

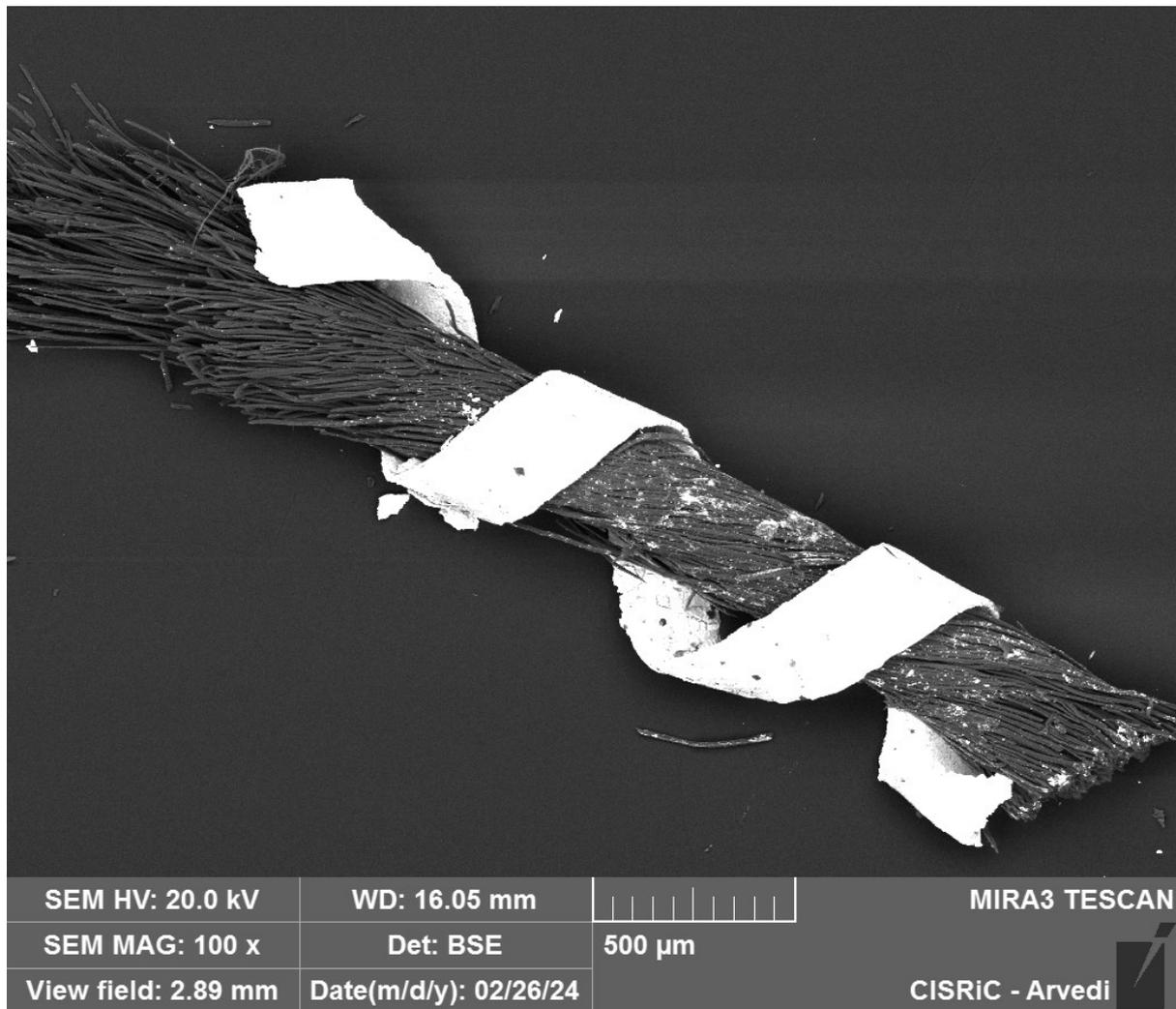


Figura 48 Campione 06

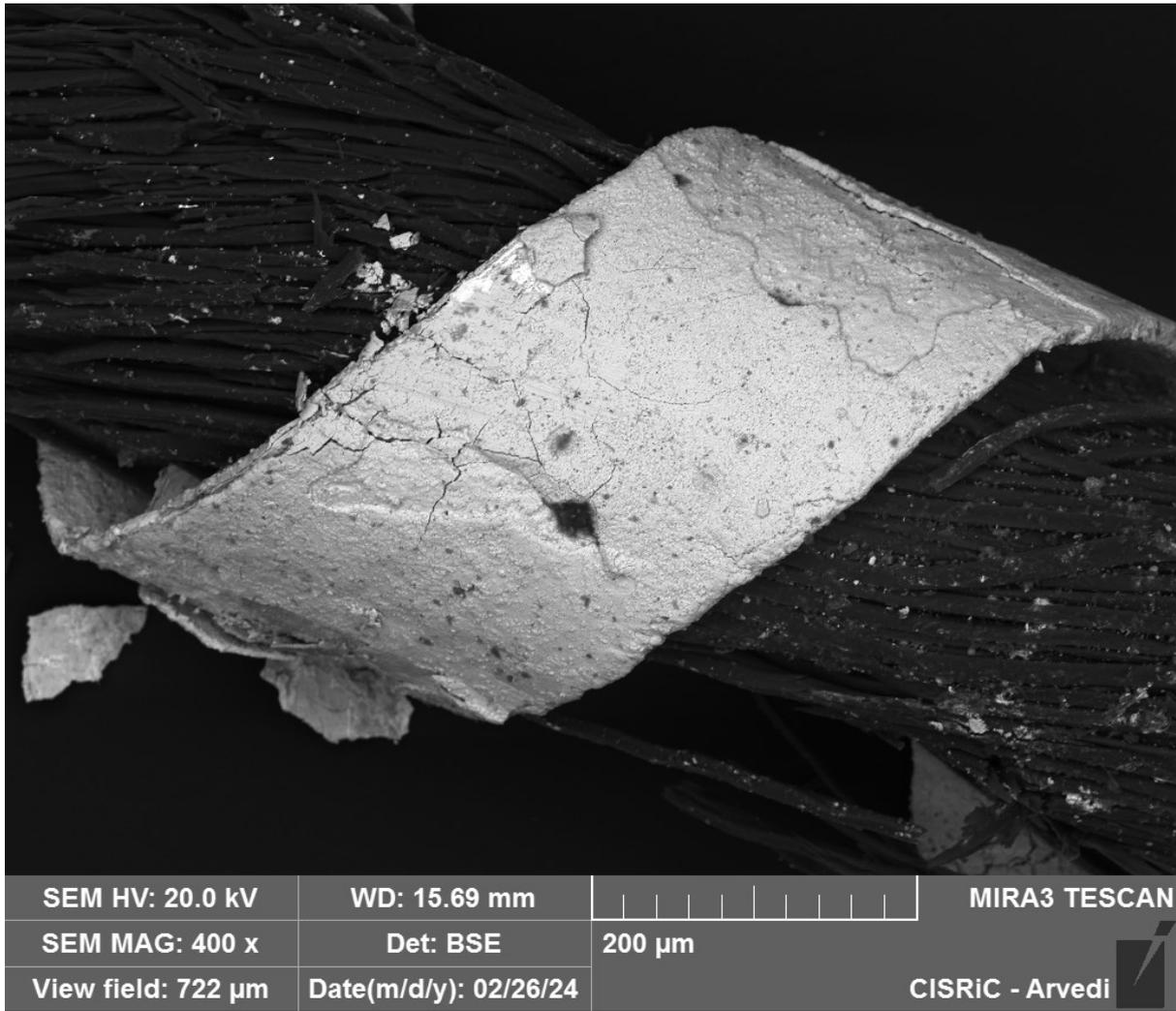


Figura 49 Area del filo metallico analizzata

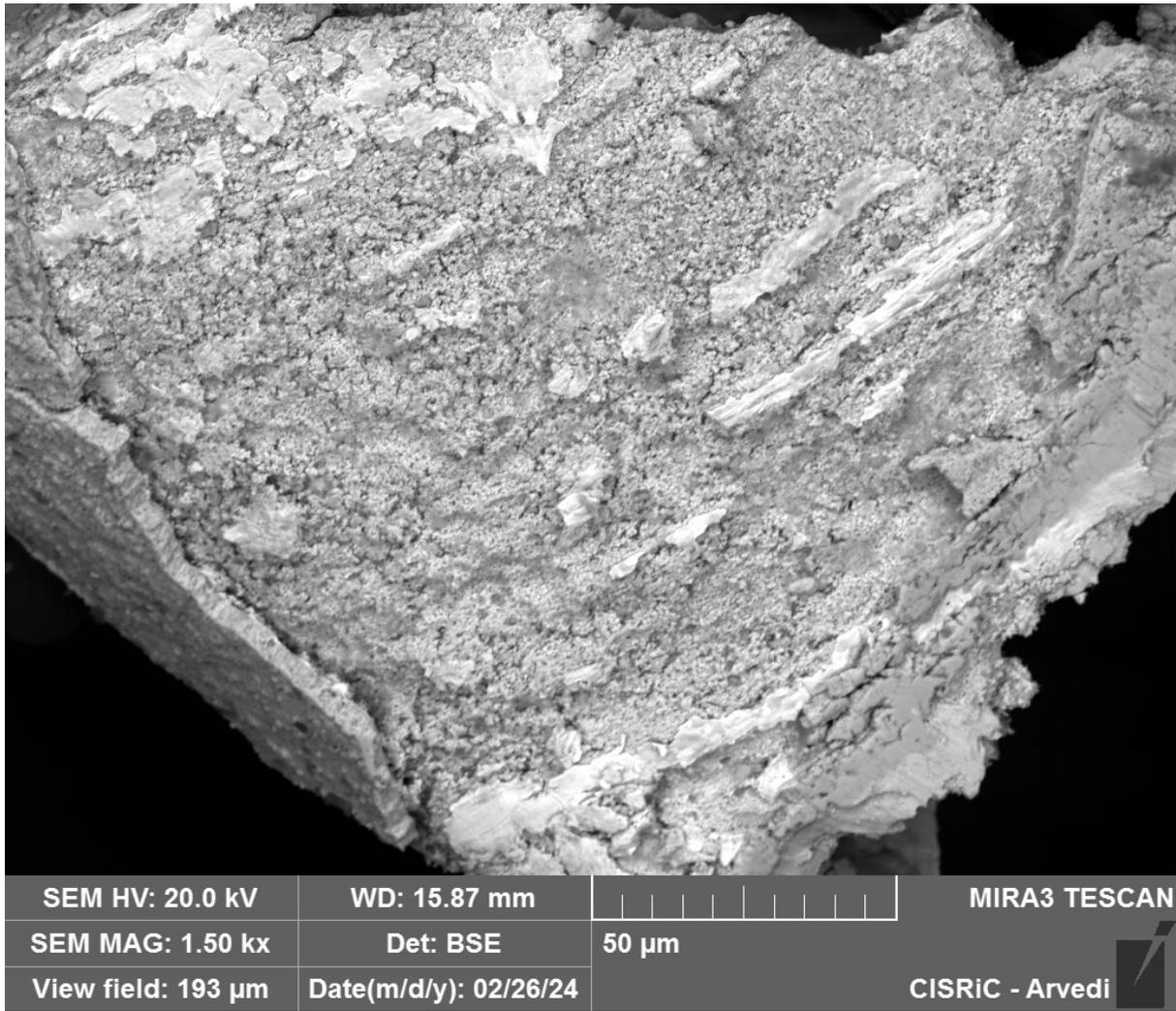


Figura 50 Strati di degradazione presenti sul filato metallico

Come per il campione 03, la lamina metallica che avvolge il filato è costituita da Ag e Au.

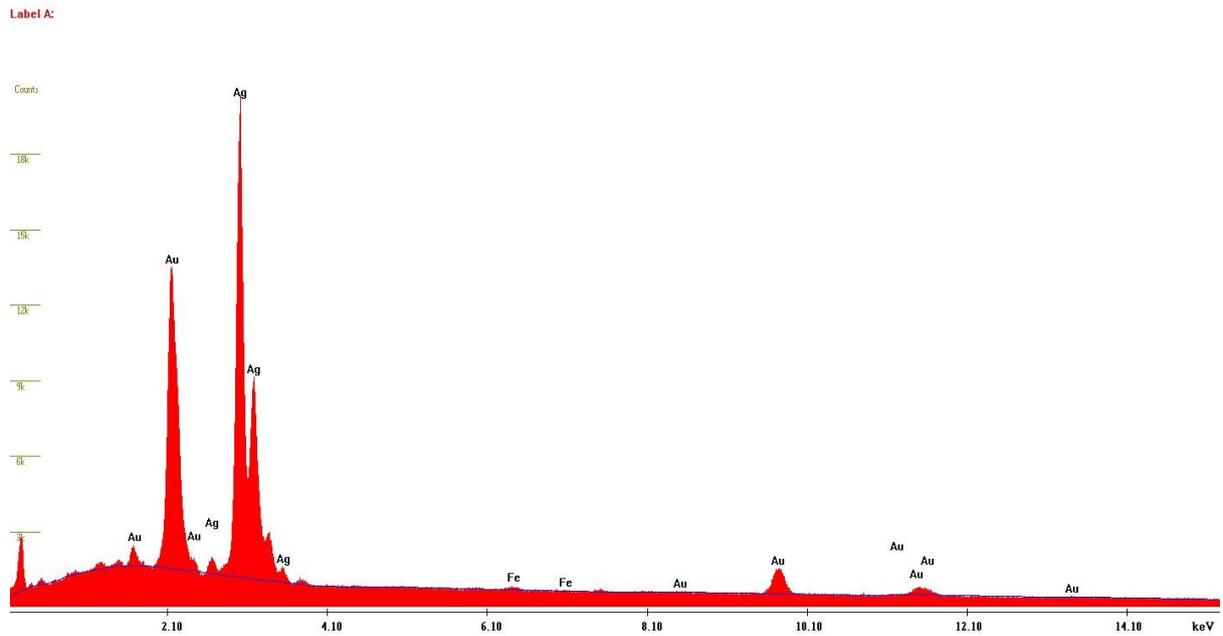


Figura 51 Composizione lamina metallica

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
AgL	59.95	72.56	0.4825	1.0339	0.7783	1.0000
FeK	0.53	1.25	0.0055	1.1618	0.8873	1.0099
AuL	39.51	26.19	0.3584	0.9060	1.0010	1.0000
Total	100.000	100.000				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
AgL	2999.00	240.16	0.28	12.49
FeK	31.14	182.96	9.05	0.17
AuL	277.32	163.86	1.25	1.69

Una seconda analisi su una zona della lamina più in profondità ha rivelato una maggiore presenza di Ag:

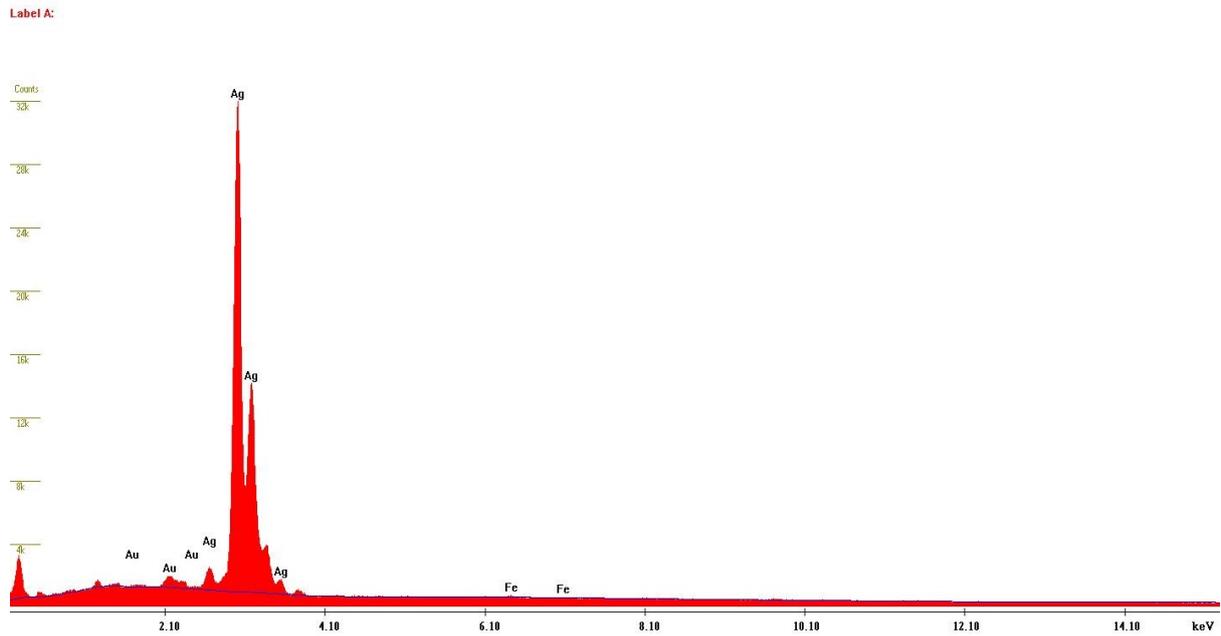


Figura 52 Composizione strato sottostante

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
AuM	2.80	1.54	0.0242	0.8951	0.9628	1.0008
AgL	96.56	97.22	0.9494	1.0015	0.9817	1.0001
FeK	0.63	1.23	0.0063	1.1204	0.8869	1.0007
Total	100.000	100.000				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
AuM	125.02	223.84	2.71	0.56
AgL	5126.86	191.26	0.20	26.81
FeK	30.76	152.84	8.43	0.20

Infine, è stata analizzata nel dettaglio anche il seguente strato di alterazione presente in superficie:

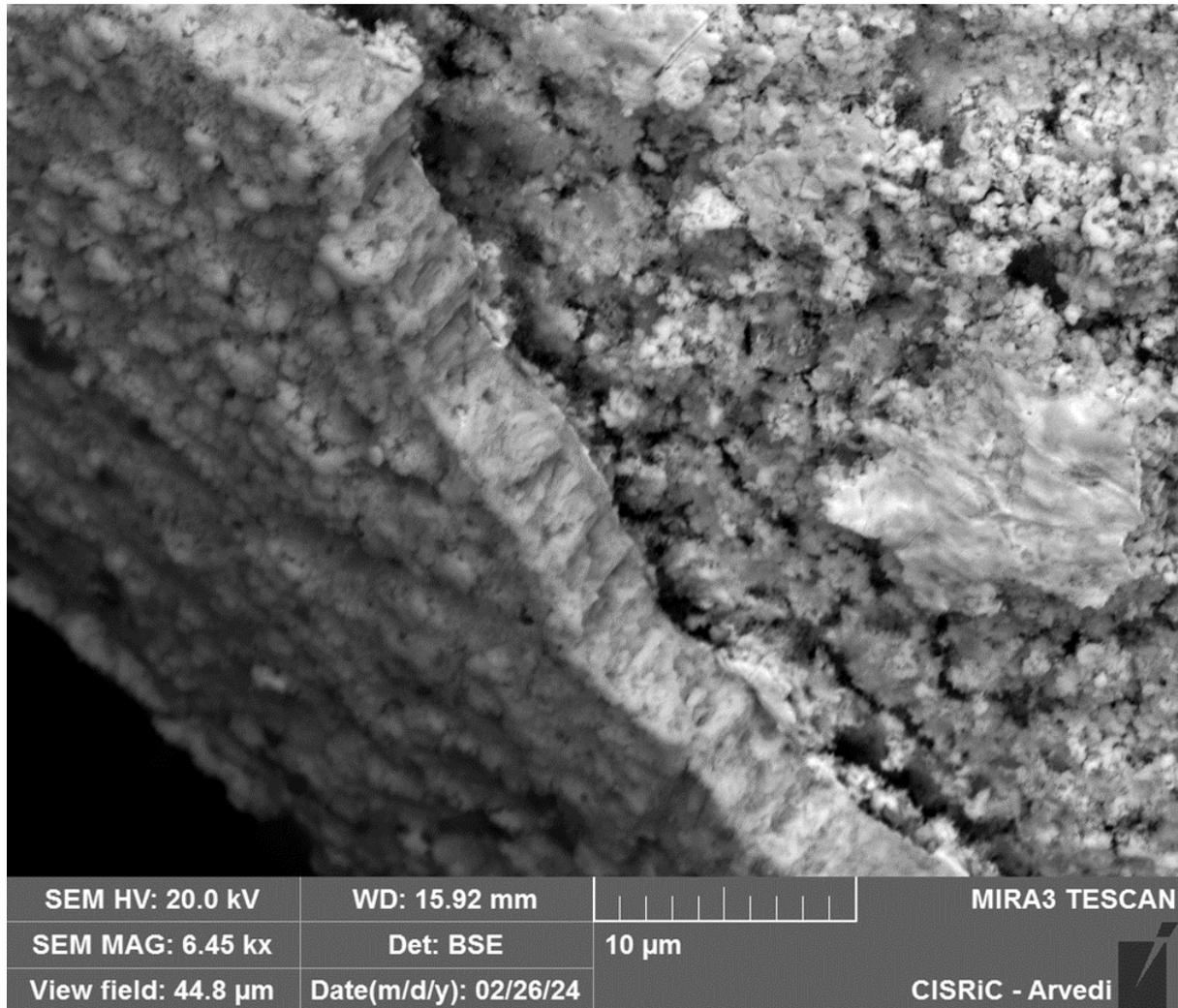


Figura 53 Strato di alterazione analizzato

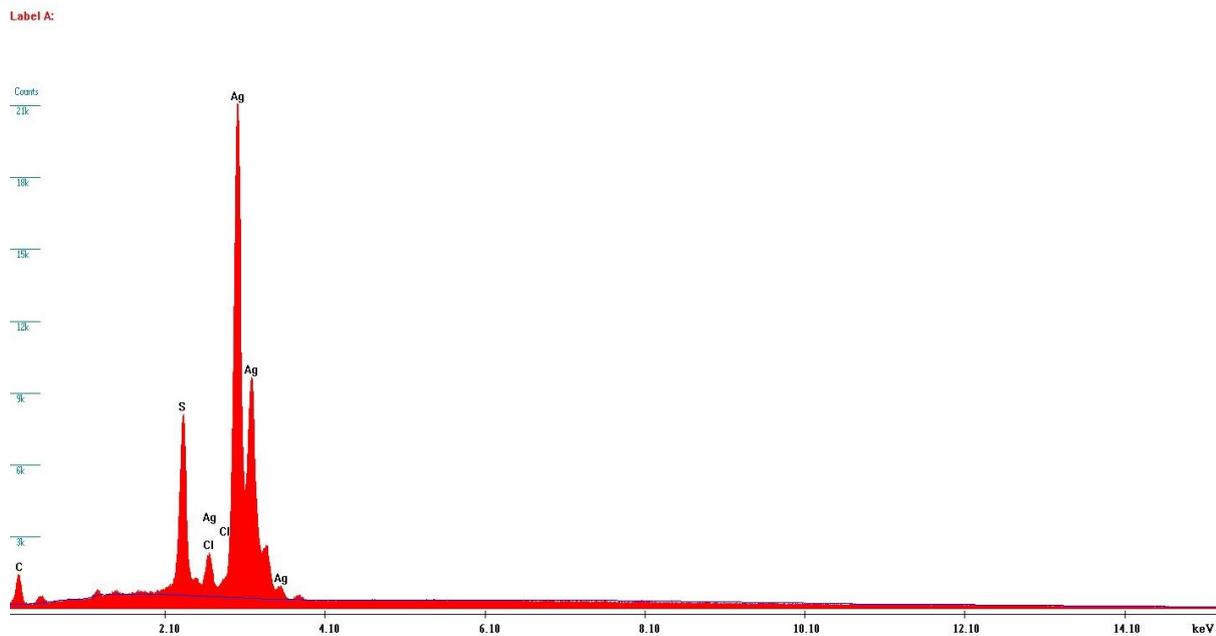


Figura 54 Composizione strato di alterazione

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	2.10	13.21	0.0066	1.2577	0.2502	1.0000
S K	9.78	22.99	0.0954	1.2129	0.7766	1.0354
ClK	1.54	3.28	0.0148	1.1529	0.7895	1.0545
AgL	86.58	60.52	0.8038	0.9626	0.9645	1.0000
Total	100.000	100.000				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	136.72	21.64	1.39	6.32
S K	1156.90	100.42	0.45	11.52
ClK	165.62	101.94	1.64	1.62
AgL	3377.06	91.92	0.25	36.74

Come per altri campioni la fase alterata è costituita principalmente da Ag_2S .

Campione 07

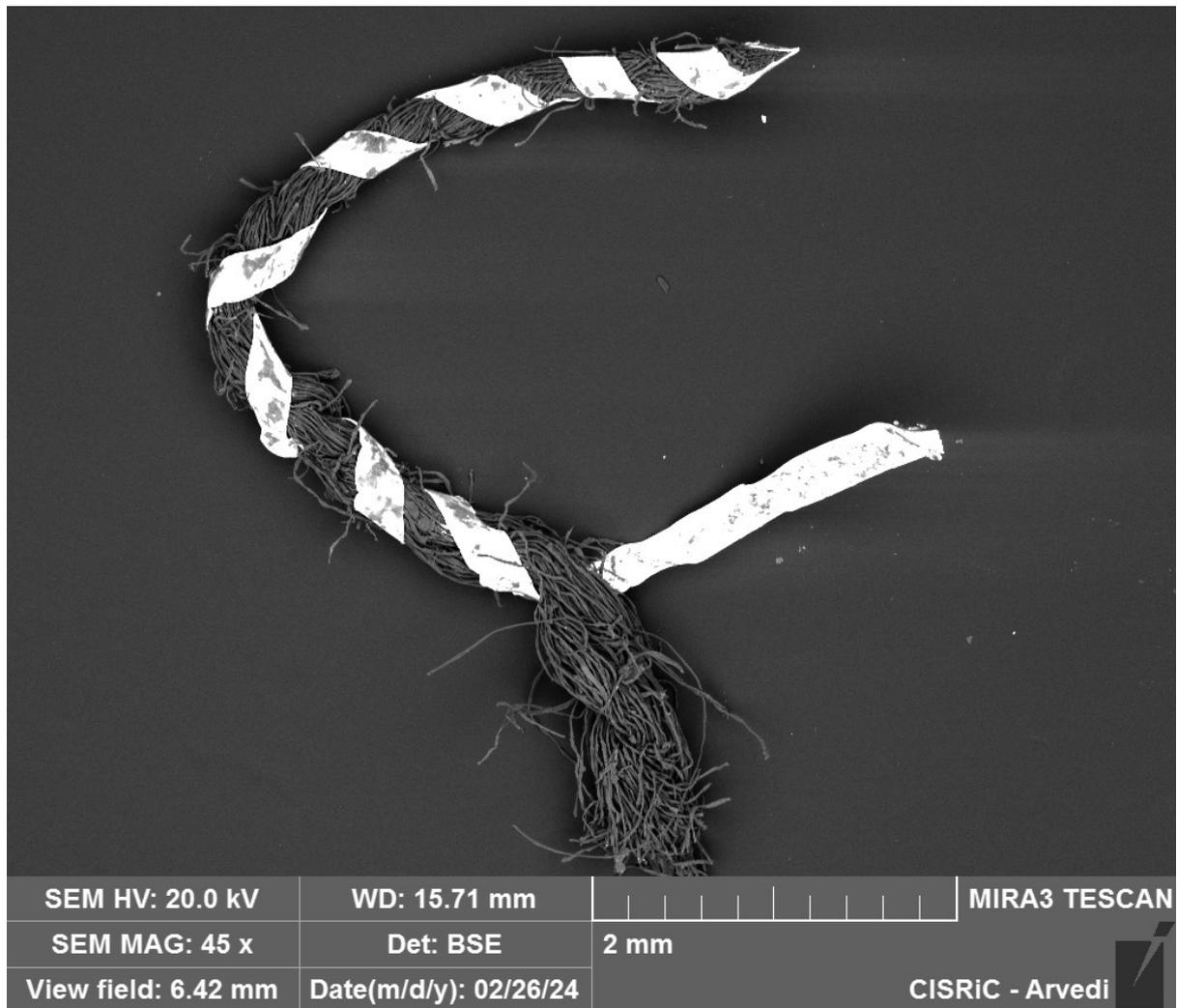


Figura 55 Campione 07

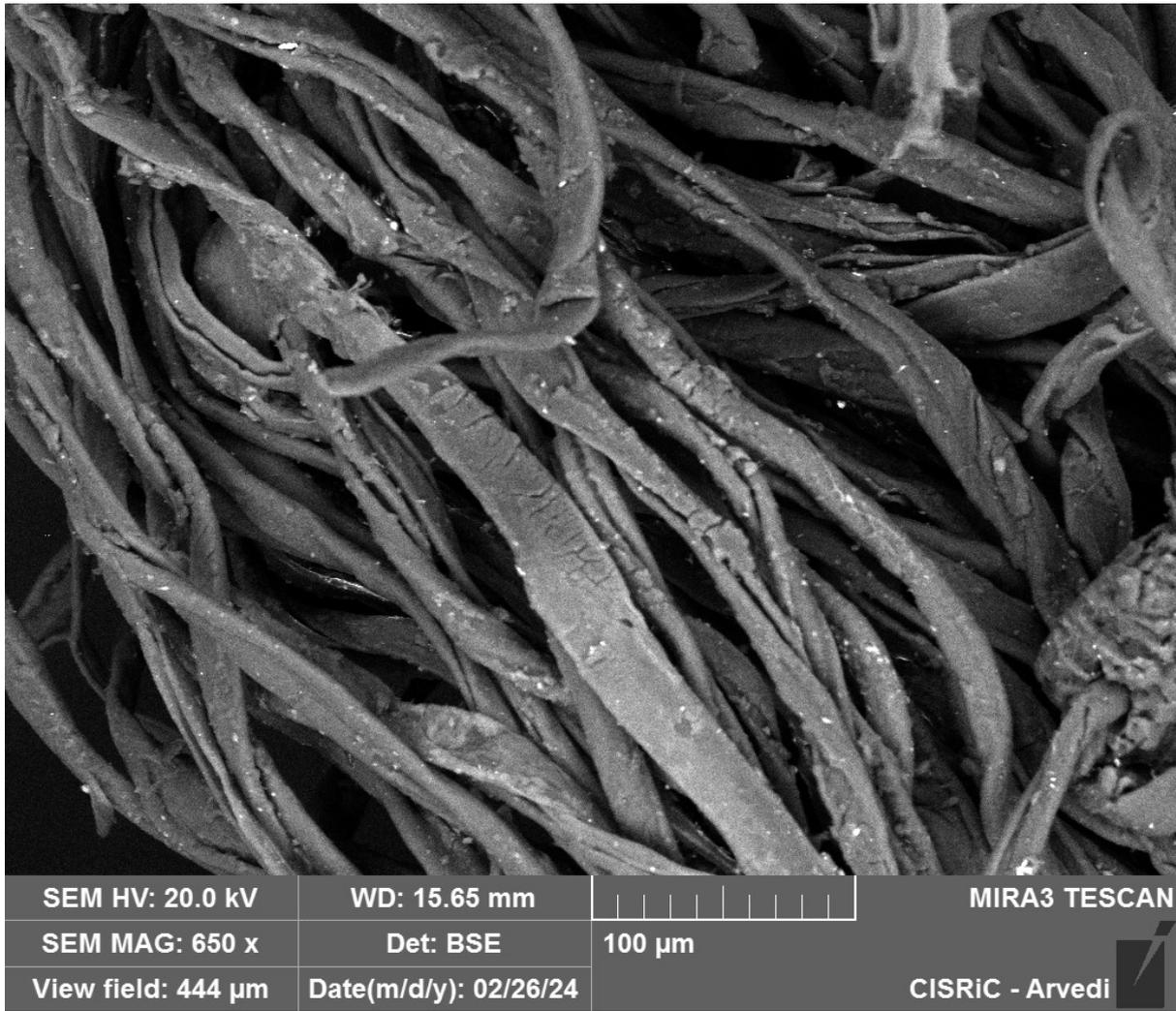


Figura 56 Fibre tessili del campione 07

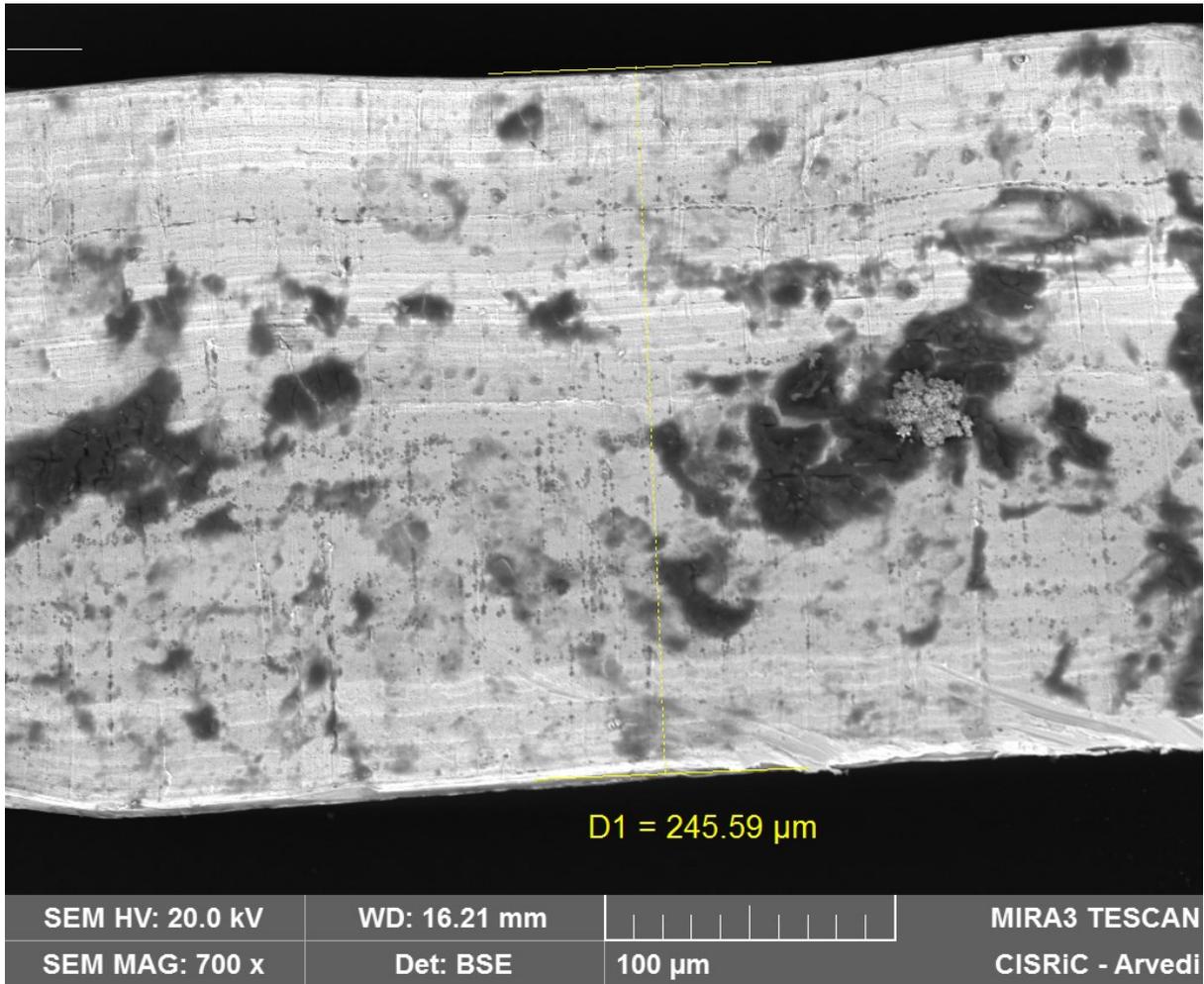


Figura 57 Larghezza della lamina

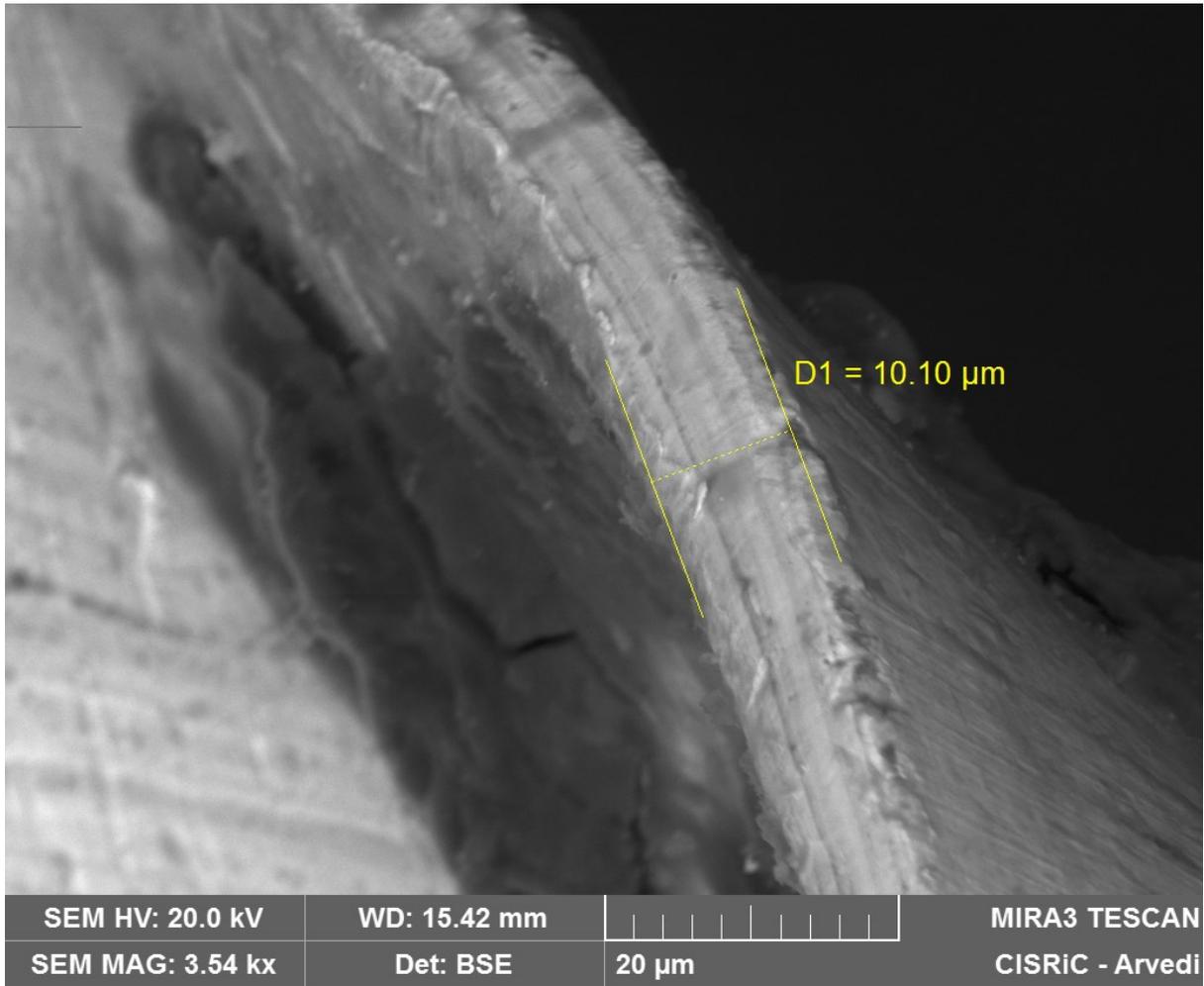


Figura 58 Spessore della lamina

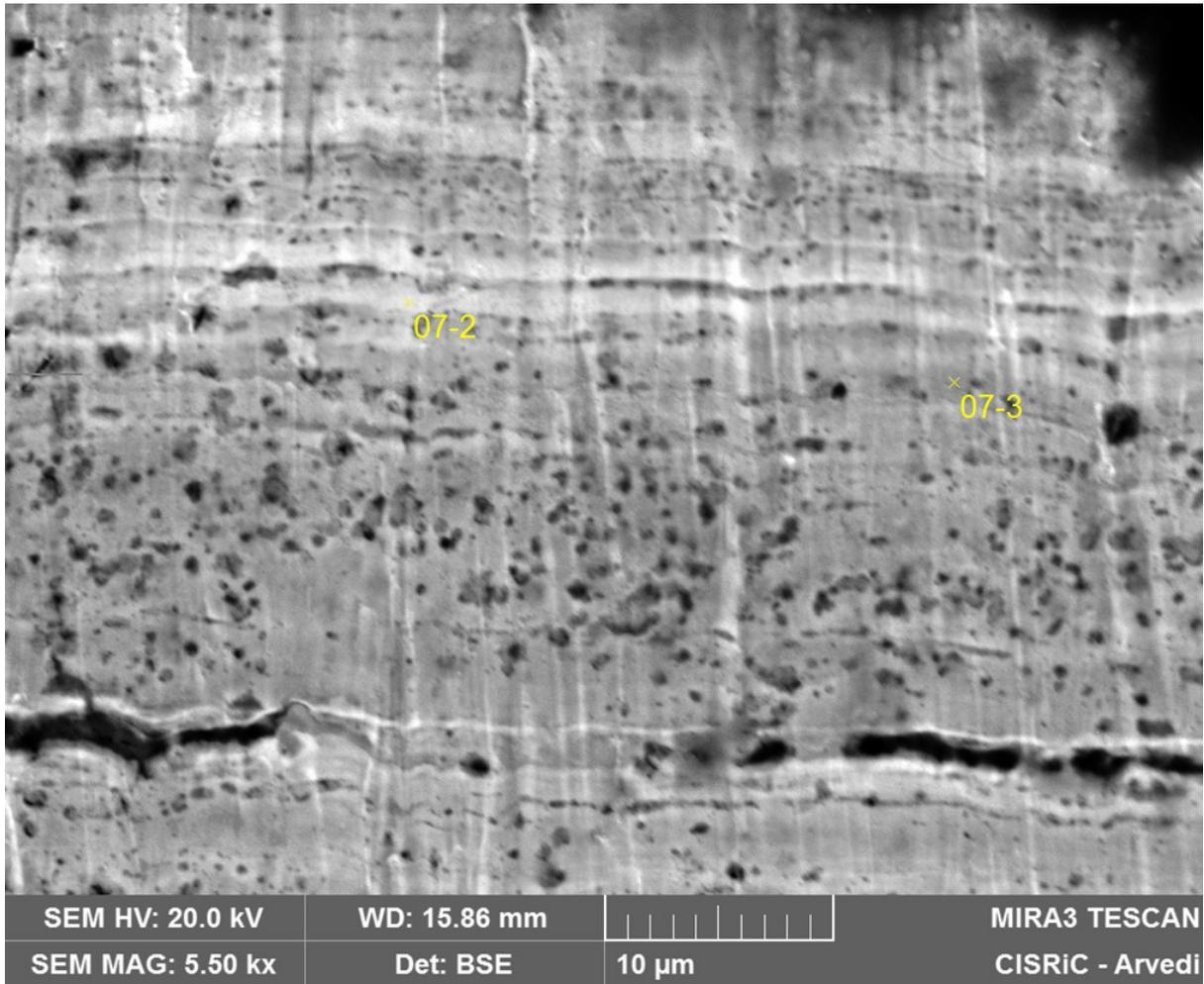


Figura 59 Particolare delle fasi di composizione della lamina

Come si può notare nell'immagine precedente, la lamina metallica è caratterizzata da fasi parallele più chiare e altre più scure. La composizione elementare è risultata essere Cu e Ag, ma la distribuzione dei due elementi varia tra le due fasi.

Label A:

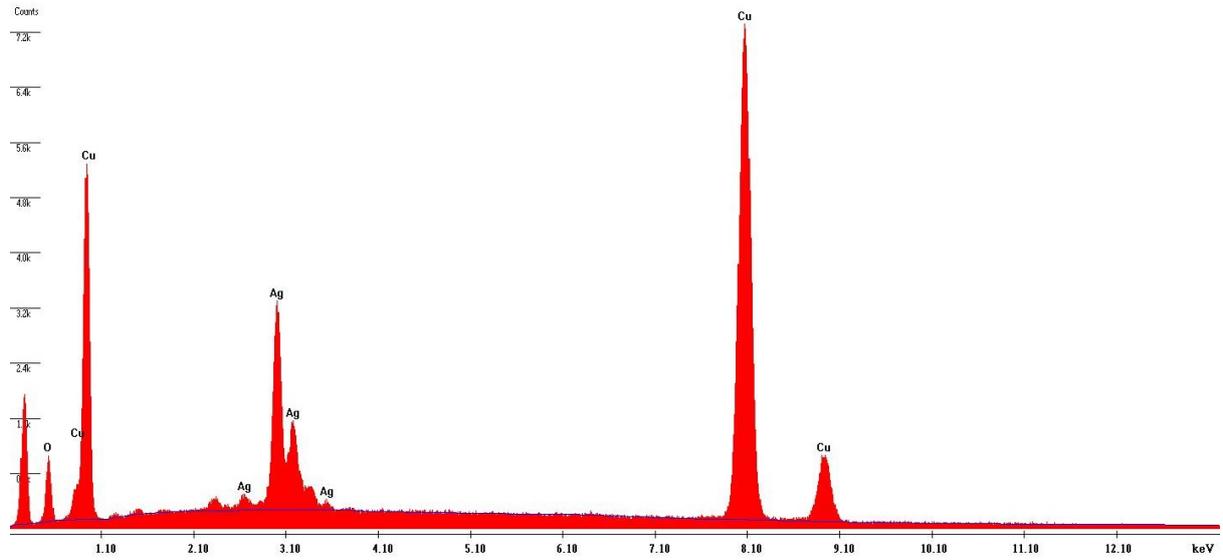


Figura 60 Composizione media della lamina

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	4.51	16.69	0.0136	1.1955	0.2515	1.0020
AgL	14.58	7.99	0.1225	0.9252	0.9085	1.0000
CuK	80.91	75.32	0.8029	1.0002	0.9922	1.0000
Total	100.000	100.000				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	115.94	14.72	1.47	7.88
AgL	508.50	56.58	0.69	8.99
CuK	1776.90	37.82	0.34	46.98

Analisi nella fase scura, infatti, hanno riscontrato una maggior concentrazione di Cu rispetto a quella della fase chiara, come si vede nei seguenti grafici.

Label A:

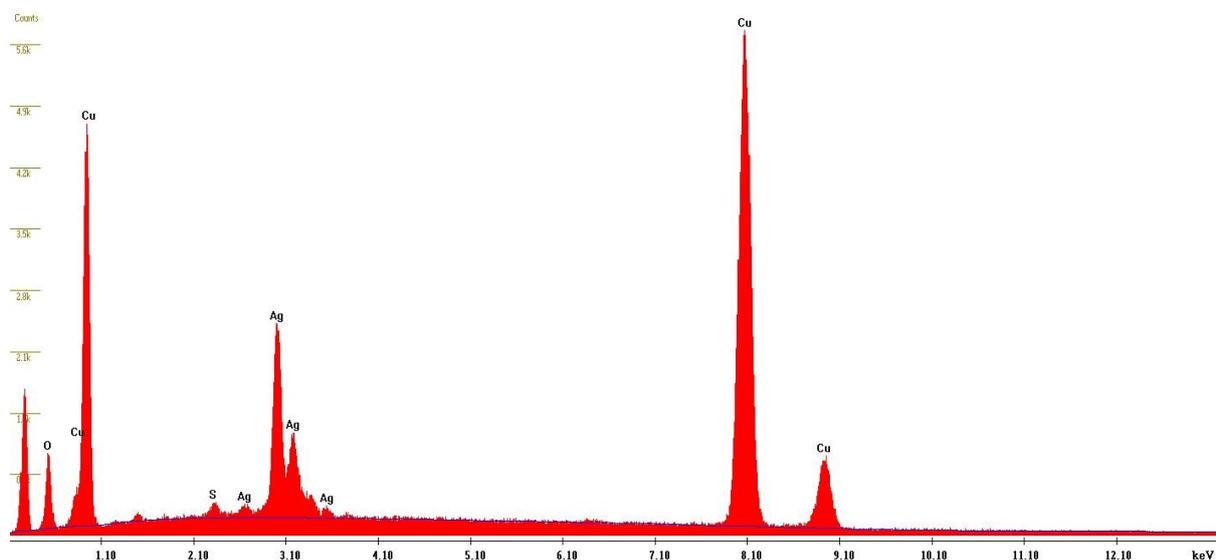


Figura 61 Composizione della fase scura

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	5.20	18.74	0.0158	1.1923	0.2549	1.0020
S K	0.44	0.78	0.0031	1.1530	0.6228	1.0044
AgL	13.79	7.37	0.1156	0.9225	0.9082	1.0000
CuK	80.57	73.11	0.7975	0.9971	0.9927	1.0000
Total	100.000	100.000				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	108.38	11.18	1.49	9.69
S K	30.28	38.50	4.84	0.79
AgL	384.78	43.12	0.80	8.92
CuK	1416.04	31.04	0.38	45.62

Analisi della fase chiara:

Label A:

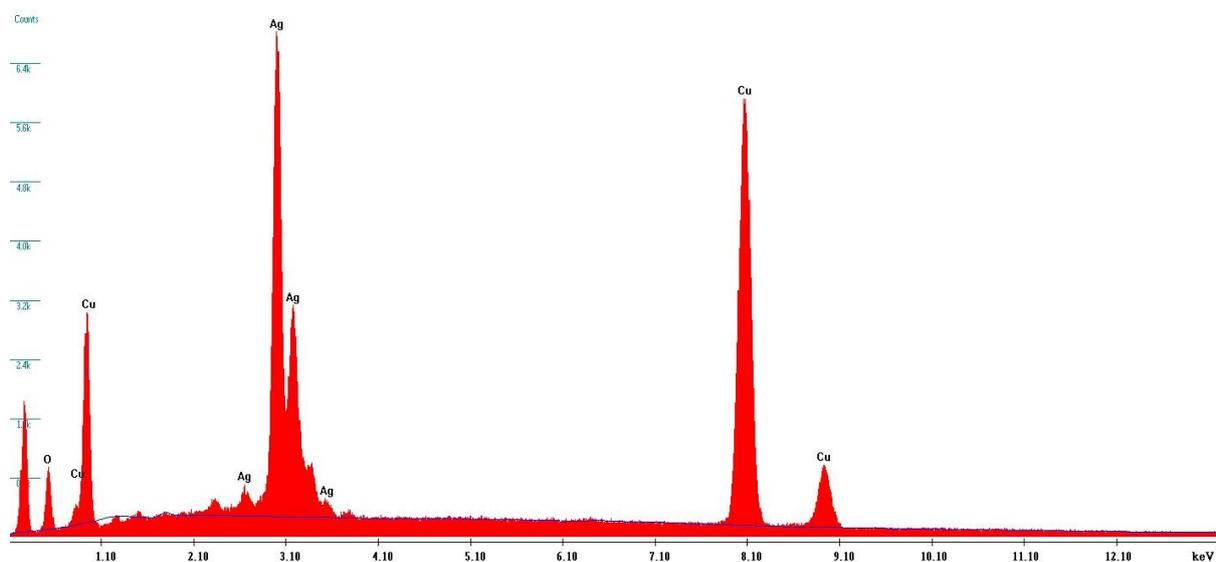


Figura 62 Composizione della fase chiara

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	4.91	19.11	0.0119	1.2056	0.2006	1.0013
AgL	30.53	17.62	0.2649	0.9345	0.9285	1.0000
CuK	64.56	63.27	0.6427	1.0125	0.9832	1.0000
Total	100.000	100.000				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	103.94	13.70	1.56	7.59
AgL	1126.28	58.78	0.44	19.16
CuK	1457.32	46.30	0.38	31.48

Campione 08

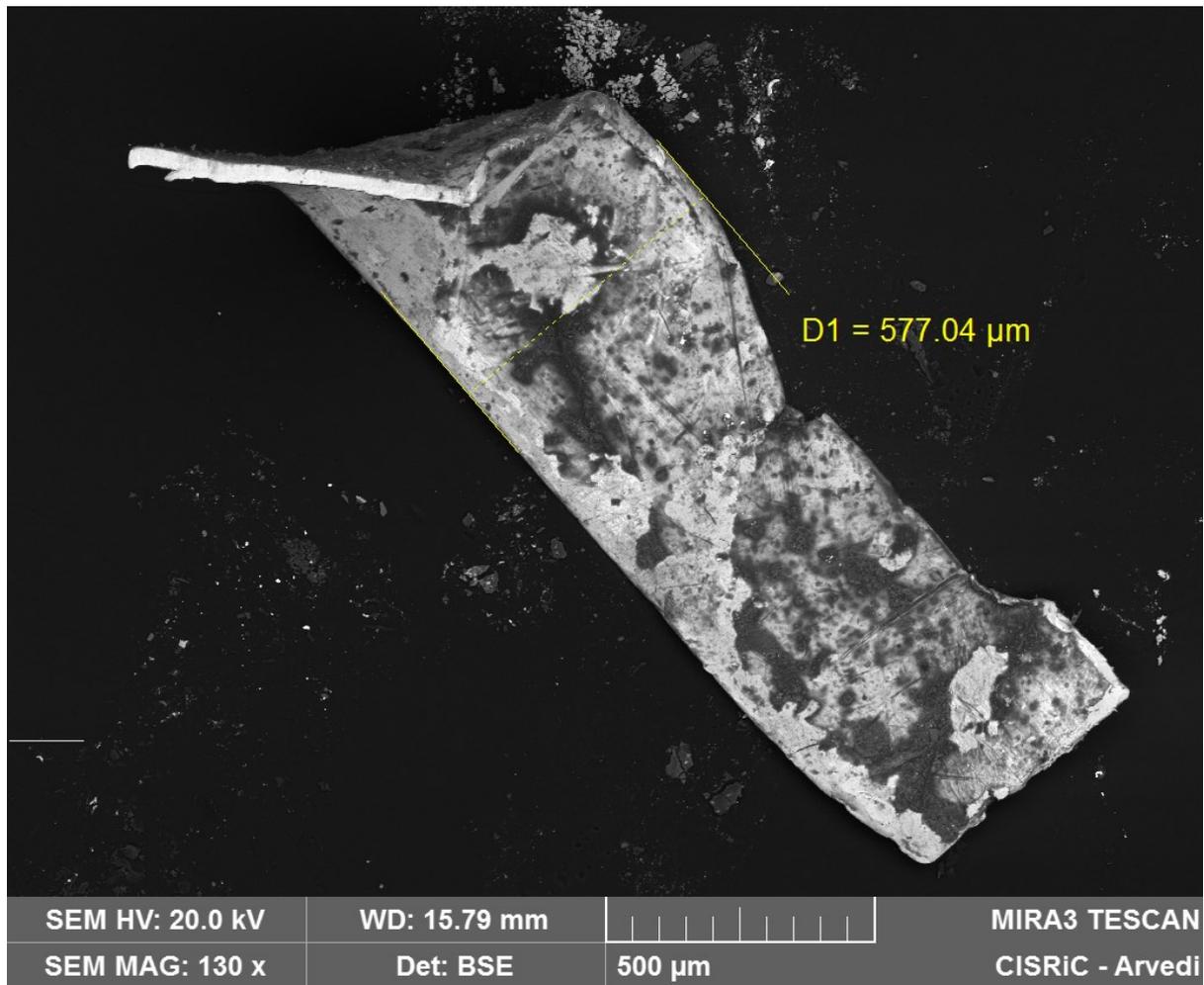


Figura 63 Foto del campione 08 e relativa larghezza

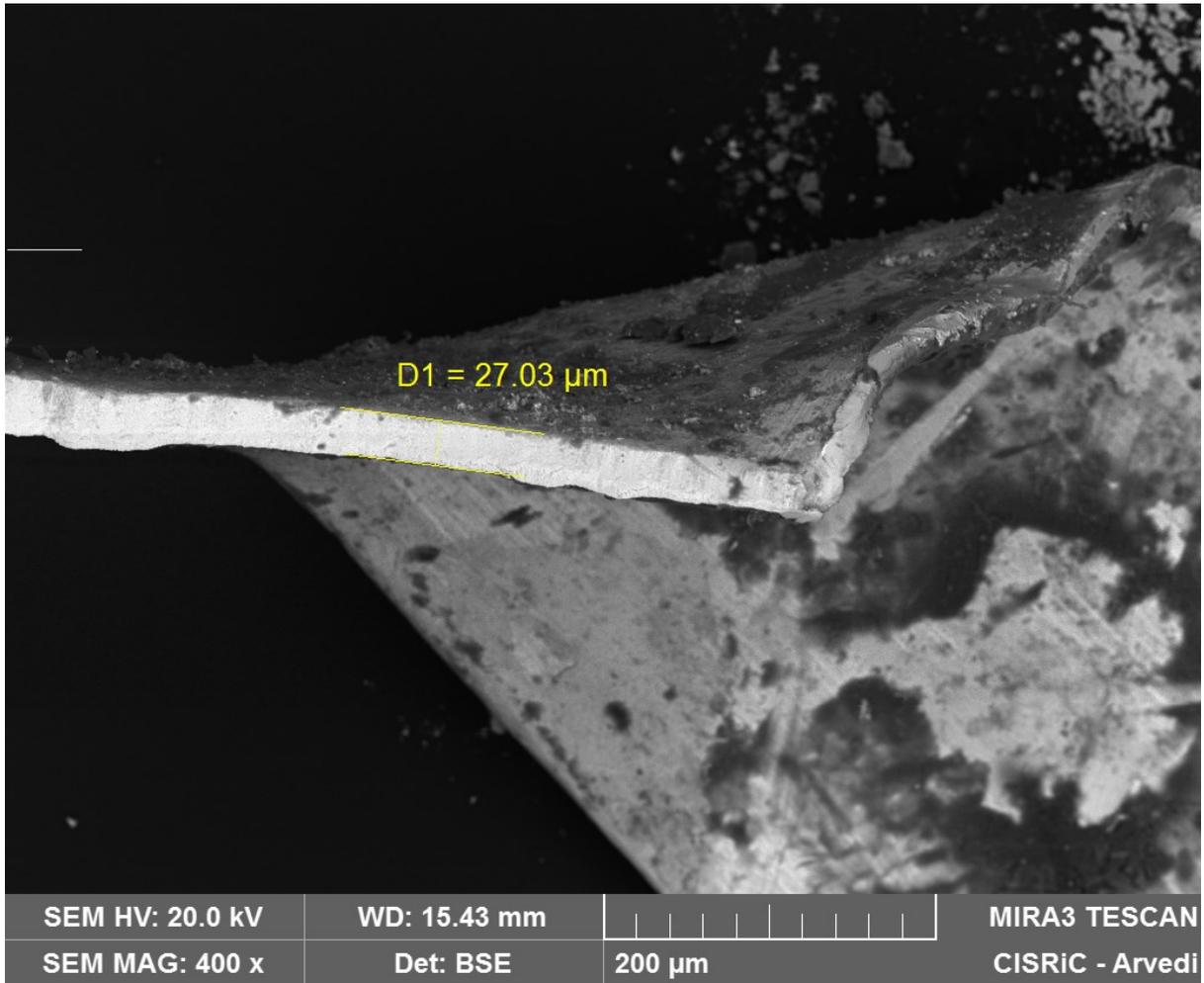


Figura 64 Spessore della lamina

A differenza dei campioni precedenti, il campione 08 è costituito solamente da una lamina metallica di dimensioni maggiori di Cu, come si può vedere dai seguenti risultati:

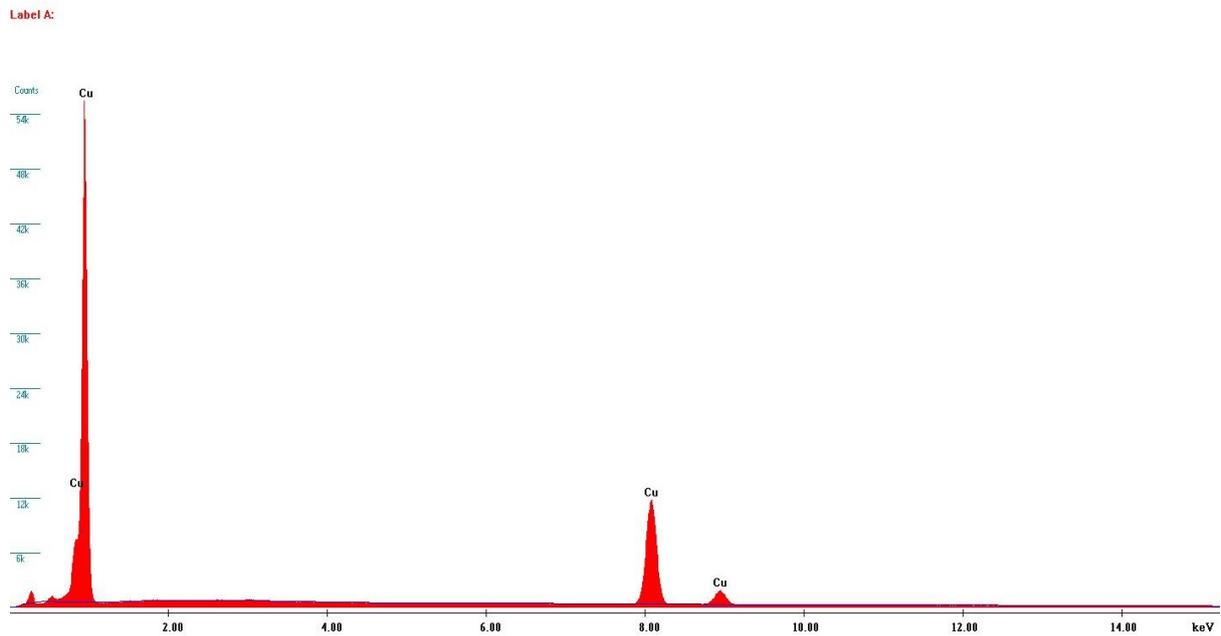


Figura 65 Composizione del campione 08

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
CuK	100.00	100.00	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Total	100.000	100.000				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
CuK	2846.48	85.10	0.27	33.45

Analisi dello strato superficiale hanno invece la presenza al 5% di Ag.

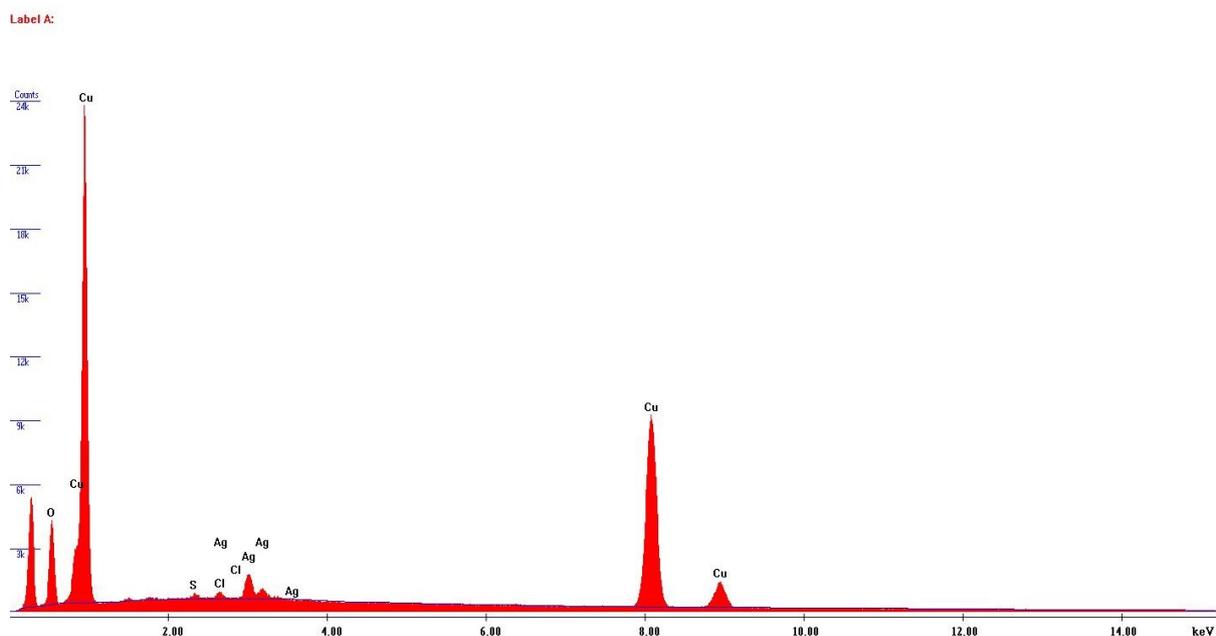


Figura 66 Analisi della composizione dello strato superficiale

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	12.30	36.08	0.0451	1.1673	0.3136	1.0023
S K	0.39	0.56	0.0027	1.1241	0.6278	1.0018
ClK	0.50	0.66	0.0038	1.0719	0.7203	1.0025
AgL	4.66	2.03	0.0382	0.9014	0.9111	1.0000
CuK	82.16	60.67	0.7979	0.9721	0.9990	1.0000
Total	100.000	100.000				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	494.36	47.44	0.69	10.42
S K	41.96	115.76	5.57	0.36
ClK	54.63	129.26	4.58	0.42
AgL	203.88	129.80	1.49	1.57
CuK	2269.16	65.76	0.31	34.51

Dai risultati si suppone che la lamina metallica di Cu sia stata trattata in superficie con Ag.

Campione 09

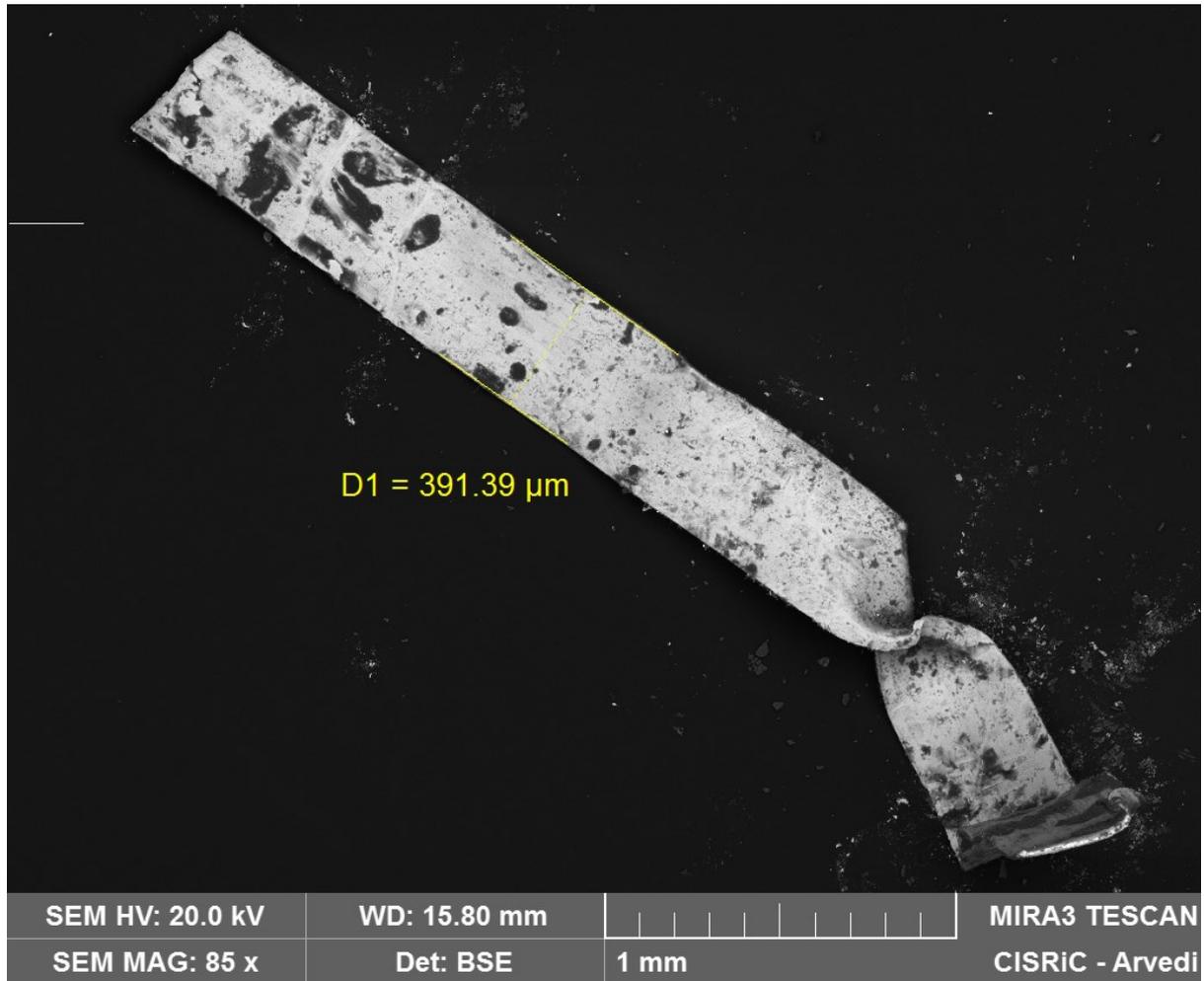


Figura 67 Campione 09 e relativa larghezza

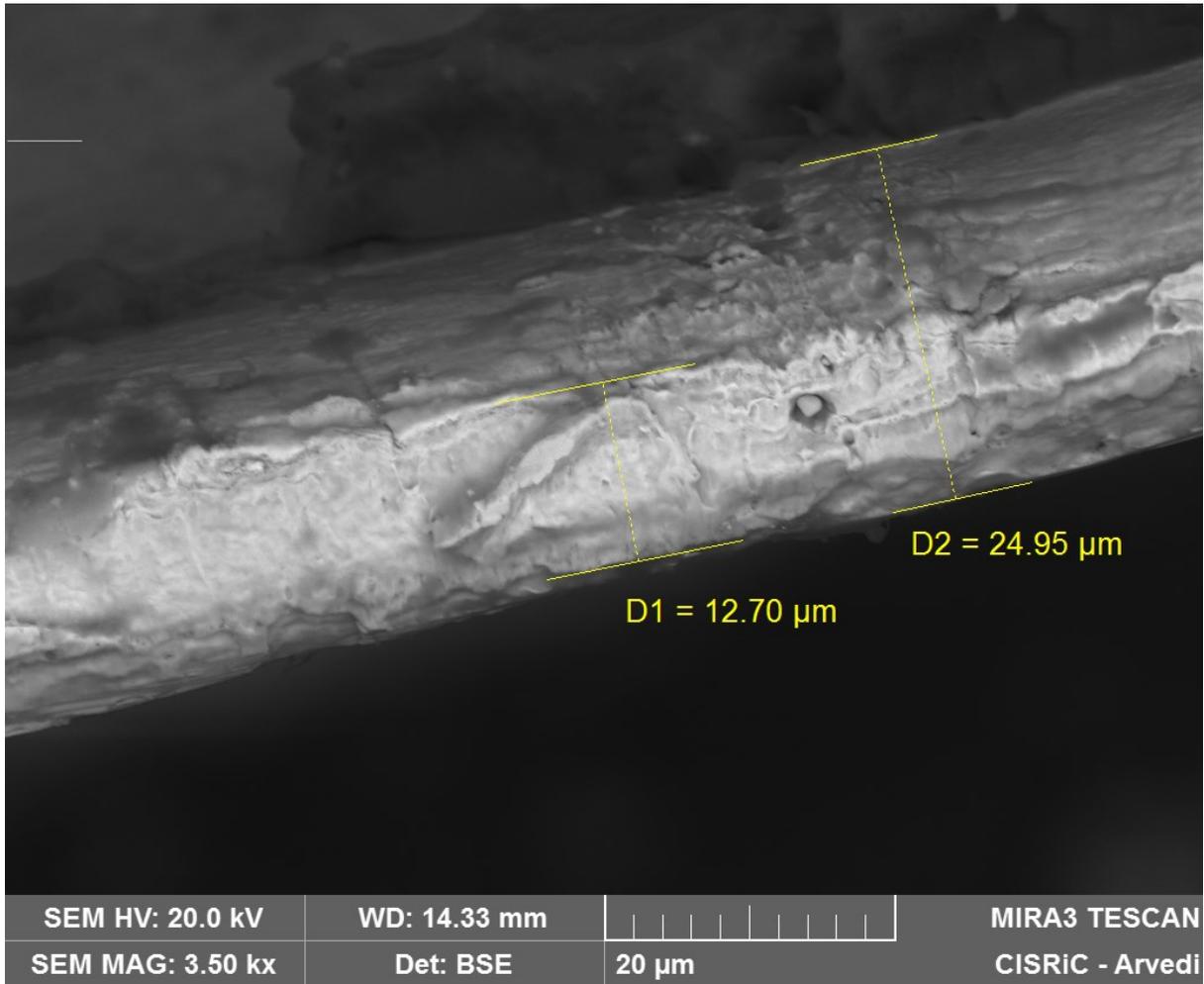


Figura 68 Spessore della lamina

Come il campione 08, anche lo 09 è una lamina metallica non ritorta e priva di fibre tessili.

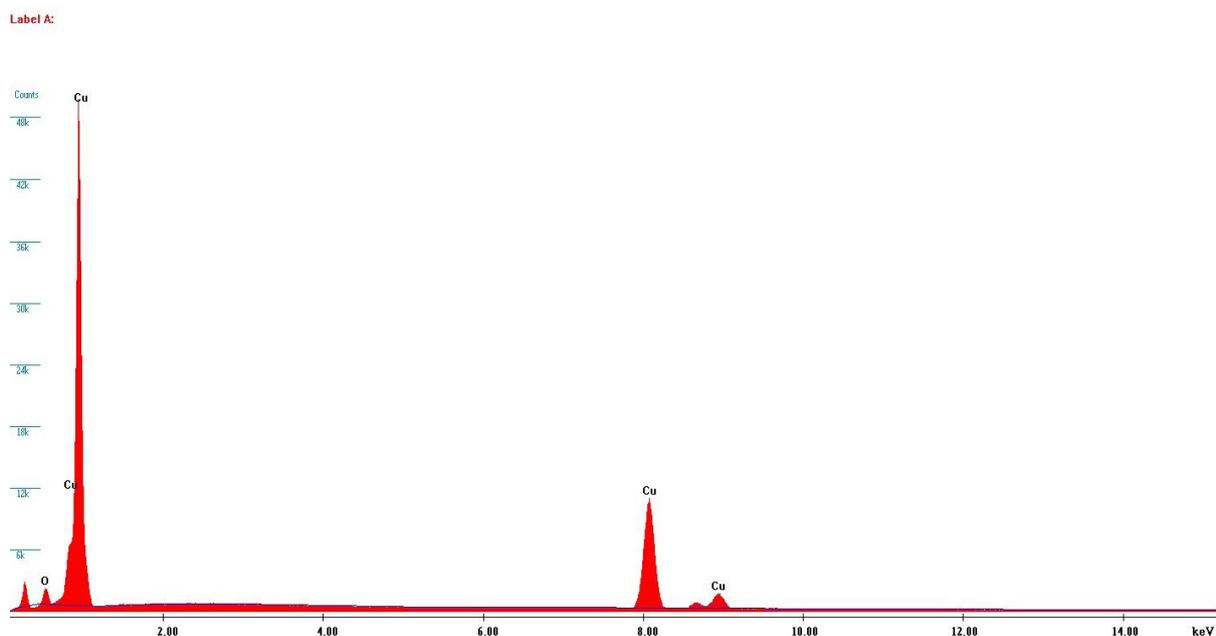


Figura 69 Composizione campione 09

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	4.65	16.22	0.0182	1.1854	0.3302	1.0032
CuK	95.35	83.78	0.9431	0.9883	1.0007	1.0000
Total	100.000	100.000				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	194.38	100.32	1.45	1.94
CuK	2608.60	83.42	0.29	31.27

La lamina risulta essere costituita interamente da Cu.

Una successiva analisi sull'altro lato della lamina ha però rilevato anche la presenza minoritaria di Zn.

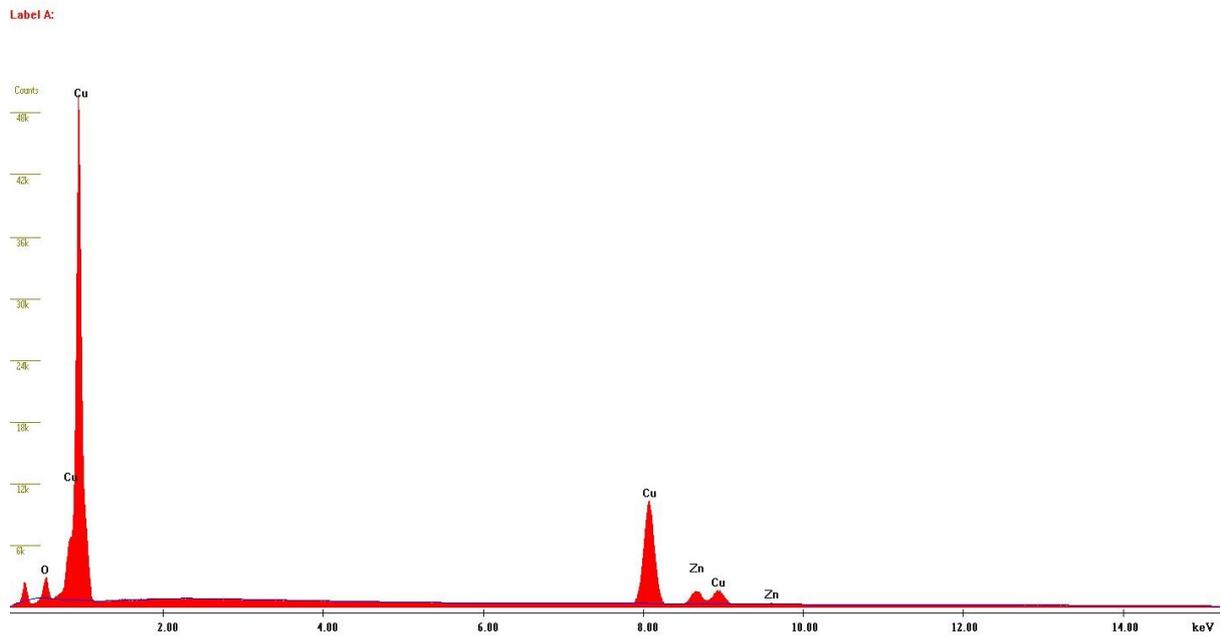


Figura 70 Composizione superficiale del secondo lato della lamina

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	5.35	18.40	0.0207	1.1829	0.3264	1.0028
CuK	81.47	70.51	0.8039	0.9862	1.0006	1.0000
ZnK	13.18	11.09	0.1305	0.9882	1.0021	1.0000
Total	100.000	100.000				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	246.18	126.04	1.28	1.95
CuK	2478.32	88.80	0.29	27.91
ZnK	329.12	80.16	0.95	4.11

Campione 10

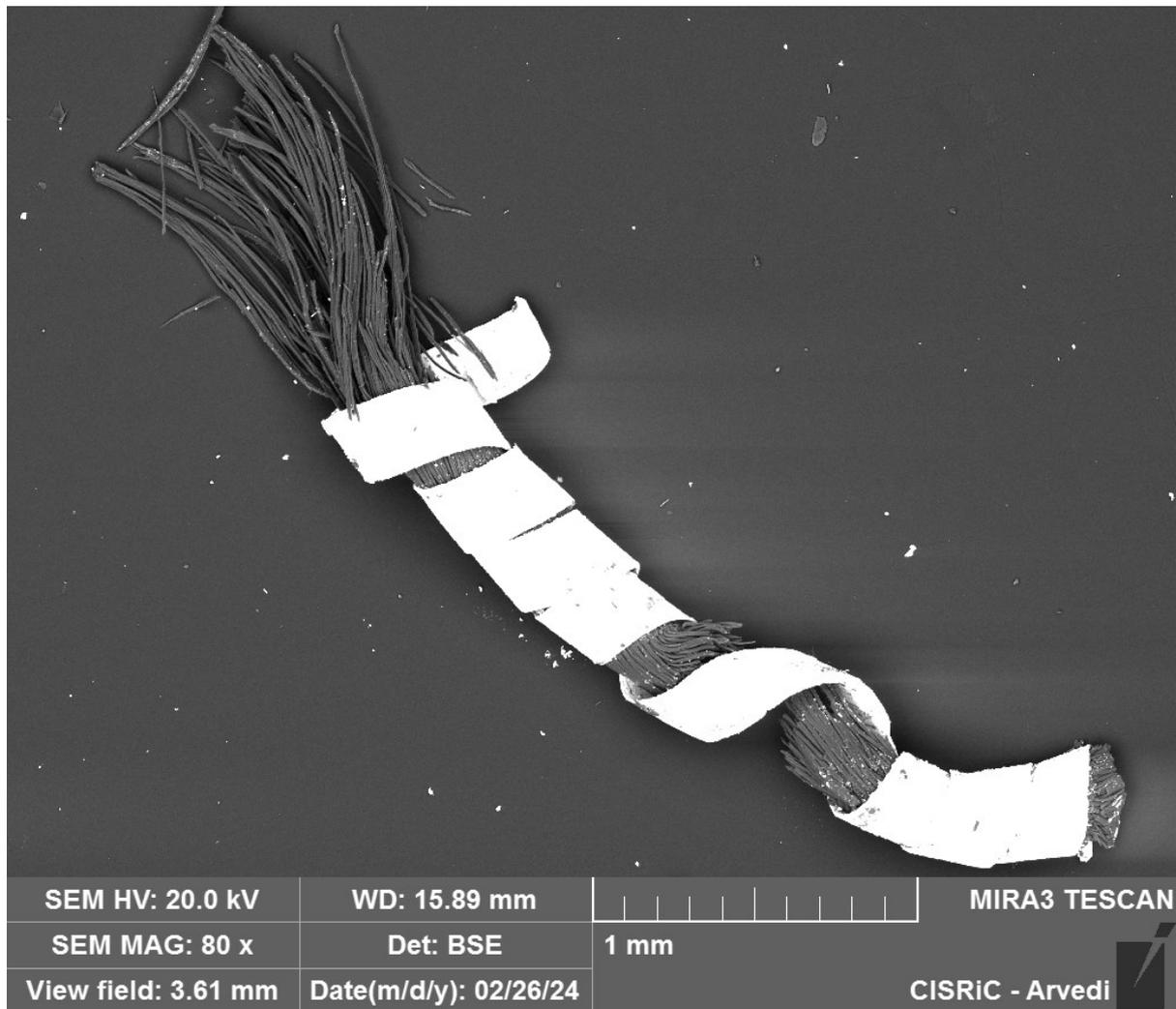


Figura 71 Campione 10

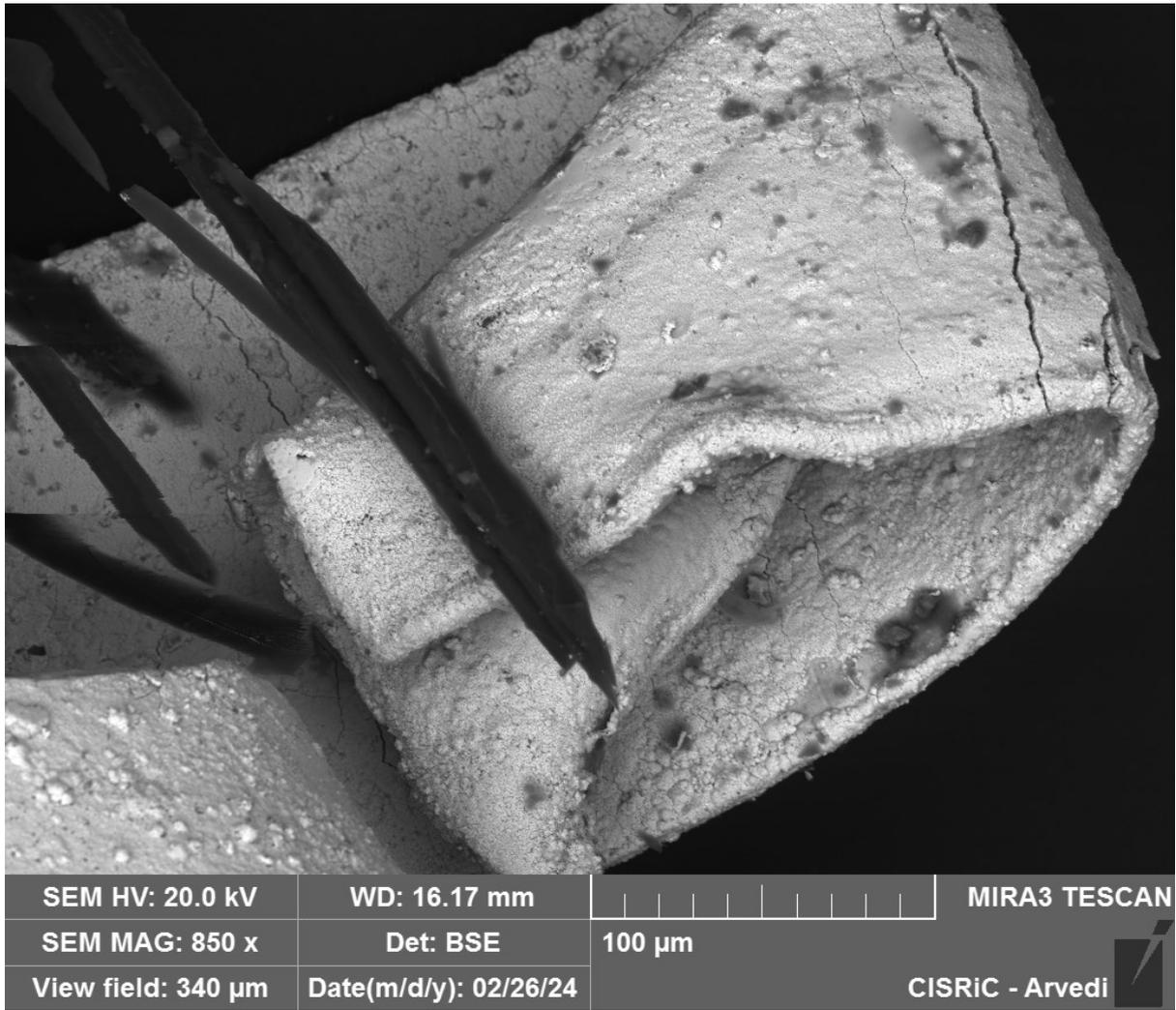


Figura 72 Particolare della lamina ritorta

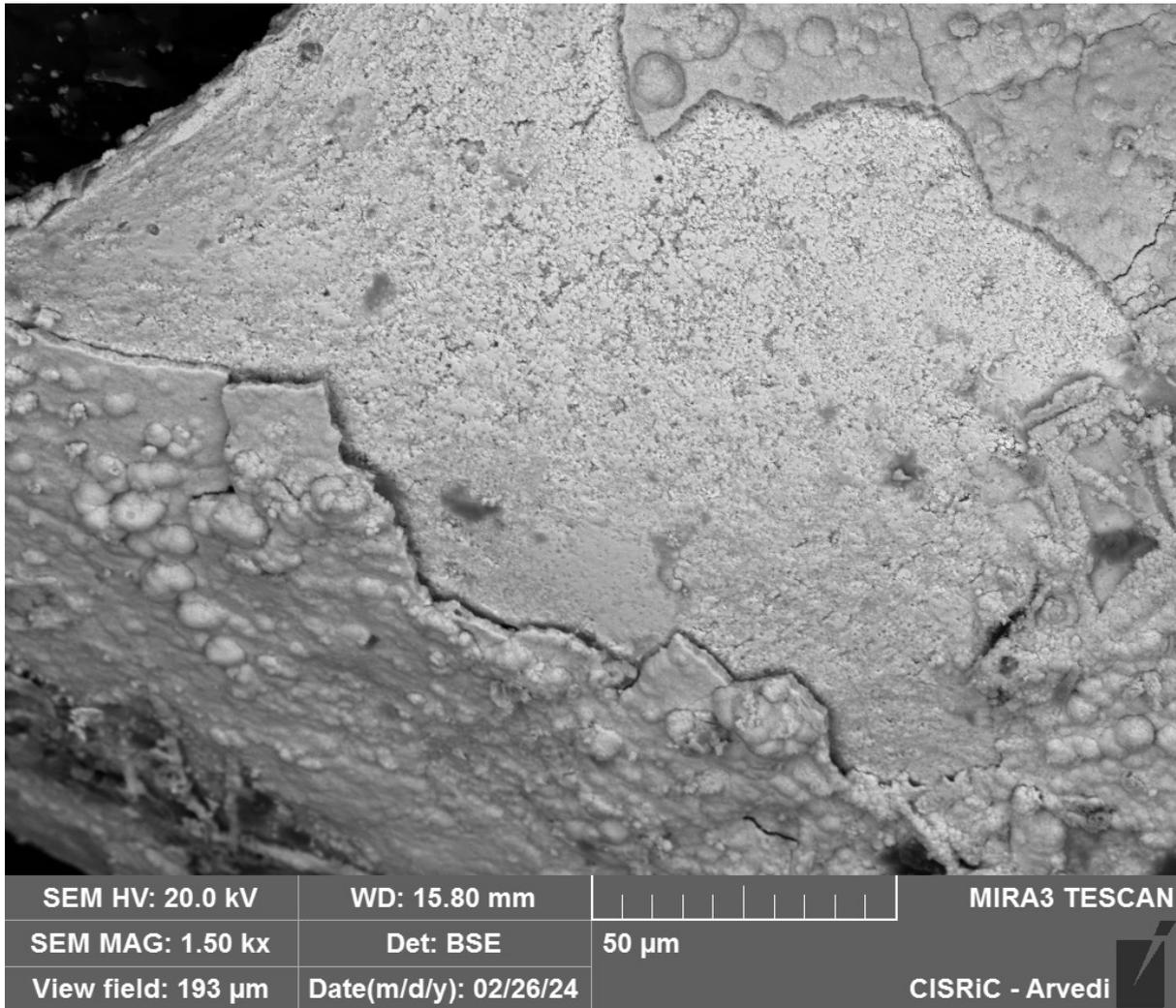


Figura 73 Patina di degrado e lamina metallica sottostante

Similarmente a diversi campioni visti in precedenza, si tratta di una lamina metallica, ricoperta da una patina di degrado, di dimensioni micrometriche avvolta a fibre di seta.

Dai risultati ottenuti, si tratta di una lamina di Ag puro:

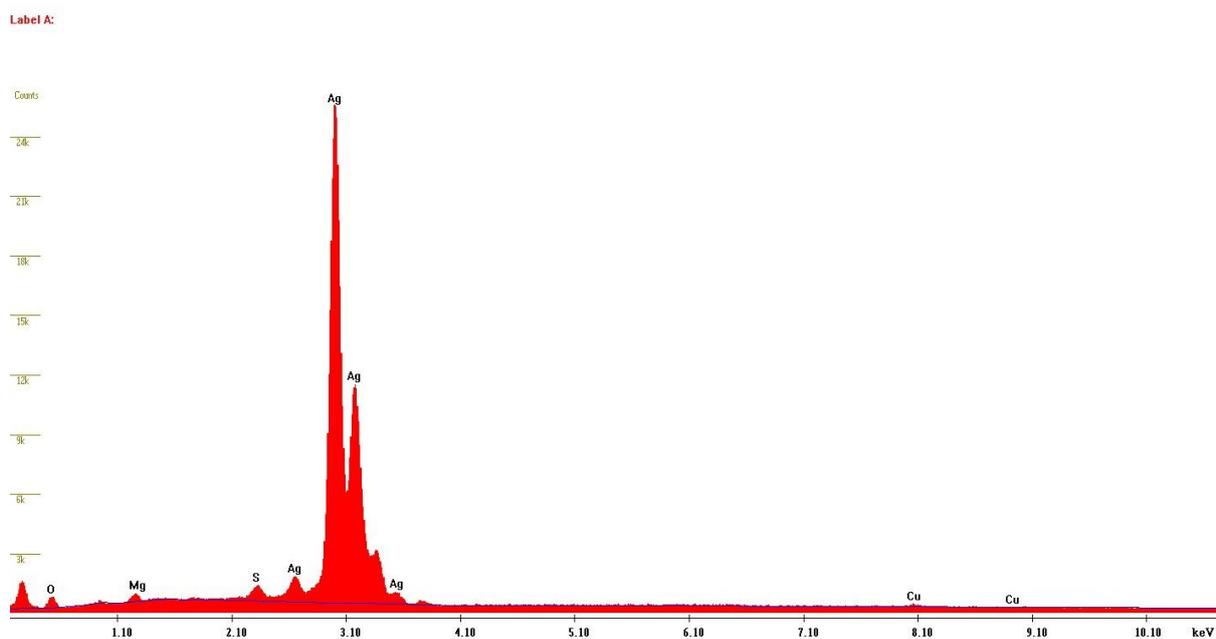


Figura 74 Composizione lamina metallica 10

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	5.27	26.05	0.0075	1.2491	0.1139	1.0001
MgK	0.90	2.91	0.0035	1.1951	0.3231	1.0034
S K	1.01	2.49	0.0097	1.2286	0.7549	1.0391
AgL	91.69	67.15	0.8943	0.9740	1.0013	1.0000
CuK	1.12	1.40	0.0114	1.0647	0.9503	1.0000
Total	100.000	100.000				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	74.96	34.32	2.26	2.18
MgK	59.90	94.66	3.73	0.63
S K	136.58	111.52	1.96	1.22
AgL	4341.38	101.42	0.22	42.81
CuK	29.40	85.12	6.80	0.35

La patina di degrado presente sopra la lamina, come nel caso degli altri campioni simili, è costituita principalmente da Ag_2S .

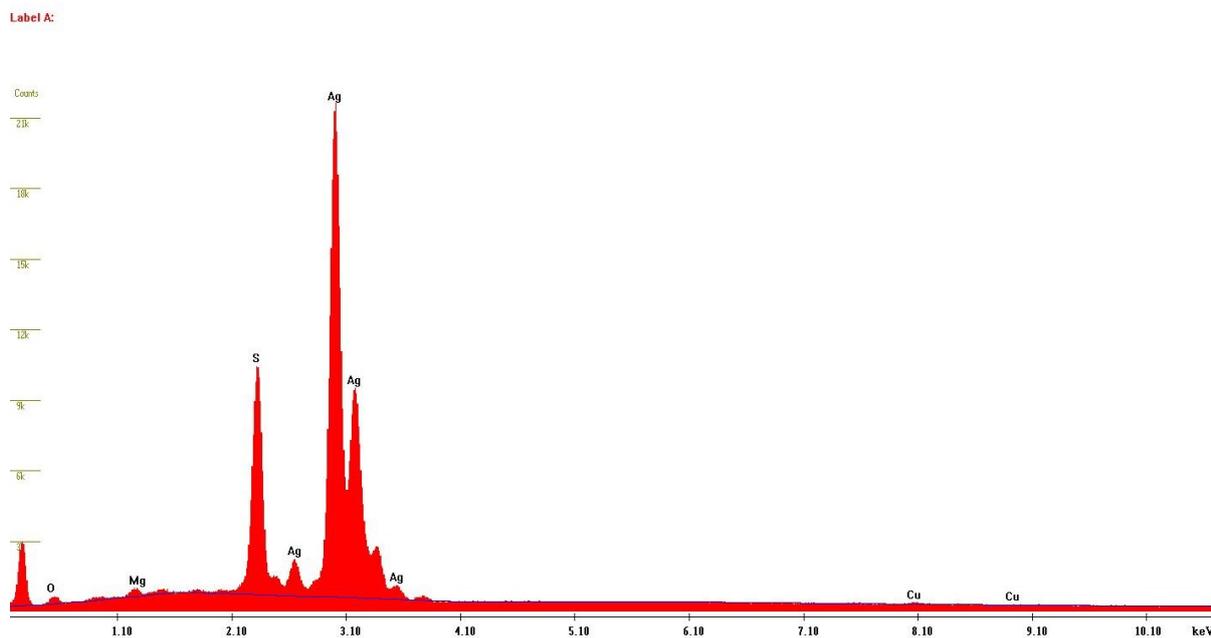


Figura 75 Composizione strado superficiale degradato

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	3.02	13.65	0.0043	1.2260	0.1148	1.0002
MgK	0.82	2.44	0.0033	1.1733	0.3442	1.0038
S K	12.09	27.24	0.1164	1.2018	0.7754	1.0329
AgL	83.24	55.74	0.7636	0.9545	0.9611	1.0000
CuK	0.83	0.94	0.0082	1.0414	0.9531	1.0000
Total	100.000	100.000				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	41.68	44.76	3.89	0.93
MgK	56.34	112.56	4.21	0.50
S K	1602.98	140.36	0.38	11.42
AgL	3641.66	128.06	0.24	28.44
CuK	20.88	89.44	9.57	0.23

Campione 11

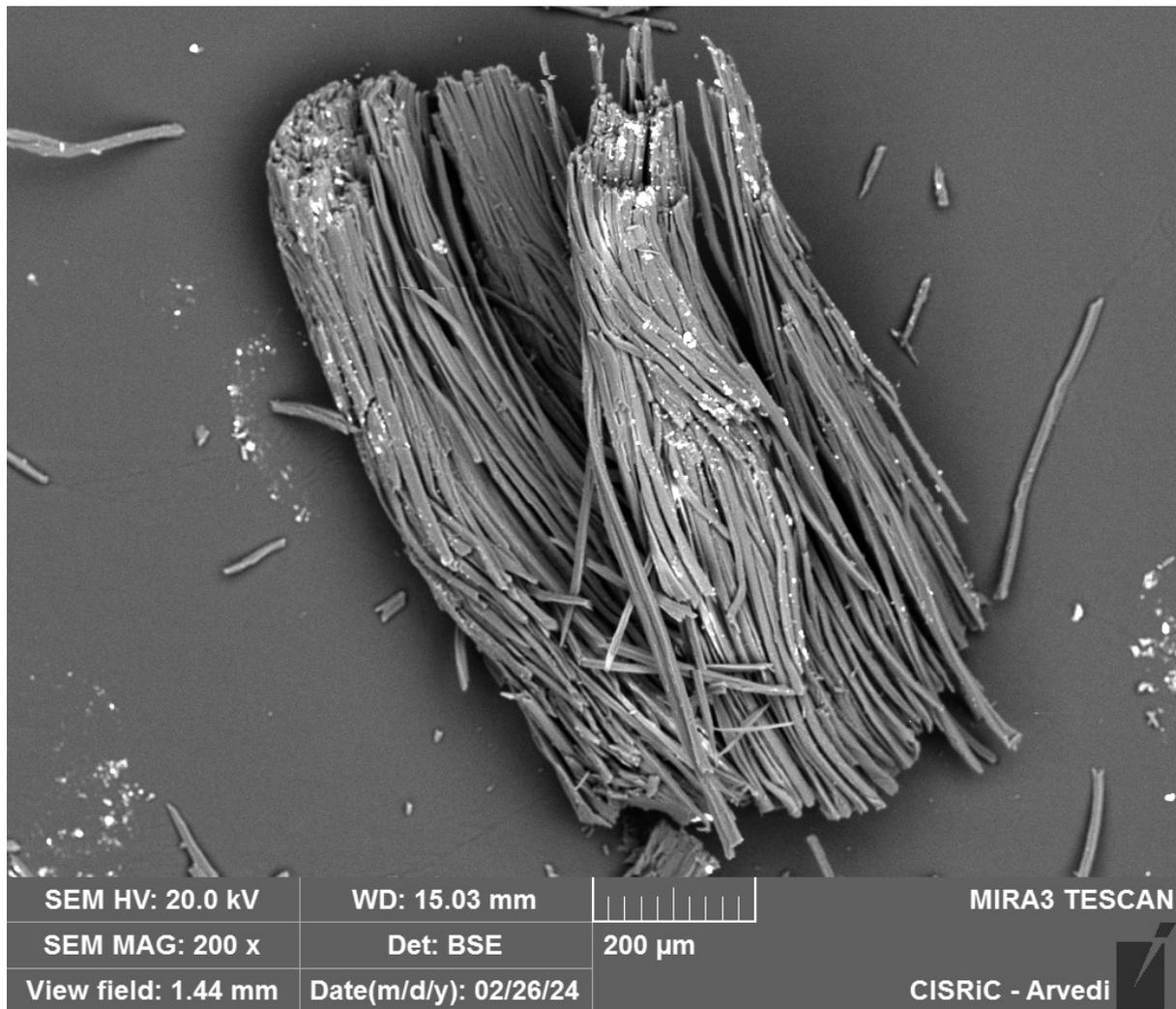


Figura 76 Campione 11

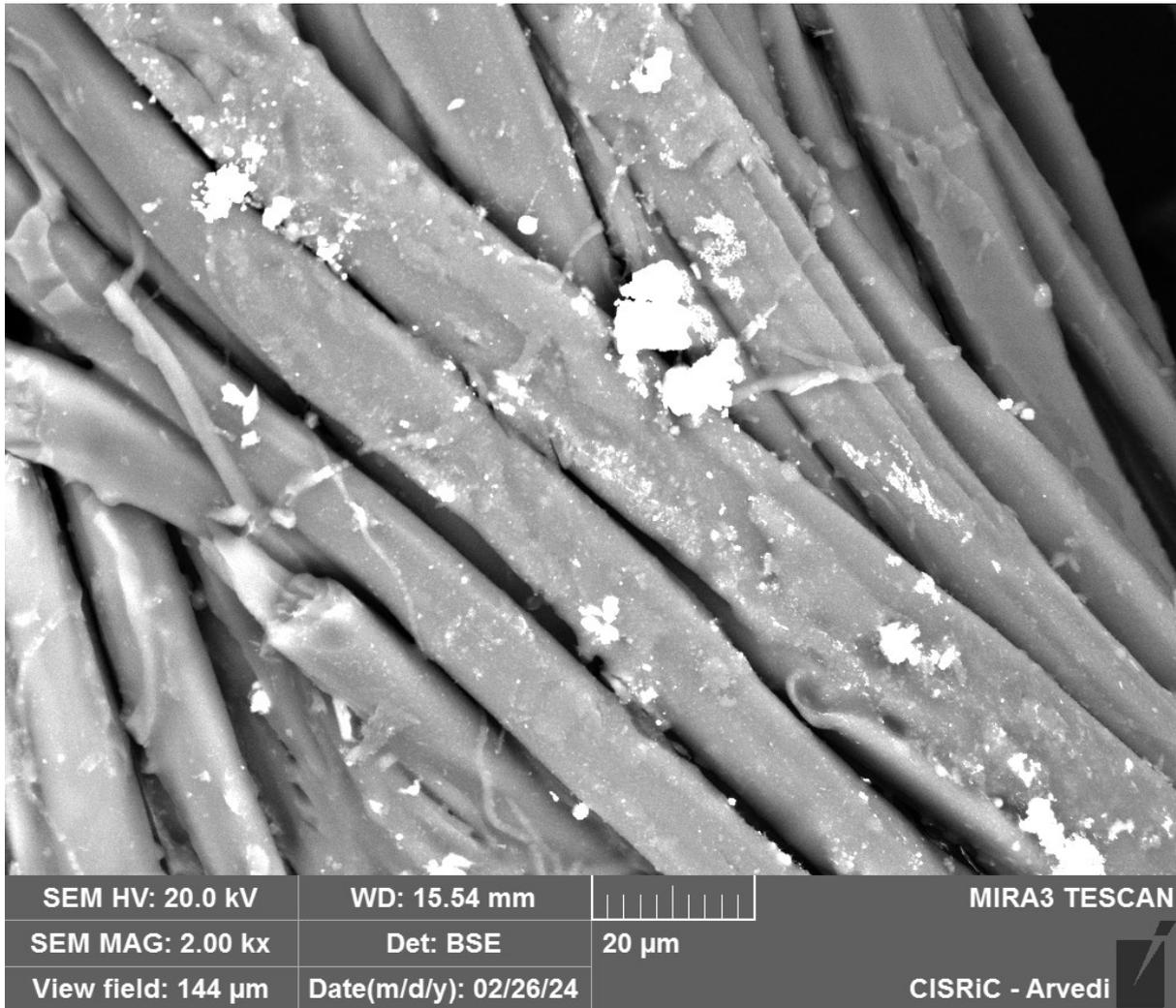


Figura 77 Fibre tessili del campione 11 e residui metallici

Il campione 11, come il 02 e 05, è costituito dalle sole fibre tessili su cui sono presenti frammenti metallici, residui delle lamine che un tempo le avvolgevano come nei diversi campioni già visti.

Le analisi sui suddetti residui metallici degradati hanno riscontrato la presenza di Ag e S, allo stesso modo dei campioni precedenti.

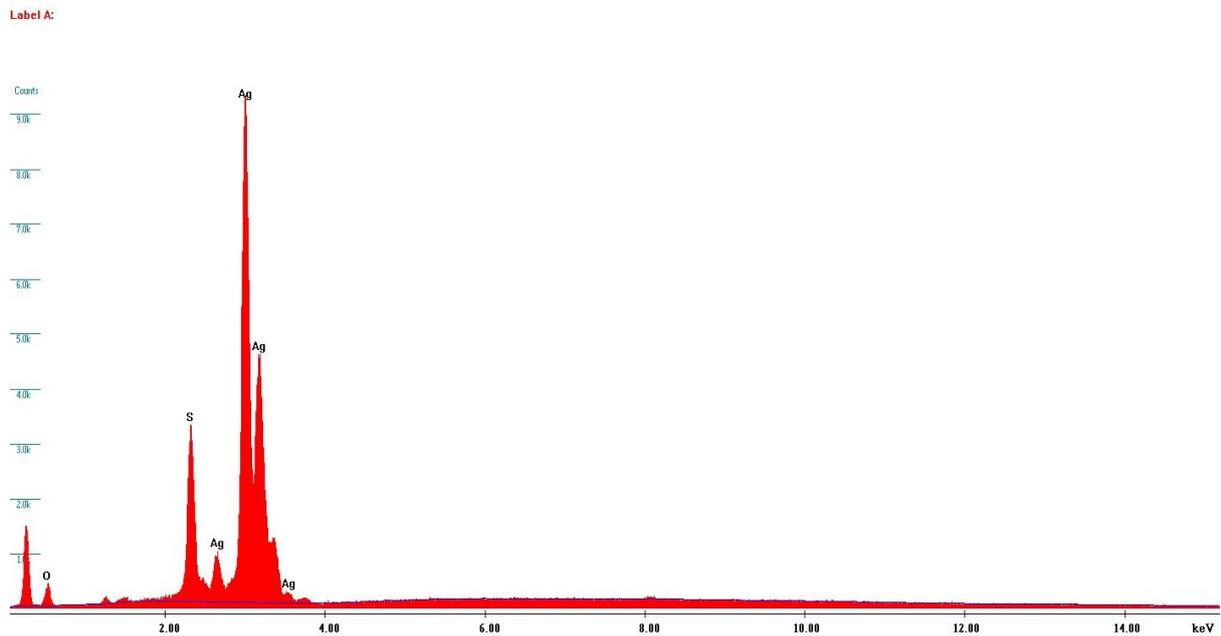


Figura 78 Composizione residui metallici

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	8.46	33.57	0.0122	1.2168	0.1187	1.0001
S K	8.99	17.81	0.0864	1.1913	0.7798	1.0342
AgL	82.55	48.62	0.7655	0.9468	0.9794	1.0000
Total	100.000	100.000				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	51.18	5.22	2.17	9.80
S K	508.90	21.76	0.65	23.39
AgL	1561.78	21.34	0.36	73.19

Campione 35

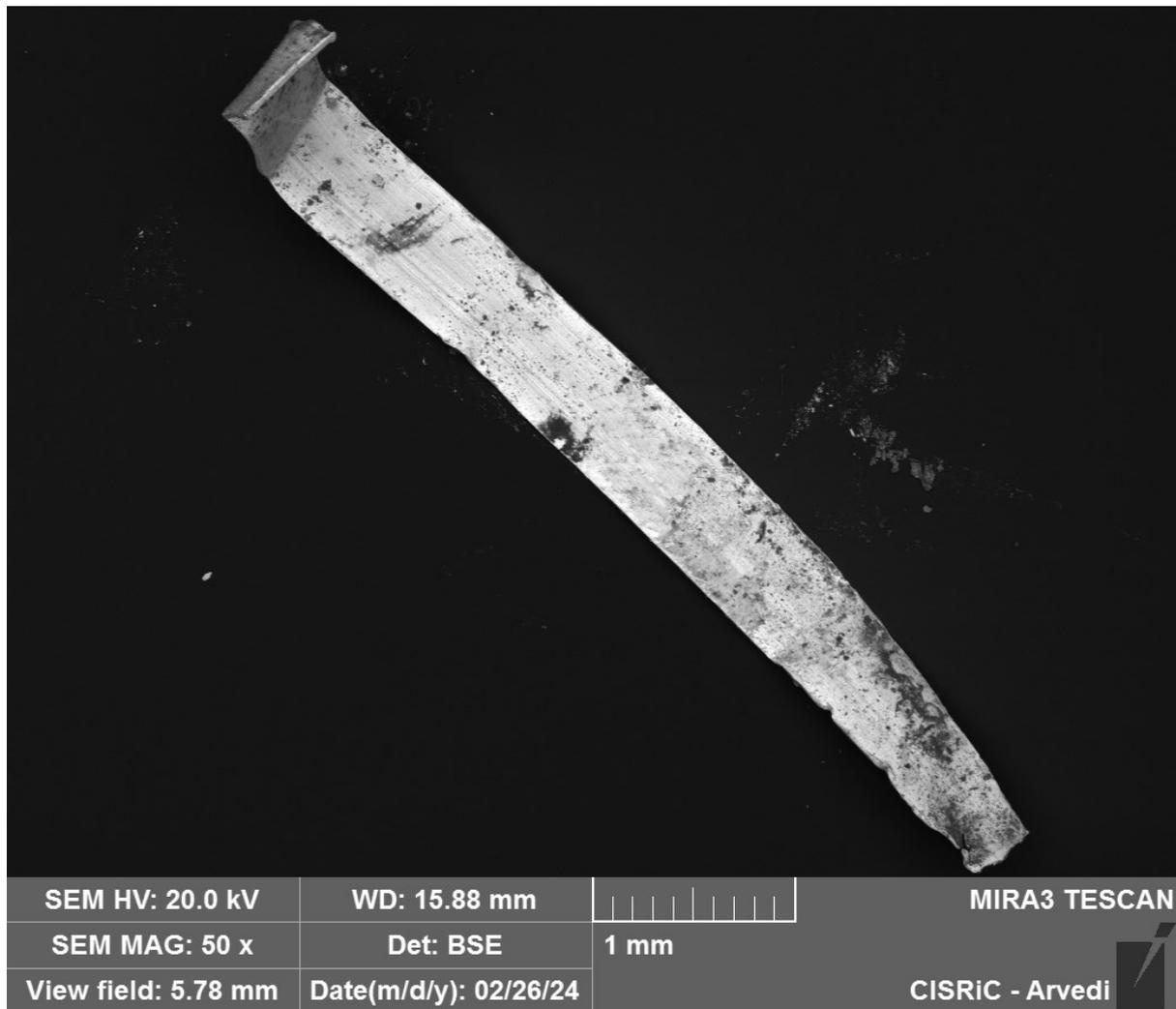


Figura 79 Campione 35

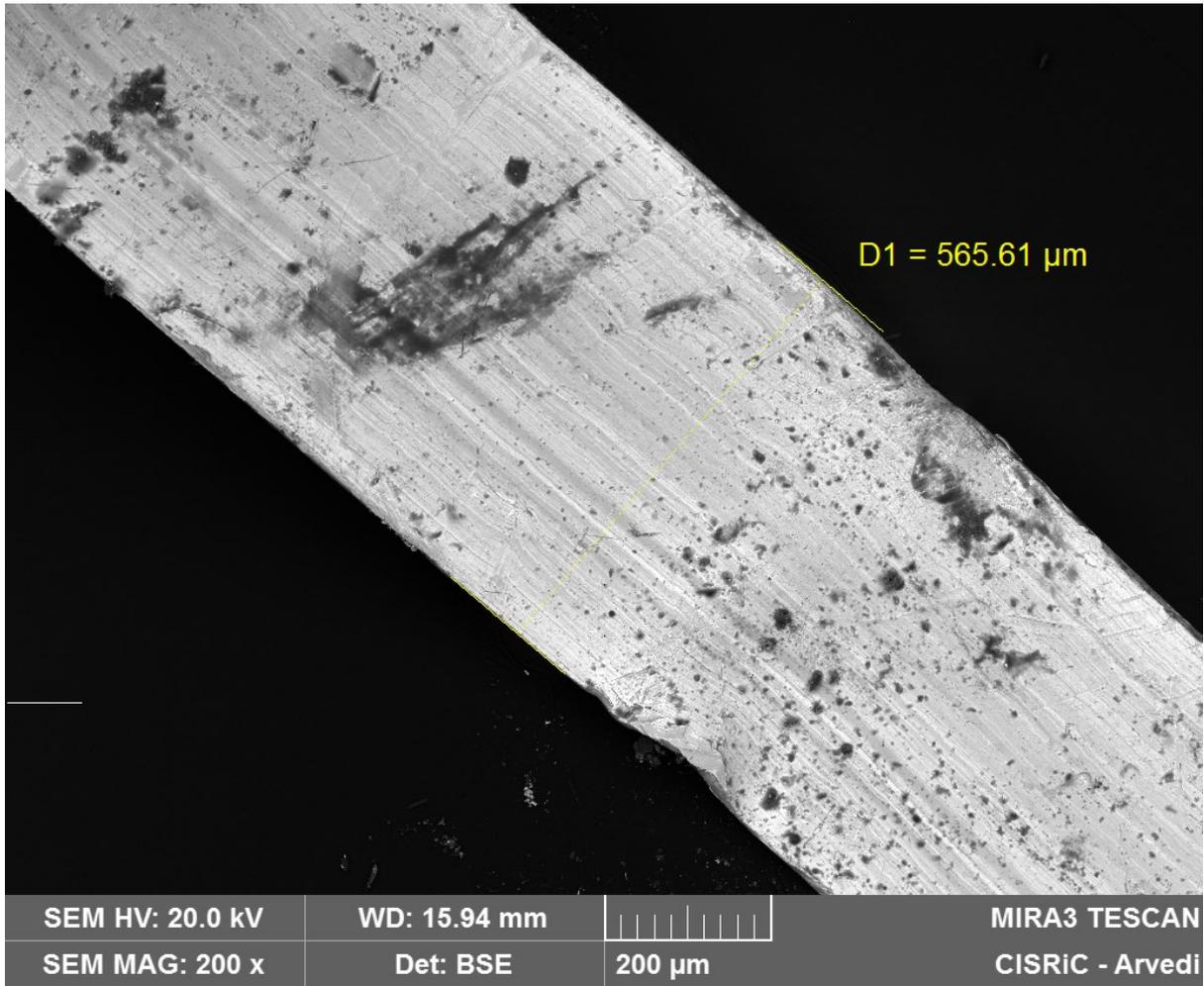


Figura 80 Larghezza campione 35

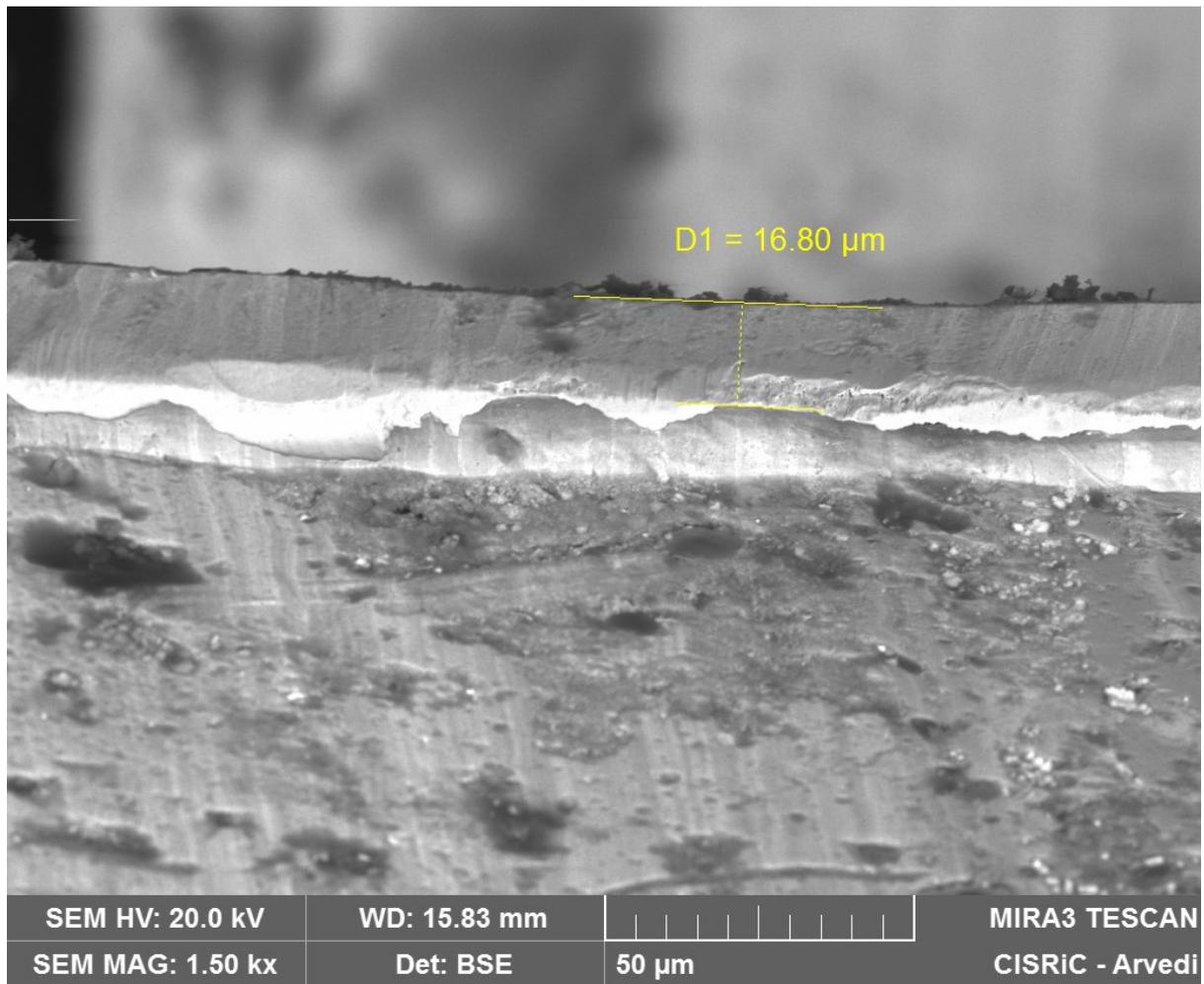


Figura 81 Spessore lamina campione 35

Si tratta di una sola lamina metallica spessa circa 17 micrometri e larga 565 e caratterizzata da fasi parallele alterne chiare e scure, similmente al campione 07, in cui gli elementi costitutivi sono Cu e Ag.

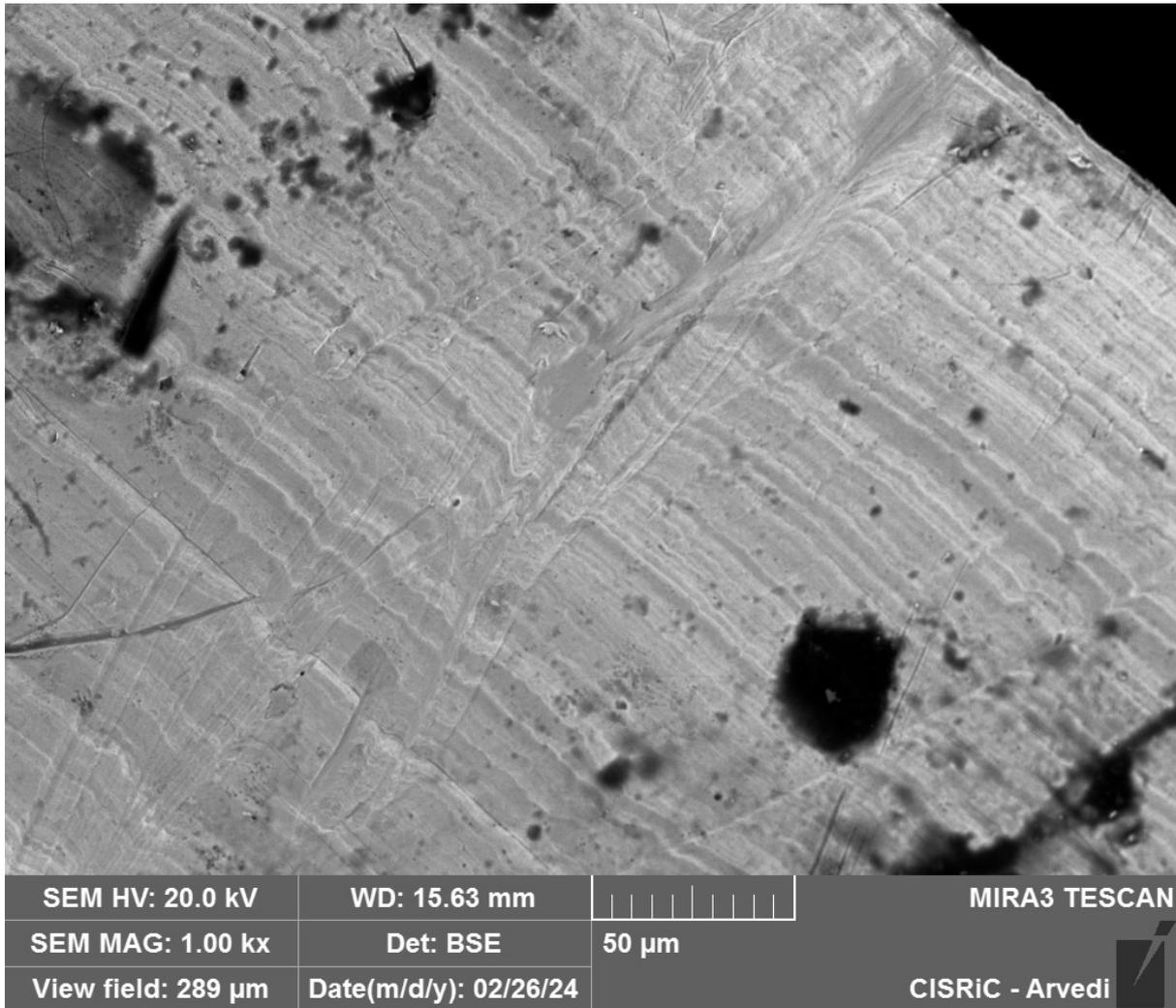


Figura 82 Particolare della composizione a fasi chiare e scure della lamina

Come nel campione 07, le analisi sulle zone più chiare riscontrano una maggiore concentrazione di Ag rispetto a quelle scure.

Analisi zone chiare:

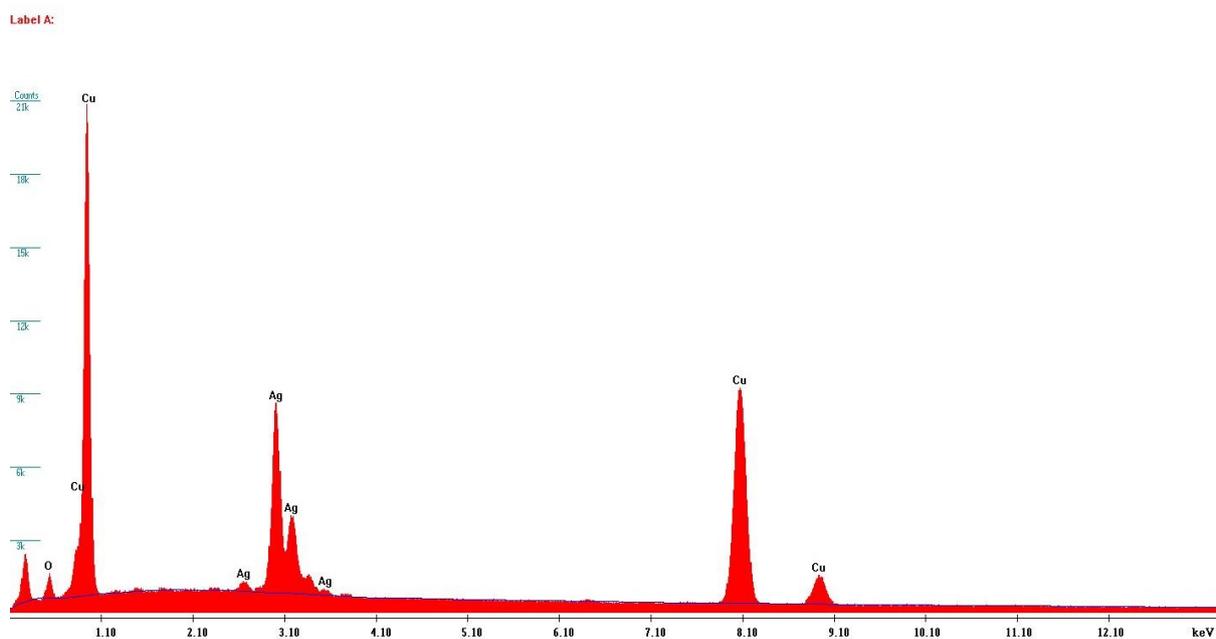


Figura 83 Composizione fasi chiare

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	3.65	14.48	0.0093	1.2060	0.2112	1.0015
AgL	26.07	15.33	0.2242	0.9345	0.9203	1.0000
CuK	70.28	70.18	0.7010	1.0121	0.9855	1.0000
Total	100.000	100.000				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	108.26	88.52	2.21	1.22
AgL	1268.56	165.62	0.45	7.66
CuK	2115.26	105.80	0.32	19.99

Analisi sulle fasi più scure:

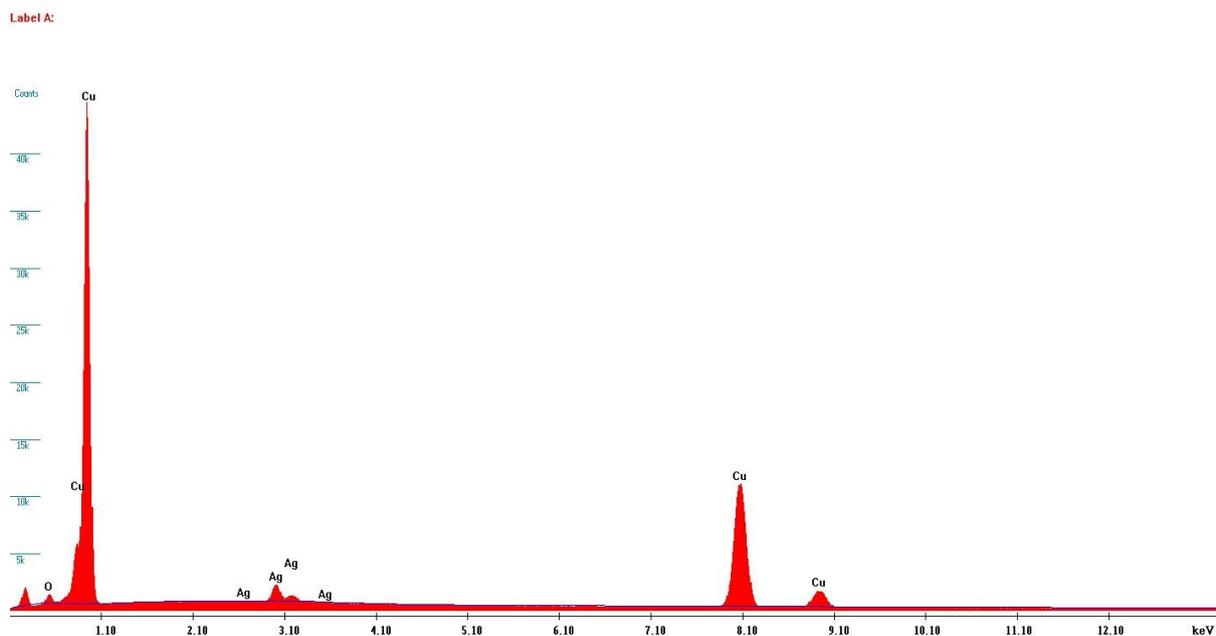


Figura 84 Composizione fasi scure

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	2.70	10.12	0.0094	1.1942	0.2920	1.0028
AgL	5.39	3.00	0.0445	0.9236	0.8937	1.0000
CuK	91.91	86.88	0.9143	0.9975	0.9973	1.0000
Total	100.000	100.000				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	108.78	90.74	2.21	1.20
AgL	249.96	176.10	1.39	1.42
CuK	2738.46	94.78	0.28	28.89

Risulta ragionevole pensare che, alla luce di questi dati, questa differenza di composizione tra fasi appartenenti alla stessa lamina sia una conseguenza della lavorazione originaria della stessa.

Campione 59

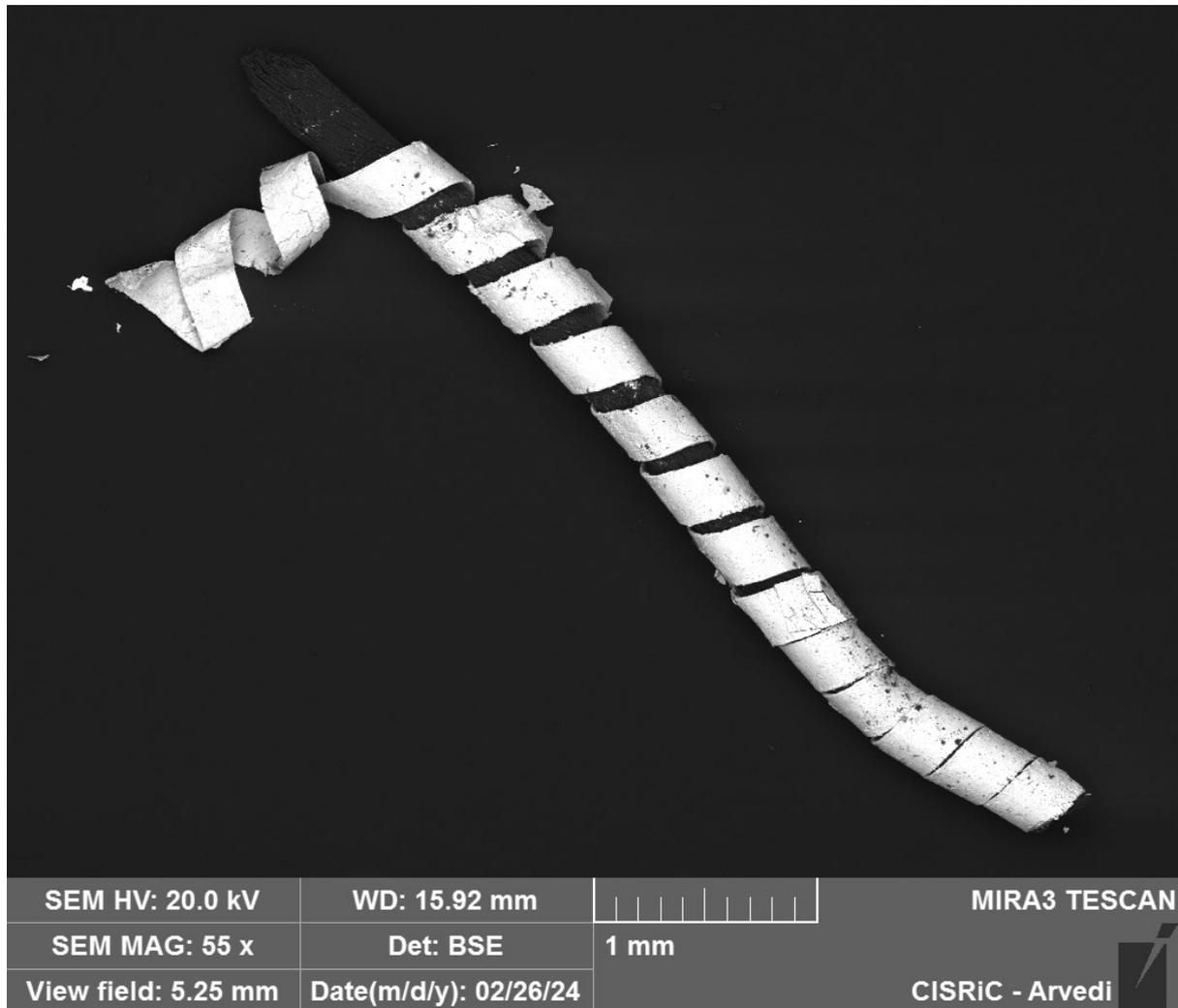


Figura 85 Campione 59

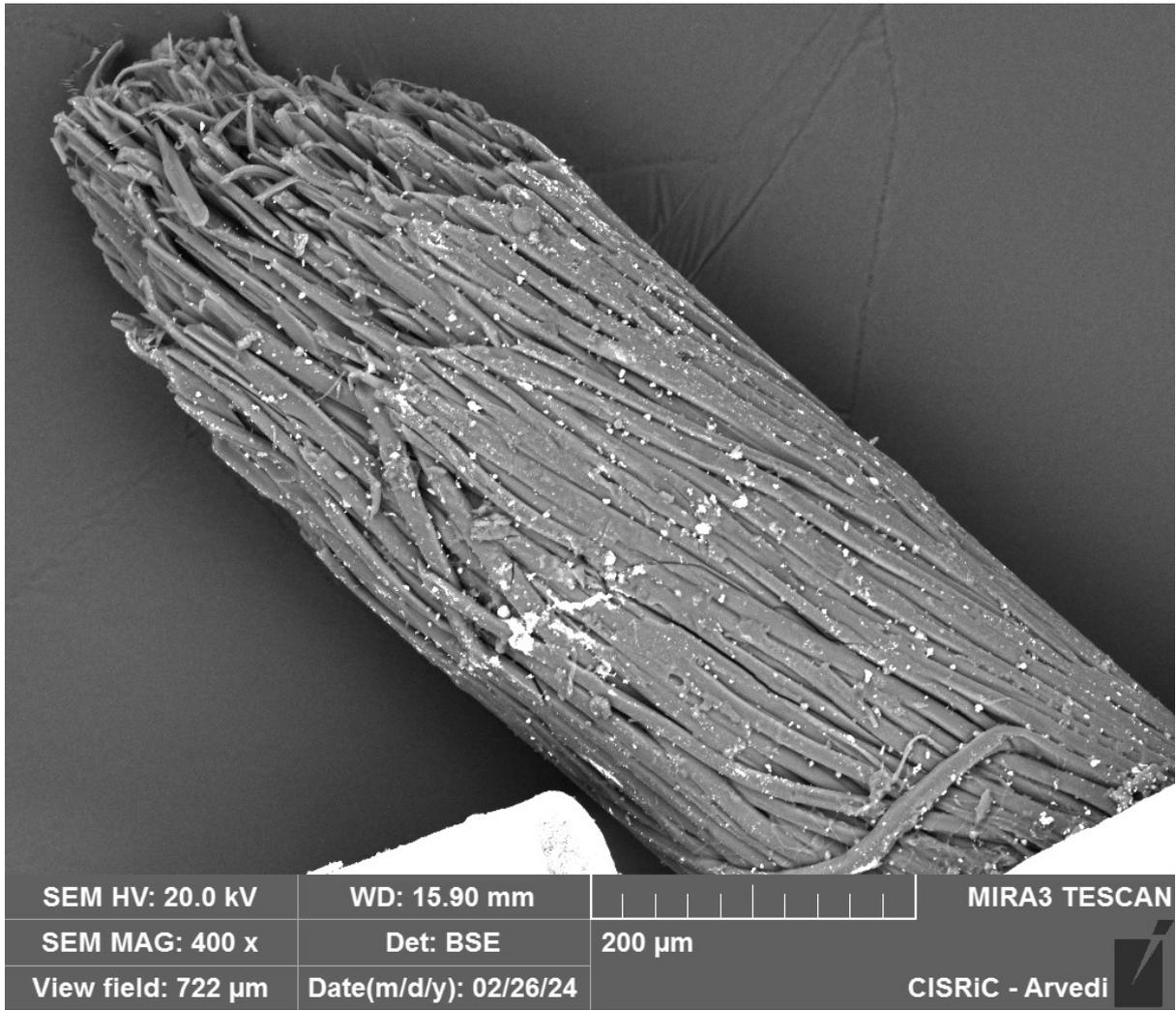


Figura 86 Fibre tessili avvolte dalla lamina

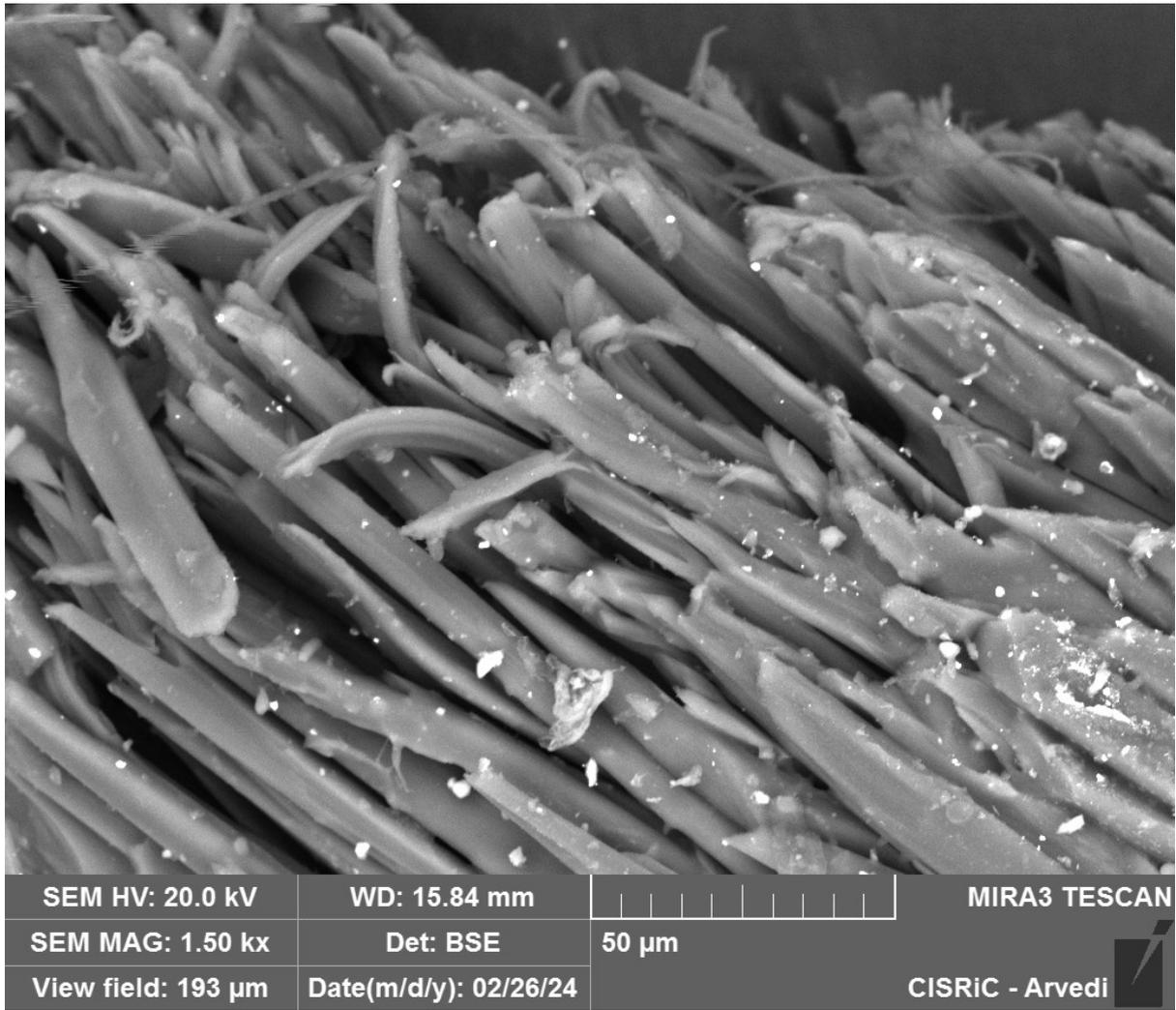


Figura 87 Dettaglio delle fibre tessili

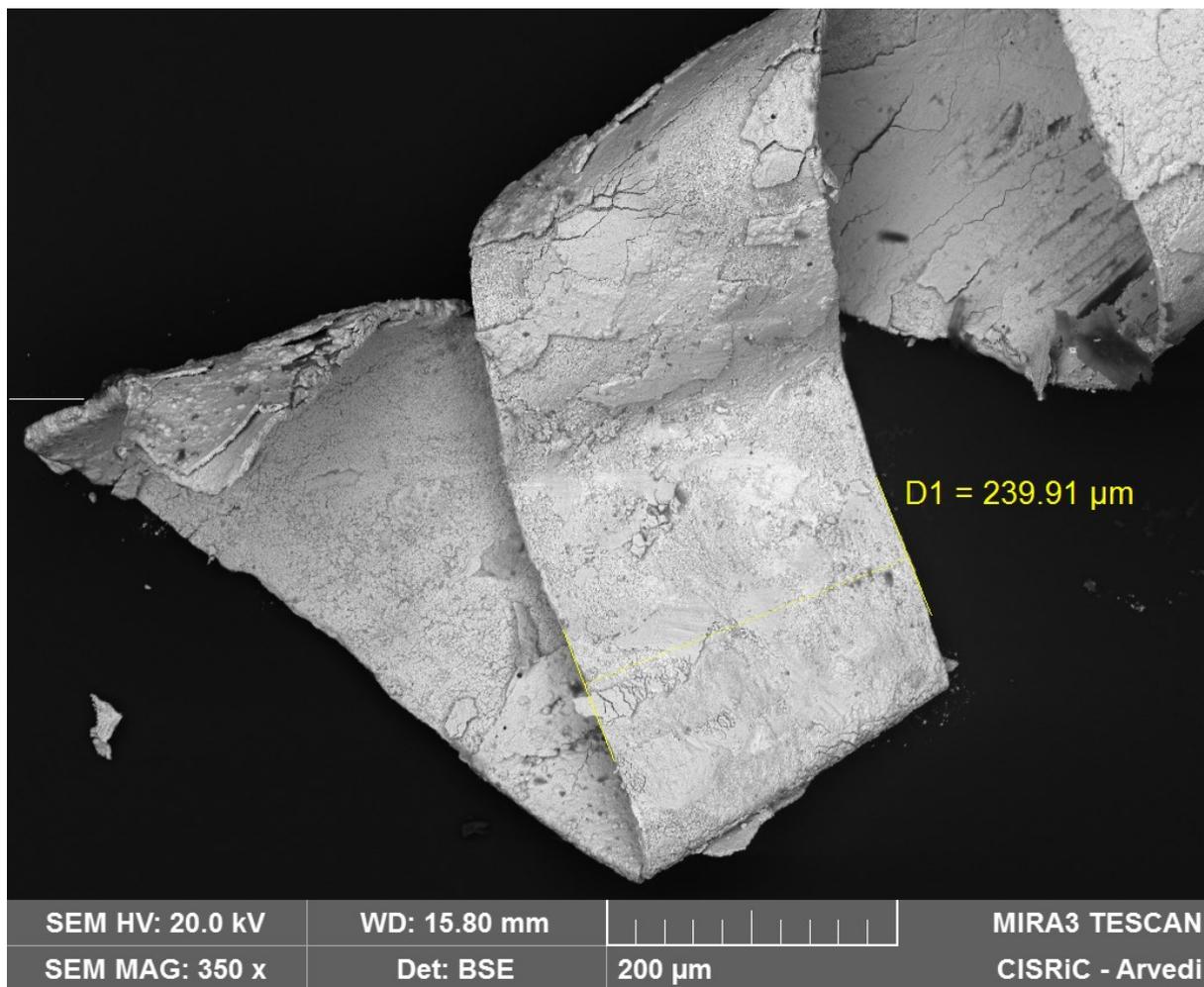


Figura 88 Larghezza filato metallico

Il campione 59 risulta simile agli 01, 03, 06, 10. Costituito da una lamina metallica degradata avvolgente fibre di seta.

Come si vede dai seguenti risultati delle analisi EDX, la lamina è costituita in gran parte da Ag.

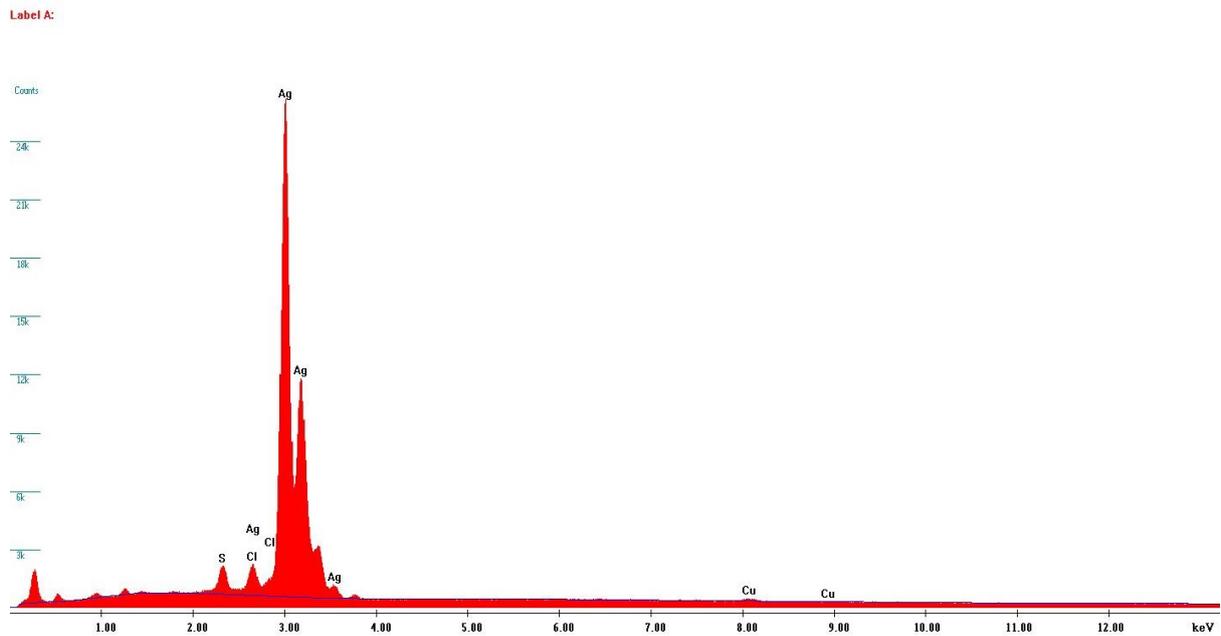


Figura 89 Composizione lamina metallica

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
S K	1.89	5.94	0.0185	1.2528	0.7506	1.0401
ClK	0.87	2.48	0.0090	1.1900	0.8120	1.0655
AgL	95.88	89.44	0.9398	0.9917	0.9884	1.0000
CuK	1.35	2.14	0.0139	1.0853	0.9468	1.0000
Total	100.000	100.000				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
S K	247.56	129.20	1.28	1.92
ClK	111.11	131.26	2.46	0.85
AgL	4355.38	118.44	0.22	36.77
CuK	34.38	98.08	6.25	0.35

Le analisi delle parti alterate hanno riscontrato principalmente la presenza di Ag₂S e altri prodotti aventi Cl.

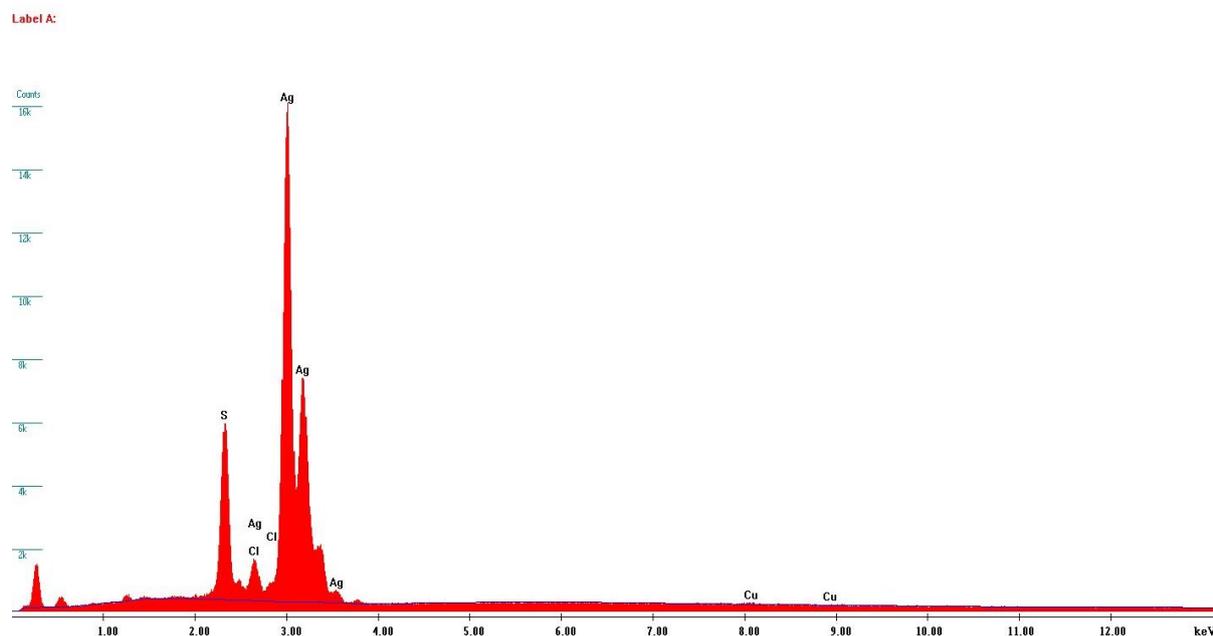


Figura 90 Composizione fasi alterate

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
S K	9.83	26.07	0.0958	1.2230	0.7697	1.0354
ClK	1.50	3.60	0.0144	1.1623	0.7839	1.0545
AgL	87.98	69.40	0.8193	0.9700	0.9599	1.0000
CuK	0.69	0.93	0.0070	1.0595	0.9500	1.0000
Total	100.000	100.000				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
S K	915.36	70.62	0.50	12.96
ClK	126.93	71.72	1.83	1.77
AgL	2711.28	64.68	0.28	41.92
CuK	12.30	65.92	13.80	0.19

Campione 65

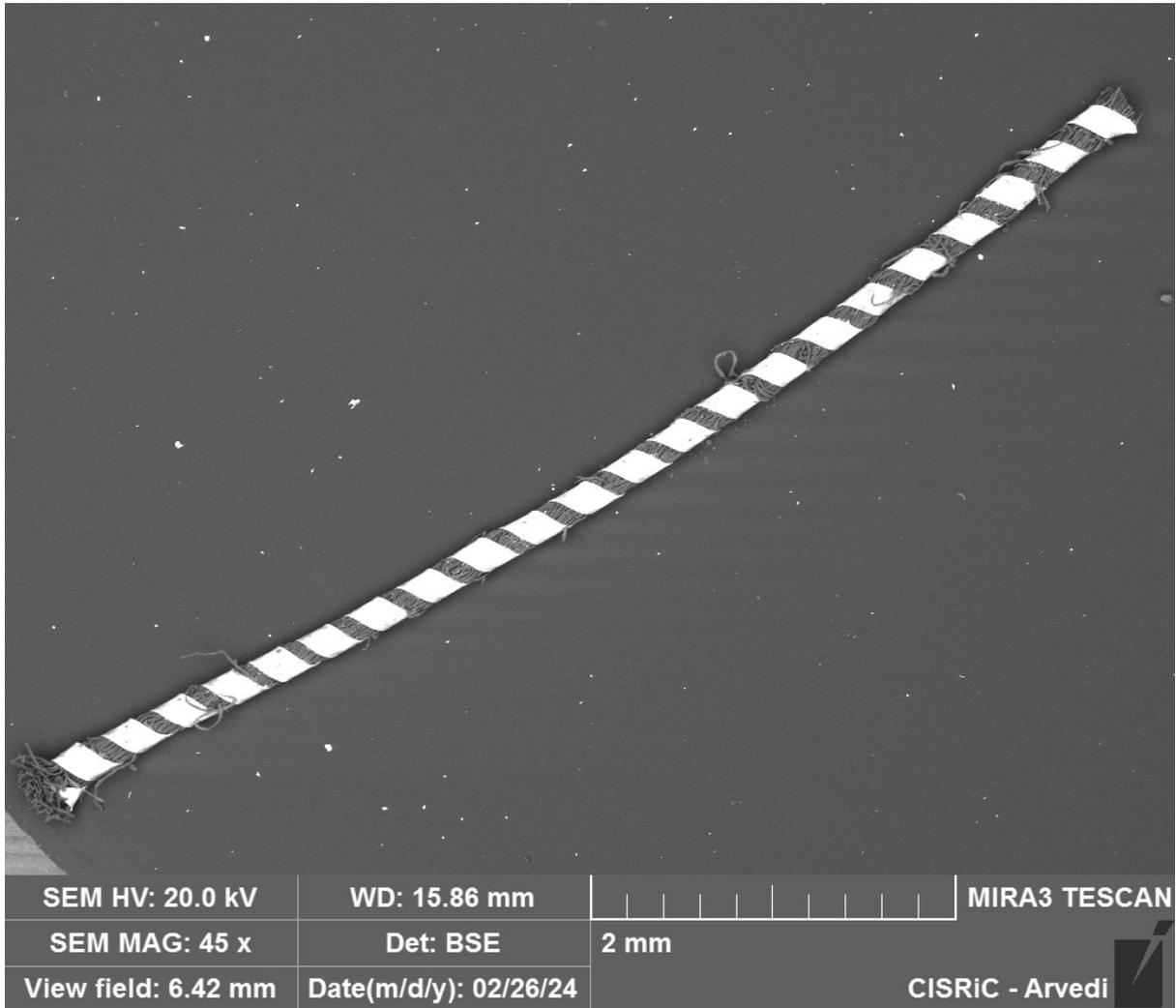


Figura 91 Campione 65

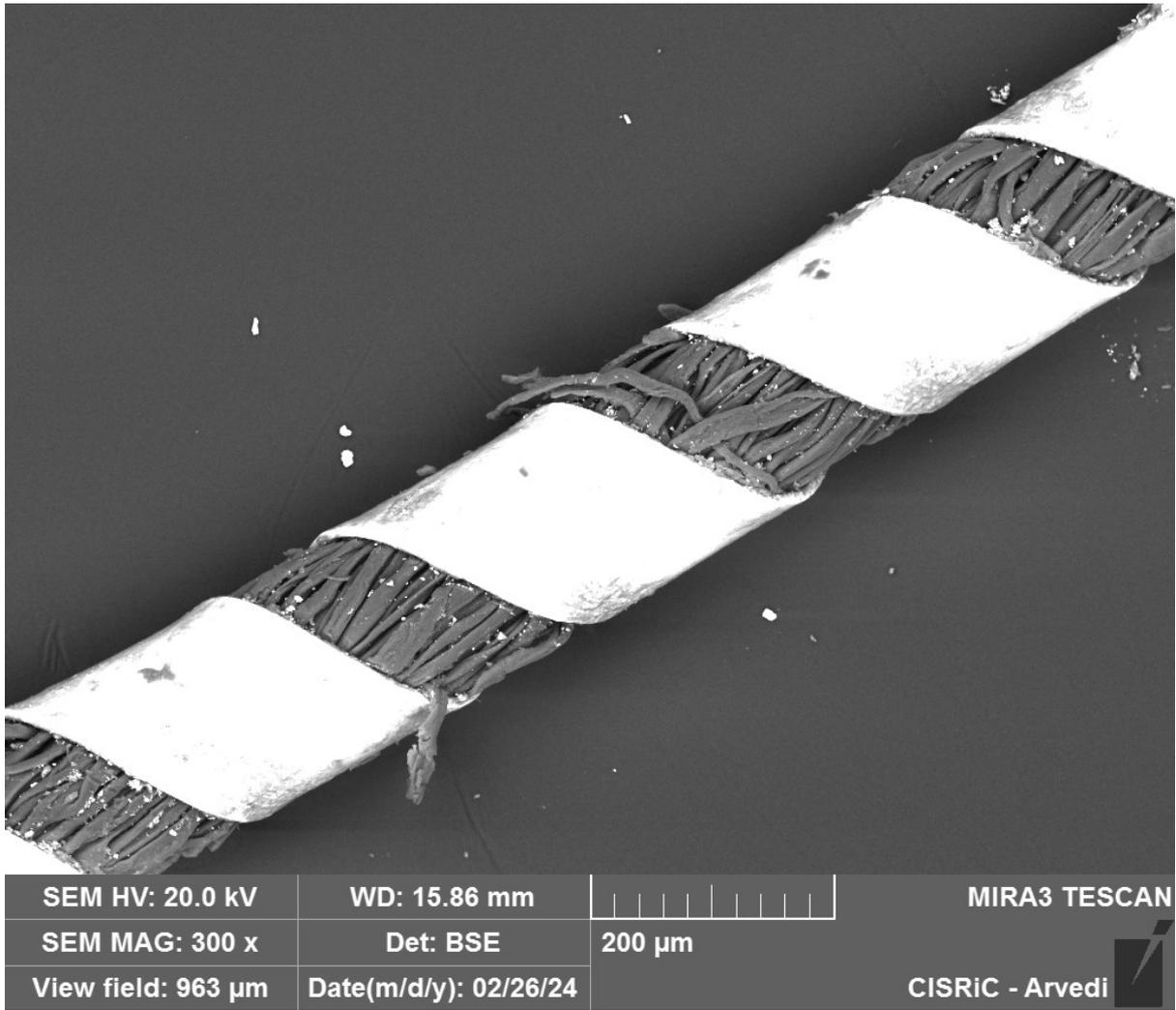


Figura 92 dettaglio della lamina e fibre tessili

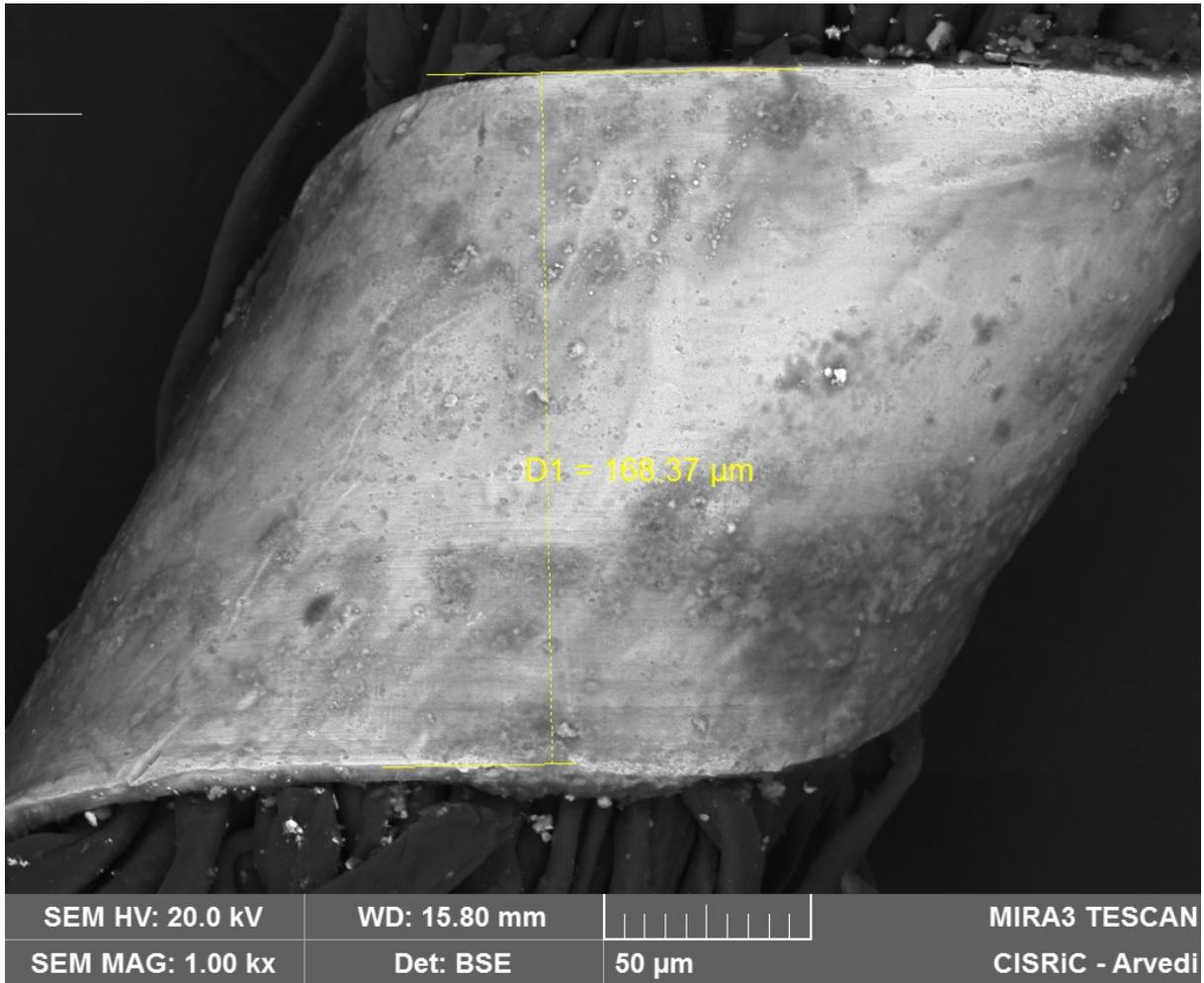


Figura 93 Larghezza della lamina

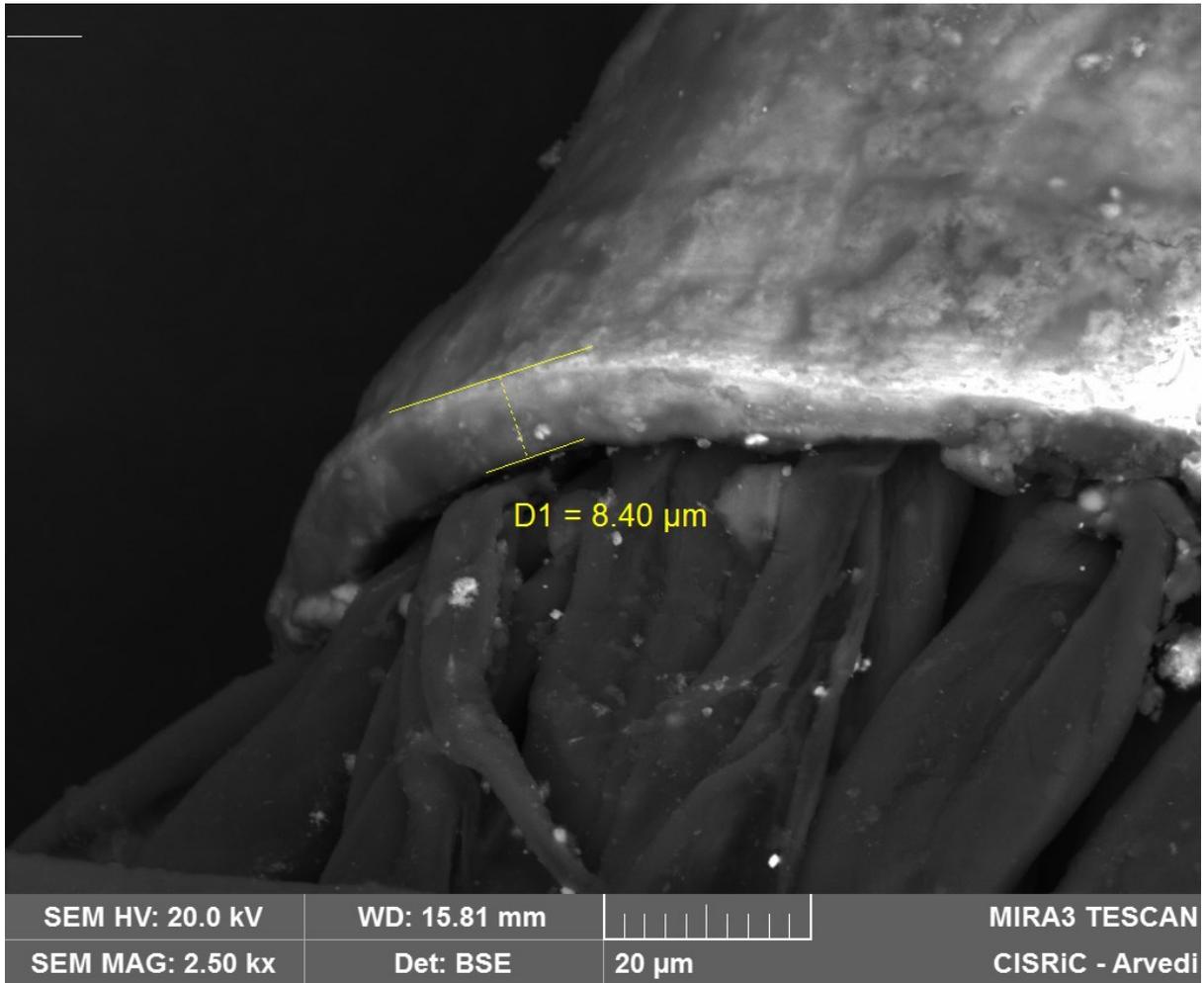


Figura 94 Spessore della lamina

Con un filo metallico largo circa 170 micrometri e spesso 8, il campione 65 risulta diverso rispetto ai precedenti sia per aspetto e dimensioni sia per elemento costitutivo.

Dalle analisi eseguite risulta infatti essere costituito interamente da Cu.

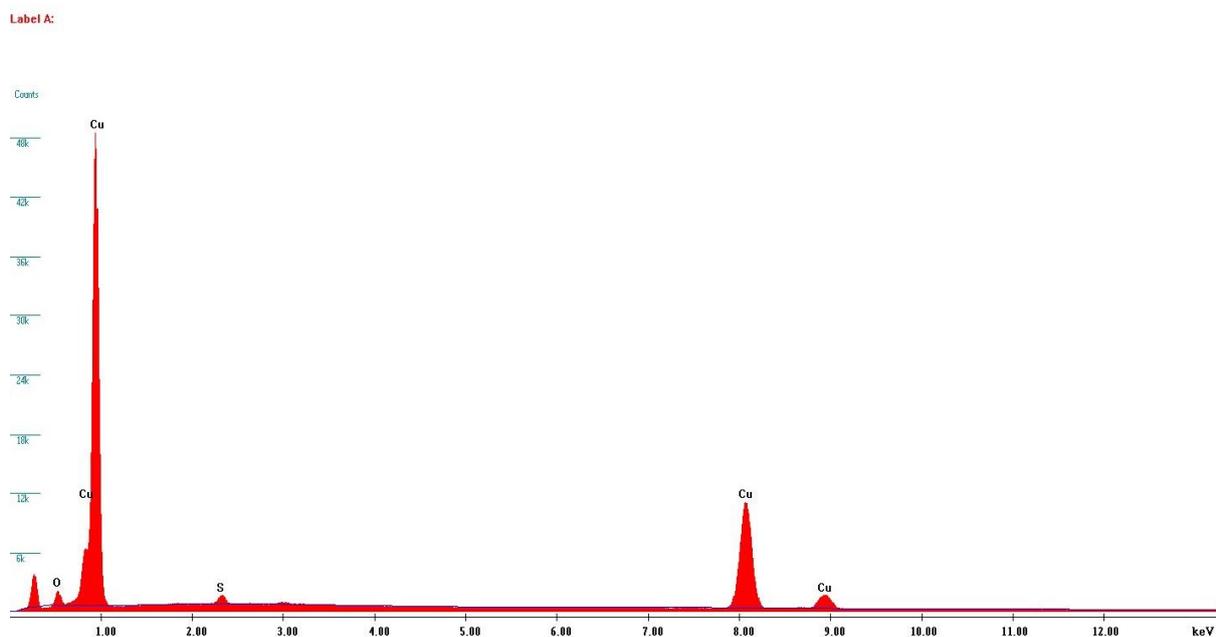


Figura 95 Composizione della lamina

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	4.28	14.90	0.0165	1.1840	0.3241	1.0032
S K	1.35	2.35	0.0093	1.1418	0.6027	1.0000
CuK	94.37	82.75	0.9319	0.9870	1.0005	1.0000
Total	100.000	100.000				

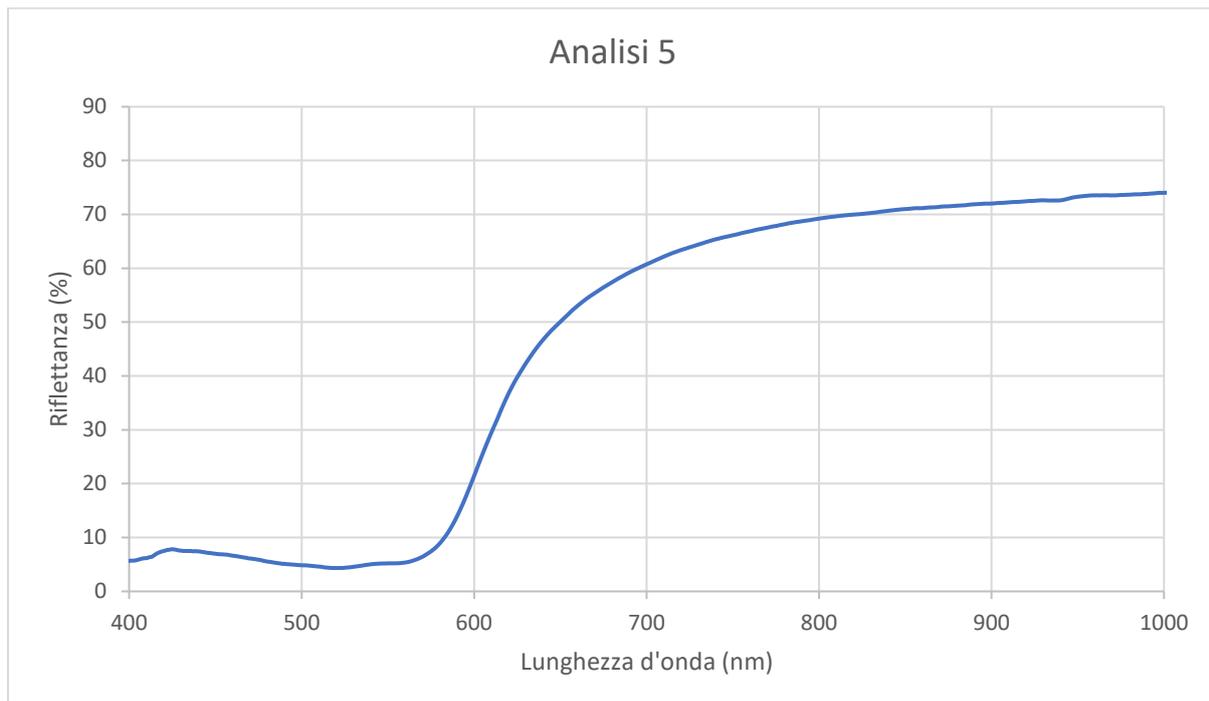
Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	179.28	90.64	1.50	1.98
S K	142.10	138.74	2.04	1.02
CuK	2627.70	86.00	0.28	30.55

Campioni tessili

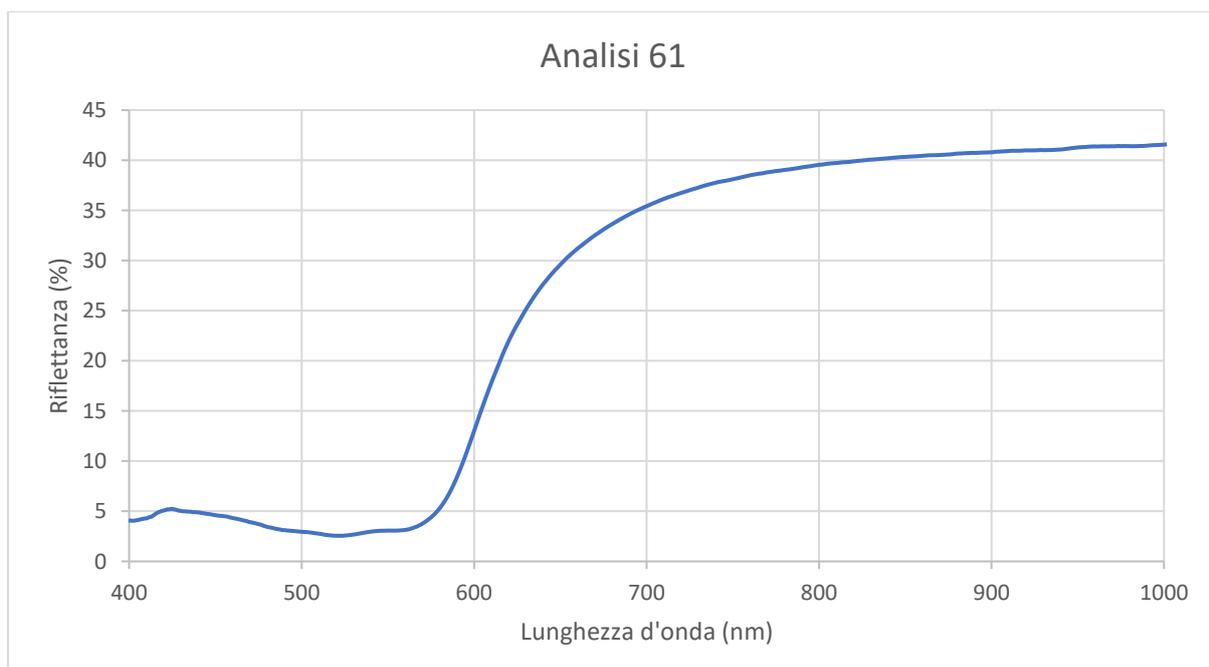
Analisi FORS

Sono state analizzate zone di colore diverso dello standard e sono stati prodotti i relativi spettri:

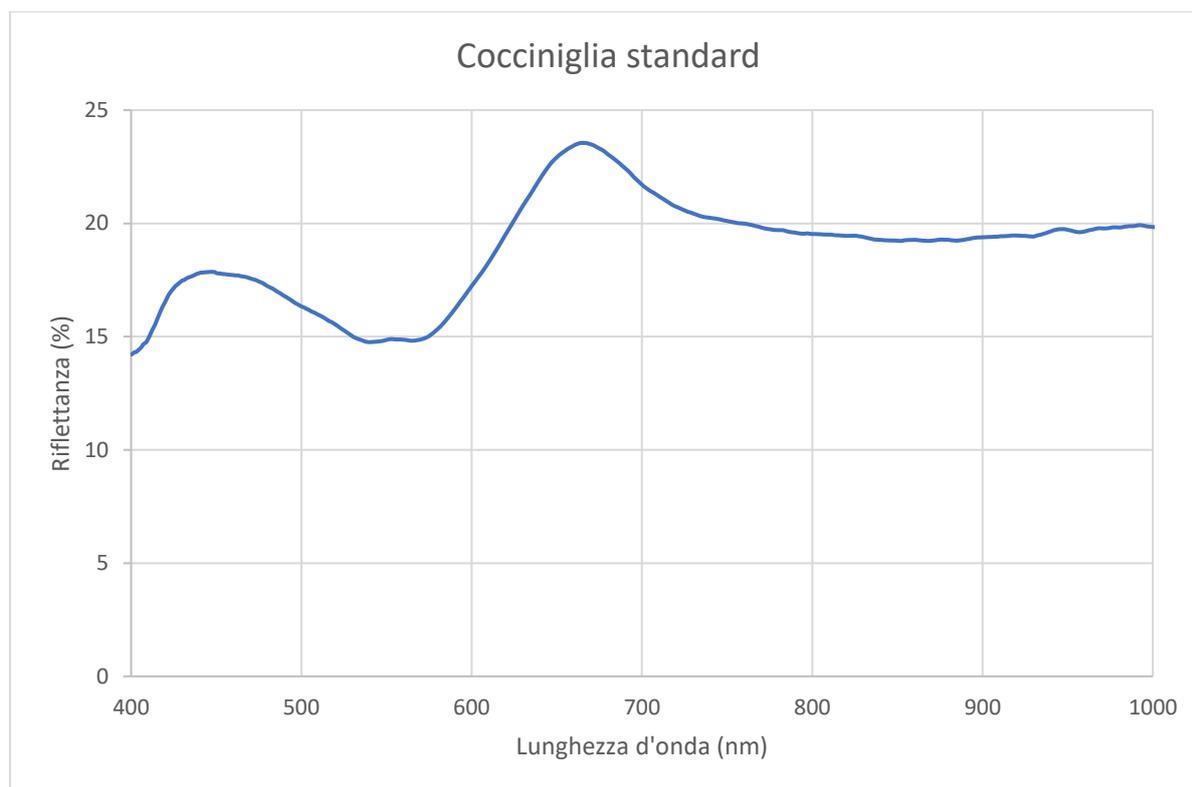
Punto 5 – Veste rossa della figura a sinistra



Punto 61 – Veste rossa della figura centrale



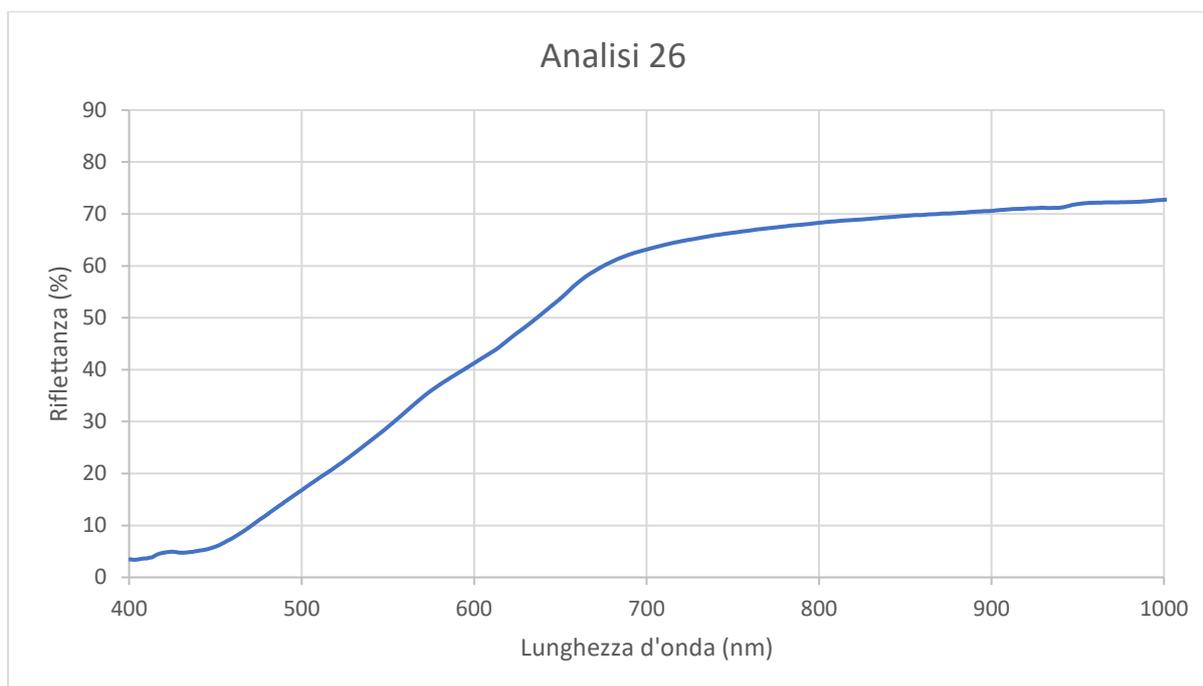
Standard cocciniglia



Come si può vedere dallo spettro dello standard preparato in laboratorio e da quelli ottenuti dalle analisi sullo standard, si può concludere che il colore rosso presente sullo standard risulta essere un colorante da insetti, più precisamente della famiglia delle cocciniglie, dati i caratteristici minimi a 520nm e 550 nm circa.

Oltre al confronto con lo standard precedentemente preparato, gli spettri ottenuti dalle analisi FORS corrispondono anche a spettri di pigmenti a base di cocciniglia presenti in letteratura.^[45]

Punto 26 – Capelli della figura centrale

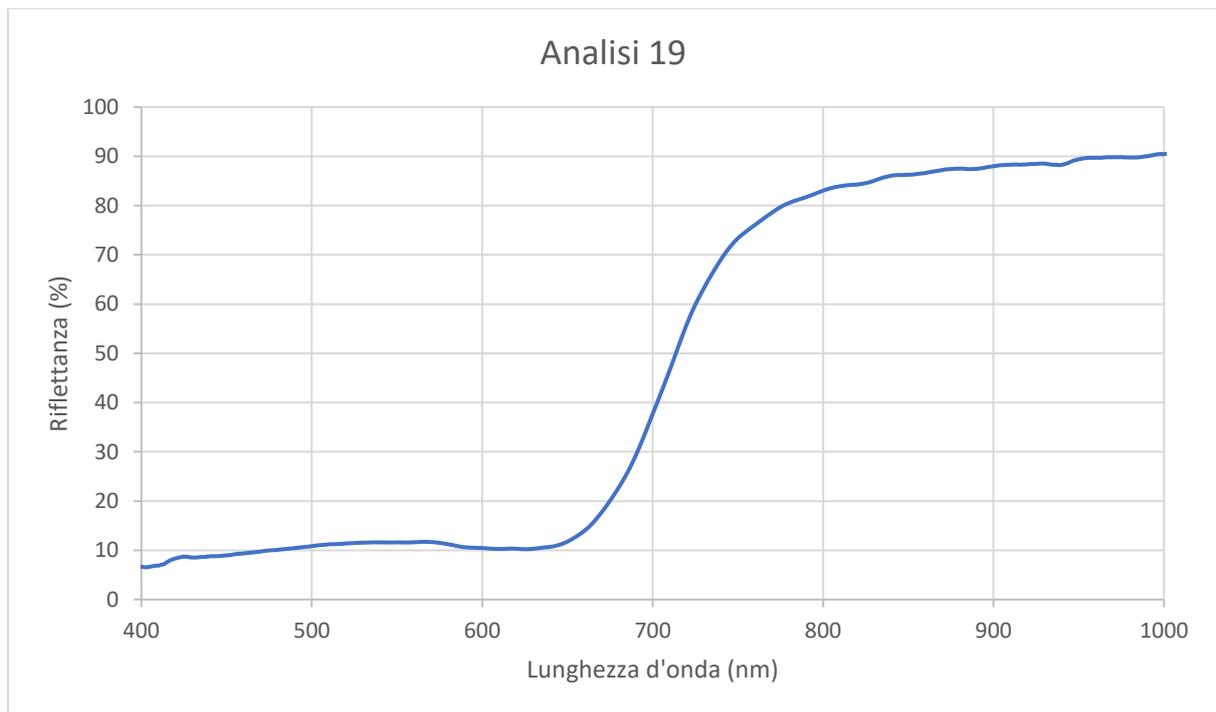


Punto 54 – Foglia del primo fiore a sinistra

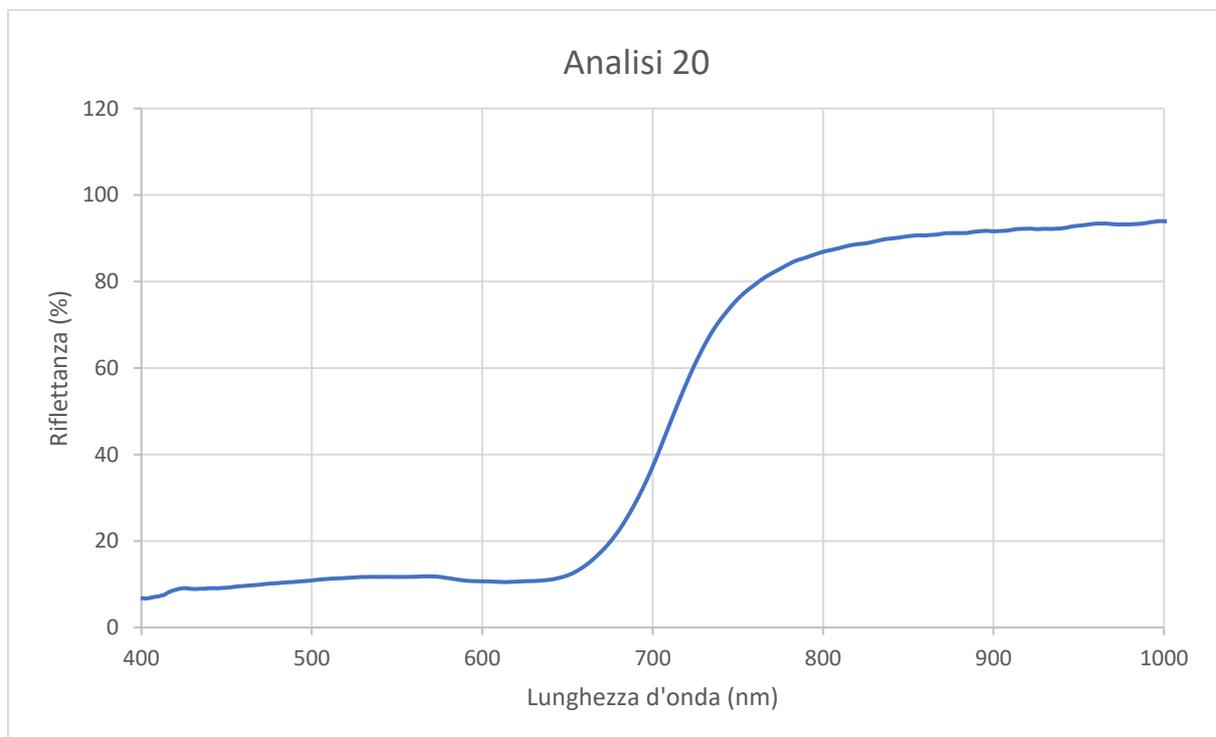


La tecnica FORS non risulta essere particolarmente adatta per l'analisi e identificazione di coloranti gialli, in quanto non fornisce spettri qualitativamente significativi e allo stesso tempo in natura sono presenti molteplici sostanze diverse in grado di fornire segnali simili. È quindi impossibile con la sola FORS risalire al tipo di colorante usato originariamente nella lavorazione dello standard.

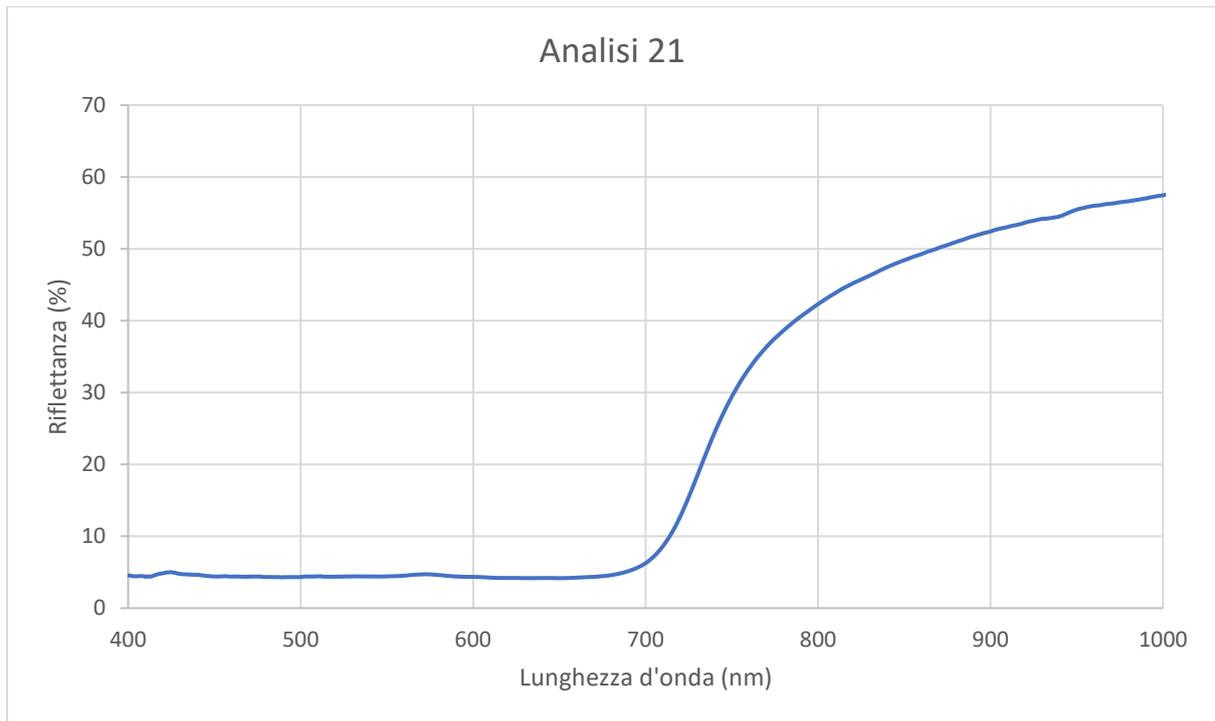
Punto 19 – Prato verde



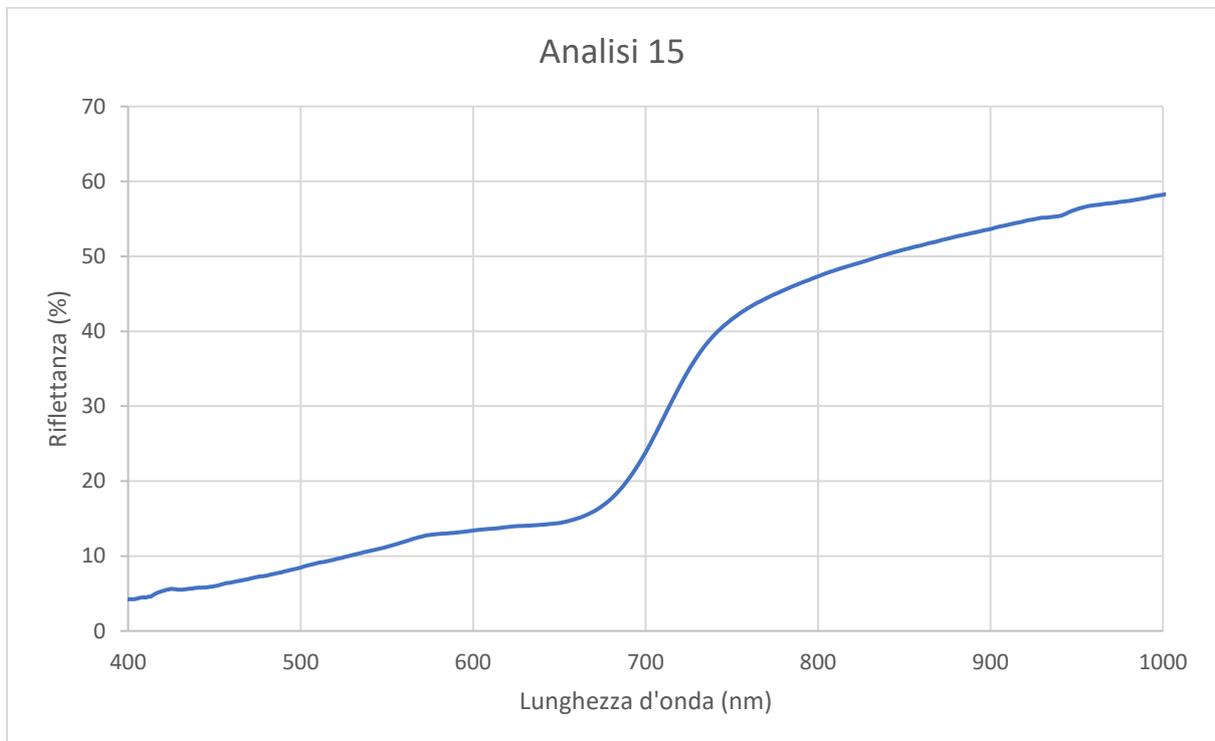
Punto 20 – Prato verde



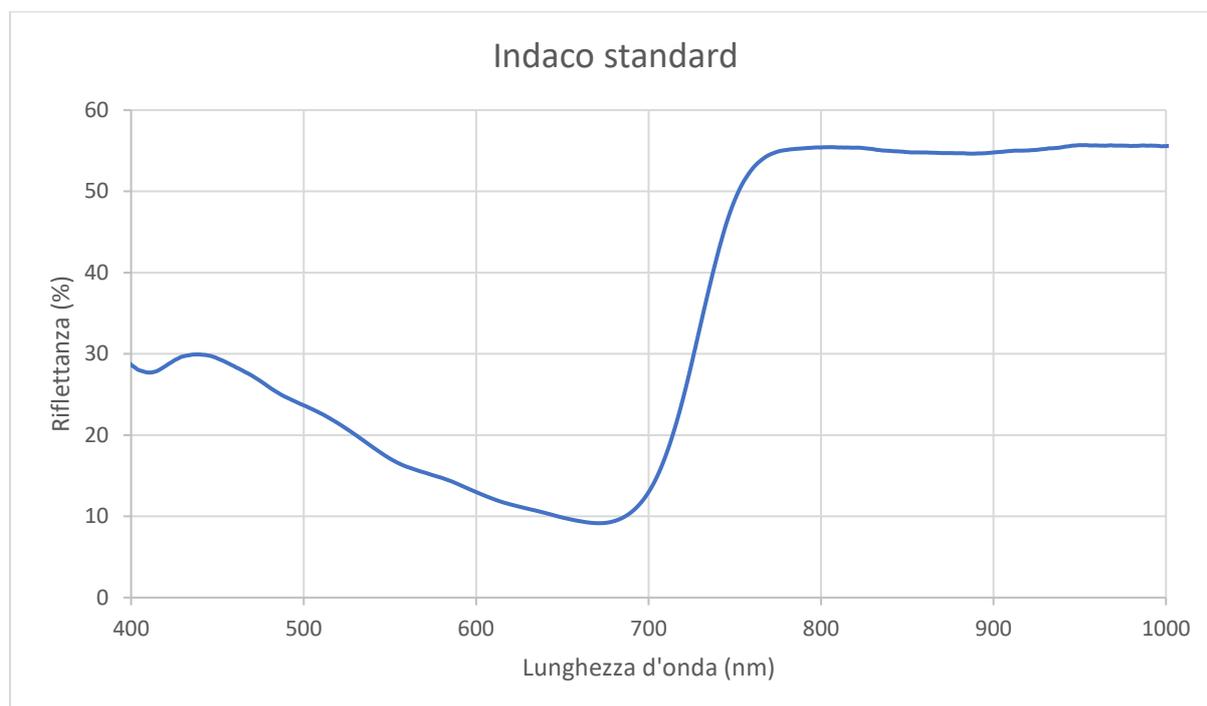
Punto 21 – Prato verde



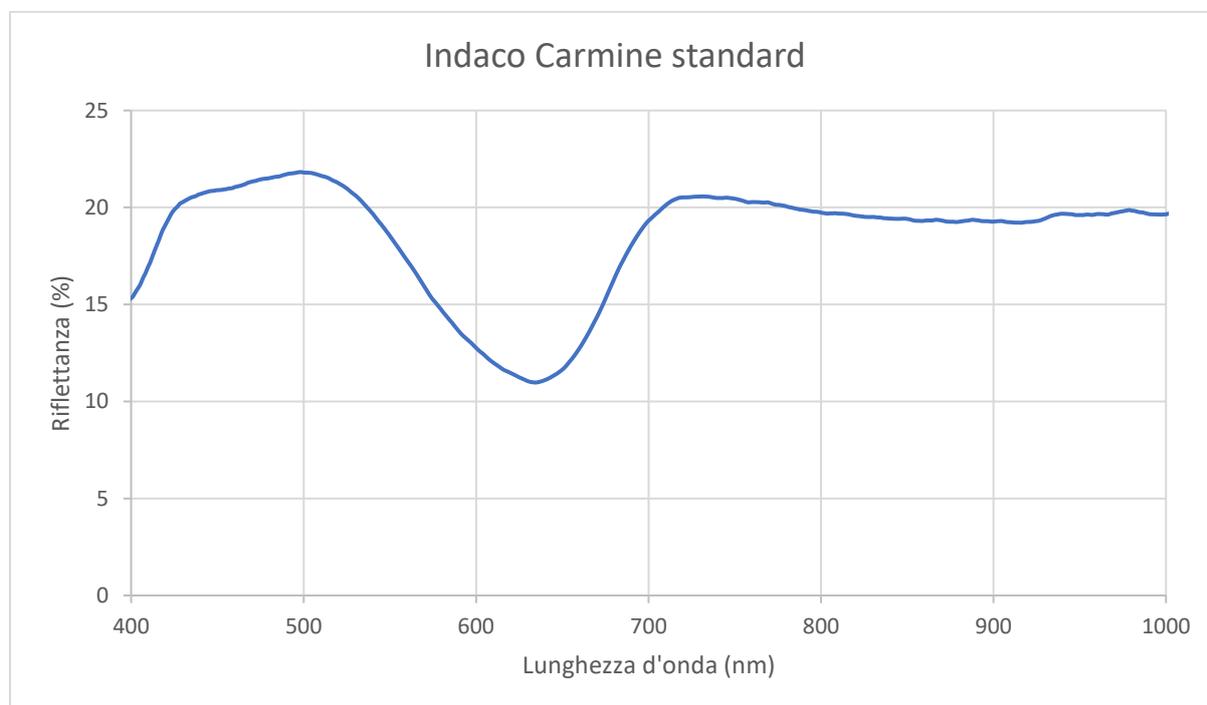
Punto 15 – Gonna della figura a sinistra



Standard indaco



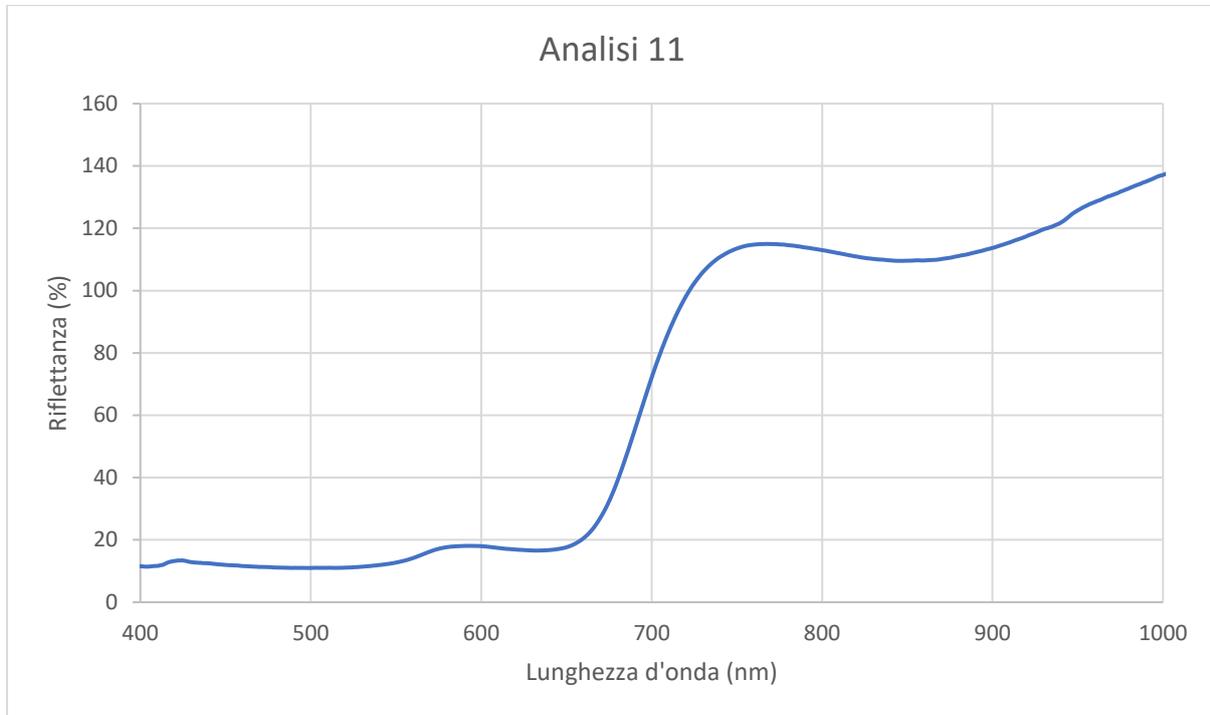
Standard indaco carmine



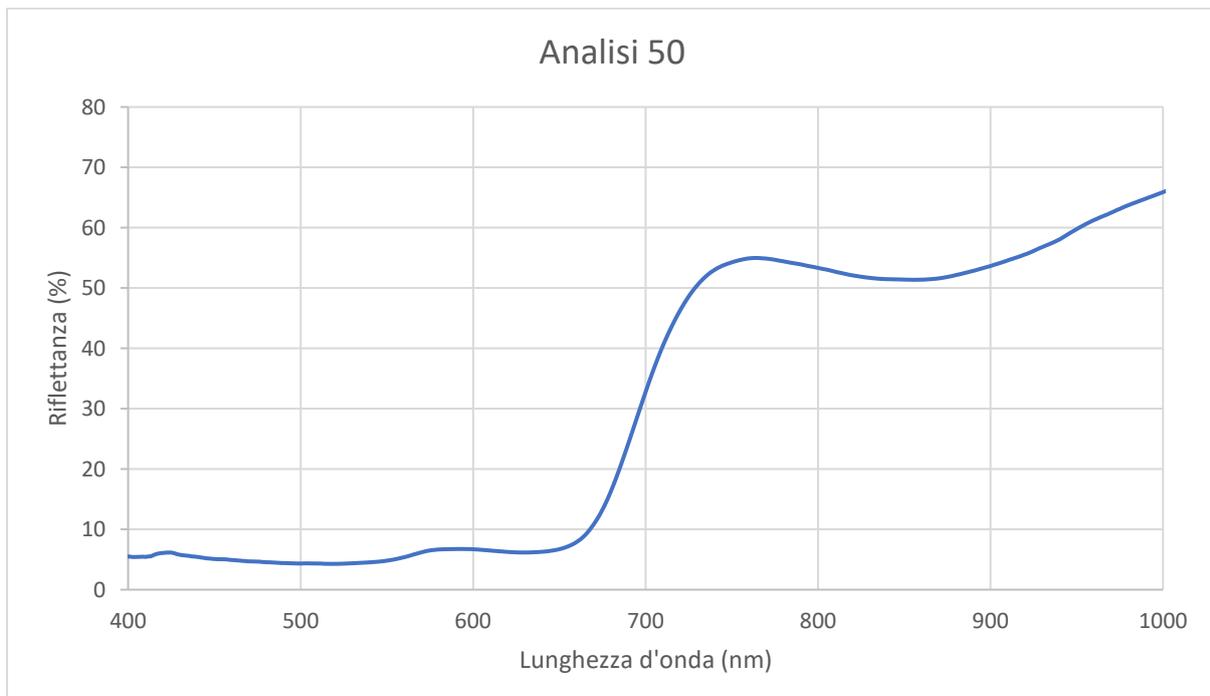
Dai confronti effettuati con gli spettri di tessuti blu dei campioni standard preparati in laboratorio, si evince che i coloranti blu utilizzati per l'ottenimento del verde presente sullo standardo sono indaco e indaco carmine, dati i rispettivi minimi a 650 e 630 nm circa.

L'indaco carmine è presente non solo in alcune zone verdi del prato, ma risulta essere stato impiegato anche nella tintura dei piedi di tutte le figure dello standard e in fili di cucitura rinvenuti sul retro, come si può notare dagli spettri seguenti:

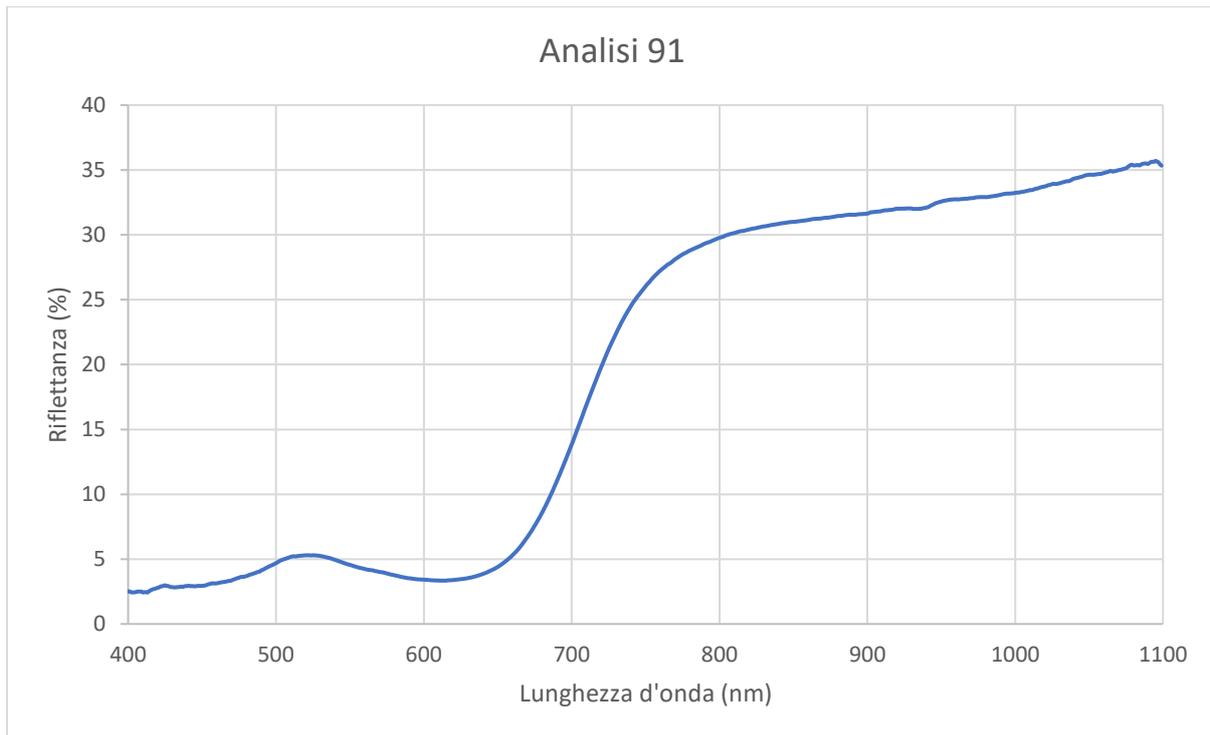
Punto 11 - Piede della figura centrale



Punto 50 - Piede della quarta figura



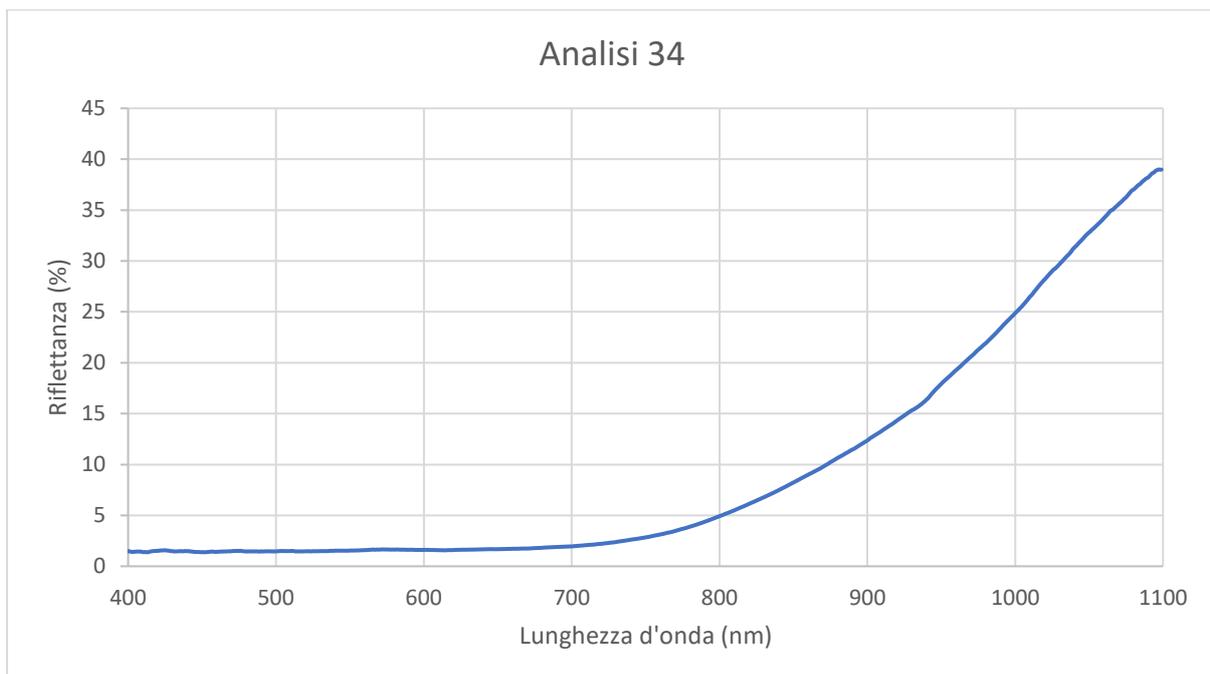
Punto 91 - Cuciture presenti sul retro



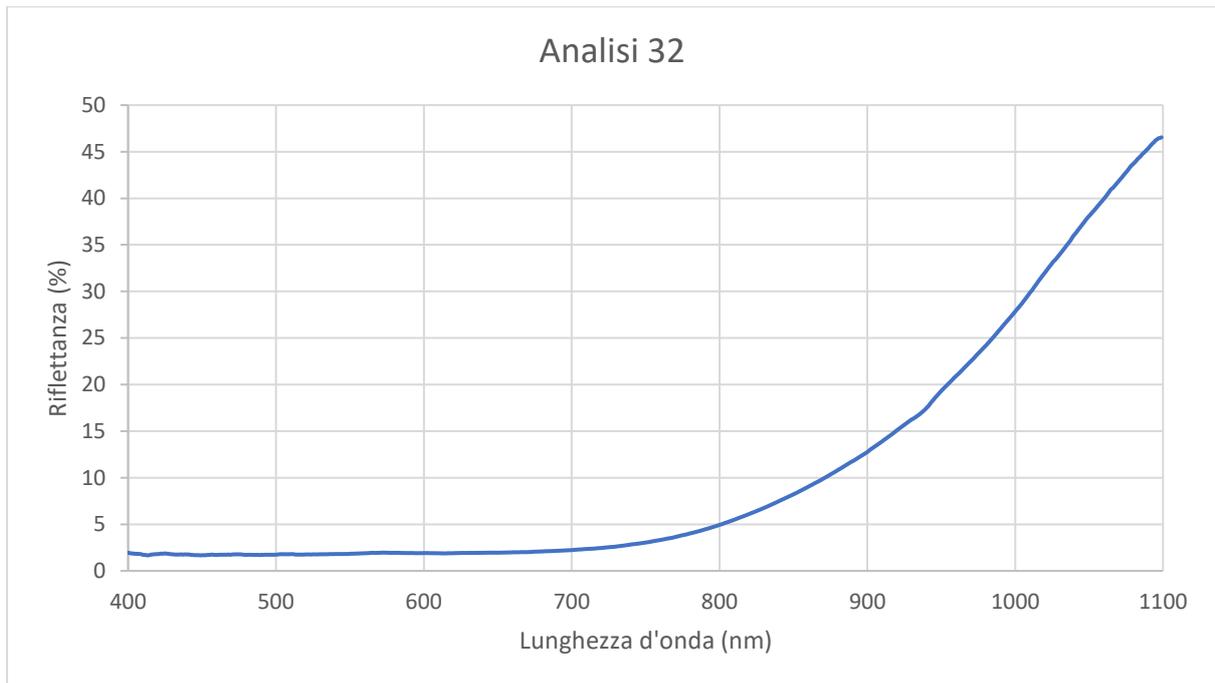
Dato il caratteristico minimo a 630 nm circa, si può affermare la presenza dell'indaco carmine, insieme ad altre molecole non definite di colorante.

Il colore nero è presente solamente negli occhi delle figure, e le analisi FORS su quest'ultimi punti hanno prodotto i seguenti spettri:

Punto 34 - Occhio della figura centrale

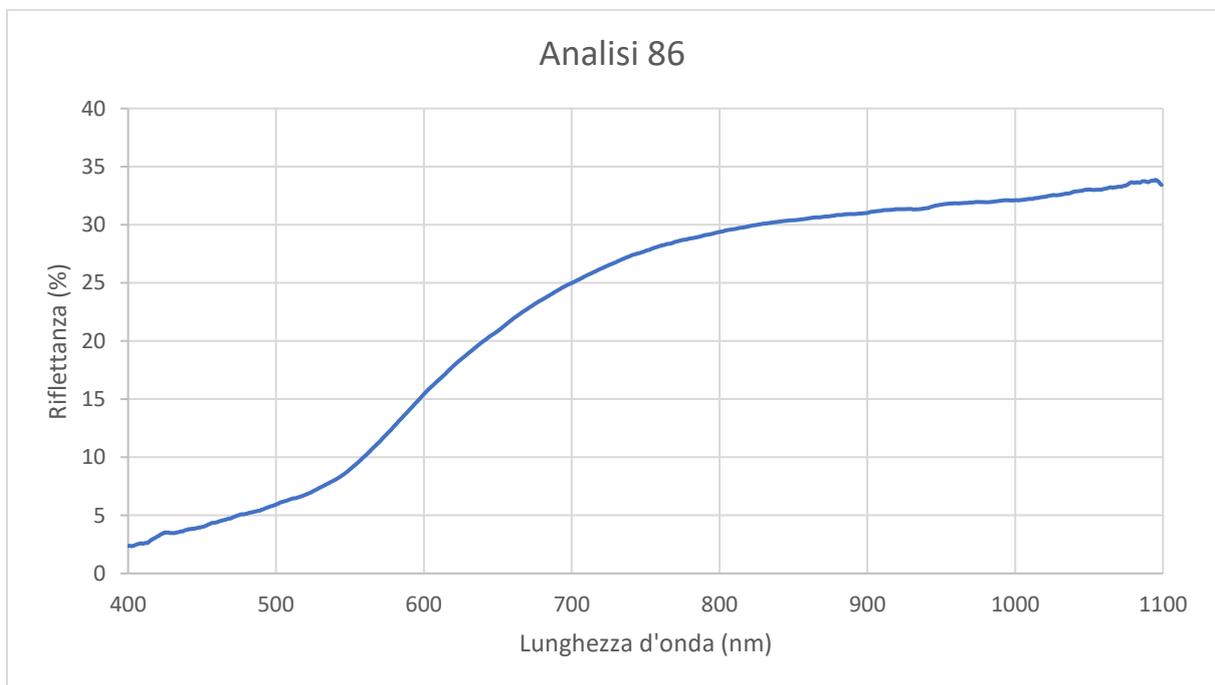


Punto 32 - Occhio della figura centrale



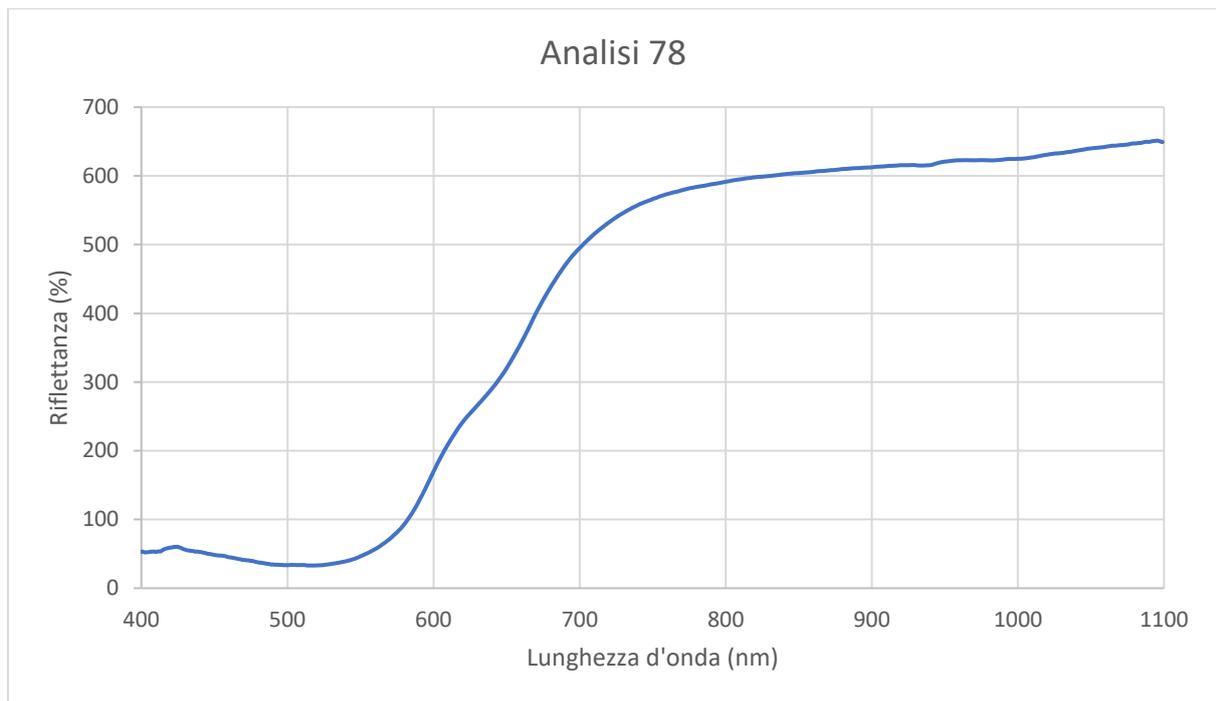
Dagli spettri ottenuti si evince la presenza di colorante a base tanninica.

Punto 86 - Campione rosa



Dallo spettro si suppone che il colorante in questione sia il legno di pernambuco o legno del Brasile.

Punto 78 - Filati rossi sul retro



Lo spettro ottenuto non corrisponde a nessuno tra quelli relativi ai coloranti storici naturali, come robbia e cocciniglia. Si suppone si tratti di un colorante rosso di origine sintetica.

Analisi XRF

Le analisi effettuate su zone di colore diverso, finalizzate all'ottenimento di più informazioni possibili riguardo i mordenti utilizzati per la colorazione dei tessuti, hanno prodotto i seguenti risultati:

Punto 5 – Veste rossa della figura a sinistra

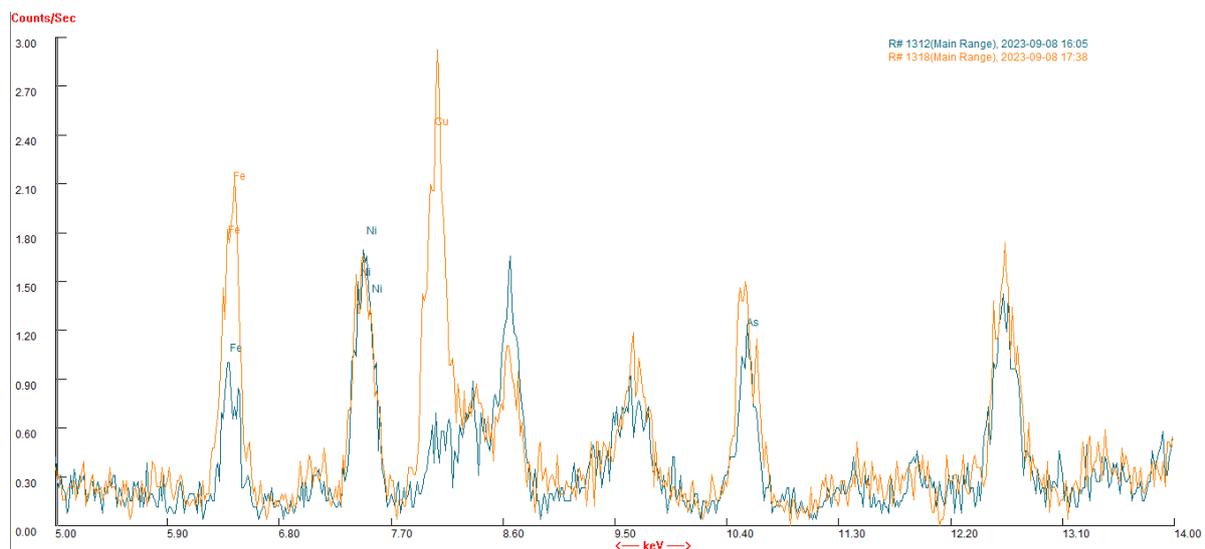


Figura 96

Dai due spettri è stata messa in evidenza la zona dello spettro in cui è possibile notare una differenza tra substrato e colorante. Dallo spettro del punto 5 di colore rosso in cui è stata effettuata l'analisi si può notare la presenza di Fe e Cu.

Essendo necessaria la presenza di un mordente per l'utilizzo di coloranti da insetti, come la cocciniglia presente in questo caso, non sono stati rilevati metalli comunemente usati come mordenti quali Al e Sn. Si può supporre che la mordenzatura dei tessuti tinti con cocciniglia non fosse stata eseguita con Al o Sn, bensì con Fe e Cu in quanto dall'analisi XRF sono stati rilevati questi ultimi.

Punto 61- Veste rossa della figura centrale

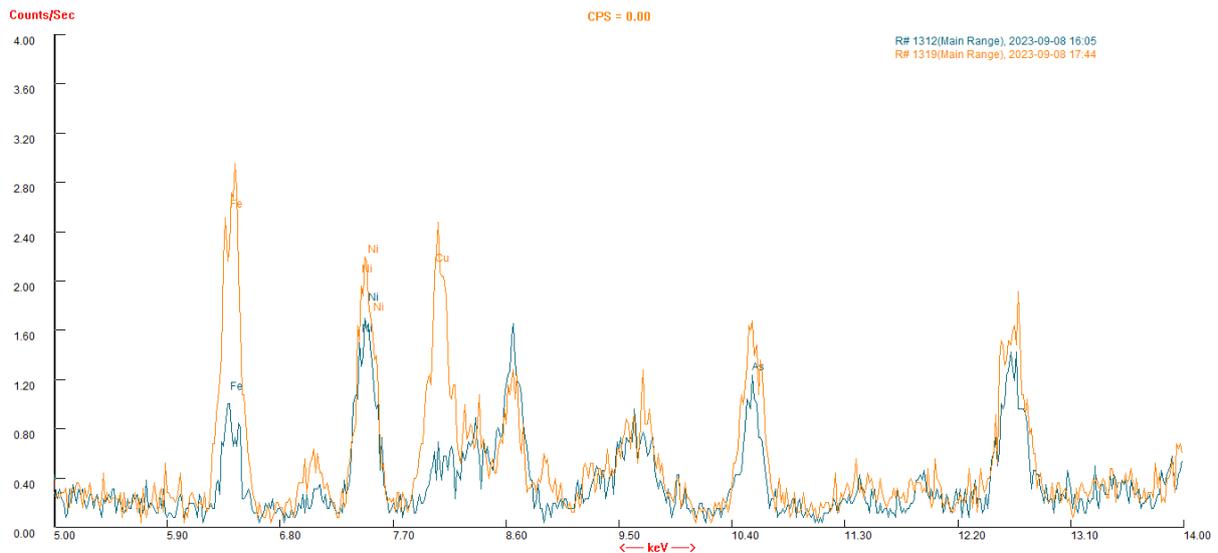


Figura 97

L'analisi XRF nel punto 61 è stata effettuata su una piccola zona della veste rossa della figura centrale. Come per il punto 5, le analisi hanno mostrato la presenza di Fe e Cu.

Coloranti blu (indaco e/o indaco carmine)

Le seguenti analisi XRF sono state eseguite nei punti maggiormente colorati di blu e gli spettri ottenuti sono stati messi a confronto con quelli della fodera usata come bianco.

Spettri XRF dei punti maggiormente blu presenti sulla veste della figura a sinistra:

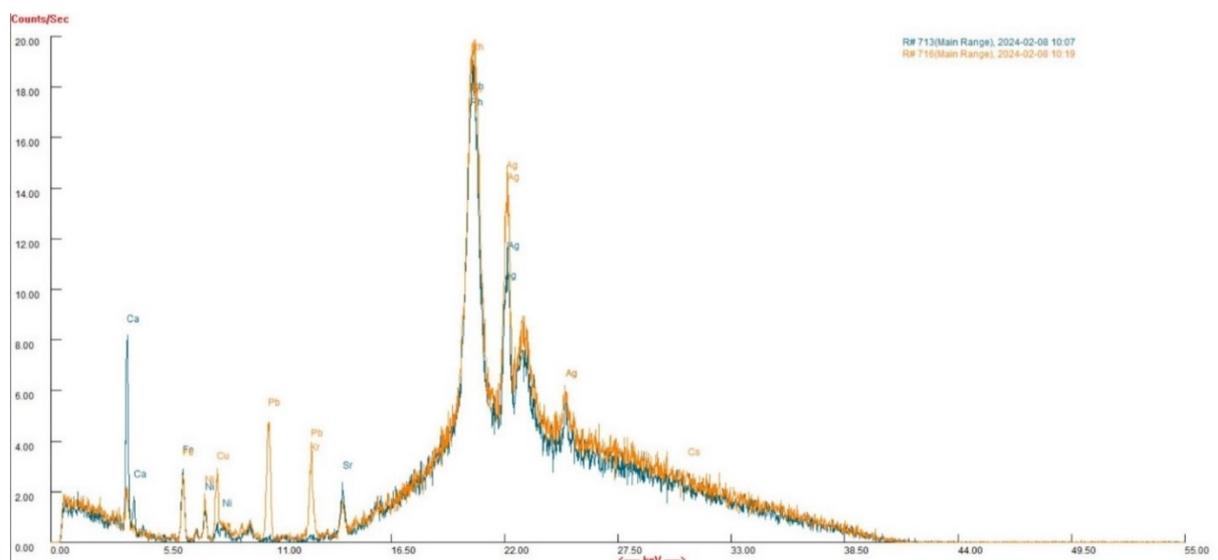


Figura 98

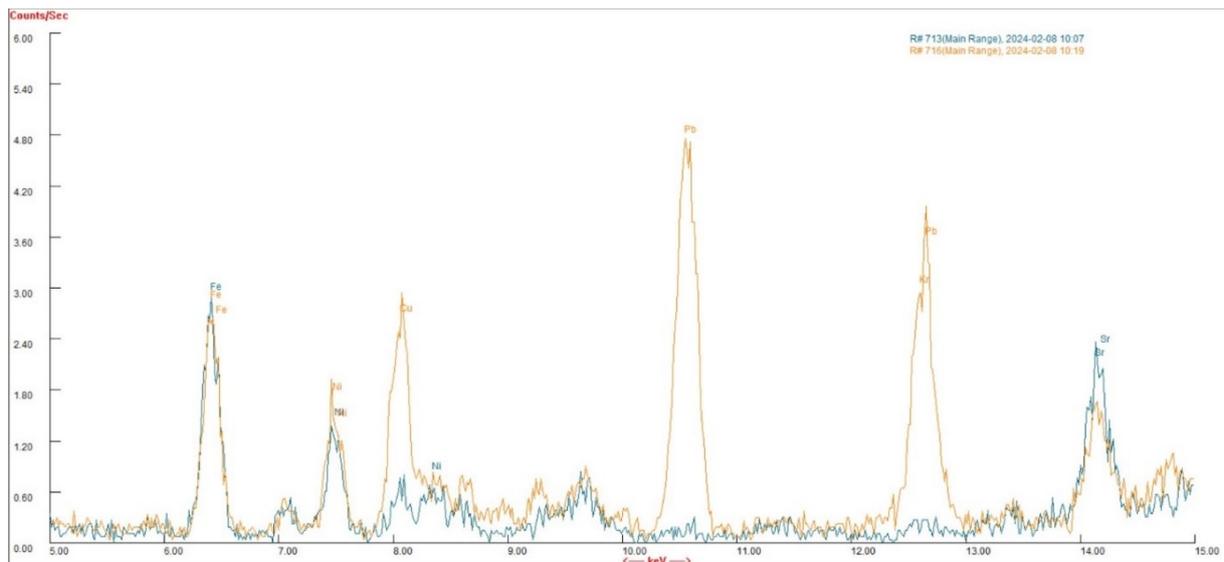


Figura 99

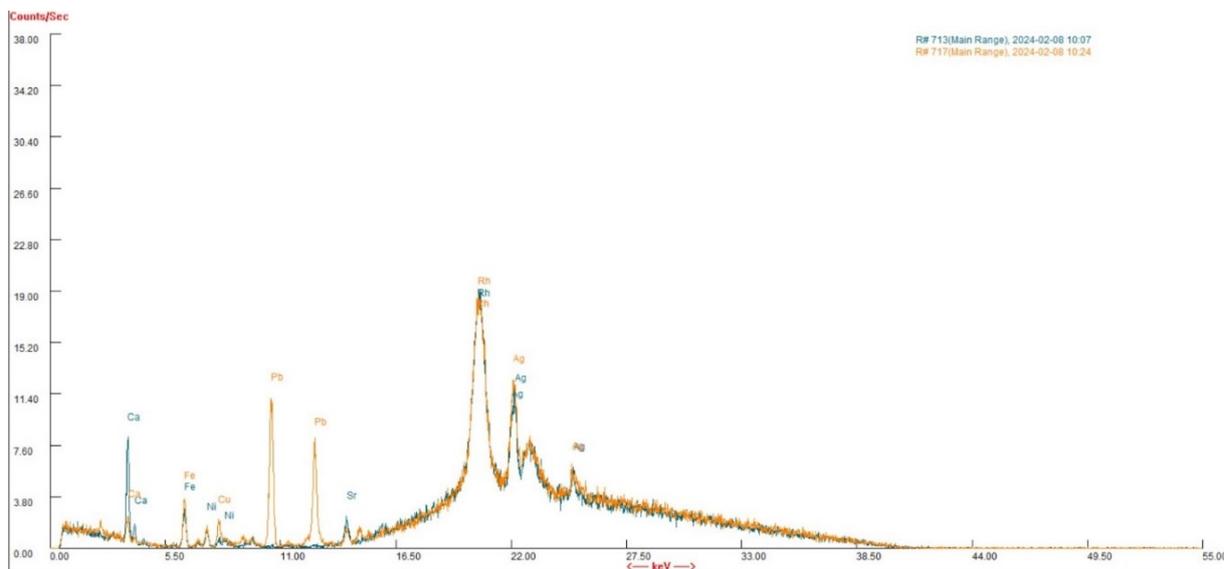


Figura 100

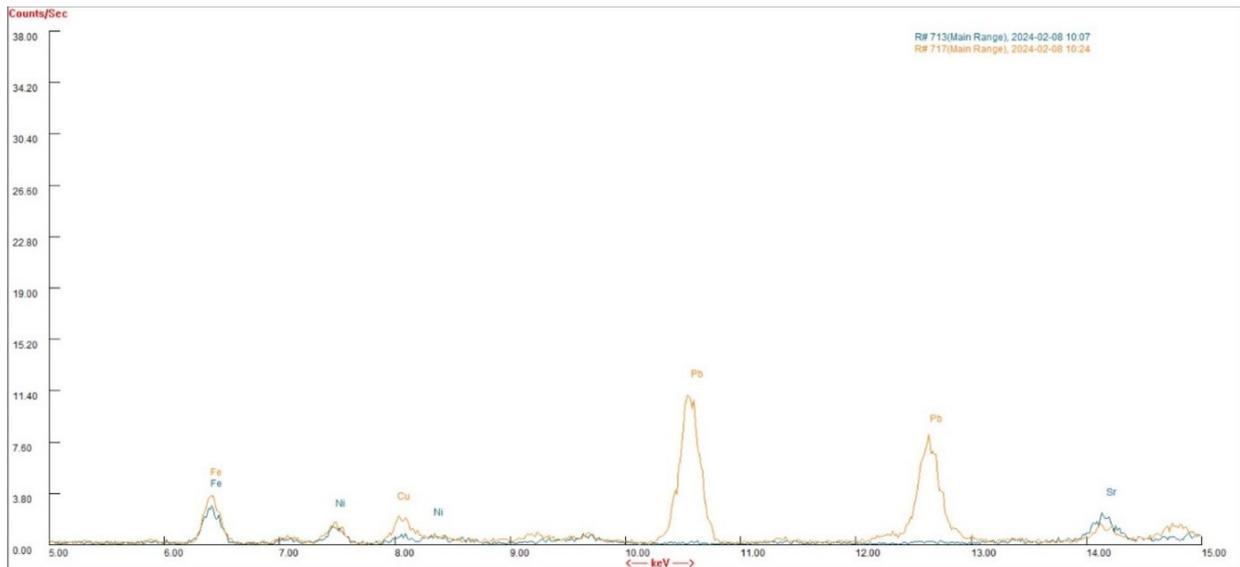


Figura 101

Nei punti blu analizzati si registra la presenza di Pb e, in minima parte, di Cu. L'indaco, a differenza della maggior parte degli altri coloranti, non necessita della mordenzatura.

Colorante giallo

Le seguenti analisi XRF sono state eseguite nei punti maggiormente colorati di giallo e gli spettri ottenuti sono stati messi a confronto con quelli della fodera usata come bianco.

Analisi della veste gialla della seconda figura da destra.

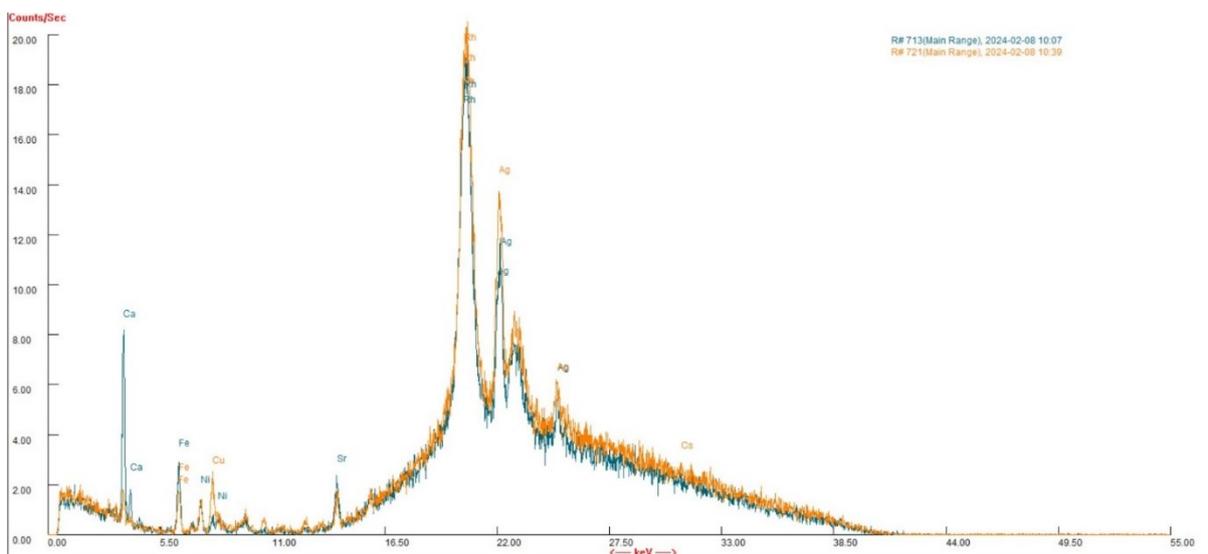


Figura 102

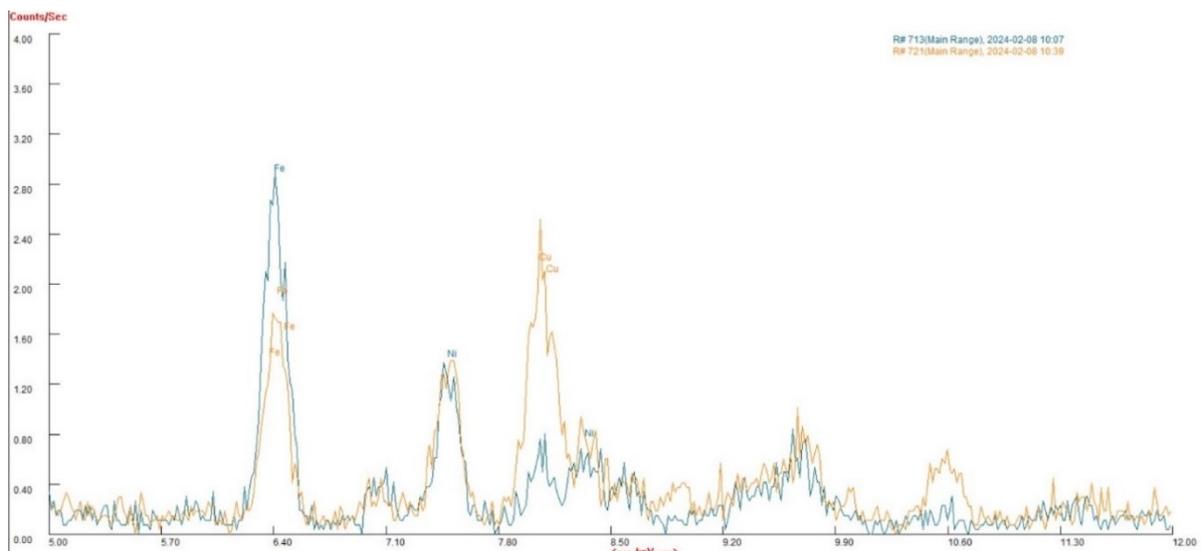


Figura 103

Dagli spettri ottenuti, si suppone che il metallo utilizzato per la mordenzatura nella colorazione dei filati gialli sia il Cu.

Colorante verde (giallo + indaco/indaco carmine)

Le seguenti analisi XRF sono state eseguite nei punti maggiormente colorati di verde e gli spettri ottenuti sono stati messi a confronto con quelli della fodera usata come bianco.

Sono stati analizzati diversi punti del prato.

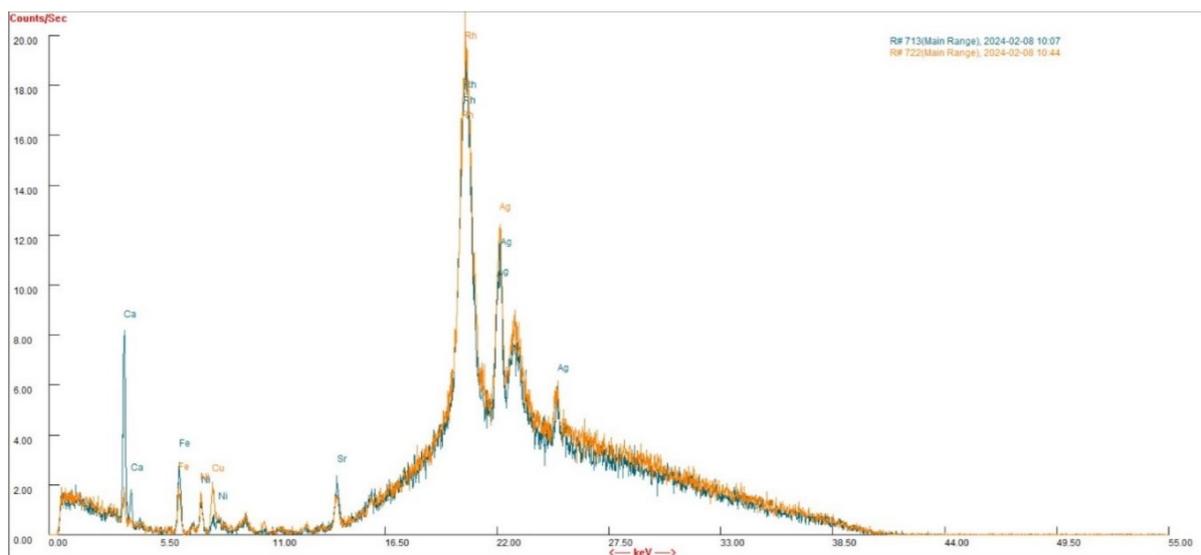


Figura 104

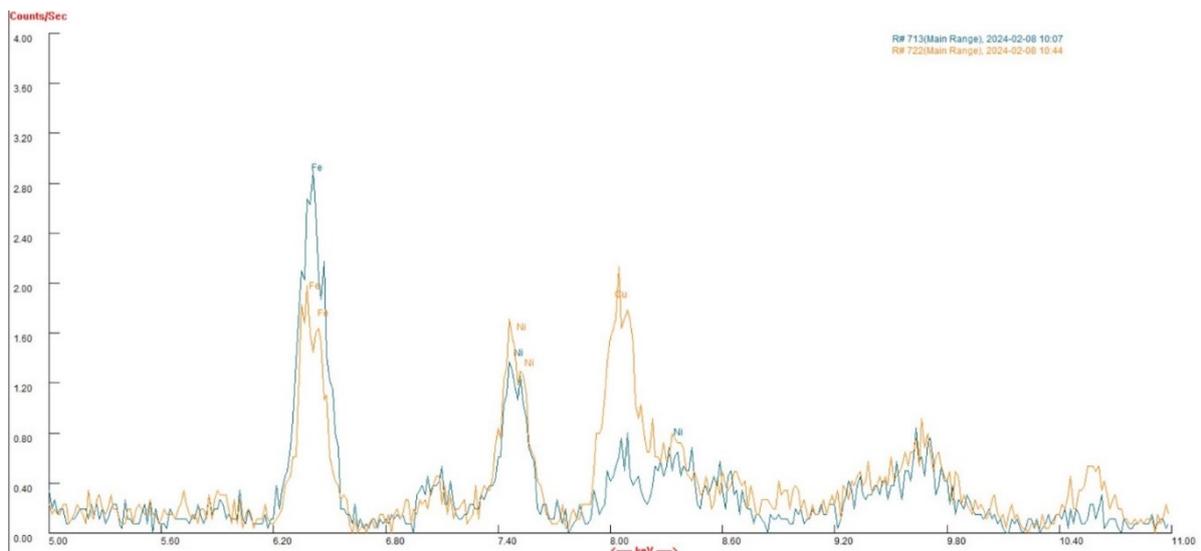


Figura 105

Nelle zone verde chiaro analizzate si nota la presenza di Cu. Anticamente era possibile ottenere il colore verde utilizzando l'indaco su fibre tinte precedentemente di giallo e siccome l'indaco non necessita di mordenzatura, si suppone che i tessuti, durante la procedura di colorazione gialla, siano stati mordenzati con Cu.

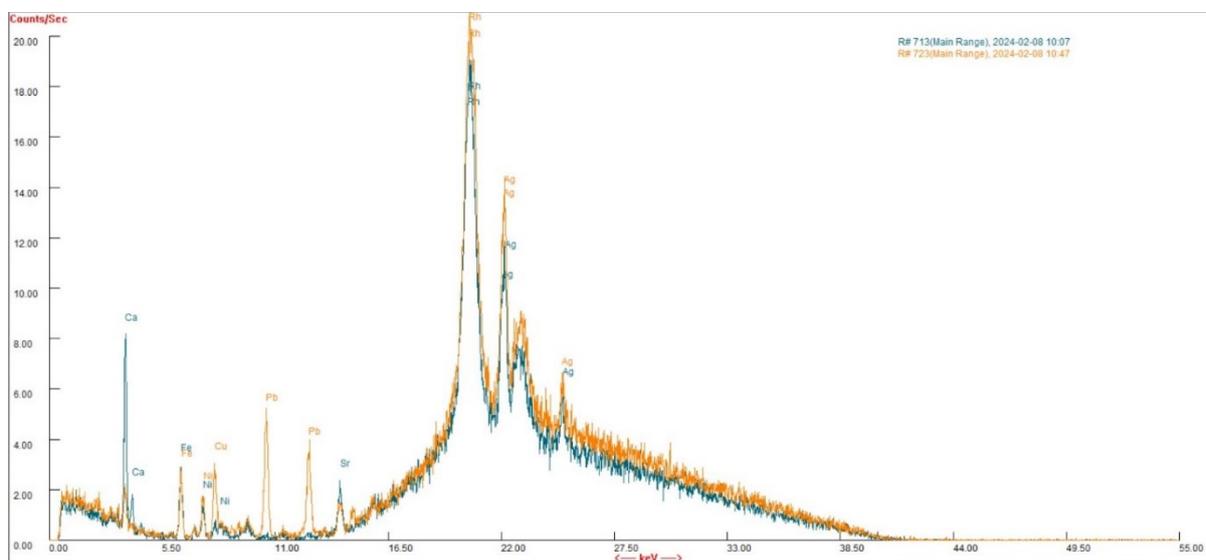


Figura 106

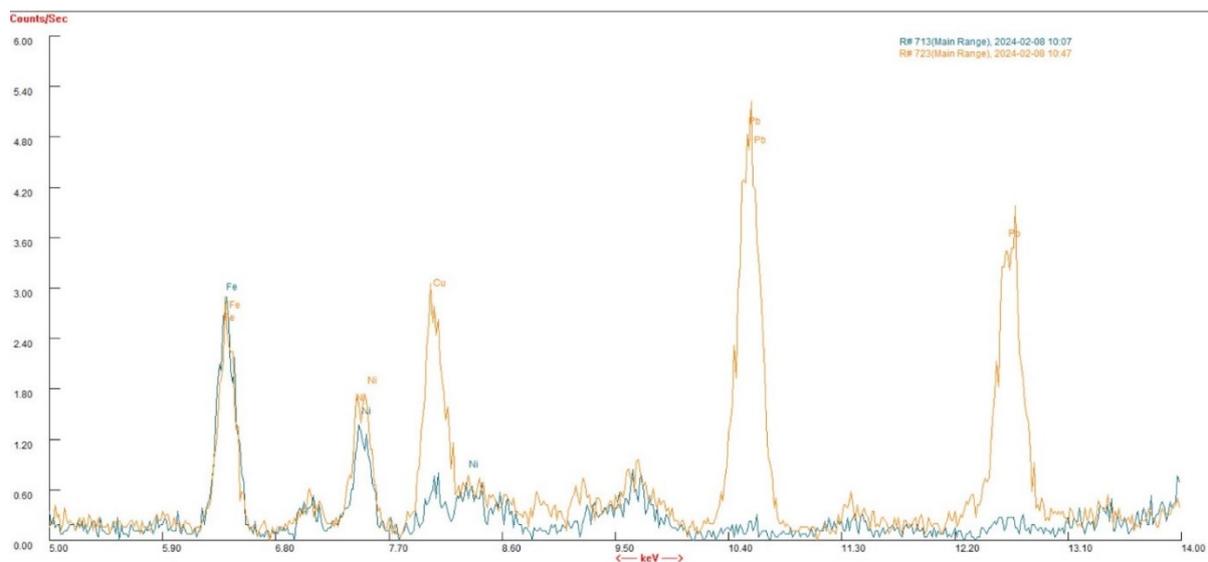


Figura 107

In zone verdi più scure, oltre alla presenza di Cu si nota anche quella del Pb, come nei casi dei tessuti blu.

Analisi SERS

Le analisi SERS sugli estratti dei campioni tessili colorati hanno prodotto i seguenti risultati:

Campione rosa

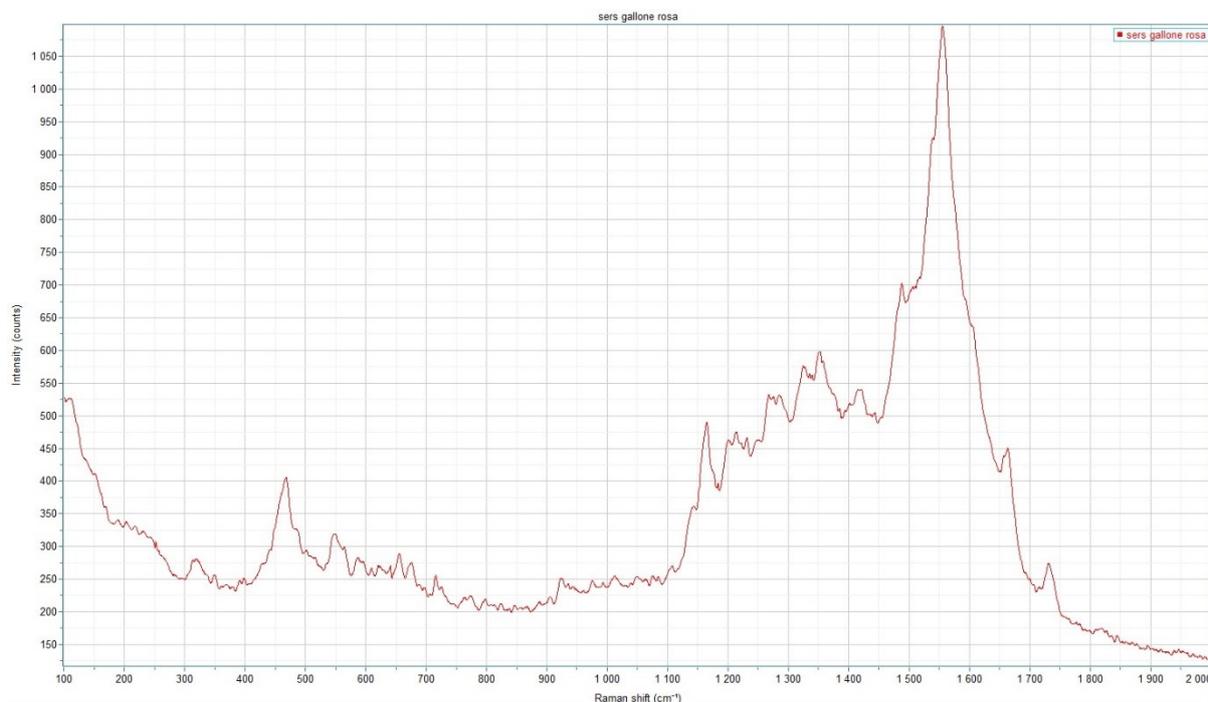


Figura 108

Nello spettro si riscontrano i picchi caratteristici del colorante legno del Brasile a 470, 956, 1045, 1160, 1350, 1509 e 1554 cm^{-1} circa, presenti in letteratura ^[46], confermando il risultato delle analisi FORS preliminari.

Campioni di colore rosso

Campione FR 1

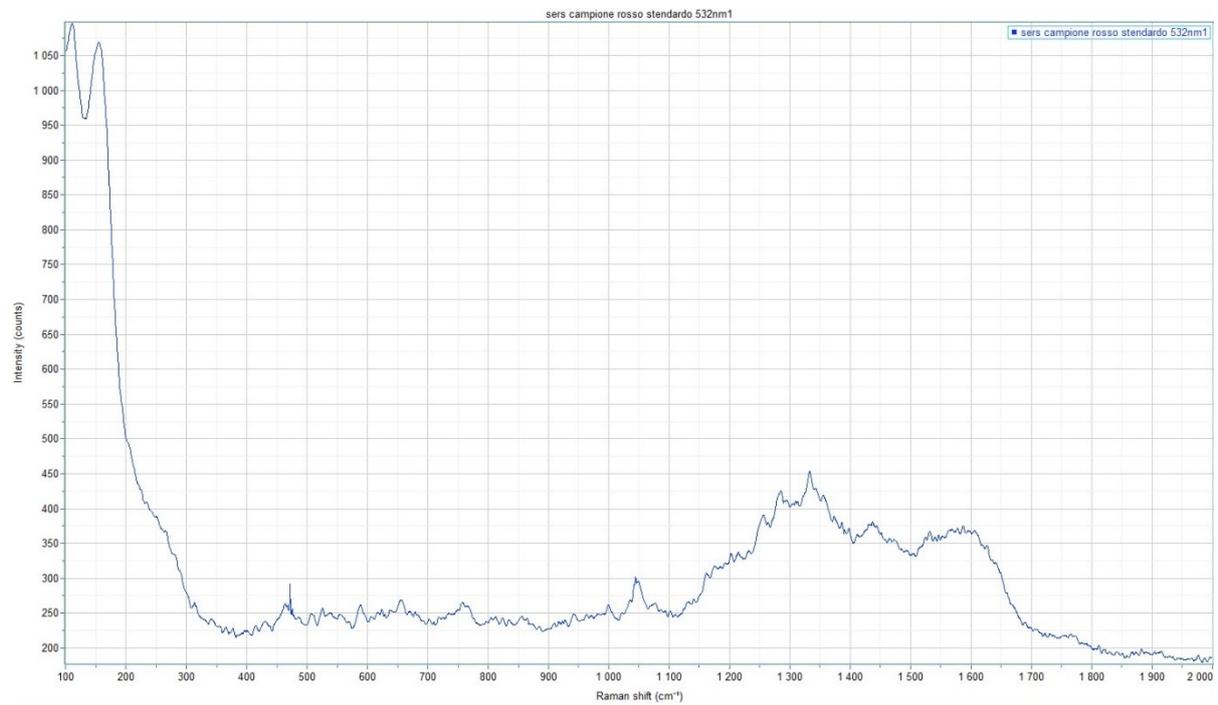


Figura 109

Campione 4

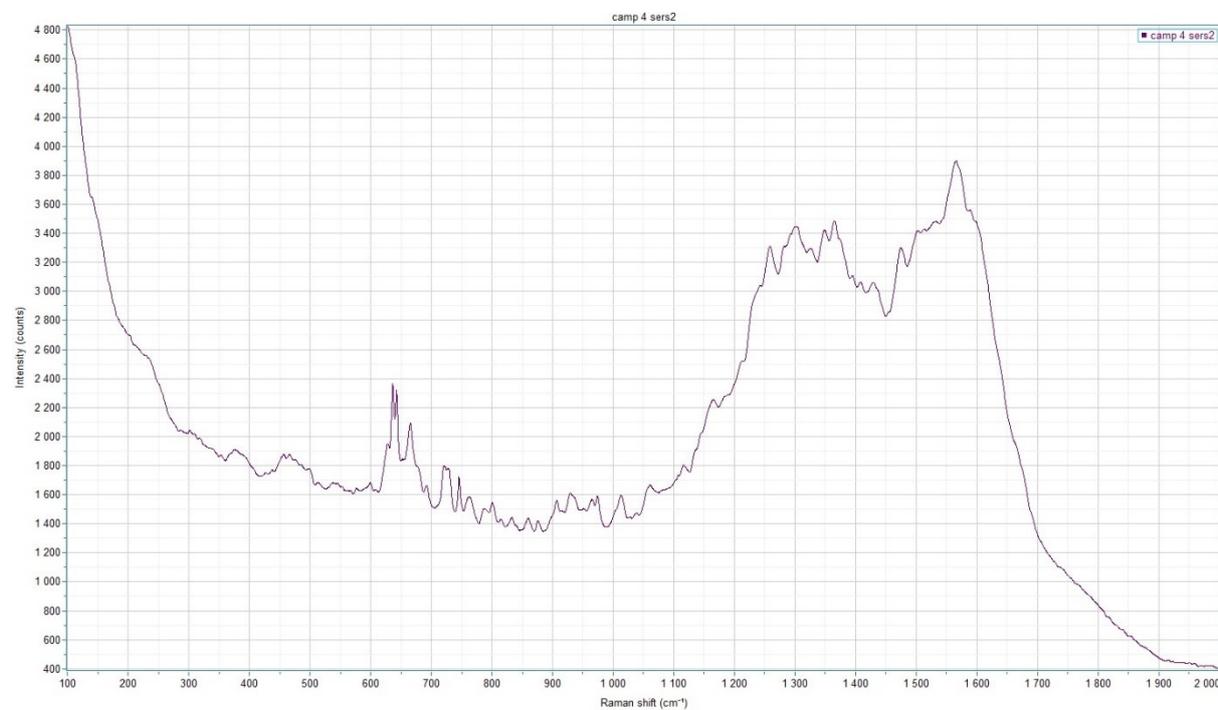


Figura 110

Campione di filato rosso presente sul retro

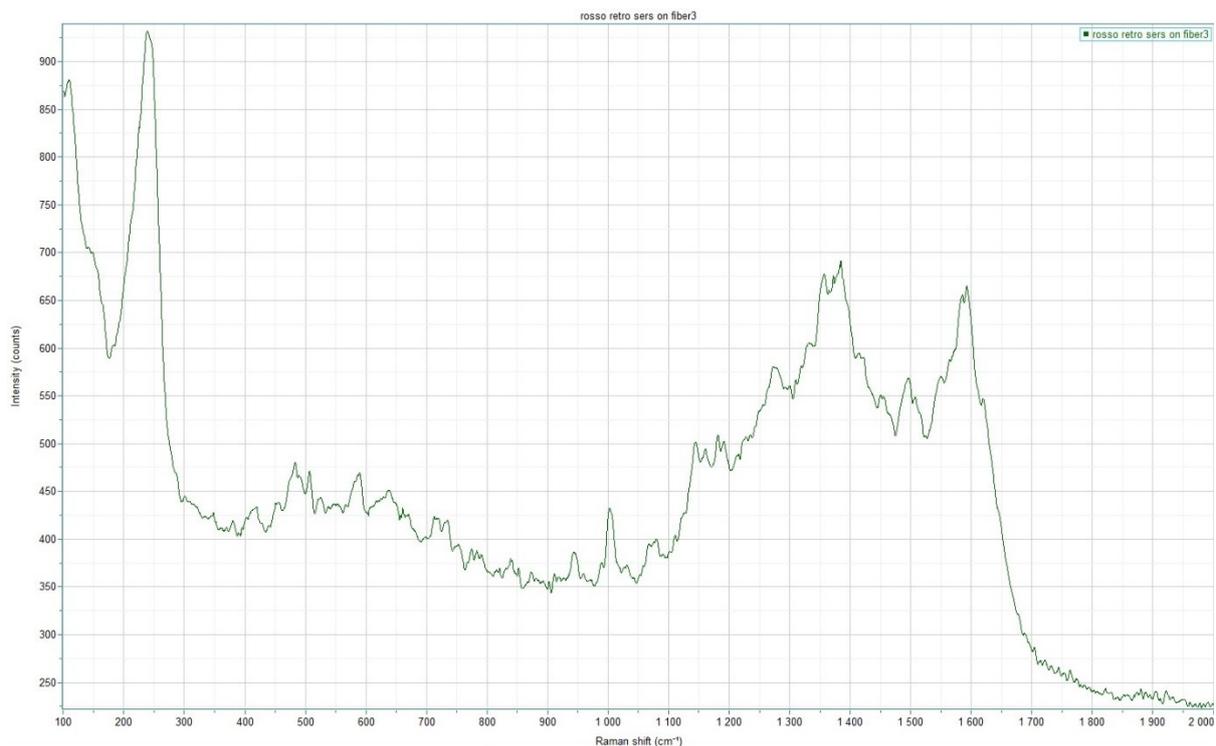


Figura 111

Nei tre spettri appartenenti a tre diversi campioni tessili di colore rosso si riscontra la presenza dei principali picchi appartenenti allo spettro della cocciniglia presente in letteratura ^[46], ovvero a circa 660, 732, 953, 1298, 1340, 1392, 1495, 1556, 1625 cm⁻¹, confermando il risultato delle analisi FORS preliminari.

Campioni gialli

Campione fr 6

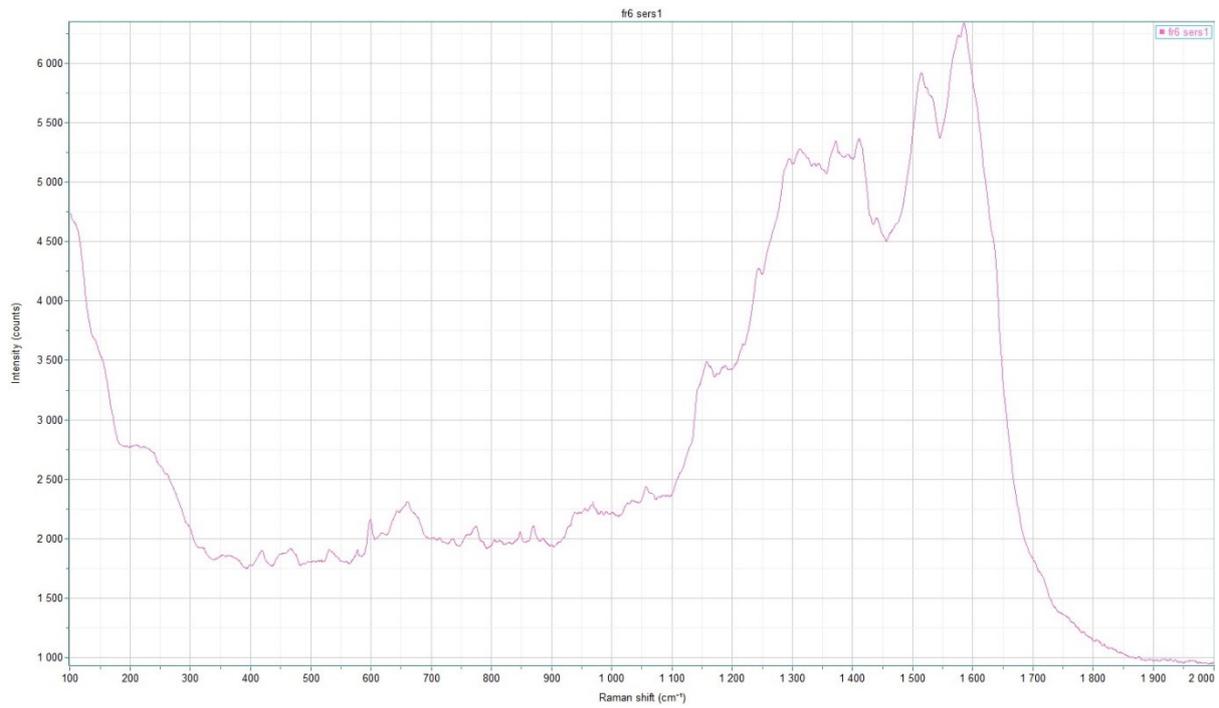


Figura 112

Campione FR 11

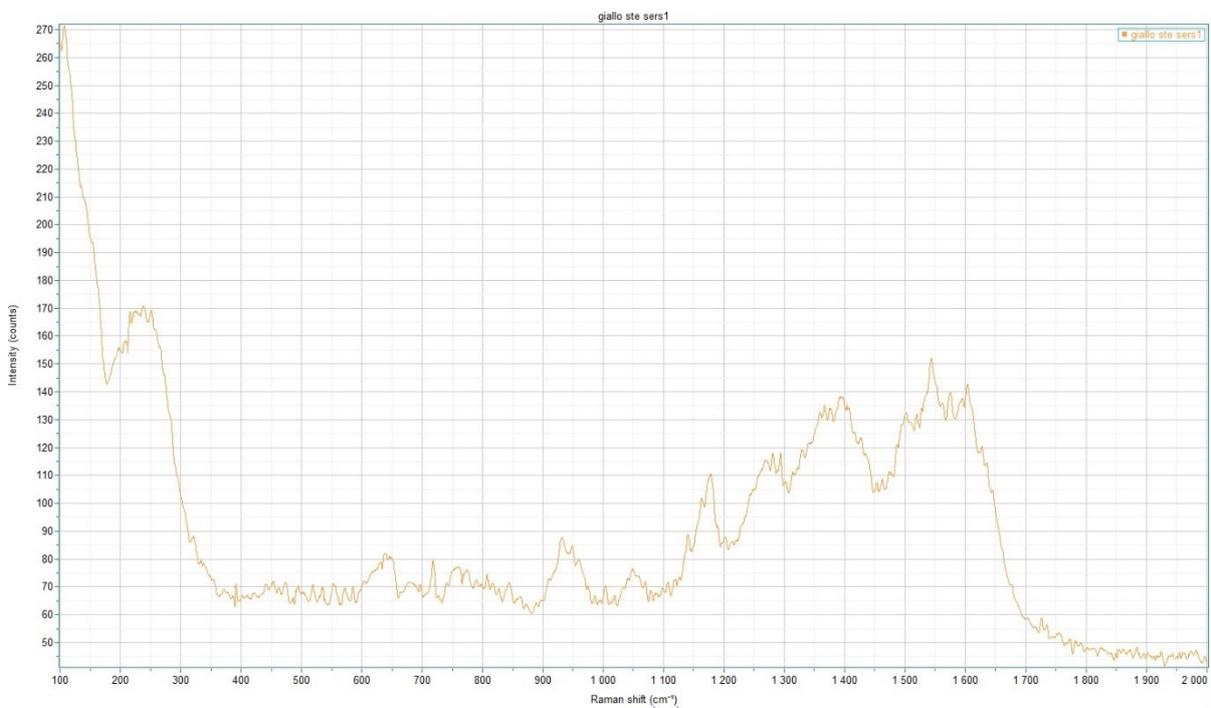


Figura 113

L'identificazione dei coloranti gialli mediante sola analisi SERS risulta particolarmente difficile dato l'elevato numero di molecole appartenenti al gruppo dei flavonoidi che, avendo strutture simili, portano all'ottenimento di spettri altrettanto simili. Nel caso dei campioni analizzati, mediante confronto con spettri SERS presenti in letteratura^[46], sono stati individuati molti picchi caratteristici della luteolina.

Campioni di colore verde

Campione FR 12 – verde

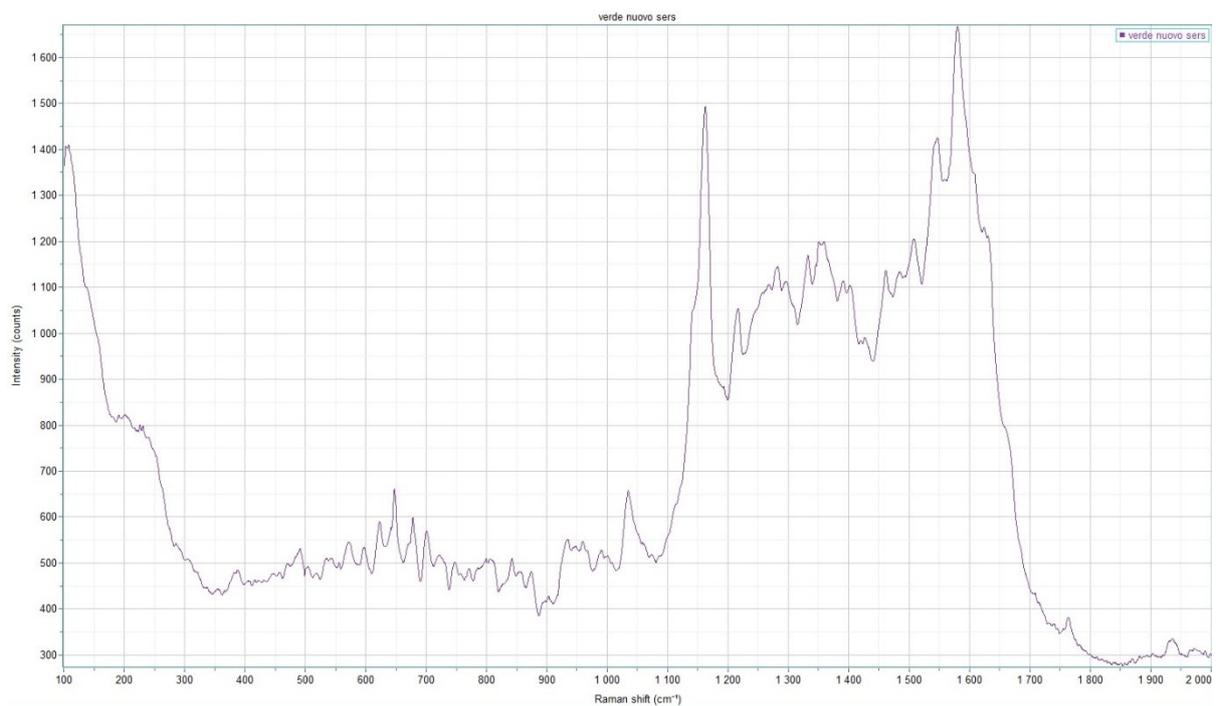


Figura 114

Campione verde

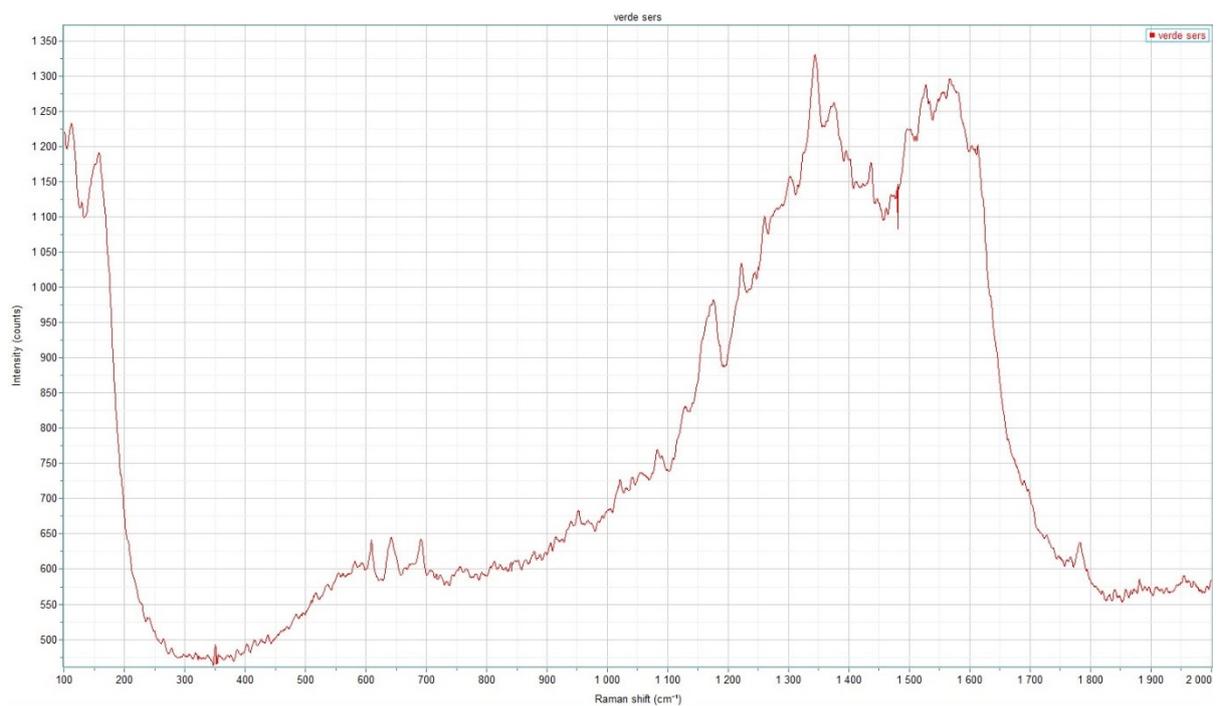


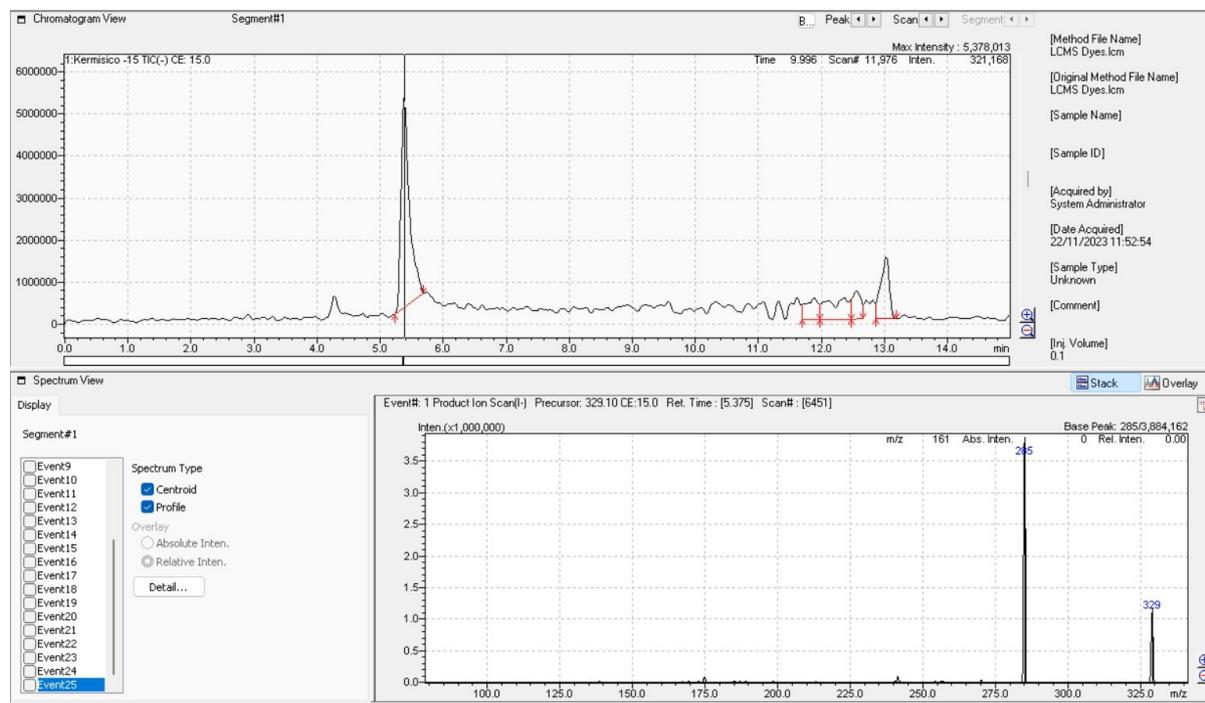
Figura 115

Come per i campioni gialli, anche per quelli verdi la principale molecola identificata è la luteolina, probabilmente usata per colorare i tessuti di giallo prima o dopo averli trattati con indaco e indaco carmine.

Analisi HPLC-MS

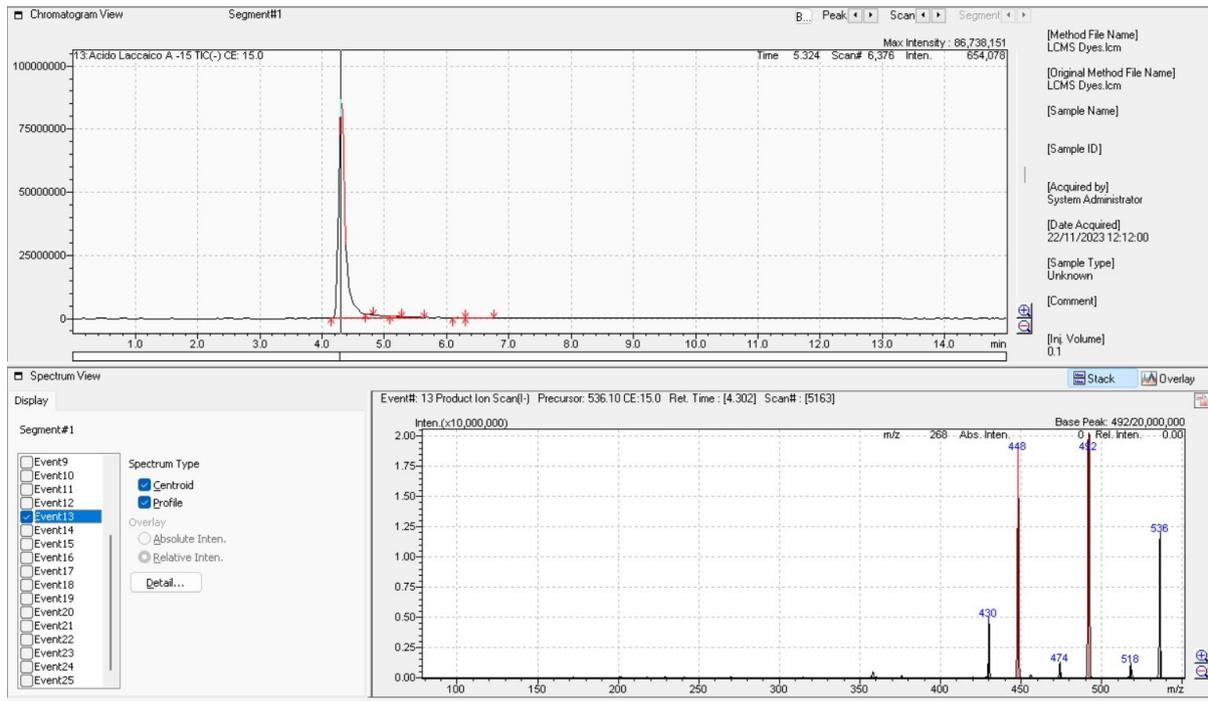
Le analisi HPLC-MS sugli standard e sul campione tessile colorato hanno prodotto i seguenti risultati:

Campione standard di kermes:



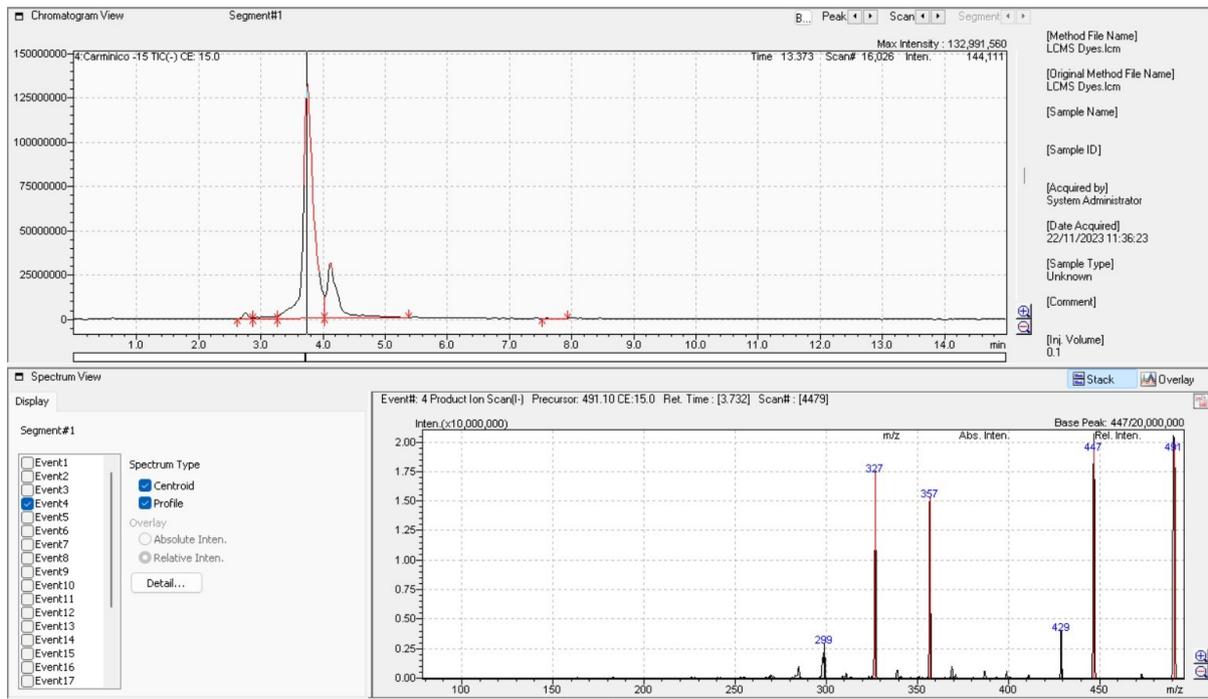
Cromatogramma XIC del campione standard di kermes con relativo pattern di frammentazione della molecola di acido chermesico.

Campione standard di lacca indiana:



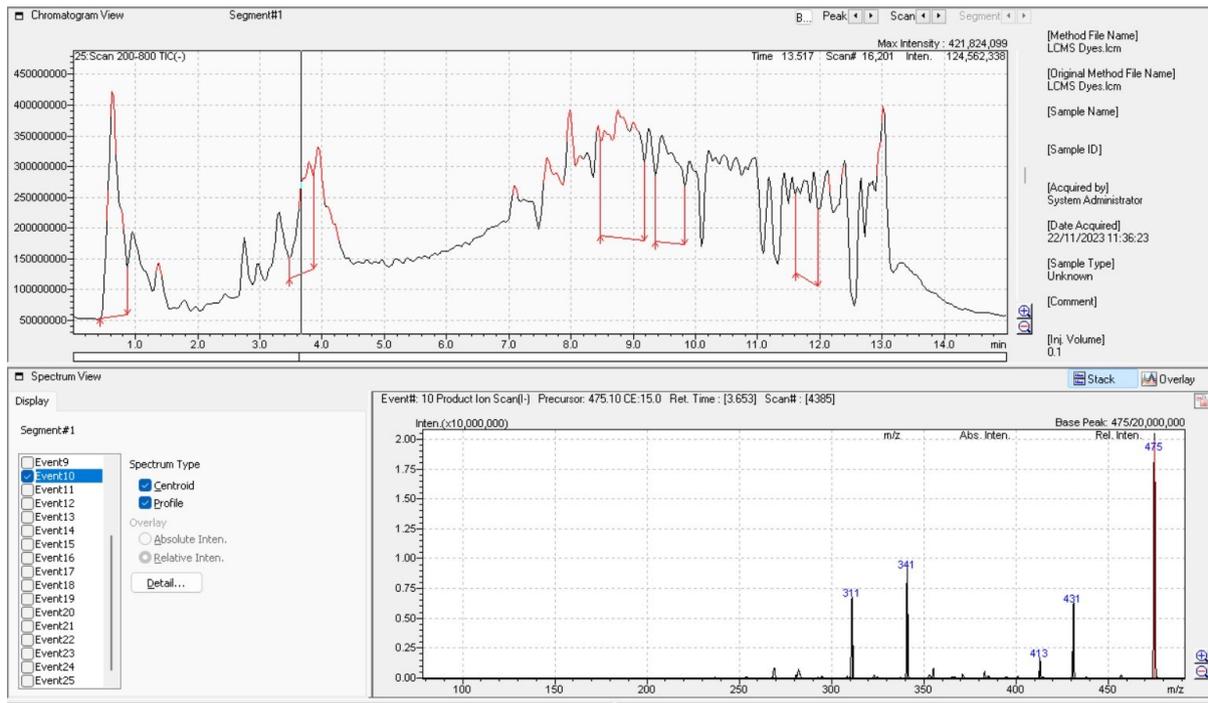
Cromatogramma XIC del campione standard di lacca indiana con relativo pattern di frammentazione della molecola di acido laccico A.

Campione standard acido carminico:



Cromatogramma XIC dello standard di acido carminico con relativo pattern di frammentazione della molecola di acido carminico.

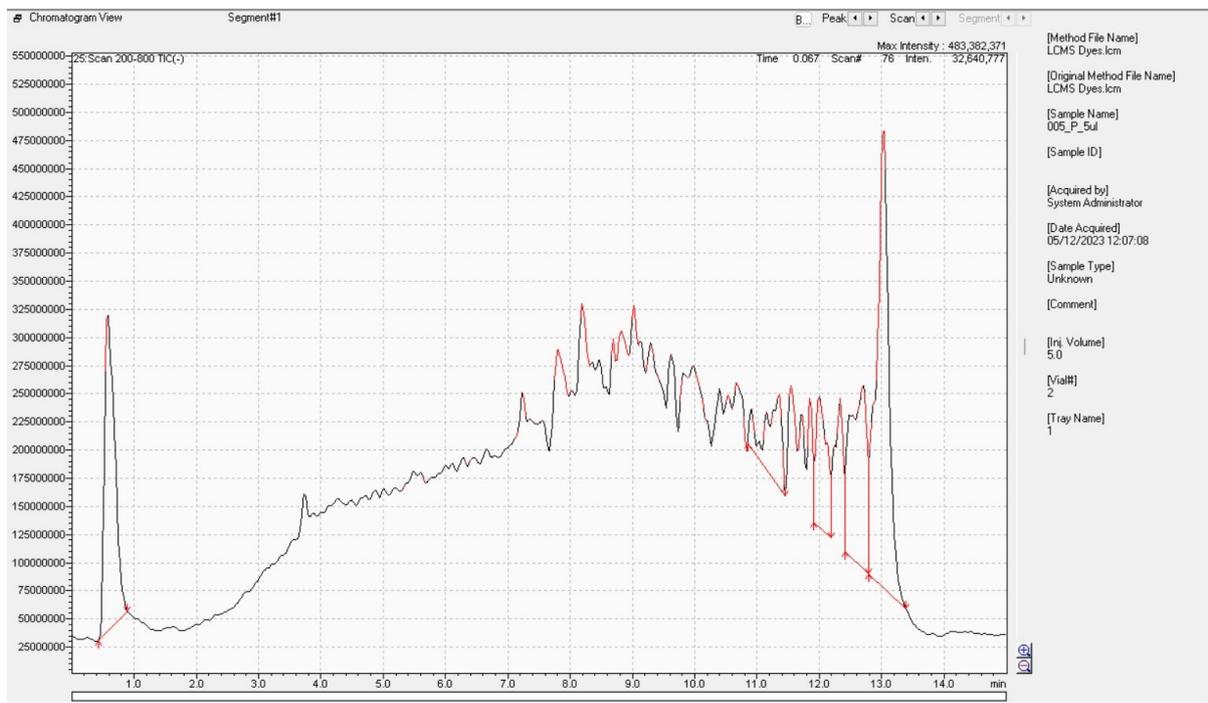
Campione standard cocciniglia americana



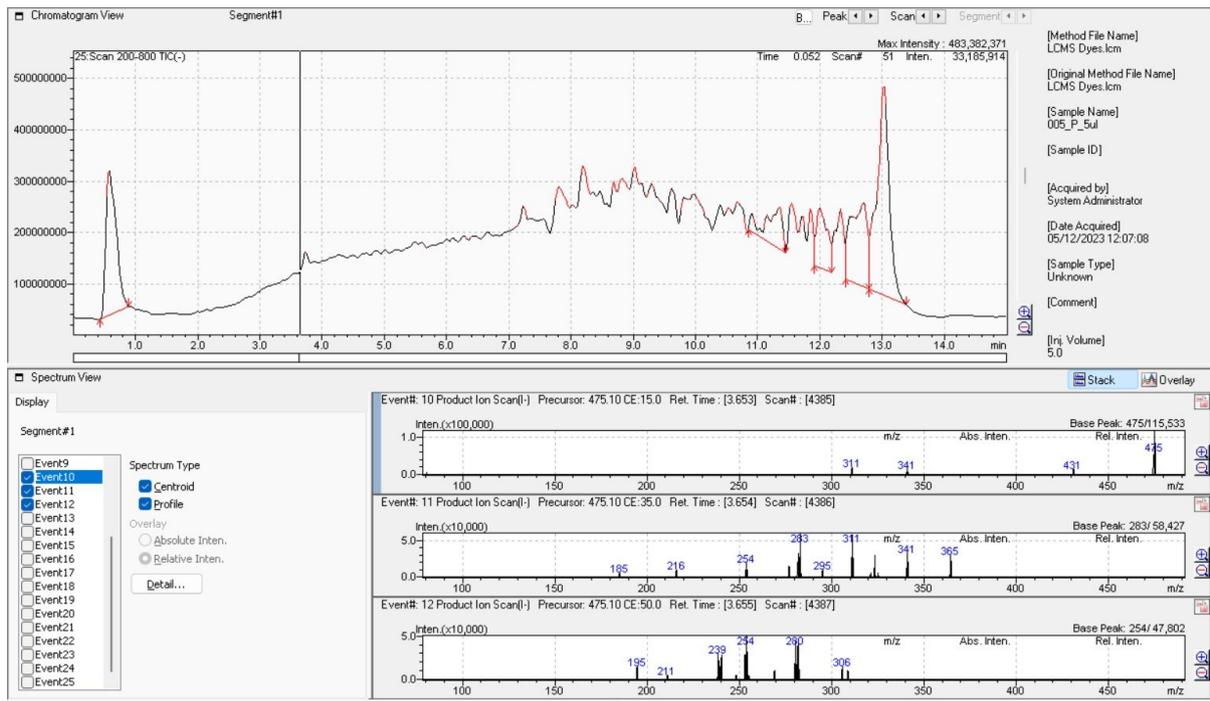
Cromatogramma TIC dello standard di cocciniglia americana con pattern di frammentazione del relativo precursore dell.

Campione rosso:

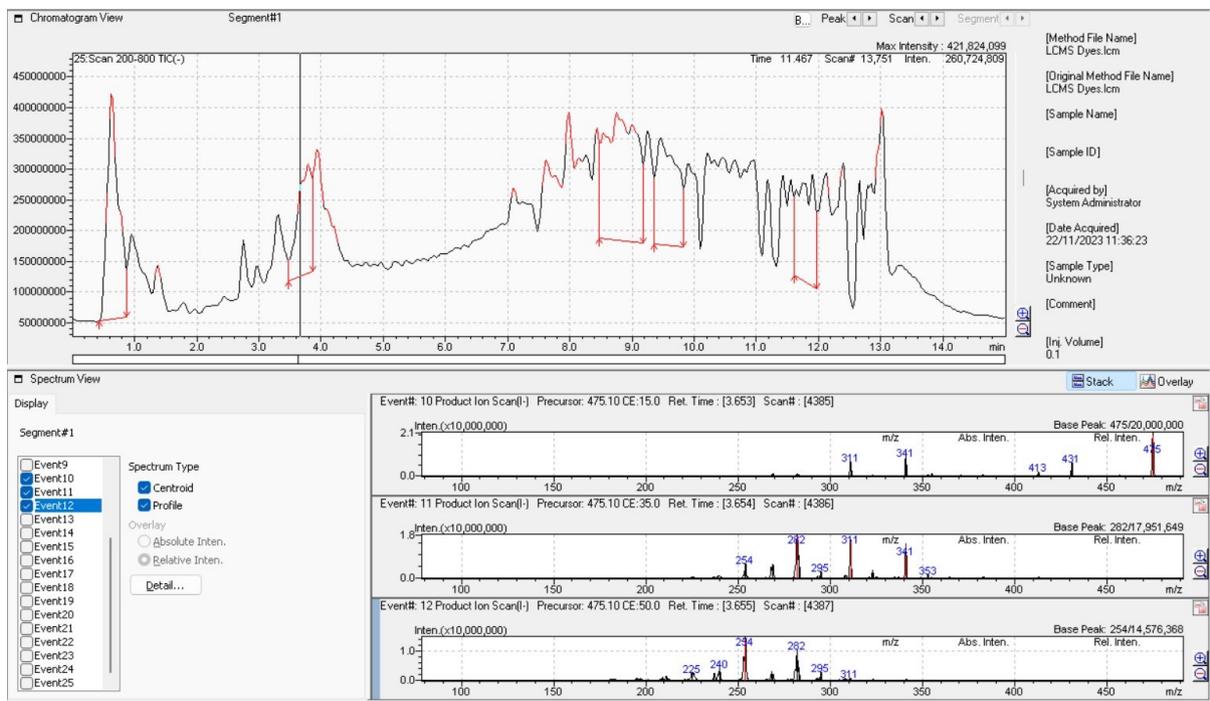
Cromatogramma TIC del campione rosso:



Cromatogramma TIC del campione rosso analizzato al tempo di eluizione del precursore dcII, ovvero a 3 minuti e 65 secondi:



Cromatogramma TIC del campione standard di cocciniglia americana analizzato al tempo di eluizione del precursore dcII, ovvero 3 minuti e 65 secondi:



Una volta ottenuti i cromatogrammi di tutti i campioni, sono stati confrontati i cromatogrammi degli standard con quello del campione ed è stato rilevato che il colorante in questione è la cocciniglia e il marker trovato nel campione sembra essere dcII, specifico della cocciniglia americana.^[50]

Sono stati messi a confronto il cromatogramma del campione rosso con quello dello standard di cocciniglia americana ed essendo in entrambi i pattern di frammentazione della molecola a 3 minuti e 65 pressoché identici, si ritiene molto probabile che il marker in questione sia dcII.

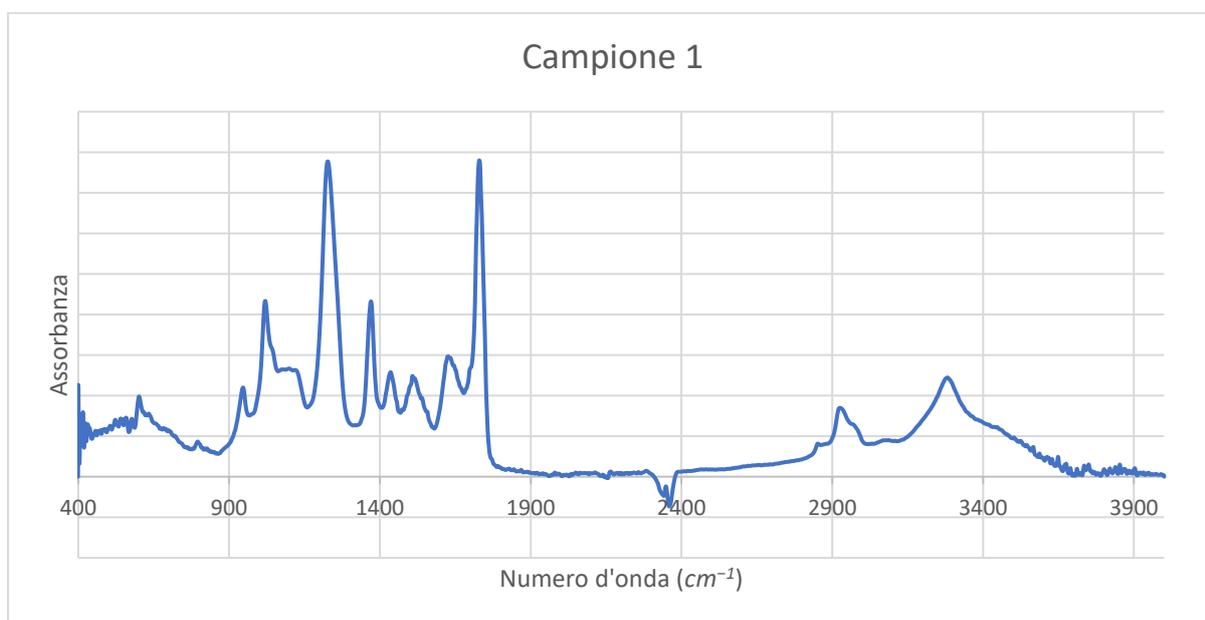
Inoltre, i pattern di frammentazione del marker dcII nel campione e nello standard trovano corrispondenze con quelli presenti in letteratura.^[51]

Campioni adesivi

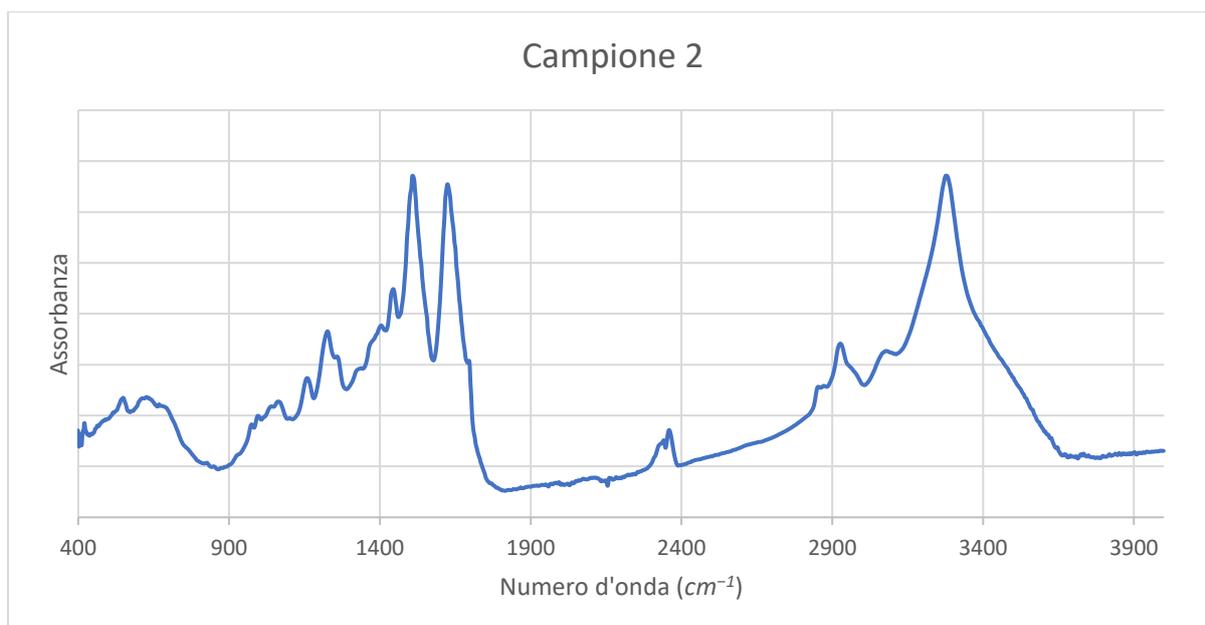
Analisi FT-IR-ATR

Le analisi FT-IR-ATR sui campioni di adesivi e toppe prelevati dallo standardo hanno prodotto i seguenti risultati:

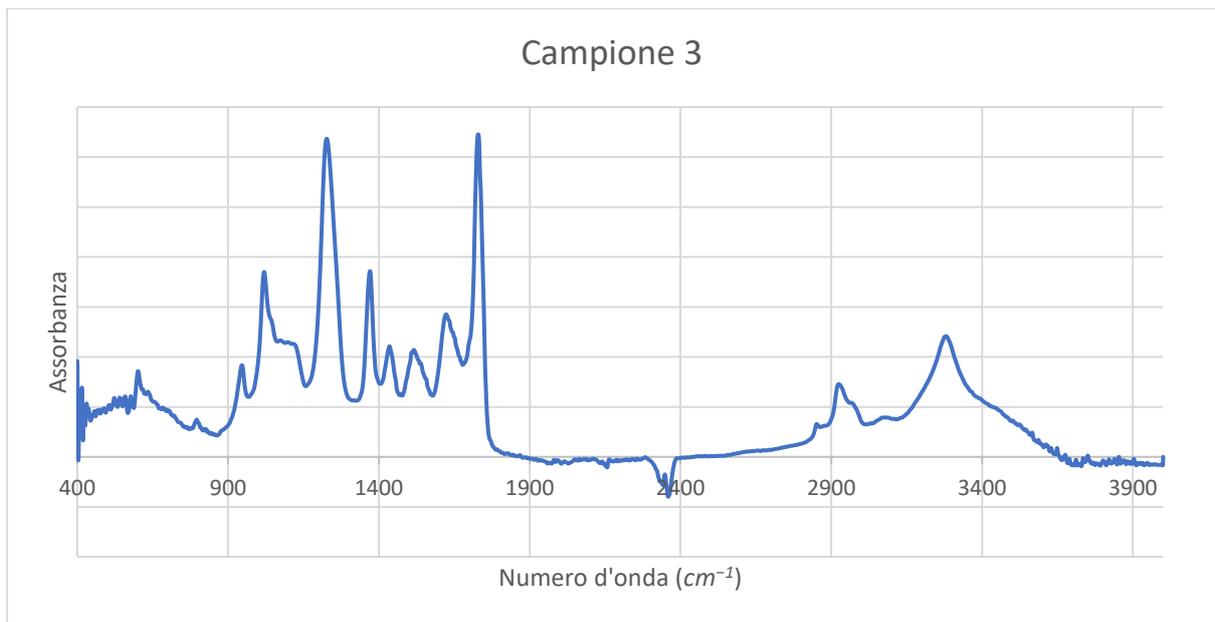
Campione 1



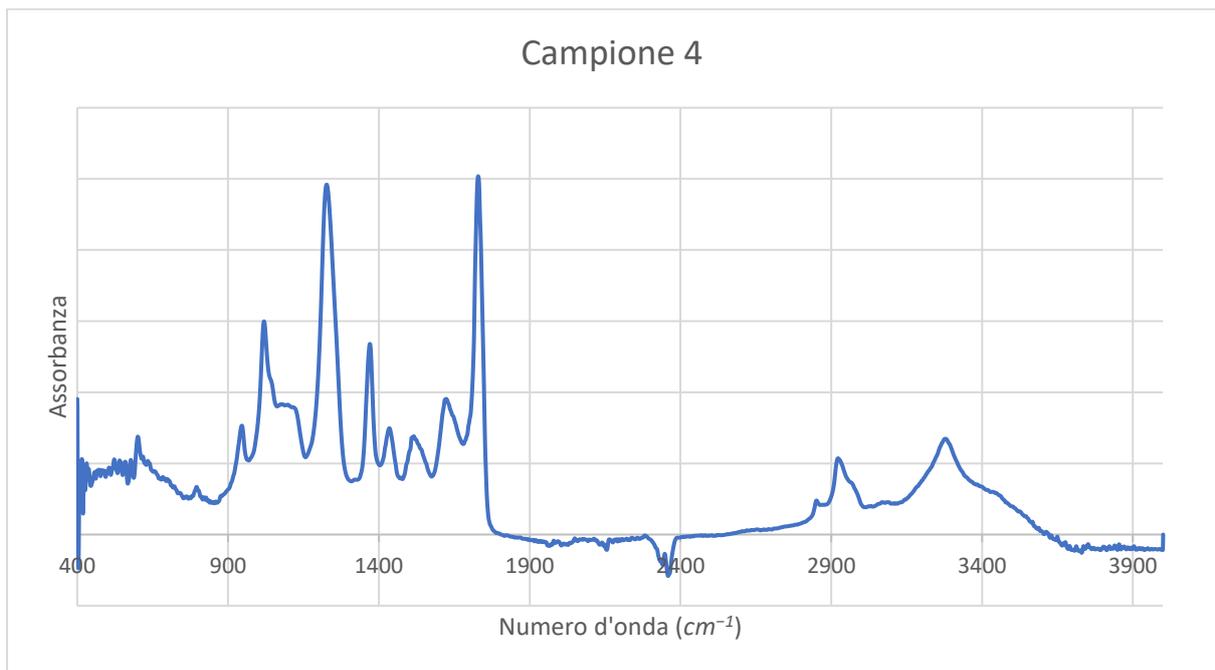
Campione 2



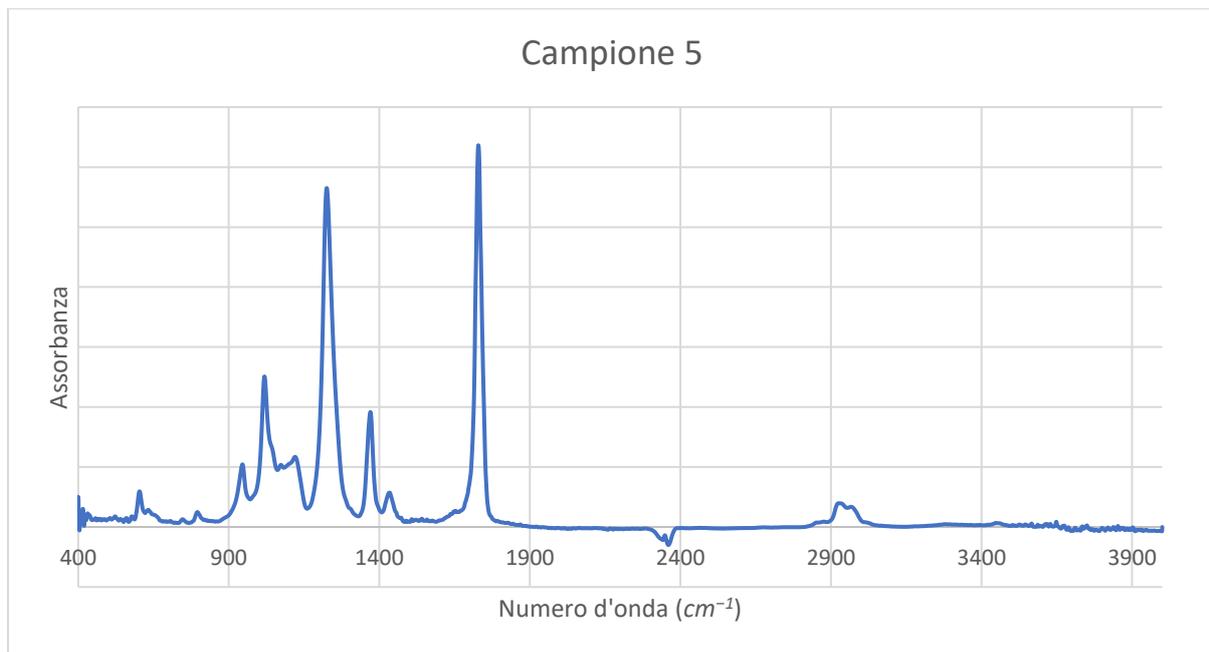
Campione 3



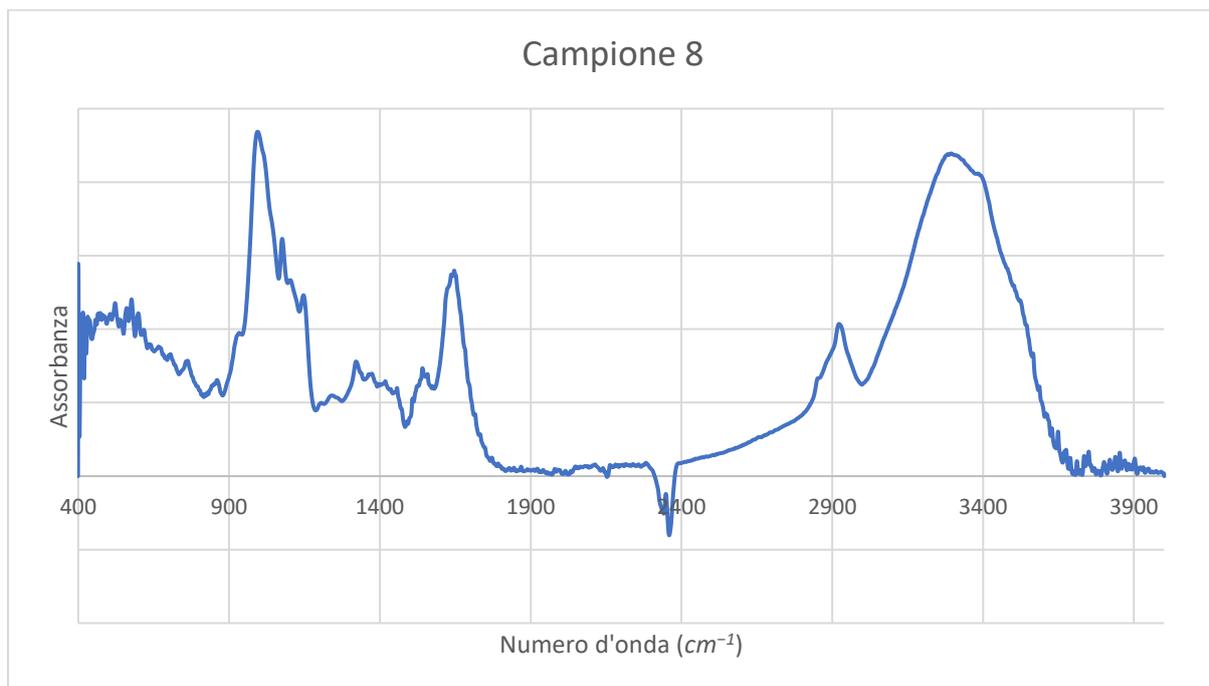
Campione 4



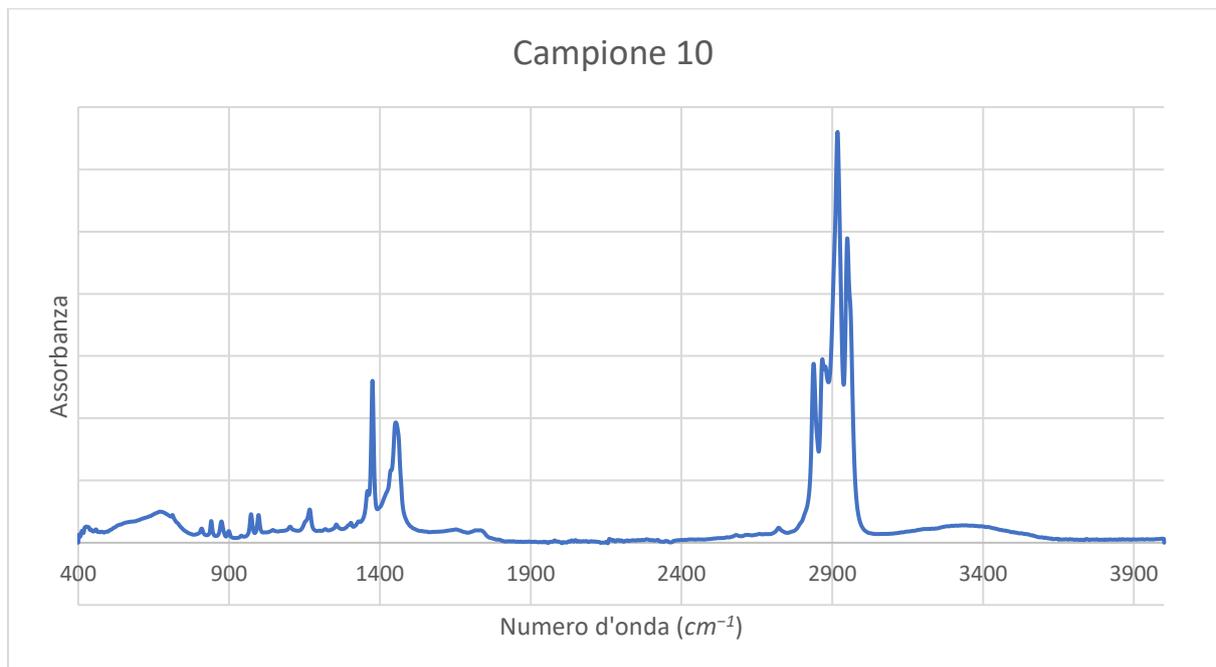
Campione 5



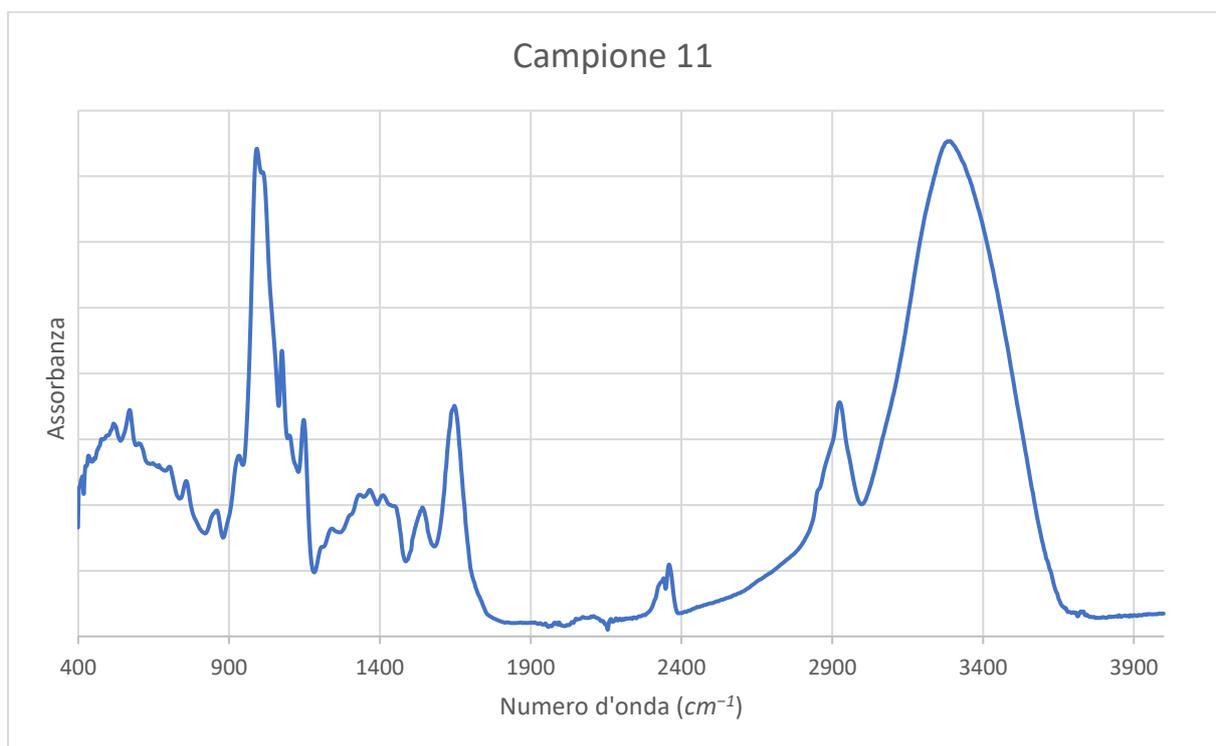
Campione 8



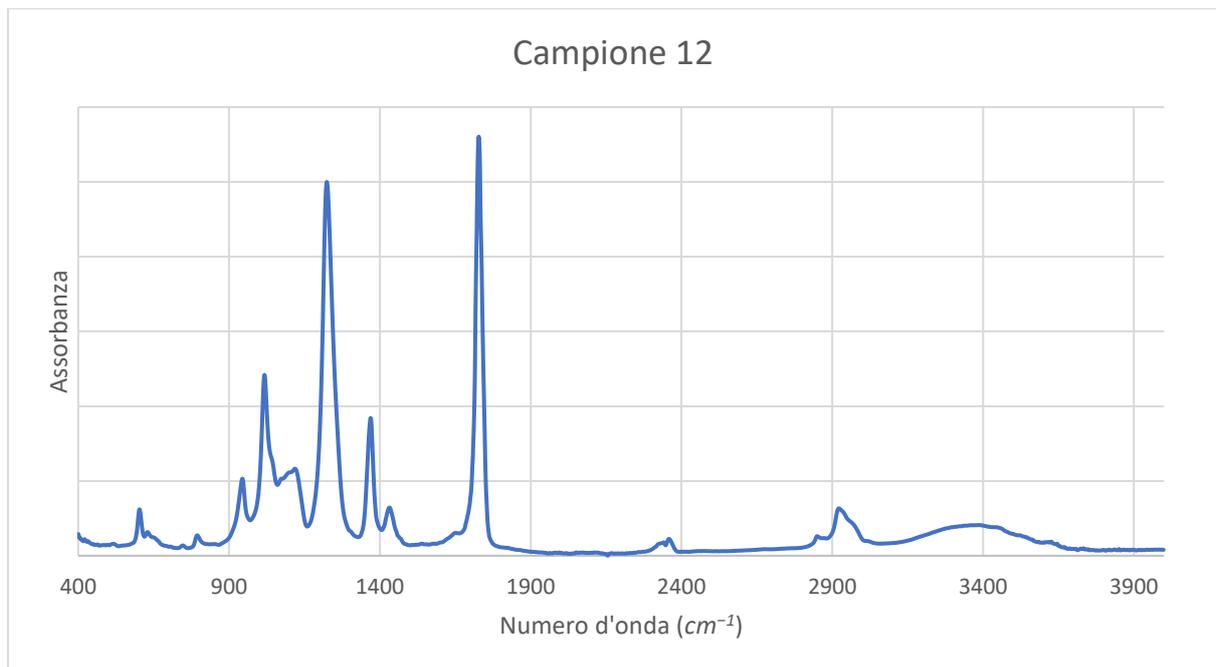
Campione 10



Campione 11



Campione 12



Campione 13



Campione 14



Gli spettri ottenuti mediante analisi FT-IR-ATR sono stati trattati in correzione ATR e messi a confronto con gli spettri presenti in una completa banca dati al fine di identificare la composizione dei campioni.

Gli spettri dei campioni 5 e 12, entrambi colle presenti sulle fibre tessili, corrispondono allo spettro del polivinilacetato.

I campioni 1, 3 e 4 sono toppe su cui sono rimaste tracce di adesivo. Dagli spettri ottenuti si evince che il materiale di cui sono costituite è seta mentre l'adesivo risulta essere anche in questo caso polivinilacetato.

I campioni 2 e 13 sono semplici toppe di seta, senza alcuna traccia di adesivo presente sulla superficie.

I segnali presenti negli spettri 11 e 14 corrispondono ad amidi e oli naturali, non meglio identificabili in quanto idrocarburi semplici.

Nel campione 8 si registra la presenza di sali di zinco, amidi e oli naturali.

Il campione 10 risulta essere una miscela di polipropilene e ligroina, composto molto usato in ambito di restauro di beni culturali.

Conclusioni

Campioni adesivi:

In base ai risultati delle analisi FT-IR-ATR sui campioni prelevati è possibile fare le seguenti considerazioni:

I campioni adesivi 1, 3, 4, 5 e 12 sono costituiti da polivinilacetato. È ragionevole credere che si tratti di interventi moderni avvenuti presumibilmente nel secolo scorso a partire dalla data della sintesi del polivinilacetato.

Il campione 10 è costituito da una miscela di polipropilene e ligroina, o etere di petrolio, solvente molto utilizzato nella pulitura e, più in generale, nel restauro di dipinti e opere d'arte. Come nel caso dei campioni precedenti, la presenza del campione 10 suggerisce un tentativo di restauro databile presumibilmente non prima della data della sintesi del polipropilene.

I campioni 8, 11 e 14, invece, sono costituiti da oli naturali e amidi, utilizzati come collanti naturali. Questo intervento è impossibile da datare in quanto si tratta di prodotti naturali ampiamente utilizzati da secoli nell'ambito di restauro di beni culturali.

Campioni metallici:

Dalle analisi XRF è stato possibile avere un'idea generale della composizione delle decorazioni metalliche presenti sullo stendardo, analizzate nel dettaglio successivamente mediante SEM-EDX dalle quali sono state ottenute informazioni riguardo la struttura.

I campioni metallici sono ritorti attorno a fibre tessili di seta oppure filamenti lineari.

Tra i campioni ritorti, i campioni 01, 03 e 06 risultano costituiti da due strati metallici sovrapposti, uno di Ag e uno di Au. I campioni 04 e 07 presentano una composizione di Ag e Cu mentre i campioni 10 e 59 sono costituiti solamente da Ag e il 65 interamente da Cu.

I campioni lineari 08 e 09 sono costituiti da Cu ma entrambi sono caratterizzati su un lato dalla presenza, rispettivamente, di Ag e Zn. Il campione 35 risulta invece costituito interamente da Cu.

Campioni tessili

Le prime analisi effettuate su campioni tessili sono state le analisi FORS in situ, direttamente sullo standard. Dai risultati ottenuti, è stato possibile identificare il tipo di colorante rosso impiegato nella colorazione delle diverse zone dello standard, ovvero la cocciniglia. Questo risultato è stato utile per impostare le analisi HPLC-MS successive, atte alla determinazione della specifica tipologia di cocciniglia impiegata.

Le analisi FORS su diverse zone verdi hanno rilevato la presenza distinta dell'indaco e dell'indaco carmine, quest'ultimo è stato sintetizzato per la prima volta nel 1743.^[48]

Per i coloranti gialli la FORS si è rivelata poco adatta alla loro identificazione mentre è stata rilevata la presenza del legno del Brasile per la colorazione rosa dei filati laterali dello standard.

Attraverso analisi XRF sulle diverse zone colorate, è stato possibile ipotizzare il mordente utilizzato ai tempi della colorazione originale dei tessuti. Mediante un confronto con lo spettro della fodera del retro non tinta, si è riscontrata la presenza di Fe e Cu nelle zone rosse, di Pb e Cu nelle zone blu, Cu nelle zone gialle e Cu e Pb in quelle verdi. Si ritiene probabile quindi che i tessuti rossi siano stati mordenzati con Fe e Cu, i tessuti gialli e verdi siano stati mordenzati con solo Cu mentre il Pb sia stato impiegato nella tintura con indaco.

Le analisi SERS sui campioni tessili hanno prodotto risultati non ottimali a causa di diversi fattori. Negli spettri riportati, oltre ai picchi caratteristici della molecola di colorante estratta e al prevedibile picco relativo alle nanoparticelle di Ag a circa 250 nm, sono presenti numerosi altri segnali. La SERS è una tecnica nota per la sua elevata sensibilità, anche a discapito della riproducibilità della misura. Essendo le condizioni di estrazione non particolarmente moderate, è ragionevole ritenere che il solvente acido di estrazione abbia portato in soluzione non solo la molecola colorante di interesse, ma anche numerosi altri composti presenti sulle fibre di seta o facenti parte della stessa, come, ad esempio, alcune delle proteine di cui è costituita. È quindi possibile che i diversi altri segnali presenti negli spettri delle analisi SERS degli estratti colorati siano relativi a tutti questi composti interferenti riportati in soluzione durante il processo di estrazione.

Le analisi HPLC-MS sono state utili per il riconoscimento della specie di cocciniglia da cui fu ricavato originariamente il colorante rosso utilizzato sui tessuti.

Inizialmente sono state analizzate cinque soluzioni standard, ognuna relativa al colorante estratto dalle cinque diverse specie di cocciniglia, ovvero *Dactylopius coccus*, da cui si ottiene la cocciniglia americana, *Kermes vermilio*, da cui si ottiene il kermes, *Porphyrophora polonica*, da cui si ottiene la cocciniglia Polacca, *Porphyrophora hamelii*, da cui si ottiene quella Armena e *Kerria lacca* da cui si ottiene la lacca indiana.

Tutti i coloranti rossi ricavati da queste specie presentano nella loro composizione uno o più molecole, dette marker, specifiche per la tipologia di insetto da cui sono ottenuti.

Si è cercata, nel cromatogramma ottenuto dall'analisi, la presenza di ogni marker specifico per le tipologie di insetto e si è riscontrata la presenza del marker denominato dcII, caratteristico della cocciniglia americana. [50]

Bibliografia

- [1] M. Romani, G. Capobianco, L. Pronti, F. Colao, C. Seccaroni, A. Puiu, A.C. Felici, G. Verona-Rinati, M. Cestelli-Guidi, A. Tognacci, M. Vendittelli, M. Mangano, A. Acconci, G. Bonifazi, S. Serranti, M. Marinelli, R. Fantoni, Analytical chemistry approach in cultural heritage: the case of Vincenzo Pasqualoni's wall paintings in S. Nicola in Carcere (Rome), *Microchemical Journal*, Volume 156, 2020, 104920, ISSN 0026-265X, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104920>.
- [2] Pozzi F., Leona M. (2016). Surface-enhanced Raman spectroscopy in art and archaeology. *Journal of Raman Spectroscopy*. 47. 67-77. <https://doi.org/10.1002/jrs.4827>.
- [3] Colombini Maria Perla, Modugno Francesca. *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*, I ed, UK, John Wiley & Sons, Ltd, 2009, p.383
- [4] Colombini Maria Perla, Modugno Francesca. *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*, I ed, UK, John Wiley & Sons, Ltd, 2009, p.385
- [5] Colombini Maria Perla, Modugno Francesca. *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*, I ed, UK, John Wiley & Sons, 2009, Ltd, p.369-370
- [6] Li Ding, Tianyi Gong, Bo Wang, Qin Yang, Wei Liu, Rigzin Pemo, Tsokyi Metok, Non-invasive study of natural dyes in textiles of the Qing Dynasty using fiber optic reflectance spectroscopy, *Journal of Cultural Heritage*, Volume 47,2021, Pages 69-78, ISSN 1296-2074, <https://doi.org/10.1016/j.culher.2020.10.013>.
- [7] L. de Ferri, R. Tripodi, A. Martignon, E.S. Ferrari, A.C. Lagrutta-Diaz, D. Vallotto, G. Pojana, Non-invasive study of natural dyes on historical textiles from the collection of Michelangelo Guggenheim, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Volume 204, 2018, Pages 548-567, ISSN 1386-1425, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.06.026>.
- [8] Ciliberto Enrico, Spoto Giuseppe, *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*, New York NY, John Wiley & Sons, 2000, p.55, 70-71
- [9] Ciliberto Enrico, Spoto Giuseppe, *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*, New York NY, John Wiley & Sons, 2000, p.73-74

- [10] Ciliberto Enrico, Spoto Giuseppe, *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*, New York NY, John Wiley & Sons, 2000, p.429-431
- [11] R. Gurcan Oraltay, Recep Karadag, Multi voltage SEM-EDX analysis of metals in historical textiles, *Materials Letters*, Volume 340, 2023, 134169, ISSN 0167-577X, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134169>
- [12] Al-Sharairi N, Sandu ICA, Vasilache V, Sandu I. Recognition of natural silk fibers, dyes and metal threads of historical Romanian textile fragments using the multi-analytical techniques approach. *Textile Research Journal*. 2020; 90(15-16):1671-1688. <https://doi.org/10.1177/0040517519898827>
- [13] Cardon Dominique, *Natural Dyes – Sources, Tradition, Technology and Science*, London, Archetype Publications Ltd, 2007, p.1
- [14] Cardon Dominique, *Natural Dyes – Sources, Tradition, Technology and Science*, London, Archetype Publications Ltd, 2007, p.20,47
- [15] Quagliarini Carlo, *Manuale di merceologia tessile*, II ed, Zanichelli, 1995, p.353
- [16] Cardon Dominique, *Natural Dyes – Sources, Tradition, Technology and Science*, London, Archetype Publications Ltd, 2007, p.607-609
- [17] <https://www.jungledragon.com/specie/21880/cochineal.html>
- [18] Cardon Dominique, *Natural Dyes – Sources, Tradition, Technology and Science*, London, Archetype Publications Ltd, 2007, p.620-630
- [19] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Carminic-acid>
- [20] <https://chimicamo.org/chimica-organica/acido-chermesico/>
- [21] Jan Wouters, André Verhecken, The chemical nature of flavokermesic acid, *Tetrahedron Letters*, Volume 28, Issue 11, 1987, Pages 1199-1202, ISSN 0040-4039, [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)95325-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)95325-5).
- [22] Cardon Dominique, *Natural Dyes – Sources, Tradition, Technology and Science*, London, Archetype Publications Ltd, 2007, p. 610-619
- [23] Cardon Dominique, *Natural Dyes – Sources, Tradition, Technology and Science*, London, Archetype Publications Ltd, 2007, p. 637-641

- [24] Cardon Dominique, *Natural Dyes – Sources, Tradition, Technology and Science*, London, Archetype Publications Ltd, 2007, p. 646-651
- [25] Cardon Dominique, *Natural Dyes – Sources, Tradition, Technology and Science*, London, Archetype Publications Ltd, 2007, p. 656-662
- [26] Cardon Dominique, *Natural Dyes – Sources, Tradition, Technology and Science*, London, Archetype Publications Ltd, 2007, p. 108-112
- [27] Cardon Dominique, *Natural Dyes – Sources, Tradition, Technology and Science*, London, Archetype Publications Ltd, 2007, p. 335-353
- [28] Jimtaisong, Ampa. (2020). Aluminium and calcium lake pigments of Lac natural dye. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*. 56. 10.1590/s2175-97902019000418140.
- [29] <https://it.wikipedia.org/wiki/Alizarina>
- [30] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Indican>
- [31] [https://www.chembk.com/en/chem/Isatan B](https://www.chembk.com/en/chem/Isatan_B)
- [32] Cardon Dominique, *Natural Dyes – Sources, Tradition, Technology and Science*, London, Archetype Publications Ltd, 2007, p. 167-171
- [33] Cardon Dominique, *Natural Dyes – Sources, Tradition, Technology and Science*, London, Archetype Publications Ltd, 2007, p. 409-410
- [34] Cardon Dominique, *Natural Dyes – Sources, Tradition, Technology and Science*, London, Archetype Publications Ltd, 2007, p. 318-320
- [35] Cardon Dominique, *Natural Dyes – Sources, Tradition, Technology and Science*, London, Archetype Publications Ltd, 2007, p. 301-302
- [36] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Luteolin>
- [37] Ciliberto Enrico, Spoto Giuseppe, *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*, New York NY, John Wiley & Sons, 2000, p. 333-338
- [38] Holler, Skoog, Crouch. *Chimica Analitica Strumentale*, II ed, Napoli, EdiSES S.r.l., 2009, p. 317-318
- [39] Holler, Skoog, Crouch. *Chimica Analitica Strumentale*, II ed, Napoli, EdiSES S.r.l., 2009, p. 204-211

- [40] Holler, Skoog, Crouch. *Chimica Analitica Strumentale*, II ed, Napoli, EdiSES S.r.l., 2009, p. 471-472
- [41] Holler, Skoog, Crouch. *Chimica Analitica Strumentale*, II ed, Napoli, EdiSES S.r.l., 2009, p. 607-608
- [42] Holler, Skoog, Crouch. *Chimica Analitica Strumentale*, II ed, Napoli, EdiSES S.r.l., 2009, p. 480-493
- [43] William W. Parson, Clemens Burda. *Modern Optical Spectroscopy*, III ed, Cham, Switzerland, Springer Nature Switzerland AG, 2023, p. 601-602
- [44] Holler, Skoog, Crouch. *Chimica Analitica Strumentale*, II ed, Napoli, EdiSES S.r.l., 2009, p. 816-828
- [45] Fonseca, B., Schmidt Patterson, C., Ganio, M. et al. Seeing red: towards an improved protocol for the identification of madder- and cochineal-based pigments by fiber optics reflectance spectroscopy (FORS). *Herit Sci* 7, 92 (2019). <https://doi.org/10.1186/s40494-019-0335-1>
- [46] Bruni, S., Guglielmi, V. and Pozzi, F. (2011), Historical organic dyes: a surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectral database on Ag Lee–Meisel colloids aggregated by NaClO₄. *J. Raman Spectrosc.*, 42: 1267-1281. <https://doi.org/10.1002/jrs.2872>
- [47] <https://www.ssi.shimadzu.com/products/liquid-chromatograph-mass-spectrometry/triple-quadrupole-lc-msms/lcms-8060nx/index.html>
- [48] Keijzer, Matthijs & Bommel, Maarten R. & Keijzer, Regina & Knaller, Regina & Oberhumer, Edith. (2012). Indigo carmine: Understanding a problematic blue dye. *Studies in Conservation*. 57. S87-S95. DOI: 10.1179/2047058412Y.0000000058.
- [49] Elaborato della Dott.ssa Simona Morales, CENTRO RESTAURO TESSILE Conservazione e Restauro di Tessuti, Tappeti e Arazzi di Simona Morales, Sede legale: Via Paolo Gaidano 109/7, 10137 Torino
- [50] Konstantina Stathopoulou, LEMONIA Valianou, Alexios-Leandros Skaltsounis, Ioannis Karapanagiotis, Prokopios Magiatis, Structure elucidation and chromatographic identification of anthraquinone components of cochineal (*Dactylopius coccus*) detected in historical objects, *Analytica Chimica Acta*, Volume 804, 2013, Pages 264-272, ISSN 0003-2670, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.09.053>.
- [51] Lech K, Jarosz M. Identification of Polish cochineal (*Porphyrophora polonica* L.) in historical textiles by high-performance liquid chromatography coupled with spectrophotometric and tandem mass spectrometric detection. *Anal Bioanal Chem*. 2016

Ringraziamenti

Ringrazio la Dott.ssa Lelia Rozzo direttrice del Polo Culturale Diocesano di Tortona, responsabile dell'Ufficio Beni Culturali della Diocesi di Tortona per aver reso possibile questo mio lavoro di tesi e la restauratrice Dott.ssa Simona Morales per aver fornito i campioni che sono stati analizzati in questo lavoro di tesi e gli elaborati con i punti dei campionamenti.

Ringrazio il Professor Angelo Agostino e la Dott.ssa Maria Labate dell'Università di Torino - Dipartimento di Chimica per il loro contributo alle analisi XRF.

Ringrazio la Professoressa Maria Pia Riccardi e la Dott.ssa Maya Musa dell'Università di Pavia - Dipartimento di Scienze della Terra e dell'Ambiente per avere reso possibili le analisi SEM-EDX.

Ringrazio i Dottori Paolo Redegalli e Massimiliano Rigolone della Shimadzu Italia S.r.l. Via G.B. Cassinis, 7 20139 MILANO per aver reso possibili le analisi mediante HPLC-MS a triplo quadrupolo presso la loro sede.

Ringrazio il Professor Giorgio Gatti e il Dottor Andrea Marangon dell'Università del Piemonte Orientale per il loro contributo alle analisi FT-IR-ATR e il Dottor Masho Belay per il suo contributo alle analisi HPLC-MS.