

V. SPIZZICHINO, M. PISTILLI

Dipartimento Fusione e Tecnologie per la Sicurezza Nucleare
Divisione Tecnologie Fisiche per la Sicurezza e la Salute
Laboratorio Diagnostica e Metrologia
Centro Ricerche Frascati, Roma

C. CROVATO

Dipartimento Sostenibilità dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Protezione e valorizzazione del territorio
e del capitale naturale
Laboratorio di BioGeo Chimica Ambientale
Centro Ricerche Casaccia, Roma

D. MIRABILE GATTIA

Dipartimento Sostenibilità dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Divisione Tecnologie e processi dei materiali
per la sostenibilità
Laboratorio Materiali e processi chimico-fisici
Centro Ricerche Casaccia, Roma

**RAPPORTO FINALE SULLA CAMPAGNA DI MISURE
SULLA FONTANA DEI TRITONI DI VALLETTA
DEL 14-16 FEBBRAIO 2017**

RT/2018/20/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

V. SPIZZICHINO, M. PISTILLI

Dipartimento Fusione e Tecnologie per la Sicurezza Nucleare
Divisione Tecnologie Fisiche per la Sicurezza e la Salute
Laboratorio Diagnostica e Metrologia
Centro Ricerche Frascati, Roma

C. CROVATO

Dipartimento Sostenibilità dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Protezione e valorizzazione del territorio
e del capitale naturale
Laboratorio di BioGeo Chimica Ambientale
Centro Ricerche Casaccia, Roma

D. MIRABILE GATTIA

Dipartimento Sostenibilità dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Divisione Tecnologie e processi dei materiali
per la sostenibilità
Laboratorio Materiali e processi chimico-fisici
Centro Ricerche Casaccia, Roma

RAPPORTO FINALE SULLA CAMPAGNA DI MISURE SULLA FONTANA DEI TRITONI DI VALLETTA DEL 14-16 FEBBRAIO 2017

RT/2018/20/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

I rapporti tecnici sono scaricabili in formato pdf dal sito web ENEA alla pagina www.enea.it

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Agenzia

The technical and scientific contents of these reports express the opinion of the authors but not necessarily the opinion of ENEA.

RAPPORTO FINALE SULLA CAMPAGNA DI MISURE SULLA FONTANA DEI TRITONI DI VALLETTA DEL 14-16 FEBBRAIO 2017

V. Spizzichino, M. Pistilli, C. Crovato, D. Mirabile Gattia

Riassunto

La Fontana dei Tritoni (Triton Fountain) nei pressi di Valletta a Malta è un'opera d'arte di Vincent Apap, inaugurata nel 1959. Su una grande vasca di travertino, si ergono tre Tritoni in bronzo che sostengono una piccola vasca, anch'essa bronzea. Nell'ambito della collaborazione concordata tra ENEA e la ditta De Feo Restauri, durante il restauro del materiale lapideo sono state condotte delle indagini scientifiche dal Centro di ricerca ENEA di Frascati. In particolare dal 14 al 16 febbraio 2017 è stata svolta una campagna di misure in situ durante la quale sono state svolte analisi con strumentazioni portatili non invasive e sono stati prelevati campioni per analisi di laboratorio da svolgere successivamente. Le indagini sono state finalizzate alla caratterizzazione della superficie e delle forme di degrado presenti e alla valutazione dei processi di pulitura presi in considerazione..

Parole chiave: Diagnostica, forme di degrado, spettroscopia laser.

Abstract

The Triton Fountain in Valletta (Malta) is a work of art by Vincent Apap, inaugurated in 1959. On a large travertine marble tub, three bronze Tritons stand, supporting a small tub, in bronze too. In the frame of the collaboration between ENEA and De Feo Restauri, the ENEA Research Centre of Frascati has carried out scientific surveys for the restoration of the stone material, constituting the lower part of the fountain. In particular, in the period from 14 to 16 of February 2017, an in-situ measurement campaign has been conducted with portable non-invasive techniques. At that time, also, several different samples have been collected for laboratory analyses. Studies have been devoted to both the characterization of substrate and degradation forms, and the evaluation of the cleaning processes considered by Restorers..

Keywords: Diagnostics, degradation forms, laser spectroscopies.

INDICE

1 Introduzione	7
2 Caratterizzazione della superficie e delle forme di degrado presenti	8
3 Valutazione dei processi di pulitura	12
4 Misure su acqua immessa nella Fontana	18
5 Conclusioni	19

Rapporto finale sulla CAMPAGNA DI MISURE sulla FONTANA DEI TRITONI del 14-16 FEBBRAIO 2017

La Fontana dei Tritoni (Triton Fountain) nei pressi di Valletta a Malta è un'opera d'arte di Vincent Apap, inaugurata nel 1959. Su una grande vasca di travertino, si ergono tre Tritoni in bronzo che sostengono una piccola vasca, anch'essa bronzea. Nel 1986 è stata aggiunta una colonna in bronzo dallo stesso artista per sostenere maggiormente la piccola vasca.

Per il restauro del materiale lapideo, ovvero della parte bassa della fontana, sono state condotte delle indagini scientifiche dal Centro di ricerca ENEA di Frascati.

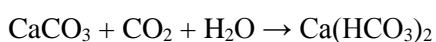
Nelle sezioni seguenti saranno illustrate le misure effettuate ed i risultati ottenuti sia per quanto riguarda la caratterizzazione della superficie e delle forme di degrado presenti, sia per la valutazione dei processi di pulitura presi in considerazione dai restauratori.

1 Introduzione

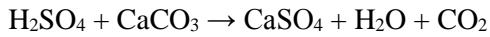
La grande vasca della Fontana dei Tritoni di Valletta è costituita di Travertino, ma la pietra costitutiva si presentava, ad inizio lavori, macchiata da una patina rossastra su tutta la superficie esterna. Le indagini tecnico-scientifiche hanno mirato a dare indicazioni sia sulle cause di tale degrado dell'opera, sia sui metodi più idonei alla sua rimozione, che riportassero la fontana al suo aspetto originale senza danneggiarla.

In Italia sono presenti ampi depositi di travertino, situati per la maggior parte nel Lazio, spesso adiacenti a centri vulcanici. Il travertino è una roccia sedimentaria calcarea, formata dalla precipitazione di carbonato di calcio (calcite) disciolto nell'acqua. Questa pietra ha un aspetto stratificato e una superficie irregolare dovuta alla presenza di cavità corrispondenti a impronte di foglie e vegetali o irregolarità di deposizione.

Le cause del suo degrado sono legate essenzialmente a processi di dissoluzione del carbonato di calcio in conseguenza di attacchi da parte di agenti aggressivi in ambiente acido. Le pietre calcaree, attaccate da acque contenenti anidride carbonica, trasformano i carbonati insolubili in bicarbonati solubili secondo la reazione:



Il processo è generalmente lento, ma lascia la superficie del materiale degradata e suscettibile di deterioramento a causa di altri processi. Si può verificare una nuova cristallizzazione del carbonato di calcio e, in assenza di dilavamento, si può formare una crosta dura e compatta, che può, infine, facilmente distaccarsi, portando quindi a un evidente danno conservativo. In tale crosta si può trovare gesso (solfato di calcio), frequentemente causato dalla presenza di acido solforico atmosferico nella pioggia, che dà vita ad una reazione di solfatazione del carbonato della calcite, secondo la reazione:



2 Caratterizzazione della superficie e delle forme di degrado presenti

Le misure spettroscopiche svolte sia in situ che in laboratorio hanno messo in evidenza la presenza, sulla superficie, di una patina non contenente calcite, responsabile della colorazione rossastra.

In figura 1 sono riportati gli spettri LIF (fluorescenza indotta da laser) ottenuti da misure svolte su un campione prelevato in situ e successivamente analizzato in laboratorio. Per tali misure è stato utilizzato un sistema con sorgente di eccitazione nell'ultravioletto (a 266 nm). Il campione derivava da un distacco del travertino della fontana ed è stato tagliato in modo da ottenere una sezione pulita ed intatta del materiale. Le misure sono state svolte sia su tale sezione che sulla superficie esterna, in più punti, sempre mediando su 16 misure eseguite su un'area di circa mezzo centimetro quadrato.

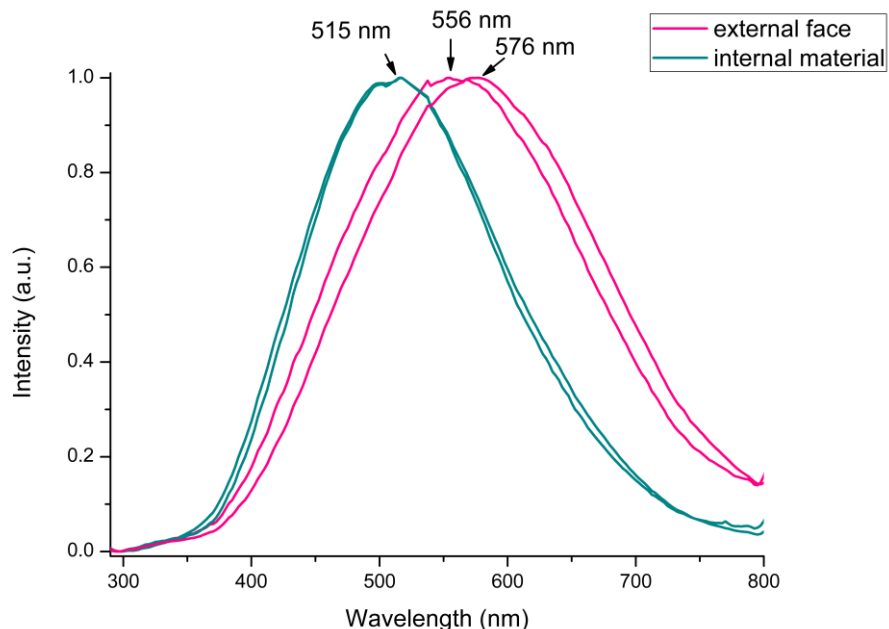


Figura 1: spettri LIF ottenuti su aree della sezione interna (verde) e su aree della superficie esterna (rosa) del campione di pietra prelevato da un distacco della fontana.

Il segnale LIF relativo alla sezione interna del campione, oltre ad essere ben riproducibile su ogni punto della faccia esaminata (documentando, quindi, l'omogeneità del materiale) è perfettamente in accordo con gli spettri LIF della calcite del travertino presenti nei database del Laboratorio [V.Spizzichino, F.Angelini, L.Caneve, F.Colao, R.Corrias, L.Ruggiero, *In situ study of modern synthetic materials and pigments in contemporary paintings by laser-induced fluorescence scanning. Studies in Conservation* **60** (2015) pp: S178-S184; Report ENEA progetto COBRA]. I segnali ottenuti, invece, sulla superficie esterna, non riferibili alla calcite, evidenziano una grossa disomogeneità della superficie stessa.

Su una porzione dello stesso campione prelevato dall'opera, sono state svolte osservazioni al microscopio ottico.

Le foto, presentate nelle figure 2 e 3 mettono in evidenza essenzialmente tre diversi materiali: il travertino costituente la fontana, un materiale usato per stuccare fessure e riempire cavità dovute ad imperfezioni proprie del travertino e, infine, un sottile strato esterno disomogeneo con spessore variabile, ma contenuto entro i 100 μm .

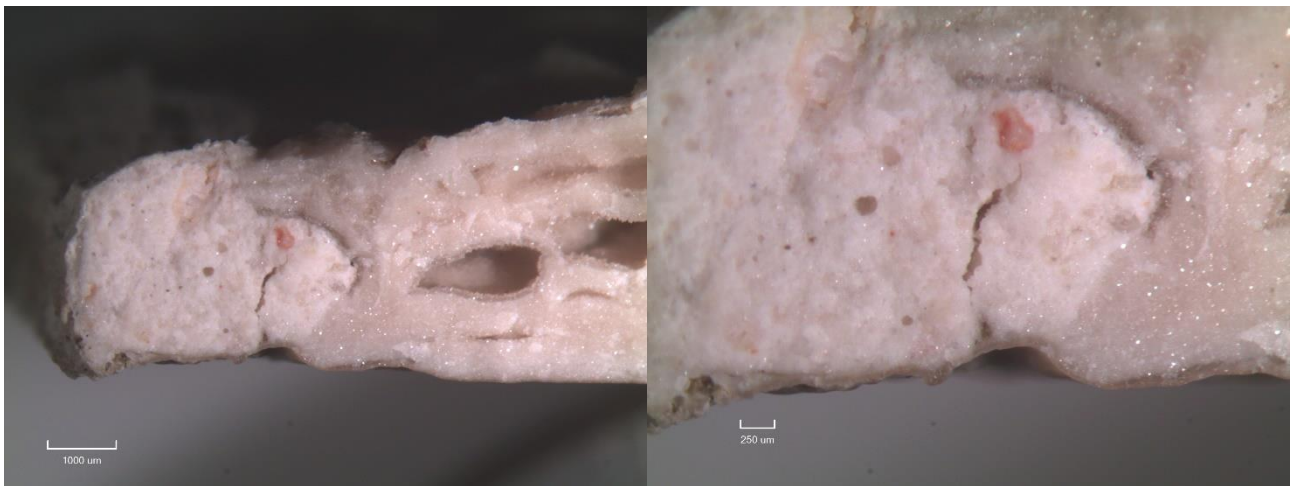


Figura 2: a sinistra: una sezione del campione dove è ben riconoscibile la stuccatura sulla sinistra, il travertino sulla destra ed il sottile strato esterno sulla faccia inferiore. A destra: un particolare della sezione ad ingrandimento doppio.

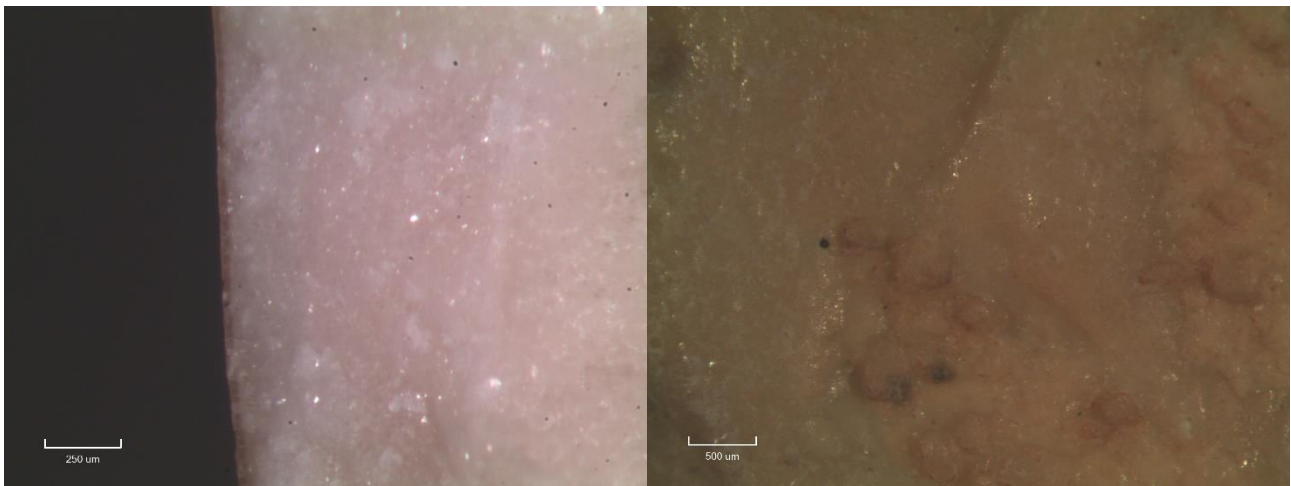


Figura 3: a sinistra: una sezione del campione dove si può notare il sottile strato esterno (caratterizzato, in questa zona, da uno spessore inferiore a 50 μm). A destra: un particolare della faccia che risulta coperta dallo strato esterno.

Uno studio mineralogico effettuato tramite misure di diffrazione di raggi X sul campione prelevato *in situ* dall'opera ha messo in evidenza la presenza di una sola fase cristallina, identificabile come CaCO_3 sotto forma di calcite, come mostrato dal diffrattogramma di figura 4.

Misure FTIR svolte sulla superficie esterna del campione prelevato in situ hanno rivelato la presenza di CaCO_3 , CaSO_4 e tracce di ossido di ferro Fe_2O_3 , come mostrato in figura 6, dove è possibile vedere lo spettro FTIR ottenuto, sovrapposto a spettri di riferimento di tali tre sostanze (che risultano anche essere le uniche tre sostanze rivelate dal software per il riconoscimento automatico dei componenti)

Tutte le misure svolte sono in accordo tra loro e fanno propendere per l'ipotesi che la superficie non pulita sia caratterizzata dalla presenza di un sottile strato di CaCO_3 amorfo ricristallizzato dovuto al degrado superficiale della calcite ad opera degli agenti atmosferici e dell'inquinamento ambientale. Ciò è confermato anche dalle tracce di solfato di calcio (probabile forma di degrado del carbonato) trovate. Le tracce di Fe_2O_3 rilevate indicano una co-precipitazione con la calcite amorfa degli ossidi di ferro presenti nell'acqua della fontana che scorre da decenni sulla superficie dell'opera.

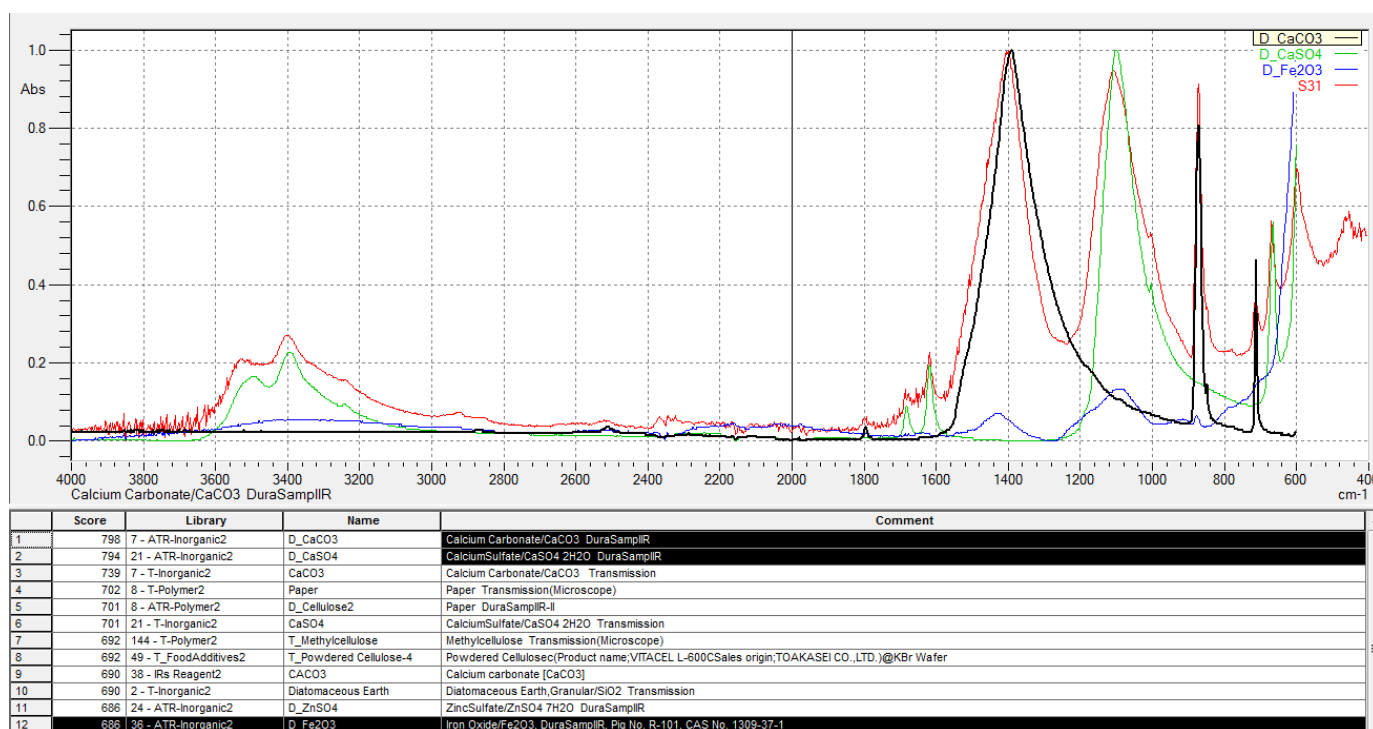


Figura 6: spettro FTIR relativo alla superficie esterna non pulita (rosso) confrontato con spettri di riferimento di CaCO_3 (nero), CaSO_4 (verde) e Fe_2O_3 (blu).

Sul materiale interno e sullo strato superficiale sono state svolte, infine, delle analisi SEM EDS, effettuate con uno strumento ZEISS EVO MA15. Esse hanno nuovamente confermato che sul materiale di base, travertino (CaCO_3 , figura 7), è presente, un sottile strato contenente Na, Cl, K, Mg, Si, S con tracce di Fe e Zn, Al (figura 8).

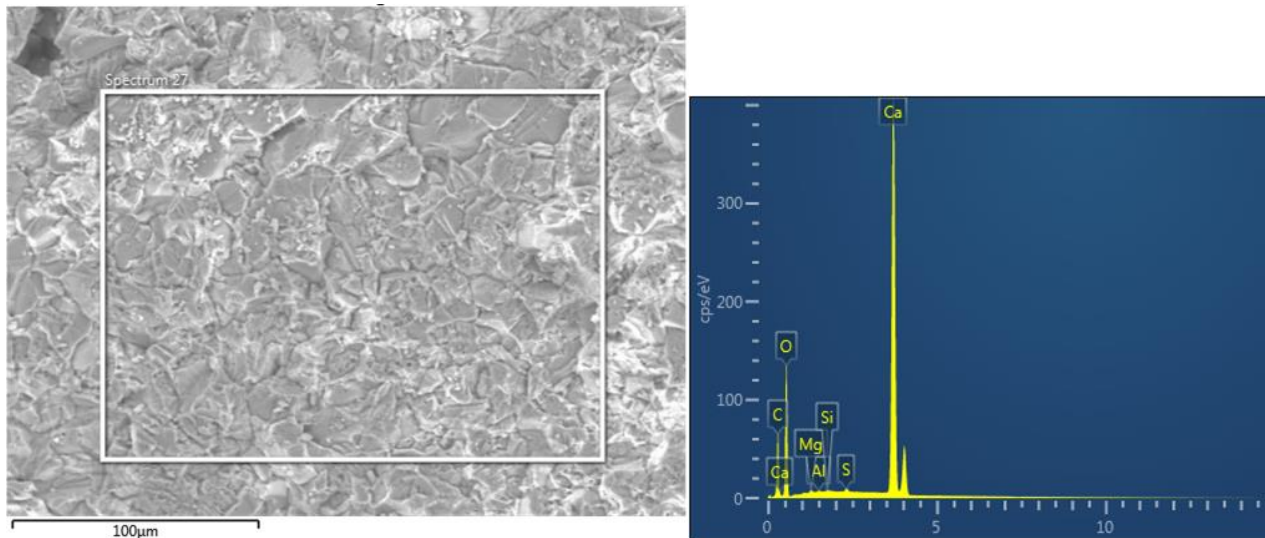


Figura 7: immagine SEM della zona del materiale costitutivo e relativo spettro EDS. Sono presenti principalmente i seguenti elementi: Ca, C e O.

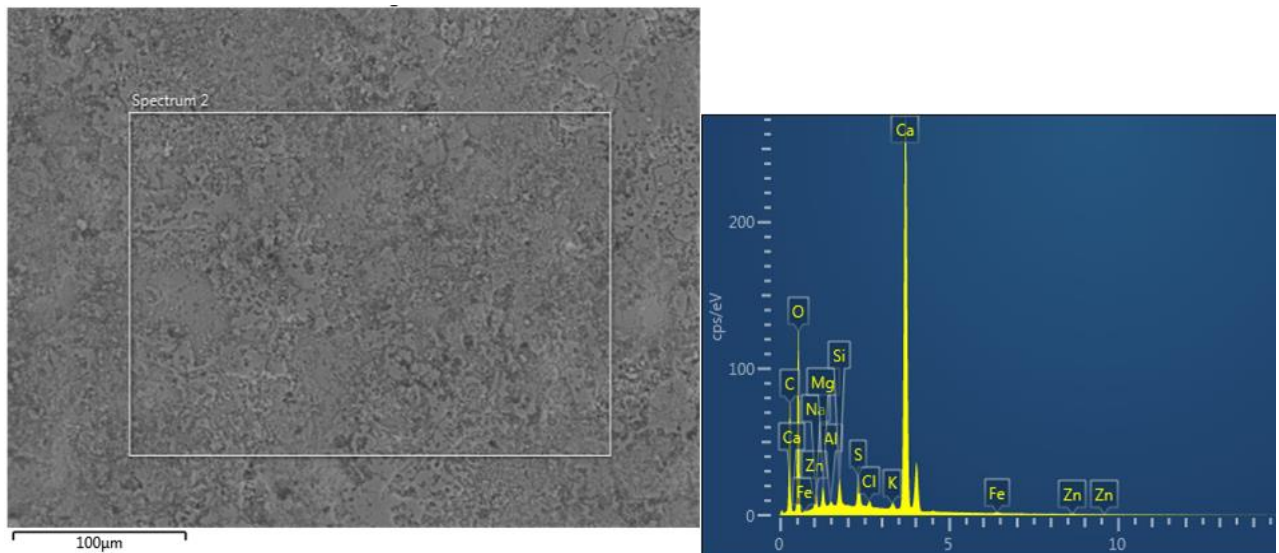


Figura 8: immagine SEM dello strato superficiale. Sono presenti principalmente i seguenti elementi: Na, Cl, K, Mg, Si, S con tracce di Fe e Zn, Al. Il segnale relativo al carbonato di calcio è ancora presente perché lo strato superficiale ha uno spessore molto fine.

La presenza di zolfo è da riferirsi al solfato di calcio (CaSO_4 o gesso) che si forma a seguito del degrado del CaCO_3 in presenza di acque e piogge contenenti bi- o triossidi di zolfo. Nessuna delle tecniche spettroscopiche messe in campo ha evidenziato in nessun modo la presenza di uno strato protettivo polimerico.

3 Valutazione dei processi di pulitura

Durante la campagna di misure in situ sono state svolte misure di colorimetria a contatto. In una prima fase sono state prese in considerazione quattro zone limitrofe (fig. 9a), in cui si sono svolte delle prove di pulitura a impacco da parte dei restauratori. Tutti gli impacchi usati sono costituiti da 50 gr di laponite (argilla colloidale

costituita da una miscela di silicati di sodio, magnesio e litio, in polvere) e 50 gr di arbocel (polpa di cellulosa), cambiando, a seconda della prova di pulitura, i solventi assorbiti (fig. 9b).

Per l'area 1, sono stati usati come solventi 45 gr di EDTA tetrasodico e 33 gr di EDTA bisodico; per l'area 2, 5,2 gr di l-cisteina e 7,5 gr di sodio idrosolfito; per l'area 3 carbonato d'ammonio in soluzione satura e acido citrico al 4%; per l'area 4, nuovamente carbonato d'ammonio in soluzione satura ed EDTA bisodico al 4%.

Tutti gli impacchi sono rimasti a contatto con la superficie lapidea per 24 ore. Gli effetti sono documentati nelle foto di figura 10 e 11.

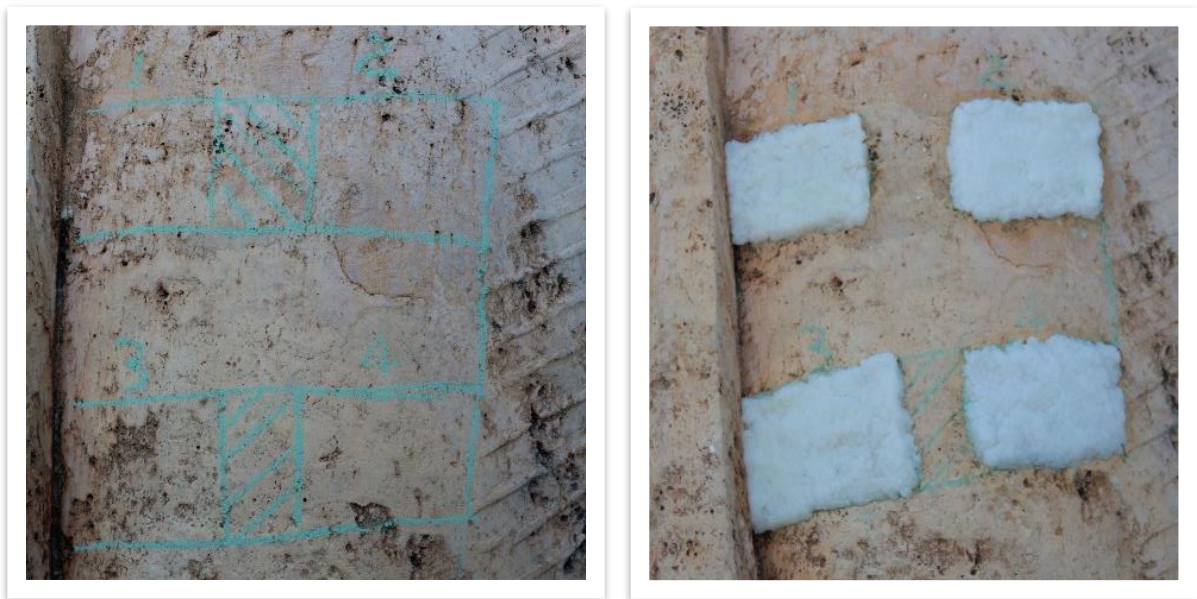


Figura 9: a) a sinistra sono visibili le quattro aree scelte per lo svolgimento dei test di pulitura. b) a destra, gli impacchi applicati.

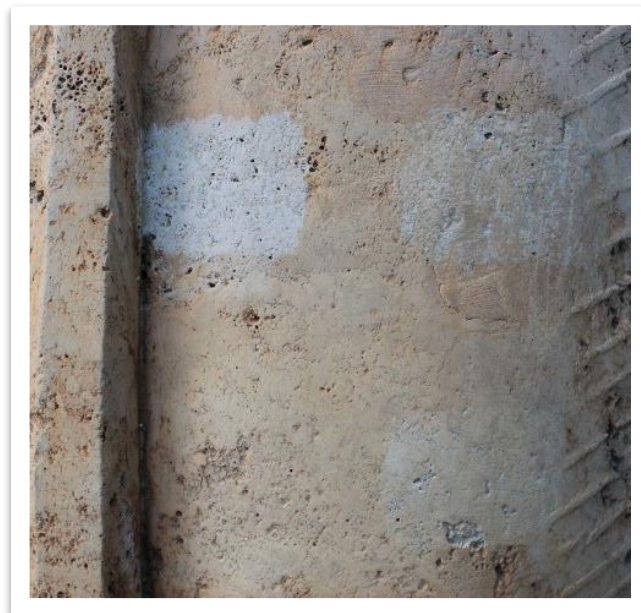


Figura 10: effetti dei quattro differenti impacchi sulle aree prescelte ed analizzate.

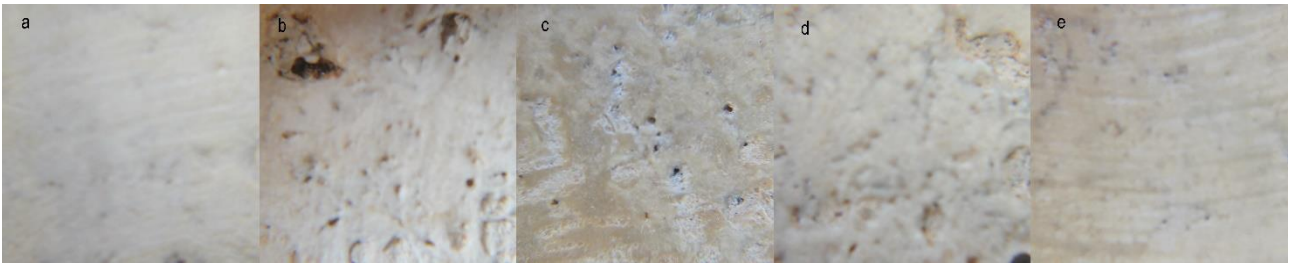


Figura 11: foto macro di: a) area non trattata adiacente alle aree trattate, b) area 1 (alto a sinistra in figura 9), c) area 2 (alto a destra), d) area 3 (basso a sinistra), e) area 4 (basso a destra). Ogni area quadrata fotografata ha il lato pari a 12,3 mm.

Gli effetti di scolorimento, in parte visibili anche ad occhio nudo, sono stati quantificati con misure di colorimetria. Su ciascuna area sono state svolte 10 misure (evitando le micro-zone con disomogeneità evidenti del materiale lapideo) poi mediate per tenere conto della variabilità puntuale del risultato del trattamento. In tabella 1 sono riportati i valori delle coordinate colorimetriche nello spazio $L^*a^*b^*$ per le quattro aree prima e dopo il trattamento. In tabella 2, invece, si trovano i valori di differenza di colore ΔE , definito come:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

Tale valore di ΔE permette di valutare in modo quantitativo le variazioni di colore della superficie studiata.

	L_pre	L_post	a_pre	a_post	b_pre	b_post
area 1	66.331	75.587	8.475	2.5444	28.885	12.172
area 2	65.99636	70.184	8.062727	4.711	26.16636	18.831
area 3	70.64222	70.408	7.164444	6.34	29.78667	24.675
area 4	71.191	74.607	6.537	4.327	27.6046	22.639

Tabella 1: valori delle coordinate colorimetriche pre e post trattamenti per le quattro aree studiate.

ΔE_1	20.00437
ΔE_2	9.087239
ΔE_3	5.183024
ΔE_4	6.419528

Tabella 2: valori di ΔE per le quattro aree studiate.

In figura 12 sono riportati gli spettri di riflettanza ottenuti per le quattro aree prima e dopo il trattamento chimico.

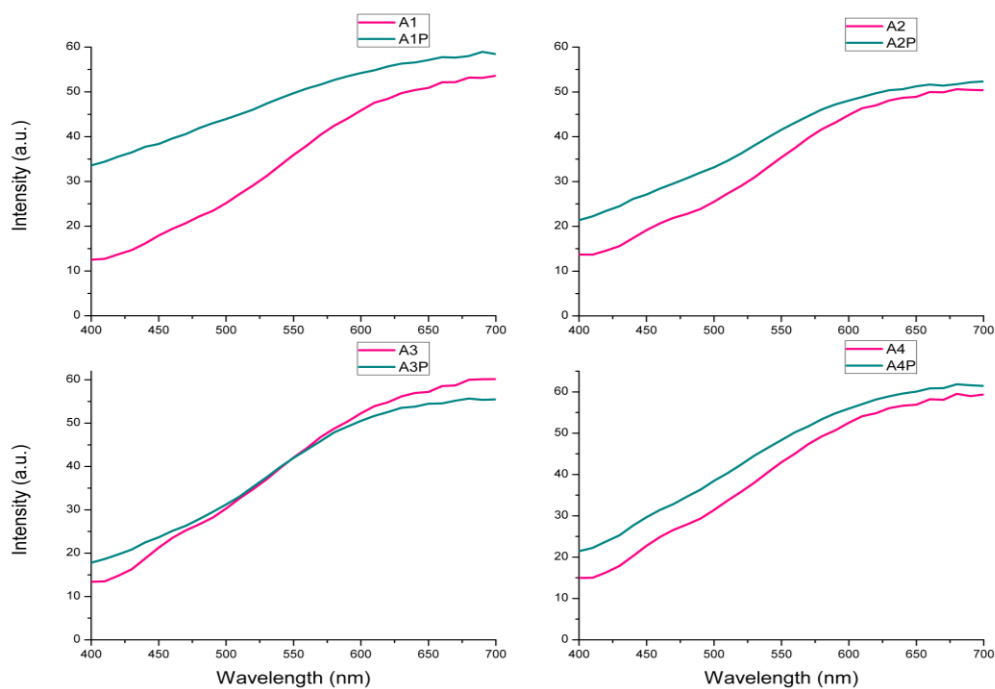


Figura 12: spettri di riflettanza per le quattro aree prima e dopo (P) il trattamento chimico.

Il maggior effetto evidenziabile sulla zona 1 è giustificato dalle caratteristiche maggiormente aggressive dell'EDTA, acido etilendiamminotetracetico. Particolarmente quando è in forma bisodica ($\text{Na}_2[\text{H}_2\text{EDTA}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), l'EDTA forma complessi stabili con moltissimi cationi ed è fortemente efficace contro le macchie dovute alla presenza di ossidi, come, ad esempio, gli ossidi di ferro.

Sulle aree selezionate per i test dei trattamenti sono state svolte numerose misure di spettroscopia Raman prima dell'applicazione degli impacchi. In tutti i punti studiati di tutte e quattro le aree, come risulta evidente da figura 13, non è mai risultato visibile il caratteristico spettro della calcite (con picchi principali a 1084 , 280 e 157 cm^{-1}), presente invece negli spettri raccolti dopo il trattamento sull'area 1 (figura 14). Ancora però assente negli spettri post trattamento sulle altre tre aree.

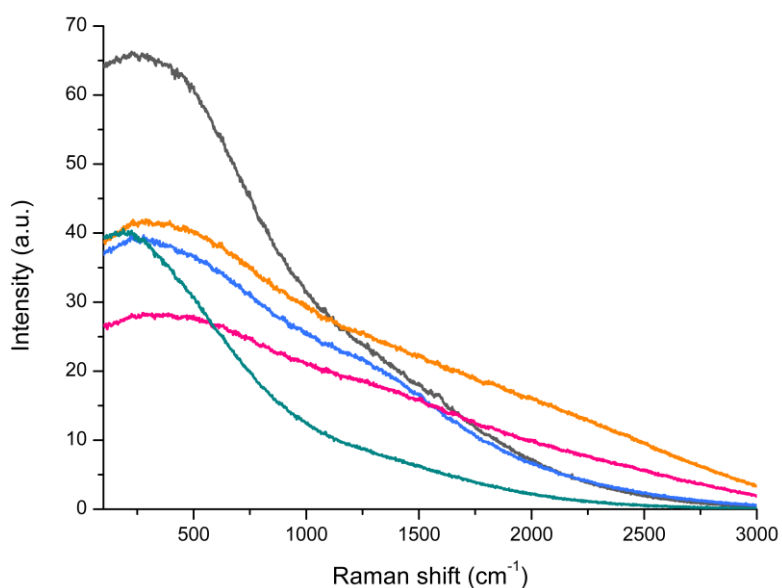


Figura 13: spettri Raman ottenuti sulle diverse aree prima che venissero sottoposte a trattamento di pulitura chimica.

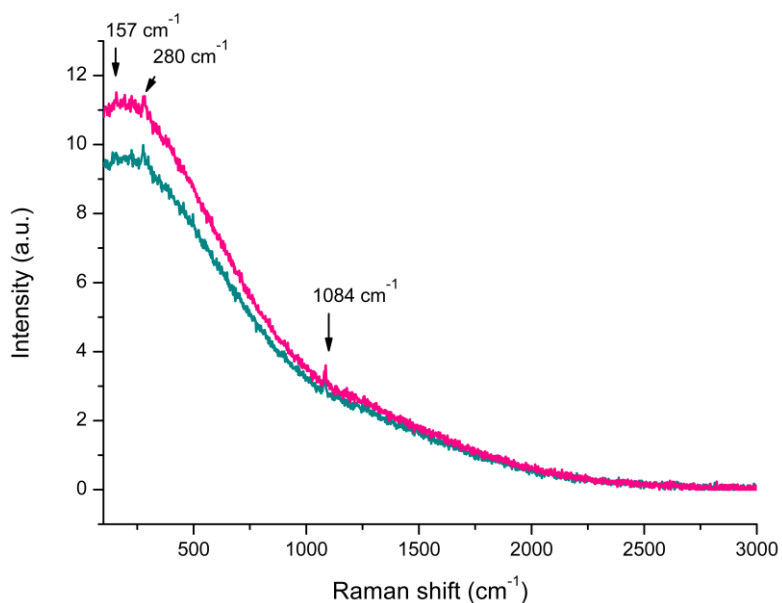


Figura 14: spettri Raman ottenuti su due diversi punti dell'area 1 dopo il trattamento di pulitura chimica.

Le misure FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) svolte in laboratorio sugli impacchi non hanno evidenziato, per le quattro aree studiate, la rimozione di CaCO_3 , almeno entro i limiti di rilevabilità dello strumento usato. Come visibile nelle figure 15-18, le differenze tra gli spettri FTIR effettuate sugli impacchi tal quali e sui tamponi prelevati dopo il trattamento sono essenzialmente riconducibili alla differente umidità contenuta dai campioni.

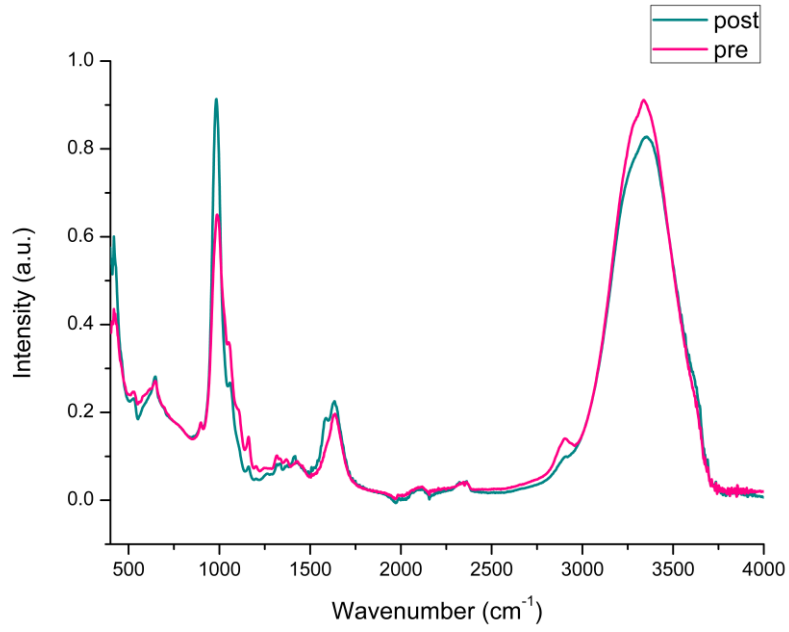


Figura 15: spettri FTIR degli impacchi pre e post trattamento per l'area numero 1

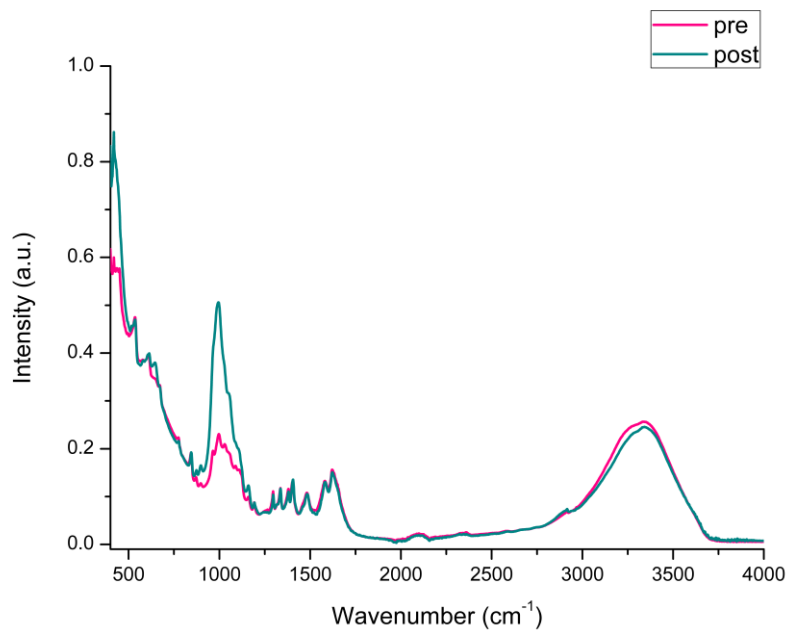


Figura 16: spettri FTIR degli impacchi pre e post trattamento per l'area numero 2.

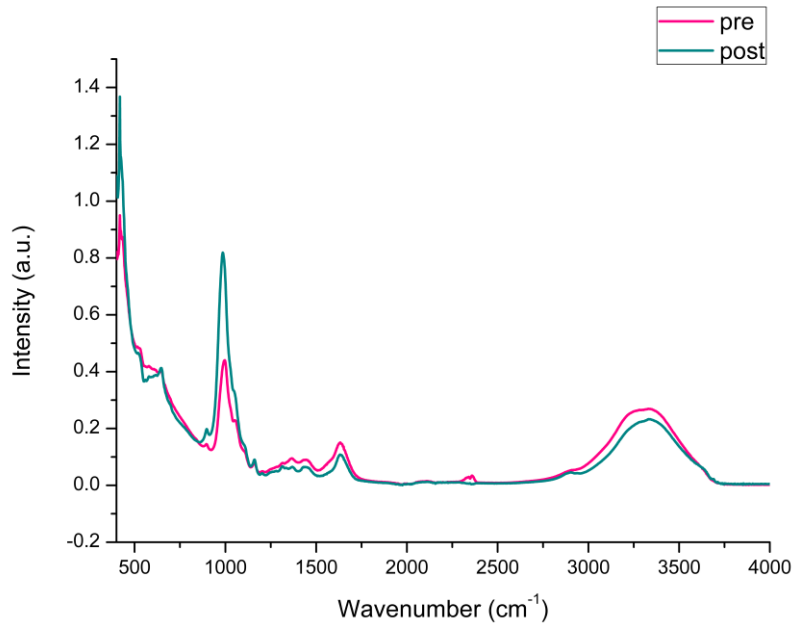


Figura 17: spettri FTIR degli impacchi pre e post trattamento per l'area numero 3.

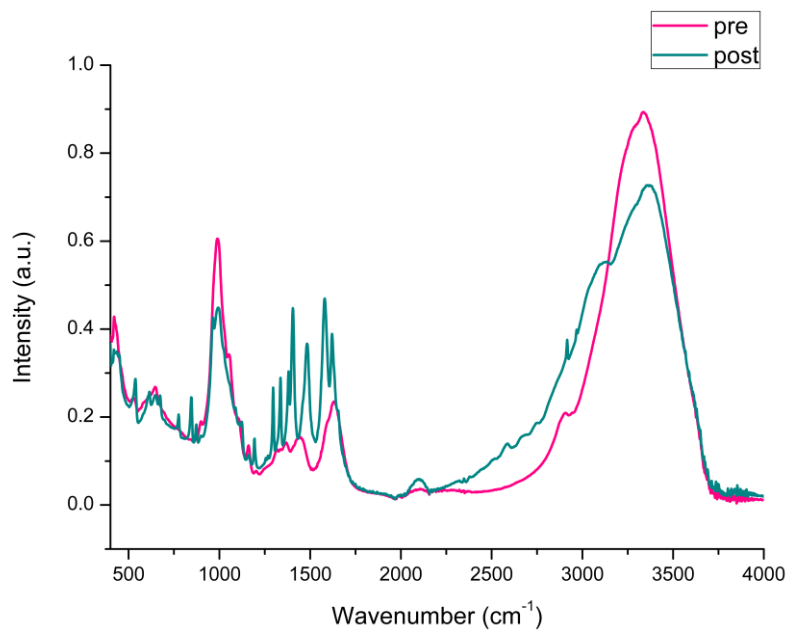


Figura 18: spettri FTIR degli impacchi pre e post trattamento per l'area numero 4.

4 Misure su acqua immessa nella Fontana

Campioni di acqua immessa nella fontana sono stati prelevati ad inizio lavori (campione 1) ed al termine dei lavori di rifacimento del sistema idrico dell'intera piazza (campione 2). Tali campioni sono stati analizzati per valutarne le caratteristiche chimico-fisiche con un sistema HI 9811-5 della Hanna Instruments. In particolare

sono stati misura pH, conducibilità totale e sali disciolti totali (TDS). Le misure sono state ripetute più volte ed i valori medi ottenuti sono riportati in tabella 3.

	pH	conducibilità	sali disciolti (TDS)
		($\mu\text{S}/\text{cm}$)	(mg/l)
CAMPIONE 1	7.8	1780	880
CAMPIONE 2	7.9	2430	1200

Tabella 3: parametri chimico-fisici per i campioni di acqua immessa nella fontana prima (1) e dopo (2) i lavori di restauro dell'intera area.

5 Conclusioni

Le misure condotte in situ sull'opera della Fontana dei Tritoni e in laboratorio su campioni rappresentativi prelevati dall'opera stessa hanno fornito tutti risultati in concordanza tra loro, mettendo in evidenza la presenza di travertino come unico materiale costituente e di un sottile strato esterno, non contenente sostanze polimeriche, ma ricco di Na, Cl, K, Mg, Si, S, ossidi di ferro e gesso. Tale strato è risultato di spessore variabile e disomogeneo, ma sempre contenuto entro i 100 μm . L'intervento ha, inoltre, mirato a valutare differenti metodi di pulitura chimica della superficie: l'effetto sulla superficie di quattro diversi tipi di impacco è stato valutato sia in campo che in laboratorio. Le misure hanno evidenziato che i trattamenti hanno differente efficacia, ma per nessuno di essi sono state rilevate tracce di rimozione della calcite del travertino, almeno entro i limiti di rivelabilità degli strumenti usati.

ENEA
Servizio Promozione e Comunicazione
www.enea.it

Stampa: Laboratorio Tecnografico ENEA - C.R. Frascati
gennaio 2019