

Erica Mannucci
Giuseppe Zerbi

Tecniche innovative per lo studio di materiali nei Beni Culturali: spettroscopie infrarosse e Raman

Innovative techniques in the study of materials in the Cultural Heritage: infrared and Raman spectroscopy

Introduzione

Gli studi nel campo della Conservazione dei Beni Culturali richiedono oggi contributi ed analisi di carattere scientifico che permettano l'identificazione delle componenti chimiche che costituiscono i materiali in genere e che consentano di caratterizzare lo stato di conservazione degli stessi.

È inoltre ovvio che, nell'affrontare i problemi della conservazione, sorge la necessità di poter disporre di tecniche d'indagine il più possibile non distruttive. A tal fine, il nostro gruppo di ricerca utilizza tecniche diagnostiche di tipo ottico (spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier, spettroscopia Raman) per cercare di comprendere alcune problematiche *scientifiche* che ogni lavoro di restauro necessariamente comporta. È noto che, in tutte le molecole, gli atomi eseguono dei moti vibratori che possono essere sperimentalmente evidenziati da opportune misure fisiche di tipo ottico. I moti vibrazionali degli atomi delle molecole possono venire eccitati per interazione con un'onda elettromagnetica; illuminando il campione con particolari fasci di luce è cioè possibile registrare i cosiddetti *spettri vibrazionali*.

Lo spettro vibrazionale di una molecola è sostanzialmente unico e può essere considerato come *l'impronta digitale* della molecola stessa.

La spettroscopia vibrazionale può quindi essere

Introduction

The studies in the field of conservation of Cultural Heritage require today a scientific approach to the various analysis which provide the way to identify the chemical composition of materials in general and which allow to characterize their state of conservation. It is obvious that in facing the problems of conservation it is mandatory to use techniques which must be non-destructive.

At this aim our research group has paid much attention in the use of optical diagnostic tools (Fourier Transform Infrared spectroscopy, Raman Spectroscopy) with the purpose to understand the problem presented by the restorer and to solve them in terms of a scientific approach.

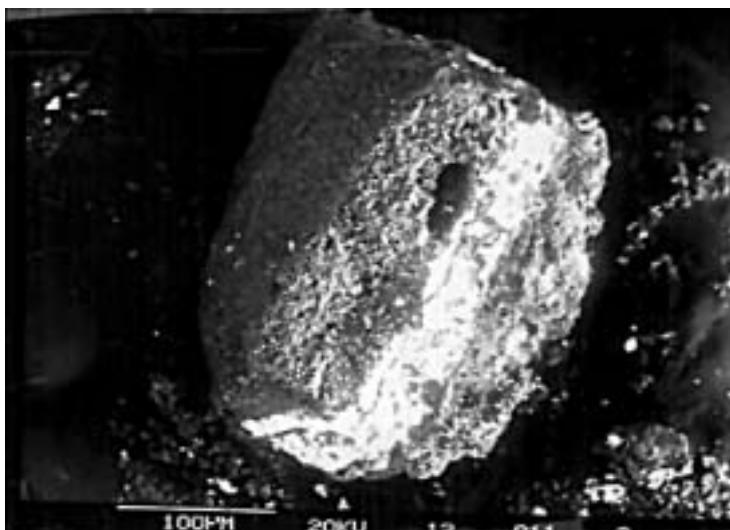
It is well known that in all molecules atoms perform vibrational motions which can be experimentally revealed by means of physical optical measurements. The vibrational motions of the atoms in the molecules can be excited by the interaction of an electromagnetic wave, i.e. by a light of a suitable wavelength; it is then possible to record the so called *vibrational spectra* with fully automatic instruments which are the results of extremely interesting new technologies. The vibrational spectrum of a molecule is unique and can be considered as the *fingerprint* of the molecule itself. Vibrational spectroscopy can then be used as a diagnostic tool for the determination of the chemical composition of a given substance.

In this work we try briefly to present a few cases of the use of vibrational spectroscopy in the field of Cultural Heritage.

1. Painting materials: characterization of some of the organic and inorganic components related to the restoration work of Last Supper by Leonardo Da Vinci;
 2. Stone Materials: study of the use of polymeric materials for the protection of some monuments in the Lombardia Region;
 3. Paper materials: identification of the pigments in the filigreed capital letters on manuscripts.
- The work of identification is made easier and faster having collected data base which collect infrared and Raman spectra of materials used as reference. As in all analytical spectroscopic analysis the correlations between characteristic *group frequencies* have been adopted.

1.

Fotografia al SEM di un campione prelevato dall'Ultima Cena di Leonardo da Vinci
SEM of a sample taken from the Last Supper by Leonardo da Vinci



usata a scopo diagnostico per il riconoscimento chimico di una sostanza.

In questo lavoro si cercheranno di illustrare brevemente alcuni casi di applicazione della spettroscopia vibrazionale allo studio di diversi materiali nel campo dei Beni Culturali:

1. Materiali pittorici: caratterizzazione di alcune delle componenti organiche ed inorganiche coinvolte nei lavori di restauro dell'Ultima Cena di Leonardo da Vinci;
2. Materiali lapidei: studio di interventi protettivi a carattere polimerico effettuati su monumenti lombardi;
3. Materiali cartacei: identificazione di pigmenti costituenti iniziali filigranate su carte membranacee manoscritte.

Per facilitare l'indagine spettroscopica e permettere quindi una rapida identificazione delle sostanze presenti nei materiali in esame, sono state costituite diverse banche dati registrando spettri infrarossi e Raman di materiali di riferimento.

L'analisi correlativa degli spettri mediante lo studio di vibrazioni localizzate di gruppo ha costituito lo strumento analitico primario di tutti i casi considerati.

Last Supper by Leonardo da Vinci

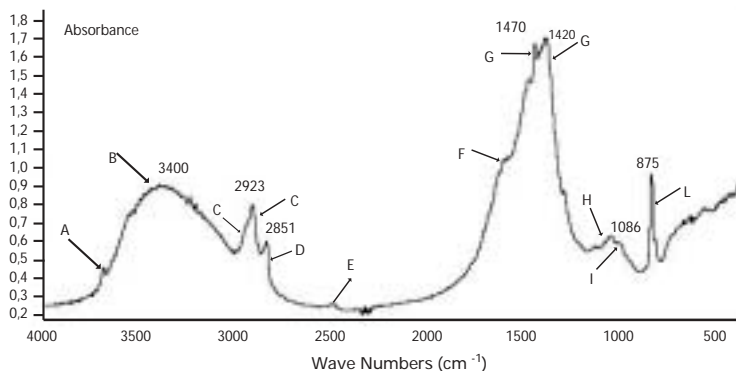
During the first part of the restoration carried out a few years ago, our research group was involved in the analysis and documentation with physical measurements at the chemical level of the organic and/or inorganic components involved in the restoration works. 14 samples have been taken in various sections of the painting. The average size of each sample was of approximately 0.5 mm.

Some of the samples removed from the painting consist of a series of stacked layers which should correspond to the various phases of the making of the painting [Figure 1']. We can distinguish in general the plaster in contact with the underlying wall, a layer of *preparation*, an intermediate layer and finally the layer with the pigment. In order to identify the organic components generally existing everywhere in all the samples examines we take as reference the infrared spectrum of sample 1 taken from the *Mantel of Saint Simon* [Figure 2'].

In this spectrum the absorption peaks labeled as A, E, G and L originate from the inorganic fraction of the substrate (calcium carbonate and magnesium hydroxyde) while the organic fraction can be identified by a few characteristic peaks as follows:

2.

Campione prelevato dal
"Manto di San Simone"
dell'Ultima Cena di Leonardo
da Vinci: spettro FT-IR
Sample taken from "Mantel of
Saint Simon" of the Last
Supper by Leonardo Da Vinci



L'Ultima Cena di Leonardo da Vinci

Durante la prima fase dei lavori di restauro condotti in questi ultimi anni sull'Ultima Cena, al nostro gruppo di ricerca era stato richiesto di analizzare e documentare con misure fisiche a livello chimico molecolare le componenti organiche e/o inorganiche coinvolte nei lavori di conservazione. Sono stati prelevati 14 campioni in zone diverse del dipinto. La dimensione media dei campioni è di circa 0,5 mm.

I campioni prelevati si presentano in genere come una serie di strati sovrapposti che dovrebbero corrispondere alle diverse fasi di realizzazione del dipinto [Figura 1']. Si distinguono in genere l'intonaco depositato su una struttura muraria, uno strato di preparazione, una stesura intermedia e, in ultimo, la pellicola pittorica.

Al fine di identificare le componenti organiche ed inorganiche presenti, in media, su tutti i campioni esaminati, assumiamo come riferimento lo spettro infrarosso del campione 1 prelevato dal *Manto di San Simone* [Figura 2'].

L'analisi di tale spettro ha permesso di identificare i picchi A,E,G,L come provenienti dalla frazione inorganica del supporto (carbonato di calcio e

the strong and broad band B (near 3400 cm^{-1}) immediately suggests the existence of groups OH (hydroxyl or aromatic) variously linked by hydrogen bonds. The triplet C*, C and D is associated to the stretching of the C-H bonds of $-\text{CH}_3$ (C*) and CH_2 (C and D) occurring either in natural oils or in mineral or natural waxes.

The deformation vibrations of the CH_2 groups give rise to the band near 1470 cm^{-1} (G*) and a band near 720 cm^{-1} (CH_2 rocking of CH_2 groups in long polymethylene chains. This line is very weak in the samples of the Last Supper but is clearly noticeable in the spectra of linseed oil and beeswax.

A broad and complex structure is observed between $1050\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ where generally the stretching of the group C-O is observed in alcohols, ethers and esters.

The infrared spectrum of shellac, organic resins used in the restoration work carried out after 1946 under the direction of M. Pelliccioli, coincide almost exactly with the spectrum of the samples examined. The occurrence on the painting of beeswax [Figure 3'] has been supported by the FT-Raman spectrum of sample 5 where the observed lines turn out to be almost identical to those of the

magnesio idrossido) mentre, per l'identificazione della frazione organica, sono state individuate bande caratteristiche di alcuni gruppi funzionali che hanno permesso di riconoscere alcune classi di composti chimici. Alle alte frequenze, il picco intenso e largo B (3400 cm^{-1} circa) indica l'esistenza di gruppi OH ossidrilici e/o fenolici (variamente legati con legame idrogeno) mentre il tripletto C*, C e D è associato alle vibrazioni di stiramento dei legami CH di gruppi metilici CH_3 (C*) e metilenici CH_2 (C, D) presenti sia negli oli naturali che nelle cere. Le vibrazioni di deformazione di gruppi CH_2 originano una banda a circa 1470 cm^{-1} (G*) e una banda a 720 cm^{-1} (da associare al moto dei CH_2 rocking di lunghe catene polimetileniche) troppo debole per essere osservata nei campioni della Cena, ma chiaramente visibile negli spettri relativi all'olio di lino e alla cera d'api.

Una struttura larga e complessa è invece osservata intorno a $1050\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ dove, in genere, sono presenti gli assorbimenti dovuti alle vibrazioni di alcoli, eteri ed esteri. Lo spettro della gommalacca, resina organica utilizzata nei restauri condotti dopo il 1946 sotto la direzione di M. Pelliccioli, coincide quasi esattamente con la parte organica dei campioni esaminati.

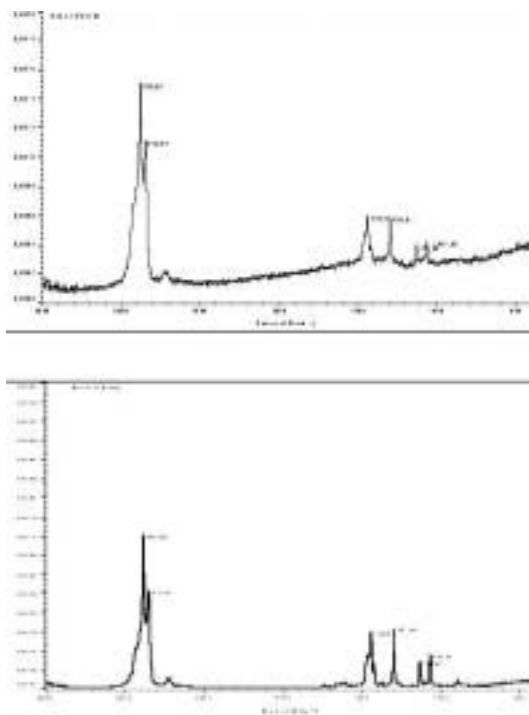
La presenza di cera d'api [Figura 3*] sul dipinto è stata invece confermata dallo spettro FT-Raman del campione 5 le cui bande risultano essere quasi identiche a quelle dello spettro della cera d'api pura. (per una più completa trattazione delle analisi svolte si rimanda alla bibliografia indicata).

Studio di interventi protettivi a carattere polimerico effettuati su monumenti lombardi

La spettroscopia vibrazionale si è rivelata essere un utile strumento anche nell'analisi di materiali lapidei e delle loro problematiche di degrado e

3. Spettro FT-Raman di un campione prelevato dalla tovaglia dell'Ultima Cena di Leonardo da Vinci confrontato con lo spettro FT-Raman della cera d'api

FT-Raman spectrum of a sample taken from the table-cloth of the Last Supper by Leonardo da Vinci compared with the FT Raman spectrum of Beeswax



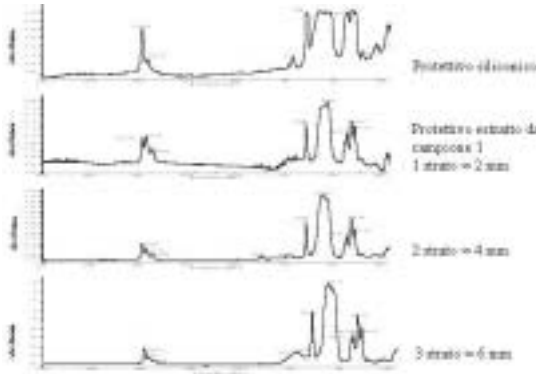
pure beeswax. For a more complete discussion of these analysis we refer to the bibliography quoted at the end of this paper.

Study of the protective actions with polymer materials on monuments in the Lombardia Region

Vibrational spectroscopy turned out to be an essential tool also in the analysis of stone materials and of the associated problems of their degradation and conservation. In the past thirty years the interest of researchers has focussed the attention to the decay processes of stones; on the contrary not much has

4.

Spettri infrarossi a diverse profondità di un protettivo silicico applicato su provino di Calcarenite di Noto
Infrared spectra at different penetration depths of a silicon protective applied on a sample of the stone of Calcarenite of Noto



conservazione.

Negli ultimi trent'anni infatti, il crescente interesse dei ricercatori per il problema della conservazione dei materiali lapidei ha senza dubbio apportato notevoli progressi nella comprensione dei meccanismi di degrado della pietra ma, per contro, un eguale progresso non è stato riscontrato per le operazioni di protezione.

Dalla collaborazione tra il nostro laboratorio e il Dipartimento di Conservazione e Storia dell'Architettura, è nata la proposta di utilizzo della spettroscopia vibrazionale quale metodo d'indagine complementare a quelli generalmente utilizzati, al fine di poter dare un contributo nuovo ad alcuni problemi ancora aperti nel campo della protezione dei materiali lapidei:

- Profondità di penetrazione del protettivo;
- Interazione protettivo – supporto;
- Permanenza o eventuale allontanamento del protettivo dal supporto anche a distanza di anni dalla sua applicazione.

Come materiali rappresentativi sono stati scelti alcuni protettivi chimici appartenenti rispettivamente alle classi dei materiali silicici e fluorurati.

been developed for the actions of protection.

From a collaboration between our laboratory and the Department of Conservation and History of Architecture, a project has developed to use Vibrational Spectroscopy as a tool for the study of the processes of protection and conservation of stone materials by means of polymeric substances. The points of interest in the research were the following :

- Depth of penetration of the protective substance;
- Interaction between stone and protective material;
- Existence, decay and possible removal of the polymeric protective also after many years of its application.

As representative materials we have chosen a few chemical substances which belong to the class of silicon or fluoromaterials. Most of the samples examined were prepared in the laboratory; it has been also possible to remove *in situ* some of the old materials deposited on a few monuments many years ago (30 years).

The laboratory tests were carried out on two stone materials characterized by a different porosity, namely Marble of Candoglia and Calcarenite of Noto.

The infrared spectra have shown that:

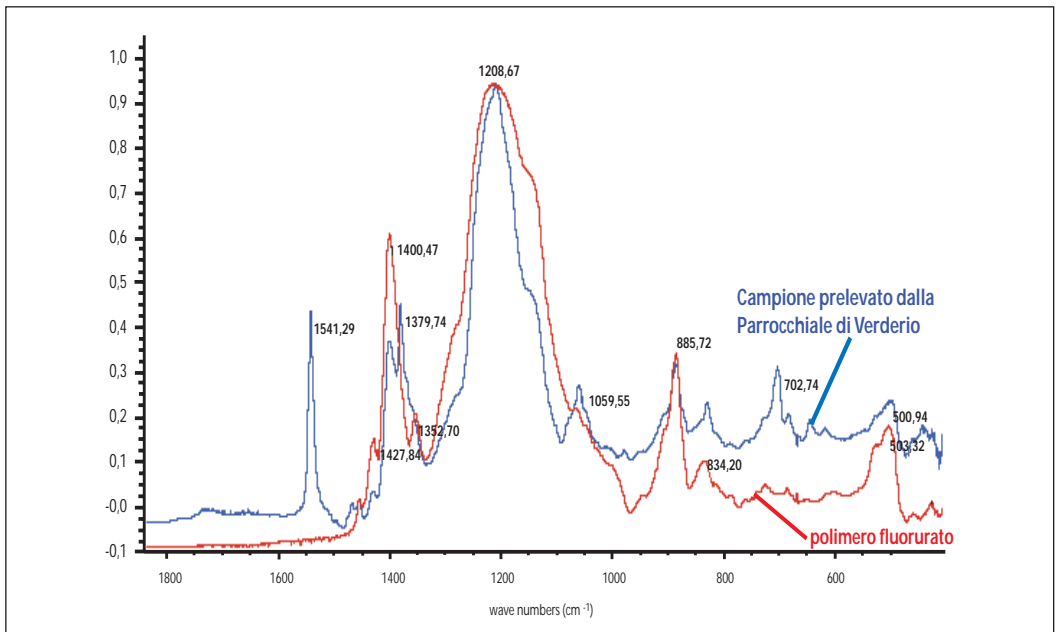
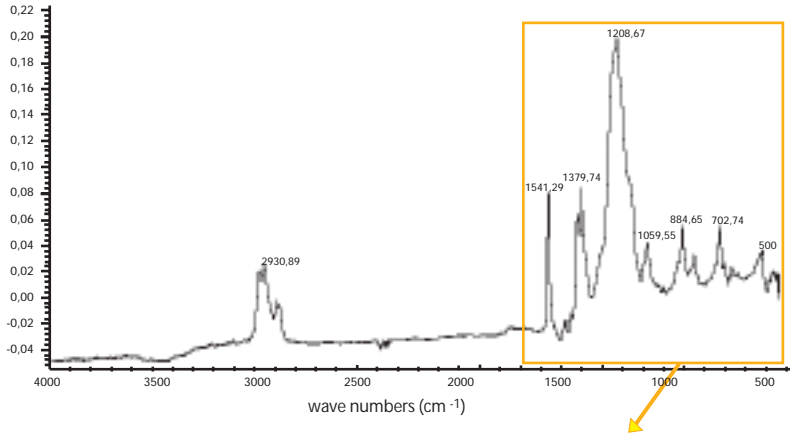
- The depth of penetration can reach value of 6 mm (this is the limit of the measurements we have carried out) on the Calcarenite of Noto while only 2 mm on Marble of Candoglia [Figure 4*];
- The distribution at different depths can be non homogeneous;
- If the protective consists of a mixture of various components fractions can be separated along the penetration.

Regarding the *in situ* analysis, i.e. from samples taken directly from the monument after many years, with vibrational spectroscopy we have iden-

5.

Spettro infrarosso di un campione prelevato dalla Parrocchiale di Verderio: si osservano le bande caratteristiche del protettivo fluorurato e altre bande attribuibili a sostanze e materiali che, nel corso del tempo, si sono depositate sulla superficie del monumento

Infrared spectrum taken from the Parochial Church of Verderio: notice the bands characteristic of the original fluorinated protective and the bands to be assigned to substances and materials which were deposited on the surface of the monument along the years starting from 1992



Sono stati esaminati principalmente campioni preparati in laboratorio ed è stato anche possibile effettuare alcuni prelievi *in situ* su alcuni monumenti lombardi trattati con protettivi diversi.

La scelta dei provini su cui effettuare la sperimentazione di laboratorio è ricaduta su due pietre caratterizzate da una diversa porosità: Marmo di Candoglia e Calcarenite di Noto.

Gli spettri di assorbimento infrarosso hanno dimostrato che:

- Il protettivo può penetrare nel provino raggiungendo in genere profondità di 6 mm (limite delle misure effettuate) sulla Calcarenite di Noto e di 2 mm sul marmo di Candoglia [Figura 4'];
 - La distribuzione a diverse profondità può non essere chimicamente omogenea;
 - Può avvenire una separazione di frazioni chimicamente diverse originate da un protettivo inizialmente costituito da una miscela di componenti.
- Per quel che riguarda le analisi *in situ*, la spettroscopia vibrazionale si è rivelata strumento utile ai fini dell'identificazione degli effetti ambientali e della permanenza o meno del protettivo, a distanza di anni, dalla superficie lapidea. A titolo di esempio, sulla Parrocchiale di Verderio (CO), trattata nel 1992 con un elastomero fluorurato, gli spettri infrarossi hanno rivelato la presenza del protettivo e la co-presenza di sostanze e materiali che, nel corso del tempo, si sono depositate sulla superficie del monumento [Figura 5'].

Identificazione di pigmenti costituenti iniziali filigranate su carte membranacee manoscritte

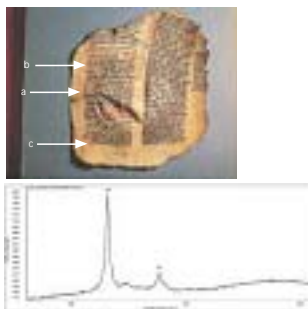
La spettroscopia Raman, dato il suo carattere intrinsecamente non distruttivo, è oggi molto utilizzata per l'identificazione di pigmenti su dipinti su tela, affreschi, manoscritti, ecc.

Riportiamo, a titolo di esempio, un'analisi effettuata in collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Nucleare su carte manoscritte conservate presso la Biblioteca Universitaria di Torino, la cui decorazione era stata ottenuta a partire da una tavolozza basata essenzialmente su due colori: rosso e blu.

Lo spettrometro Raman ha permesso di effettuare l'analisi senza alcun prelievo di campione focalizzando direttamente il raggio laser (linea eccitatrice a 632,8 nm) sul pigmento di interesse.

Il cinabro è risultato essere il pigmento rosso utilizzato nel corpo delle lettere, negli elementi orna-

6. Lo Spettro Raman del colore rosso presente sulla carta membranacea ha permesso di identificare come cinabro il pigmento utilizzato
Raman spectrum of the red pigment on the manuscripts which has been identified as cinnabar



tified the effects of the environment. As an example the external walls of the Parochial Church of Verderio were covered by a fluoro elastomer in 1992. The infrared spectra have revealed still part of the protective co-existing with substances which were deposited along the years [Figure 5'].

Identification of pigments in the filigreed capital letters on manuscripts

Because of its intrinsic non destructive character, Raman spectroscopy is today often used for the identification of oil-painting on canvasses, frescoes, manuscripts etc. As an examples we report here an analysis carried out in a project with the Department of Nuclear Engineering on manuscripts stored in the University Library of Turin. On these manuscript the decoration was obtained from palette based essentially on two pigments, one red and one blue. There was no need of taking a small sample out of the manuscript. The laser beam (exciting line 632.8 nm) was directly focused on the pigment. The result clearly showed that the red pigment used in the body of the letters and in the orna-

mentali e nelle lettere rosse dei capitoli rubricati [Figura 6']; il pigmento blu è risultato invece essere lapislazzulo.

Conclusioni

In questo lavoro si è cercato di illustrare, a titolo di esempio, alcuni casi di applicazione della spettroscopia vibrazionale, infrarossa e Raman, allo studio di diversi materiali caratteristici del settore dei Beni Culturali. La tecnica fornisce un'immediata documentazione scientifica sulla natura chimica del materiale e permette di studiarne gli eventuali processi degradativi o i diversi interventi conservativi. Entrambe le tecniche possono considerarsi non distruttive: la spettroscopia infrarossa richiede infatti pochissime quantità di campione ai fini dell'analisi; la spettroscopia Raman permette di utilizzare il campione in qualsiasi forma, senza che venga richiesta una particolare preparazione. Gli ultimi sviluppi della tecnologia permettono inoltre oggi di registrare spettri Raman direttamente *in situ* tramite sonde a fibre ottiche.

ments was cinnabar [Figure 6'] while the pigment of blue color was lapislazzulo.

Conclusions.

In this work we have tried to present, as examples, a few cases of application of vibrational spectroscopy (infrared and Raman) to the study of various materials related to cultural heritage. The techniques provides an immediate scientific documentation on the chemical nature of the material and allows to identify and study the degradation processes or the various actions aimed at restoration. Both techniques can be considered non destructive since Raman spectroscopy is reduced to shine a laser light on the sample (without any previous preparation or treatment). The last technological development allows to record Raman spectra directly *in situ* with the use of optical fibers.

BIBLIOGRAFIA / BIBLIOGRAPHY

[1]
E.Galbiati, E.Mannucci,
G.Zerbi, Nuove Tecniche
Diagnostiche per l'Analisi di
Materiali Pittorici: l'Ultima
Cena, Tema 4 (1998) 44-51

[2]
E.Mannucci, R.Pastorelli,
G.Zerbi, C.E.Bottani and
A.Facchini, J.Raman
Spectrosc. 31 (2000) 1089-
1097

[3]
E.Mannucci, G.Zerbi, Art and
Spectroscopy: Looking to
Paint and Parchments, GNSR
2001, State of Art and Future
Development in Raman
Spectroscopy and Related
Techniques, IOS Press, 2002