



*Silvia Bruni, Vittoria Guglielmi
Dipartimento di Chimica Inorganica,
Metallorganica e Analitica
Università di Milano
silvia.bruni@unimi.it*

LA SPETTROSCOPIA RAMAN PER LO STUDIO DELLE OPERE D'ARTE

L'analisi in campo dei pigmenti negli affreschi

L'analisi dei materiali artistici richiede tecniche micro-distruttive o addirittura non invasive. La spettroscopia micro-Raman svolge da tempo un ruolo importante nello studio dei pigmenti utilizzati in pittura. Lo sviluppo dei laser a stato solido, delle fibre ottiche e dei rivelatori CCD ha consentito la messa a punto di strumentazione Raman portatile adatta a misure in campo su opere non trasportabili quali gli affreschi.

La radiazione elettromagnetica, nelle diverse regioni caratteristiche dello spettro, è una preziosa sonda dei materiali artistici. Attraverso l'assorbimento, l'emissione o la diffusione essa può infatti fornire informazioni sugli elementi o i composti chimici presenti in un materiale con modalità micro-distruttive o addirittura totalmente non invasive. Così, ad esempio, la radiazione X misurata nell'esperimento di fluore-

scenza di raggi X (XRF) è caratteristica della composizione elementare di un manufatto, mentre la radiazione visibile riflessa in modo diffuso da una superficie pittorica indica la natura dei centri responsabili del colore, i cosiddetti cromofori; allo stesso modo, l'intensità della radiazione ultravioletta riemessa nell'esperimento di

fluorescenza ottica può essere correlata al grado di invecchiamento della vernice di un quadro e quindi indicare eventuale rimaneggiamenti.

In questo ambito, le cosiddette spettroscopie vibrazionali, ossia la spettroscopia di assorbimento nell'infrarosso in trasformata di Fourier (FTIR) e la spettroscopia Raman,

Relazione presentata al convegno "La chimica aiuta l'arte", organizzato da Sci-Sez. Lombardia e Fast in occasione della fiera Rich-Mac, Milano, 4 ottobre 2005.

ricoprono da tempo un ruolo di primo piano poiché permettono di identificare univocamente sia i composti associati all'originale composizione di un materiale sia quelli derivanti da processi di degrado. Occorre notare che, tra i materiali artistici, i pigmenti usati in pittura sono tra i più ampiamente investigati, poiché la loro identificazione può essere utile per riconoscere una tecnica pittorica, per decidere una strategia di restauro o per stabilire l'autenticità di un dipinto. In questo tipo di studi la spettroscopia Raman ha assunto importanza grazie a due vantaggi che la distinguono dall'altra spettroscopia vibrazionale, ossia, come si dirà, la possibilità di esaminare i materiali senza alcun trattamento degli stessi e, meno ovvia ma non meno significativa, la capacità di fornire l'intero spettro di frequenze vibrazionali di un dato campione. Si deve sottolineare infine che tanto la tecnica Raman quanto la tecnica FTIR possono essere più vantaggiosamente applicate allo studio dei materiali artistici nella modalità di microanalisi, che richiede strumenti dedicati ma che consente di gestire campioni in quantità ridotta oppure eterogenei (si pensi ad

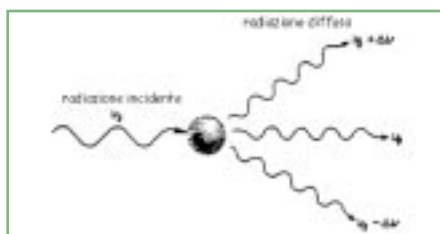


Fig. 1 - Componenti della radiazione diffusa dalle molecole di un campione irraggiato con un intenso fascio di radiazione monocromatica visibile, infrarossa o ultravioletta

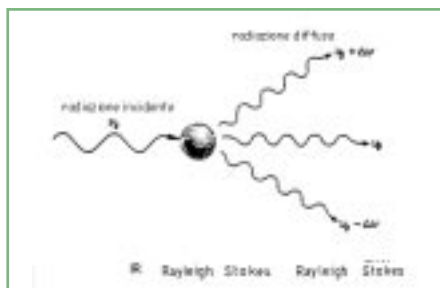


Fig. 2 - Origine della diffusione Rayleigh e Raman

esempio allo studio degli strati sovrapposti nel frammento di una superficie dipinta).

L'effetto Raman

La misura dell'effetto Raman vibrazionale prevede che sul campione sia inviata radiazione monocromatica, la cui lunghezza d'onda è scelta sovente nel visibile ma anche nell'ultravioletto o nel vicino IR. La radiazione misurata è quella diffusa ("scattered") dalle molecole del campione, che contiene tre componenti (Fig. 1): Rayleigh, alla stessa frequenza della radiazione incidente; Raman di tipo Stokes, a frequenza minore della radiazione incidente; Raman di tipo anti-Stokes, a frequenza maggiore della radiazione incidente. L'interpretazione quantistica del fenomeno è offerta dalla Figura 2, che mostra come la differenza di frequenza tra la radiazione incidente e quella diffusa per effetto Raman sia pari alle

frequenze vibrazionali caratteristiche delle molecole, ossia frequenze confrontabili con quelle a cui si osserva l'assorbimento della radiazione in spettroscopia FTIR. È proprio tale differenza che viene riportata in ascissa in uno spettro Raman, solitamente ottenuto misurando le righe di tipo Stokes, poiché i segnali anti-Stokes, dovuti solamente a quelle molecole che si trovano nel primo strato vibrazionale eccitato, sono decisamente più deboli. La componente dominante nello spettro della radiazione diffusa è comunque costituita dalla banda Rayleigh, che, avendo la stessa frequenza della radiazione incidente, è situata all'origine dell'asse delle ascisse di uno spettro Raman. La descrizione del fenomeno fornisce alcu-

ni importanti indizi circa l'applicabilità pratica di esso.

È stato innanzitutto posto in evidenza il fatto che il segnale Raman è, in generale, un segnale debole, cosicché è opportuno utilizzare per l'eccitazione radiazione non solo monocromatica, come già detto, ma anche di apprezzabile intensità, come è quella emessa da una sorgente laser. Naturalmente il fatto di dover misurare un effetto debole costituisce anche un serio limite della tecnica dal punto di vista analitico.

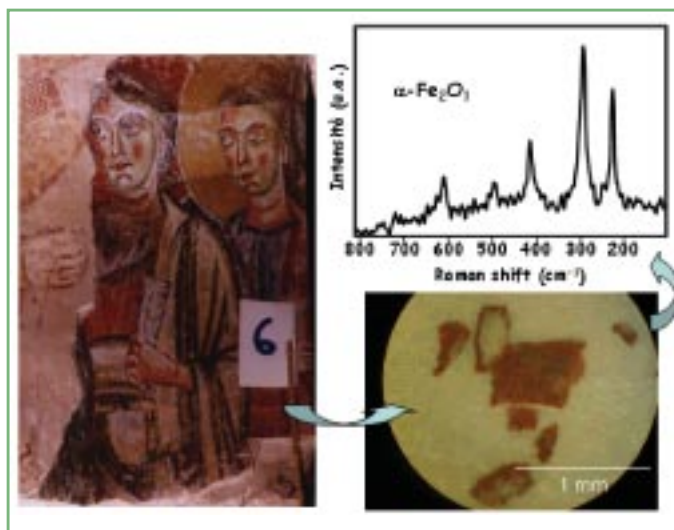


Fig. 3 - Particolare di affresco dell'XI secolo nella chiesa di San Michele a Gornate Superiore (Varese). Immagine al microscopio ottico di un microprelievo del colore rosso dall'affresco e spettro micro-Raman ottenuto dal campione (lunghezza d'onda di eccitazione 676 nm)

Un secondo aspetto, questa volta vantaggioso nell'utilizzo pratico, è la possibilità di analizzare sostanze in qualunque stato fisico e, nel caso dei solidi che è ovviamente quello di interesse nell'ambito dei materiali artistici, senza necessità di diluizione o altro trattamento del campione, a differenza di ciò che è richiesto per l'acquisizione di spettri FTIR. Una terza considerazione riguarda il fatto che la radiazione misurata nell'esperimento ha frequenza di poco diversa da quella incidente, pertanto se quest'ultima appartiene alla regione del visibile altrettanto si dovrà dire della radiazione diffusa. Poniamo ad esempio di utilizzare per l'eccitazione dello spettro la radiazione emessa nel blu da un laser a ioni di Ar, avente la

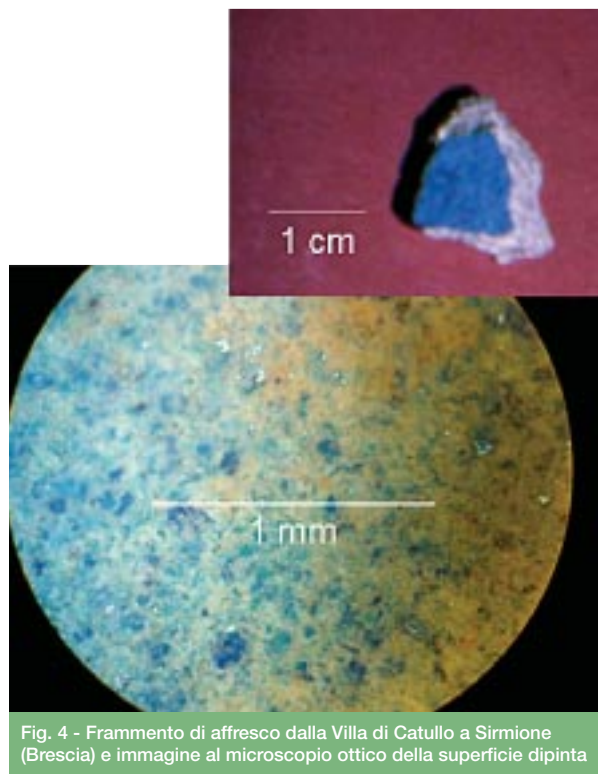


Fig. 4 - Frammento di affresco dalla Villa di Catullo a Sirmione (Brescia) e immagine al microscopio ottico della superficie dipinta

frequenza (espressa come numero d'onda) di 20.492 cm^{-1} ; se le molecole del campione possiedono un modo di vibrazione avente la frequenza di 1.000 cm^{-1} , la radiazione diffusa per effetto Raman avrà una componente a 19.492 cm^{-1} , approssimativamente nella regione del verde. Ciò significa che le parti ottiche e i trasduttori presenti nella strumentazione devono essere ottimizzati per la misura della radiazione visibile, il che ha consentito di avvalersi per lo sviluppo della strumentazione Raman di evoluzioni tecnologiche quali l'impiego delle fibre ottiche o dei rivelatori multicanale di dimensioni compatte (i cosiddetti CCD, o "charge-coupled devices"). L'utilizzo di radiazione visibile può tuttavia portare con sé un altro fattore limitante dell'applicabilità analitica della spettroscopia Raman, ossia la possibilità di indurre l'emissione di fluorescenza da parte del campione. Questa emissione può essere dovuta ai componenti principali del materiale ma anche a sostanze presenti in quantitativi minori o in tracce, ed essere comunque

prevalente per intensità rispetto al segnale Raman sino a renderne impossibile la rilevazione. Questo problema può essere particolarmente vistoso proprio nello studio delle opere pittoriche, dove la presenza di leganti organici o anche di vernici può dare luogo ad emissione di fluorescenza, che peraltro si osserva sovente seppure in minor misura anche quando il mezzo disperdente dei pigmenti è di tipo inorganico come nel caso degli affreschi. Ovviamente si può pensare che il fenomeno risulti ridotto se la lunghezza d'onda di eccitazione è sufficientemente diversa da quella associata alla differenza di energia tra i livelli elettronici del materiale, e ciò spiega perché si sia sviluppato l'uso di sorgenti che emettono nel vicino IR, quali i laser a Nd:YAG (1.032 nm) utilizzati soprattutto negli spettrometri Raman a trasformata di Fourier oppure i laser a diodi ($780\text{-}785 \text{ nm}$) abbinati ai rivelatori CCD. Queste sorgenti richiedono sistemi di acquisizione dello spettro atti a fornire un buon rapporto segnale/rumore perché l'intensità della radiazione diffusa per effetto Raman è proporzionale a ν_0^4 e quindi diminuisce significativamente all'aumentare della lunghezza d'onda di eccitazione.

In generale, per quanto riguarda la scelta delle sorgenti la Figura 2 mette in evidenza come l'effetto Raman normale sia indotto da radiazione la cui lunghezza d'onda non

è assorbita dalle molecole del campione; la linea tratteggiata indica infatti un livello di energia metastabile. Del resto, l'assorbimento della radiazione potrebbe causare degradazione termica o fotochimica del campione, oltre alla già citata emissione di fluorescenza. Questo aspetto è particolarmente significativo nel caso dell'analisi di pigmenti, ossia di materiali che per definizione presentano assorbimento in una regione o nell'altra dello spettro visibile. In questo caso è dunque importante disporre di diverse lunghezze d'onda di eccitazione, da scegliere a seconda della gamma cromatica esaminata.

È infine evidente, in base a quanto discusso più sopra circa la frequenza della radiazione diffusa, che uno spettrometro Raman può fornire l'intero spettro vibrazionale del campione, a differenza di quanto accade per un comune strumento FTIR che tipicamente permette di accedere all'intervallo di numeri d'onda da 4.000 a 400 cm^{-1} , anche più limitato nel caso degli spettrometri micro-FTIR. Per quanto riguarda lo studio dei pigmenti inorganici si tratta di un vantaggio non trascurabile della spettroscopia Raman, poiché consente anche l'identificazione di composti costituiti da atomi pesanti (si pensi al cinabro HgS o al minio Pb_3O_4) e perciò caratterizzati da frequenze di vibrazione piuttosto basse.

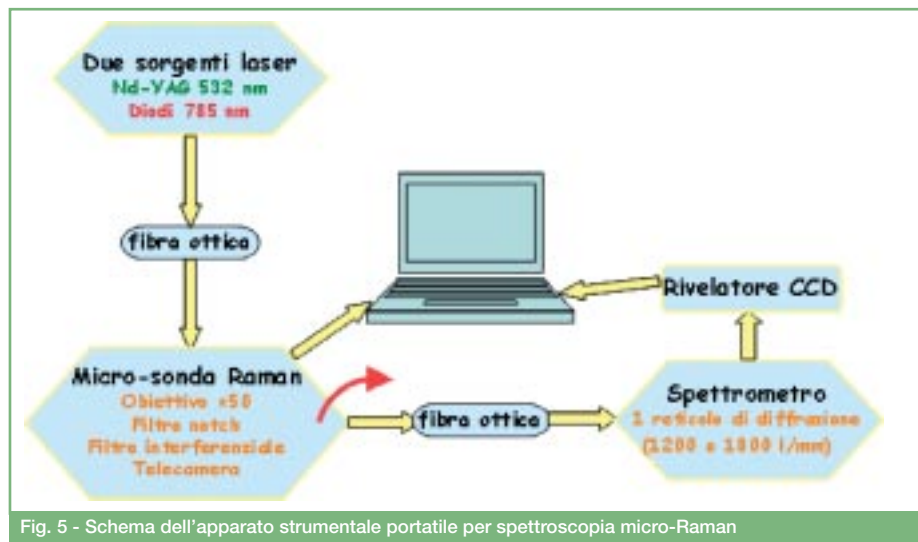


Fig. 5 - Schema dell'apparato strumentale portatile per spettroscopia micro-Raman

Spettroscopia Raman come tecnica di analisi in campo

La varietà di pigmenti disponibili per la realizzazione delle opere d'arte è stata in effetti piuttosto limitata sino a circa metà del XIX secolo, essendo basata essenzialmente su prodotti disponibili in natura oppure ottenibili da quelli naturali con procedimenti quali, ad esempio, la calcinazione. Sono dunque disponibili in letteratura banche-dati esaurienti che raccolgono gli spettri Raman dei pigmenti o dei corrispondenti minerali e che ne agevolano il riconoscimento [1, 2].

Come si è accennato sopra, un requisito fondamentale per l'utilizzo della tecnica nello studio di opere d'arte è che essa richieda al più un minimo prelievo di campione, com'è in effetti sufficiente se si utilizza un microscopio Raman, ossia sostanzialmente uno strumento risultante dall'abbinamento di un microscopio ottico (con obiettivi generalmente x50 o x100) ad uno spettrofotometro Raman. La Figura 3 mostra il risultato dell'analisi Raman, effettuata in laboratorio, di un microprelievo da

un affresco dell'XI secolo conservato nella chiesa di S. Michele Arcangelo a Gornate Superiore (Varese) [3]. Il prelievo corrisponde ad un'area del dipinto di colore rosso e lo spettro Raman consente di identificare il pigmento come ematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Allo

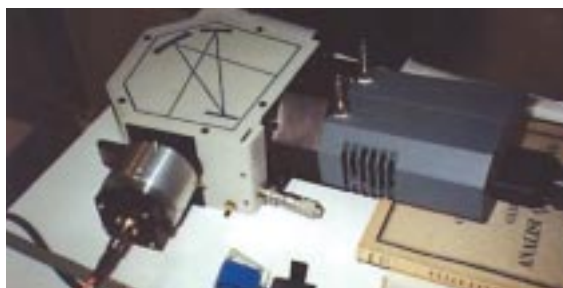
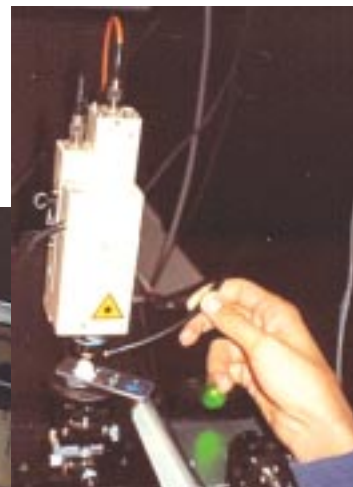


Fig. 6 - Lo spettrometro con rivelatore CCD (a sinistra) e la micro-sonda Raman (a destra). Sono da notare le ridotte dimensioni



stesso modo è stato possibile ricostruire l'intera gamma di colori utilizzati dall'ignoto artista che, a dispetto dell'attuale decadenza dell'edificio, realizzò un'opera pregevole sia per la fattura che per la scelta dei materiali. Della ricchezza di questi ultimi è testimonianza ad esempio la volta del-

l'abside, ossia la parte della chiesa che ospita gli affreschi più antichi. Del Cristo nella mandorla ivi raffigurato, benché la figura si sia conservata solo in parte, sopravvive infatti lo sfondo di colore blu ottenuto interamente con il ben noto e prezioso lapislazzulo.

Quanto detto sin qui circa la possibilità di ottenere spettri Raman dei materiali senza alcuna manipolazione dei campioni permette di comprendere come la microspettroscopia Raman, oltre che come tecnica micro-distruttiva, abbia avuto grande successo nell'analisi "in situ" di opere sufficientemente piccole da poter essere trasportate in laboratorio e collocate sul piano di un microscopio. In letteratura vi sono numerosi esempi di studi effettuati in particolare su manoscritti miniati, che ben si prestano all'indagine tramite questa tecnica poiché uniscono alle dimensioni relativamente contenute un'interferenza sempre presente ma abbastanza limitata dell'emissione di fluorescenza. Presso il nostro laboratorio, ad esempio, si sono analizzati in modo non distruttivo i pigmenti delle miniature di una pergamena sforzesca del XV secolo e di un manoscritto persiano entrambi di proprietà dell'Archivio di Stato di Milano [4, 5].

Utilizzando la strumentazione convenzionale, però, la possibilità di uno studio com-

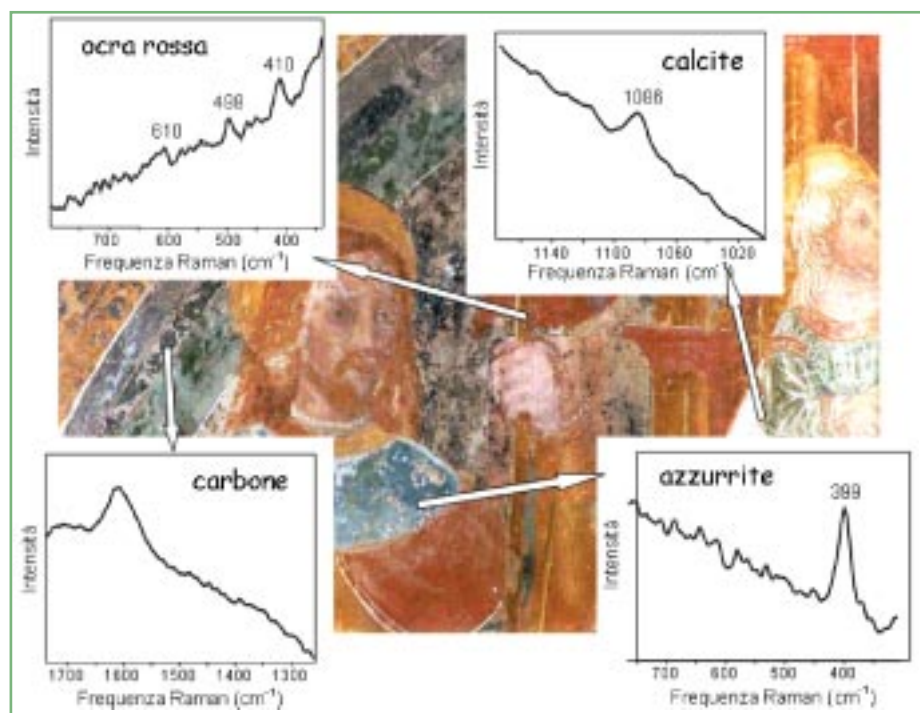


Fig. 7- Particolare di affresco del XVI secolo nella chiesa di San Michele a Gornate Superiore (Varese). Spettri Raman ottenuti da misure in campo con lo strumento portatile sulle aree di diverso colore del dipinto (lunghezze d'onda di eccitazione 532 e 785 nm)

pletamente non distruttivo non sussiste per opere la cui dimensione o collocazione ne rende impossibile o comunque decisamente malagevole il trasporto. Gli affreschi e, più in generale, i dipinti murali rientrano ovviamente in questa categoria. Questa considerazione ha portato come logica conseguenza ad un crescente interesse per lo sviluppo di strumentazione portatile per spettroscopia Raman da utilizzare per vere e proprie misure in campo. Spettrometri Raman portatili avevano già trovato applicazione in campo industriale per seguire processi di reazione oppure per l'identificazione di sostanze tossiche o esplosive, ma, pur trattandosi di strumenti molto compatti, essi si basavano in genere su sonde a fibre ottiche non adatte ad un'analisi microscopica. A tale proposito si deve osservare che la necessità di disporre di una micro-sonda sussiste nello studio dei pigmenti in pittura anche quando non si devono analizzare microprelievi, come nell'esempio precedente. L'uniformità apparente di una superficie affrescata con un dato colore, infatti, viene meno se la si osserva attraverso un obiettivo da microscopio, come risulta evidente nella Figura 4. Nel caso del frammento da affresco della Villa di Catullo a Sirmione, il pigmento blu egizio cui si deve il colore azzurro appare sotto forma di grani, o cristallini, più o meno fini e dispersi nella matrice, sicché se ne può ottenere uno spettro Raman sovrapposto ad un segnale di fondo relativamente ridotto solo focalizzando il raggio laser appunto sui singoli grani.

Negli ultimi anni, dunque, nel nostro laboratorio si è messo a punto uno strumento portatile per microspettroscopia Raman basato sulle componenti (dispo-

nibili in commercio) schematizzate nella Figura 5 e ottimizzato per le misure in campo su opere d'arte. L'apparato è dotato di due diverse sorgenti, un laser a Nd:YAG raddoppiato in frequenza con emissione a 532 nm e un laser a diodi con emissione a 785 nm, allo scopo di poter esaminare pigmenti dell'intera gamma cromatica e di limitare, tramite la disponibilità di una sorgente di eccitazione nel vicino IR, l'eventuale emissione di fluorescenza. La micro-sonda con obiettivi a 50 e 20 ingrandimenti e lo spettrometro dotato di due diversi reticoli, intercambiabili in funzione della lunghezza d'onda utilizzata, sono entrambi molto compatti (Fig. 6). Il rivelatore CCD garantisce una buona sensibilità analitica e l'acquisizione è gestita tramite un computer portatile e una "work-station". Una telecamera inserita nella sonda consente

la visualizzazione dell'area esaminata, illuminata con luce bianca tramite una fibra ottica. Per le misure su affresco la micro-sonda è posizionata su di un traslatore xyz fissato a propria volta su un cavalletto per fotografia (foto di apertura); le fibre ottiche e i cavi elettrici posseggono tutti lunghezza sufficiente a sfruttare la massima estensione del cavalletto stesso.

Le Figure 7 e 8 riportano due esempi di utilizzo in campo di questa apparecchiatura. Nel primo caso, si tratta dell'identificazione dei pigmenti in un affresco del XVI secolo conservato nella stessa chiesa di S. Michele Arcangelo a Gornate Superiore citata più sopra [6]. In questo caso di studio sono da notare in particolare: il segnale di fondo dovuto a fluorescenza a cui si sovrappongono le bande Raman e l'identificazione del pigmento nero come carbone, della cui presenza la tecnica Raman è il solo metodo spettroscopico applicabile in campo in grado di fornire un'evidenza positiva.

Il secondo esempio rientra in un'indagine svolta su alcuni affreschi sempre del XVI secolo nella chiesa romanica di

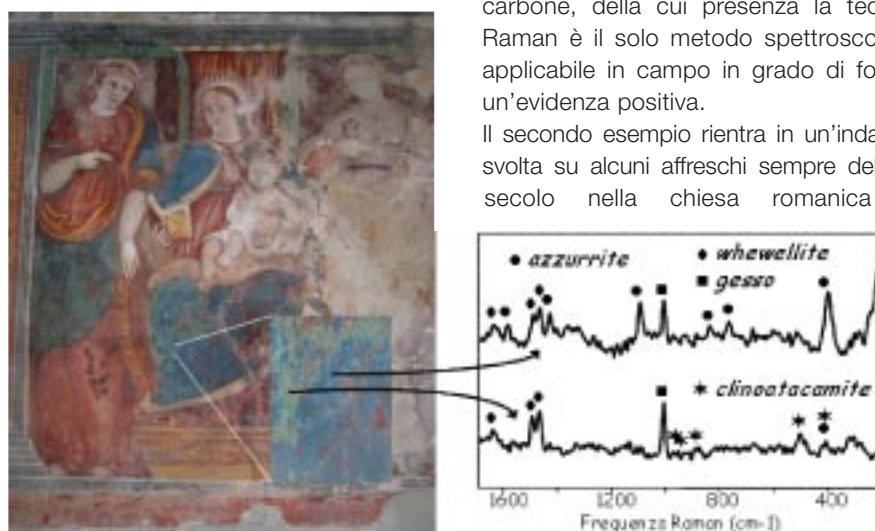


Fig. 8 - Affresco del XVI secolo nella chiesa di Sant'Alessandro a Lasnigo (Como). Spettri Raman ottenuti mediante lo strumento portatile sulle aree di colore azzurro e verde del manto della Madonna (lunghezza d'onda di eccitazione 532 nm)

Raman Spectroscopy for the Study of Works of Art. Field Analysis of Pigments in Frescoes

ABSTRACT 

The analysis of artistic materials requires micro-destructive or totally non-destructive techniques. Since long Raman spectroscopy has gained importance in the study of pigments, especially inorganic ones, in painted artefacts. The development of solid-state lasers, fibre optics and CCD detectors has allowed to assemble compact instruments for field analysis. This paper describes the applications of a portable micro-Raman spectrometer to the identification of pigments in some frescoes of two Northern-Italy churches.

Sant'Alessandro a Lasnigo (Como), nell'ambito di un Progetto Interregionale di cui sono partner la Scuola Professionale Italiana della Svizzera Italiana e la Parrocchia della Presentazione di Maria Vergine di Lasnigo. Come appare nella Figura 8, uno di tali affreschi, raffigurante la Madonna in trono, presenta vistosi segni di deterioramento particolarmente sul manto azzurro della Vergine, ove il colore in più punti risulta virato al verde. L'analisi Raman mostra che il colore blu è stato nuovamente ottenuto con azzurrite (come già nel dipinto della chiesa di San Michele), ossia carbonato di rame basico $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Oltre all'azzurrite, si riconoscono anche prodotti di degrado come l'ossalato di calcio CaC_2O_4 , in particolare nella forma monoidrata detta wheellite, e il gesso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Nelle aree di colore verde permangono i segnali dovuti a questi ultimi composti, mentre non si osservano più le bande tipiche dell'azzurrite e neppure è stato rilevato lo spettro della malachite, altro carbonato di rame basico che può tra l'altro derivare dalla trasformazione dell'azzurrite stessa oltre che essere usato intenzionalmente come pigmento. Compare invece un nuovo segnale a circa 504 cm^{-1} che, associato ad altri più deboli tra 970 e 880 cm^{-1} , può essere attribuito al cloruro di rame basico clinoatacamite, di formula $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, proposto in letteratura come possibile prodotto di degrado dei pigmenti a base di rame negli affreschi antichi.

E non solo affreschi...

Si possono forse riassumere in questa frase le considerazioni sugli sviluppi dell'applicabilità di questa strumentazione portatile per spettroscopia Raman nel

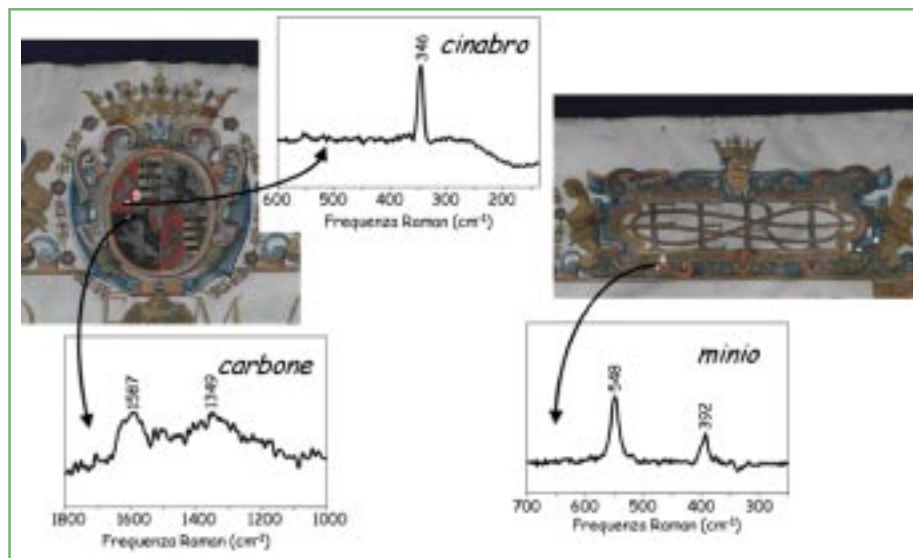


Fig. 9 - Particolare di documento miniato del 1610 appartenente all'Archivio Storico dell'Ospedale Maggiore di Milano. Spettri Raman ottenuti da misure effettuate mediante lo strumento portatile presso l'Archivio (lunghezze d'onda di eccitazione 785 e 532 nm)

mondo dei beni artistici. Se infatti nel caso degli affreschi le analisi non distruttive in laboratorio sono rese impossibili da evidenti ragioni pratiche, per altri manufatti il trasporto, benché non irrealizzabile, può essere comunque sconsigliato per il rischio di danno agli oggetti o per l'onere economico rappresentato dalle necessarie coperture assicurative. Un esempio in tal senso è offerto dalla Figura 9, in cui si mostrano alcuni spettri ottenuti dalle parti miniate di un documento del 1610 intitolato a Carlo Emanuele I, in cui sono stati riconosciuti il cinabro HgS per il colore rosso, il minio Pb_3O_4 per il colore arancio ed il carbone per il nero. Si tratta dei risultati di alcune delle analisi effettuate su una raccolta appartenente all'Archivio Storico dell'Ospedale Maggiore di Milano presso la sede dell'Archivio stesso, proprio allo scopo di non rimuovere i documenti dal

loro abituale luogo di conservazione. Altri tipi di opere, ad esempio manufatti ceramici, potrebbero dunque allo stesso modo essere esaminate nei musei combinando le esigenze associate alla tutela ed alla conservazione dei beni con l'apporto che può derivare da una più approfondita conoscenza di essi.

Ringraziamenti: Gli autori desiderano ringraziare Giovanni Cavallo del Dipartimento Ambiente, Costruzioni e Design della Scuola Universitaria Professionale della Svizzera Italiana (SUPSI), coordinatore del progetto per il recupero della chiesa di Sant'Alessandro a Lasnigo; Paolo Galimberti, direttore dell'Archivio Storico dell'Ospedale Maggiore di Milano; Luca Consolandi del Centro di Riflettografia Infrarossa e Diagnostica dei Beni Culturali dell'Università di Milano, per le immagini fotografiche dei documenti miniati conservati presso l'Archivio; Gianmaria Manvati per la foto di apertura.

Bibliografia

- [1] I.M. Bell *et al.*, *Spectrochimica Acta Part A*, 1997, **53**, 2159.
- [2] M. Bouchard, D.C. Smith, *Spectrochimica Acta Part A*, 2003, **59**, 2247.
- [3] S. Bruni *et al.*, *Applied Spectroscopy*, 2002, **56**, 827.

- [4] S. Bruni *et al.*, *Spectrochimica Acta Part A*, 1999, **55**, 1371.
- [5] S. Bruni *et al.*, *Journal of Cultural Heritage*, 2001, **4**, 291.
- [6] S. Bruni *et al.*, in *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, H.G.M. Edwards, J.M. Chalmers (Eds.), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005, 142.