

UTILIZAREA TEHNICII FT-IR ÎN CONSERVAREA ȘI RESTAURAREA OBIECTELOR DE PATRIMONIU

Cecilia MERTICARU
Irina PETROVICIU

Spectrometria în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR) este o tehnică de analiză nedistructivă, versatilă, economică, rapidă.

În lucrarea de față s-a urmărit posibilitatea utilizării acesteia pentru caracterizarea câtorva probe reprezentative pentru patrimonial cultural. Cercetările au fost efectuate utilizând opțiuni avansate ale FT-IR: microscopie FT-IR și prelucrare avansată de spectre. Rezultatele obținute confirmă perspectivele largi ale acestei tehnici analitice și utilitatea ei în investigarea pieselor de interes istoric, artistic și arheologic.

Spectrometria în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR) este o tehnică nedistructivă, ce presupune costuri reduse de analiză și viteză mare de lucru. Aceste caracteristici fac din spectrometria FT-IR una dintre cele mai utilizate tehnici de analiză în laboratoarele de conservare și restaurare moderne. Avantajele oferite de această tehnică au făcut ca ea să se afle în atenția specialiștilor iar problema abordată să fie foarte vastă: caracterizare coloranți, verniuri, adezivi, pigmenți, mase plastice.

Astfel, s-a raportat posibilitatea de a utiliza tehnica FT-IR pentru caracterizarea diverselor materiale în pictura modernă¹, în conservarea obiectelor de patrimoniu², pentru caracterizarea materialelor negre pe bază de cărbune³, caracterizarea efluorescențelor de pe monumente⁴, caracterizare coloranți de pe suport

textil⁵ sau a pigmentilor (lacurilor) pe bază de coloranți naturali utilizați în pictură⁶ etc.

Au fost, de asemenea, publicate rezultate privind utilizarea tehnicii FT-IR în conservarea obiectelor de patrimoniu din sticlă, mase plastice, precum și carte veche.

Interesul mare pentru spectrometria în infraroșu cu transformare Fourier a dus chiar la constituirea unei asociații numite „Infrared users group”.

În lucrarea de față s-a urmărit posibilitatea utilizării acestei tehnici pentru caracterizarea unui număr de trei de probe. Interpretarea spectrelor s-a făcut prin identificarea benzilor caracteristice, neavând la dispoziție o bază de date specifică domeniului, pentru comparație.

PROBA 1 „ICOANA ANTIM, GRUND”

Comparând spectrul (**Figura 1**) obținut cu datele publicate de Mads Chr. Christensen de la „Det Kongelige Danske Kunstakademi”, proba supusă analizei a putut fi identificată ca fiind gips (sulfat de calciu cristalizat cu două molecule de apă). Benzile caracteristice pentru acesta sunt: 1, 2, 5, 6, 8, 9 și 10.

Interferențele din domeniul (5) 1690 cm^{-1} și (6) 1621 cm^{-1} ar putea fi generate de banda de amida I. Semnalul (7) 1547 cm^{-1} caracteristic amida II confirmă ipoteza și relevă natura proteică a liantului.

1. Yasunori Matsuda și Masahiko Tsukada – *Identification of calcium carbonate contained as body in modern paints by FTIR spectroscopy*

2. Edward Then *Infrared spectroscopy – An analytical tool for conservators*

3. Siobhan Watts și A. Mark Pollard - *Identifying archaeological jet and jet-like artifacts using FT-IR*

4. Mads Chr. Christensen - *Analysis of mineral salts from monuments by infrared spectroscopy*

5. H. Scheppe - *Identification of Dyes on Old Textiles*

6. J. Kirby și R. White – *The identification of Red Lake Pigment Dyestuffs and a Discussion of their Use*

**PROBA 2 „MATERIAL
ANORGANIC –
PICTURA MURALĂ”**

În spectrul obținut (**Figura 2**) se evidențiază benzile 1, 2, 7, 8, 11, 14, 15 caracteristice sulfatului de calciu cristalizat cu două molecule de apă.

Banda 9 este caracteristica grupărilor CO_3^{2-} . Prezența carbonaților în materialul analizat este confirmată de banda 12 și de banda de intensitate redusă de la 712 cm^{-1} . Pe baza rezultatelor prezentate în lucrarea *Identification of calcium carbonate contained as body in modern paints by FT-IR spectroscopy*, publicată de Yasunori Matsuda și Masahiko Tsukada de la Universitatea de Artă și Design din Tohoku, carbonatul din materialul supus analizei se identifică a fi carbonat de calciu.

Banda (13) 800 cm^{-1} confirmă prezența ionilor NO_3^- . Prin prelucrarea matematică avansată a spectrului (deconvoluție) a putut fi pusă în evidență și banda 1384 cm^{-1} caracteristică, de asemenea, ionilor NO_3^- în pofida interferențelor puternice datorate semnalului intens de la 1434 cm^{-1} .

Spectrul din **Figura 3** este un detaliu din spectrul prezentat anterior, fiind obținut prin prelucrarea matematică a acestuia (deconvoluție spectrală).

Putem afirma ca proba analizată este o efluorescență de pe o pictura murală care conține în principal $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ și CaCO_3 precum și NO_3^- în concentrație redusă.

Suprapunerea spectrelor celor două probe: „Icoana Antim, grund” (a) și „Material anorganic – pictura murală” (b) (**Figura 4**) sugerează ca efluorescența este CaCO_3 cu NO_3^- în concentrație redusă, iar $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ provine din substratul de pe care a fost prelevată aceasta.

**PROBA 3
FRAGMENT
„UȘA ÎMPĂRĂTEASCĂ”**

Prin examinarea probei la microscopul IR (**Figura 5**), pe suprafața fragmentului „Ușa împărătească” supus analizei sunt vizibile zone colorate în trei nuanțe diferite: roșu (spectrul nr.1), roșu pal (spectrul nr.2) și alb (spectrul 3) (**Figura 6**). Cele trei zone prezintă spectrele IR specifice care permit identificarea naturii substratului și a pigmentului.

Spectrul 1 corespunde zonelor de pe suprafața probei colorate în roșu. Pe baza rezultatelor publicate de Kate Helwig de la Canadian Conservation Institute în lucrarea *The characterisation of iron earth pigments using infrared spectroscopy*, pigmentul a putut fi identificat ca fiind „pământ roșu” (oxid de fier).

Pământurile roșii sunt amestecuri complexe care, în afara oxizilor de fier, conțin și cuarț, lut, carbonați și sulfați. Tehnicile de analiză utilizate frecvent pentru caracterizarea acestor pigmenți sunt difracția de raze X, analiza termică, spectroscopia Mossbauer și fluorescența de raze X. Alături de acestea, tehnica FT-IR poate furniza informații legate de cristalinitate, formă și dimensiunile particulelor, natura și concentrația mineralelor secundare din zăcământ, informații prețioase care, în unele situații, permit identificarea sursei din care a provenit pigmentul.

Astfel, pe baza datelor publicate anterior⁷, se poate face precizarea că „Pământul roșu” utilizat drept pigment în proba supusă analizei provine dintr-un zăcământ bauxitic care conține caolin.

Spectrul semnaleză prezența cretei, precum și cea a cuarțului, benzile 1741 cm^{-1} și 1265 cm^{-1} semnaleză prezența unui compus cu grupări esterice, probabil din verni.

7. Llewellyn
Rintoul -
*Infrared
Microscopy of
Bauxitic
Pisoliths*

Comparând spectrul achiziționat într-o zonă colorată în roșu intens cu cel dintr-o zonă colorată roșu pal, se poate trage concluzia ca diferența de culoare nu se datorează prezenței unui alt pigment, ci unui conținut redus de oxid de fier.

Spectrul 3 corespunde zonelor colorate în alb. În acest spectru se evidențiază benzile care semnaleză prezența cuarțului și benzile amida I și amida II care demonstrează natura proteică a liantului. Spectrul nu prezintă benzi caracteristice carbonatului de calciu, ceea ce indică absența acestora sau prezența lor în concentrații reduse, sub limitele de detecție ale metodei de analiză. Banda lată dintre 1050 cm^{-1} și 1250 cm^{-1} sugerează prezența sulfatului de bariu.

Analizând reversul probei din ușa împărătească, s-au observat fragmente de fibra lemnoasă care au aderat la un suport de culoare albă. Spectrul materialului de culoare albă de pe reversul probei este similar celui achiziționat în zonele albe de pe suprafața probei (**Figura 7**).

Pe suprafața lemnoasă a ușii împărătești se afla două straturi de natură diferită: primul strat conține cuarț și probabil sulfat de bariu într-un liant de natură proteică iar al doilea strat colorat în roșu conține „pământ roșu” și un compus cu grupări esterice, probabil verni.

ABSTRACT

Fourier Transform Infrared Spectroscopy is an easy, versatile, economic and rapid non-destructive technique.

The present paper focuses on the use of the above-mentioned technique in the characterisation of some samples, which were considered as representative for the cultural

CONCLUZIE

Analizele prezente se doresc a fi numai câteva exemple din care să rezulte posibilitățile tehnicii: analiza nedistructivă, rapidă, ce permite caracterizare complexă a probei.

În cazurile prezentate – au fost identificați produși comuni, prezenți în majoritatea probelor din categoriile respective, iar unele dintre rezultate se obțin în mod curent în laboratoarele muzeale din țara noastră prin metode microchimice. Am ales respectivele exemple tocmai pentru accesibilitatea lor și din dorința de a putea confirma aceste rezultate în lipsa unei baze de date spectrale specifice domeniului.

Experimentele au fost derulate pe un spectrometru FT-IR model Nicolet Nexus, cuplat cu microscop IR model Centaurus și pachet soft Advanced Omnic.

Probele 1 și 2 au fost analizate în transmisie, prin pastilare în KBr, cu o rezoluție de 8 cm^{-1} și o mediere pe 24 de scanuri.

Proba 3 a fost analizată cu ajutorul unui microscop IR model Centaurus produs de firma Thermo Nicolet, configurat cu un obiectiv 10X, N.A. 0,71 și detector MCT. Spectrele au fost achiziționate cu o rezoluție de 8 cm^{-1} și sunt rezultatul unei medieri pe 32 de scanuri.

heritage. Studies were developed by using the advanced options of FT-IR: FT-IR microscopy and advanced processing of spectra. The results obtained confirm the large expectatives of this analytical technique and its usefulness in scientific investigation of historic, artistic and archeologic objects.

Figura 1

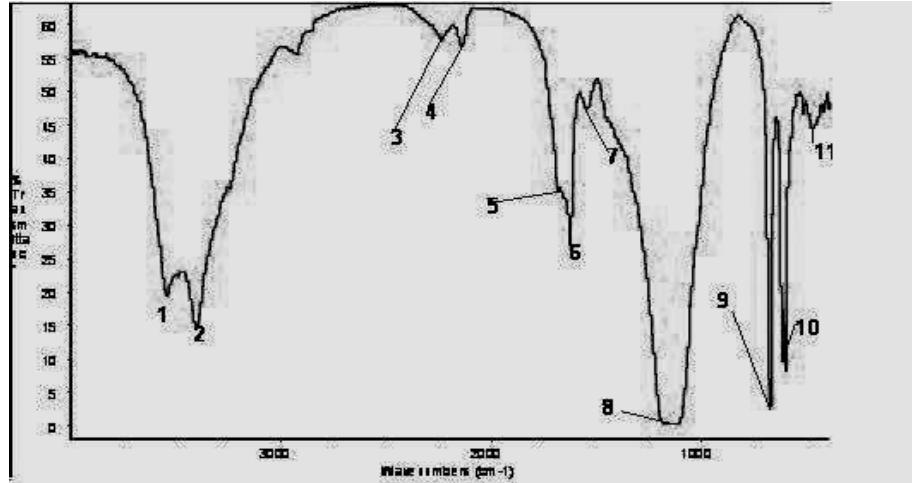


Figura 2

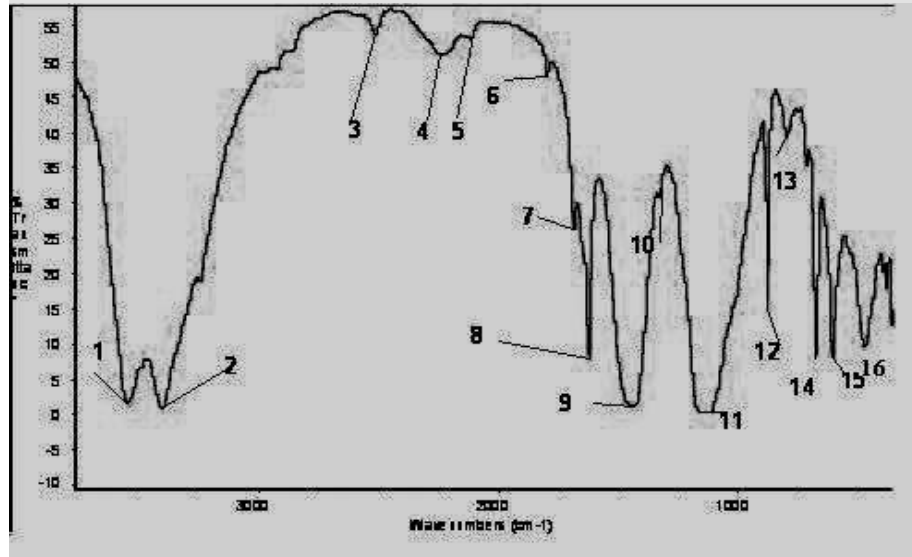
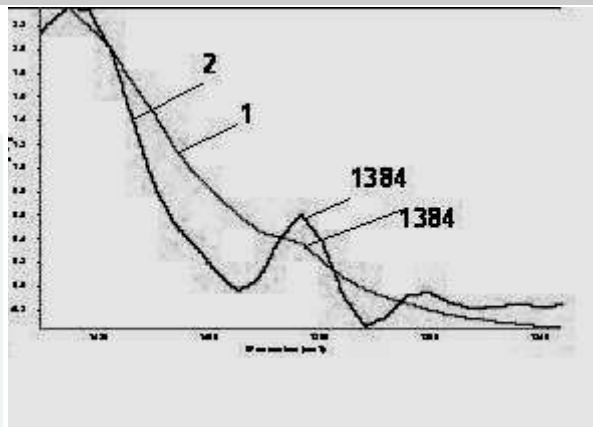
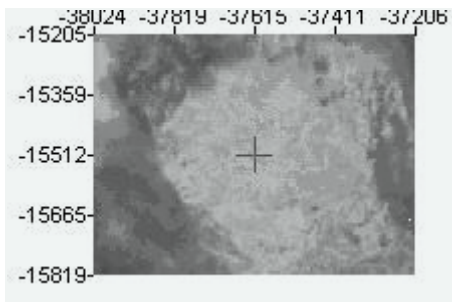


Figura 3
(dreapta)
Figura 5
(stânga)



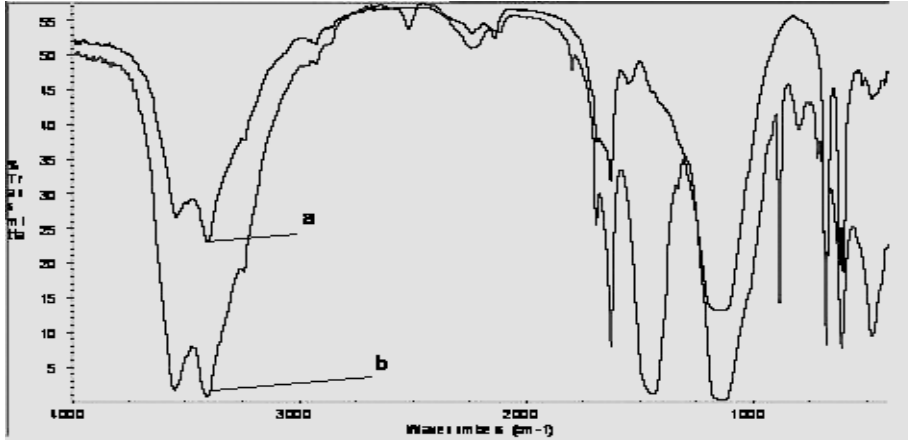


Figura 4

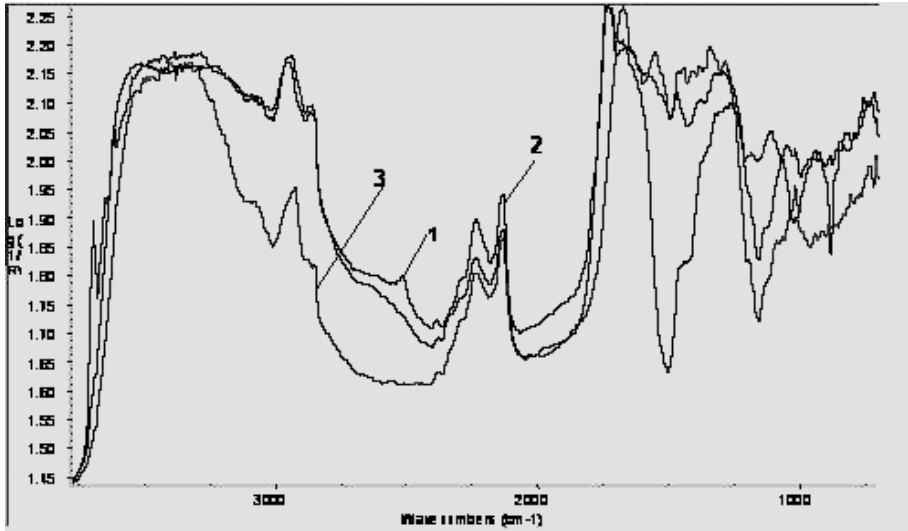


Figura 6

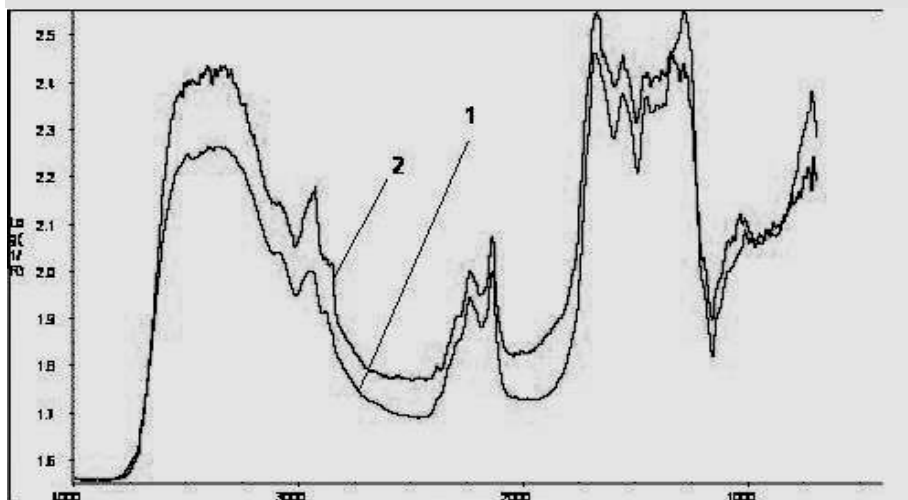


Figura 7