

# EXPLORING THE ULTRAVIOLET INDUCED INFRARED LUMINESCENCE OF TITANIUM WHITE PIGMENTS

## EXPLORANDO LA LUMINISCENCIA INFRARROJA INDUCIDA POR ULTRAVIOLETA DE PIGMENTOS BLANCOS DE TITANIO

Annette T. Keller<sup>a</sup>, Roland Lenz<sup>b</sup>, Alessia Artesani<sup>c</sup>, Sara Mosca<sup>c</sup>, Daniela Comelli<sup>c</sup>, Austin Nevin<sup>d</sup>  
<sup>a</sup> artIMAGING, Germany.

<sup>b</sup> Staatliche Akademie der Bildenden Künste, Germany.

<sup>c</sup> Dipartimento di Fisica, Politecnico di Milano, Italy.

<sup>d</sup> Istituto di Fotonica e Nanotecnologie, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Italy.

info@artimaging.de

**Abstract:** Rutile and anatase titanium white pigments have been studied using a combination of *in-situ* imaging and advanced spectroscopic analysis, as time-resolved luminescence and Raman spectroscopy, to distinguish between polymorphs. This work reviews advances in non-invasive multiband imaging for the analysis of pigments and paintings, and gives with a critical review of nomenclature. New, specifically designed targets and references for the study of infrared luminescence have been developed and are recognized as crucial for the calibration of images. Data acquired from pigments and wall paintings demonstrate clear spectral differences in the behavior of rutile and anatase titanium white, which are also detected in calibrated infrared luminescence images of different paints. Suggestions for future developments and applications are given.

**Keywords:** infrared luminescence; rutile; anatase; titanium white; multiband imaging

**Resumen:** En este capítulo se presenta el estudio realizado en pigmentos blancos de titanio rutilo y anatasa, utilizando una combinación de imágenes *in situ* y análisis espectroscópico avanzado como son la luminiscencia de resolución temporal y la espectroscopía Raman para distinguir entre polimorfos. Este trabajo hace una revisión de los avances en imágenes multibanda no invasiva para el análisis de pigmentos y pinturas y ofrece una revisión crítica de la nomenclatura. En él se presentan nuevos objetivos y referencias diseñadas específicamente para el estudio de la luminiscencia infrarroja y considerados cruciales para la calibración de imágenes. Los datos adquiridos a partir de pigmentos y pinturas murales muestran claras diferencias espectrales en el comportamiento del blanco de titanio rutilo y anatasa, que también se aprecia en las imágenes de luminiscencia infrarroja calibradas a partir de diferentes pinturas. En el capítulo también se muestran nuevos desarrollos y aplicaciones futuras.

**Palabras clave:** luminiscencia infrarroja; rutilo; anatasa; blanco de titanio; imágenes multibanda.

## Introduction

There is a long tradition of the examination of luminescence from works of art using ultraviolet (UV) excitation. Further, there is a growing international interest in multimodal imaging, big data analysis and their applications to paintings, with the recognized need for studies of modern painting materials. Recently, the detection of visible (VIS) induced infrared (IR) luminescence has been incorporated into multiband imaging (Dyer, Verri, and Cupitt, 2013). Indeed, different excitation sources are now available (for example with LED lighting and more accessible detectors), improving the analytical power of multiband photography and imaging (Dyer and Sotiropoulou, 2017).

The use of UV lamps (with an emission peak at 365 nm) and the detection of emissions in the visible and IR range is well known and has many applications in material science, more recently also in conservation science applications, which include the study of Egyptian Blue and Cadmium-based pigments (Bridgman and Gibson, 1963; Thoury et al., 2011; Verri, 2009). The application of *in situ* multiband imaging is the focus of this paper and is particularly useful for some artists' materials. Indeed, meaningful data can be acquired from numerous objects by supplementing the standard set of multiband imaging –obtained using VIS, UV and IR sources either by capturing reflected radiation or luminescence– with images of infrared luminescence excited by UV radiation.

In this work, the procedures and methods adopted for the acquisition of multiband imaging are reviewed and the importance of suitable targets is stressed. A suggestion is made for naming the respective sets, in order to clarify both excitation and acquisition parameters. The utility of IR luminescence induced by UV radiation is demonstrated with a case

## Introducción

Existe una larga tradición en el examen de la luminiscencia de las obras de arte mediante la excitación ultravioleta (UV). Además, existe un creciente interés internacional en la creación de imágenes multimodales, el análisis de grandes cantidades de datos (big data) y su aplicación en la pintura, siendo evidente la necesidad de estudiar los materiales de la pintura moderna. Recientemente, la detección de luminiscencia de infrarrojos (IR) visible (VIS) se ha incorporado a las imágenes multibanda (Dyer, Verri y Cupitt, 2013). De hecho, en la actualidad hay disponibles diferentes fuentes de excitación (por ejemplo, con iluminación LED y detectores más accesibles), lo que mejora el poder analítico de la fotografía y de las imágenes multibanda (Dyer y Sotiropoulou, 2017).

El uso de lámparas UV (con un pico de emisión a 365 nm) y la detección de emisiones en el rango visible e IR es bien conocido y tiene muchas aplicaciones en la ciencia de los materiales, y más recientemente también en aplicaciones de ciencias de la conservación, entre las que se encuentra el estudio de los pigmentos azul de Egipto y los pigmentos a base de cadmio (Bridgman y Gibson, 1963; Thoury et al., 2011; Verri, 2009). La aplicación de imágenes multibanda *in situ* es el tema central de este texto y es particularmente útil para el estudio de los materiales de algunos artistas. De hecho, se pueden adquirir datos significativos de numerosos objetos complementando el conjunto estándar de imágenes multibanda, –que se obtiene mediante el uso de fuentes VIS, UV e IR, bien mediante la captura de la radiación reflejada o la luminiscencia–, con imágenes de luminiscencia infrarroja excitadas por radiación UV.

En este trabajo, se revisan los procedimientos y métodos empleados en la adquisición de imágenes multibanda, con especial énfasis en la importancia de usar los objetivos adecuados. Se sugiere igualmente cómo nombrar dichas combinaciones, con el fin de aclarar los parámetros de excitación y adquisición. La utilidad de

study of wall paintings from Blaubeuren (Germany), and data is supplemented by tests on pure titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) pigments, rutile and anatase, and paints made with both forms. Complementary data from Time-Resolved Photoluminescence spectroscopy aids the interpretation of luminescence in titanium whites and the distinction between the luminescence spectra of anatase and rutile, which have not been considered in past studies using multiband imaging. Results are discussed with reference to recent work, demonstrating the relevance and practical use of multiband imaging in the field of art and cultural heritage research.

## Multiband imaging

The term *multiband imaging* is used as a specific application of technical digital imaging, which follows from standards described in 2013 in the *Charisma* publication by Dyer and coauthors (Dyer, Verri, and Cupitt, 2013); the distinction is made here between multiband imaging and multispectral imaging, which instead makes use of multiple narrow band filters to generate spectral images.

Analog technical photography began in the 1970s. Film material enabled the analogue recording of UV, Visible and later IR images and IR false color photography. The digital recording of images started in the 1990s and made multiband imaging more precise, because all parameters could be controlled and were rapidly optimized. Thanks to the improved sensitivity of the latest generation of complementary metal-oxide semiconductor (CMOS) sensors and the availability of LED light sources, it is now possible to record digital images with improved quality in terms of spatial resolution with digital images up to 151 Megapixel (MP), improved signal-to-noise ratio and spectral resolution, as shown in Figure 1. Various milestones are noteworthy in the development

la luminiscencia IR inducida por la radiación UV se explica a partir de un caso de estudio de pinturas murales de Blaubeuren (Alemania), y los datos se complementan con pruebas de pigmentos de dióxido de titanio puro (TiO<sub>2</sub>), rutilo y anatasa, y pinturas realizadas con ambas formas. Los datos proporcionados por la espectroscopía de fotoluminiscencia resuelta en el tiempo ayudan a interpretar la luminiscencia en los blancos de titanio y a distinguir entre los espectros de luminiscencia de anatasa y rutilo, no considerados en estudios anteriores con imágenes multibanda. Los resultados incluyen referencias a trabajos recientes, que demuestran la relevancia y la utilidad de las imágenes multibanda en el campo del arte y la investigación del patrimonio cultural.

## Imágenes multibanda

El término *imágenes multibanda* se utiliza como una aplicación específica de imágenes digitales técnicas, que se desprende de los estándares descritos en 2013 en la publicación *Charisma* de Dyer y coautores (Dyer, Verri y Cupitt, 2013); la distinción se hace aquí entre imágenes multibanda e imágenes multiespectrales, que en cambio hace uso de múltiples filtros de banda estrecha para generar imágenes espectrales.

La fotografía técnica analógica comenzó en los años setenta (del s. XX). El material de la película permitió la grabación analógica de imágenes de UV, Visible y más tarde IR y fotografía IR de color falso. La grabación digital de imágenes comenzó en la década de los noventa e hizo que las imágenes multibanda fueran más precisas, porque todos los parámetros podían controlarse y se optimizaron rápidamente. Gracias a la sensibilidad mejorada de la última generación de sensores semiconductores de óxido de metal (CMOS) y a la disponibilidad de fuentes de luz LED, es posible grabar imágenes digitales con calidad mejorada en términos de resolución espacial con imágenes digitales de hasta 151 megapíxeles (MP), con una mejorada relación señal / ruido y resolución espectral, como se muestra en la

and application of multiband imaging for scientific technical photography of art and cultural heritage: In 2005 a UV false-color method was developed (Aldrovandi, Buzzegoli, Keller and Kunzelman, 2005), followed in 2007 by the reported detection of Egyptian blue by visible-induced infrared luminescence (Verri, 2009). The widely used document *Multispectral Imaging in Reflectance and Photo-induced Luminescence modes: A User Manual* was published in 2013 (Dyer et al., 2013) and was followed by a report in 2015 by the Getty Conservation Institute’s Organic Material in Wall Painting Project (Pique and Verri, 2015), and in 2017 by research on VIS luminescence (Dyer and Sotiropoulou, 2017). The combinations of illumination sources, detector, filters and targets used in the different imaging methods are shown in Table 1.

**Naming conventions.** The naming and the description of image information becomes more complex when the methods used to generate images expand. In order to assign clear names to images

Figura 1. En el desarrollo y la aplicación de imágenes multi-banda para fotografía científico-técnica del arte y el patrimonio cultural pueden destacarse varios logros: en 2005 se desarrolló el método de UV de falso color (Aldrovandi, Buzzegoli, Keller y Kunzelman, 2005), seguido en 2007 por la citada detección de azul egipcio por luminiscencia de infrarrojos inducida visible (Verri, 2009). El documento ampliamente utilizado *Imágenes Multiespectrales en Modo de Luminiscencia de Reflectancia y Fotoinducida: Manual de Usuario* se publicó en 2013 (Dyer et al., 2013) seguido de un informe en 2015 del Proyecto de Materiales Orgánicos en Pintura Mural del Getty Conservation Institute (Pique y Verri, 2015), y por una investigación sobre luminiscencia VIS en 2017 (Dyer y Sotiropoulou, 2017). La Tabla 1 muestra las combinaciones de fuentes de iluminación, detectores, filtros y objetivos empleados en los diferentes métodos de imagen.

**Convenciones de nomenclatura.** La denominación y la descripción de la información de la imagen se vuelve más compleja cuando se amplían los métodos utilizados para generar imágenes. Con el fin de designar de forma

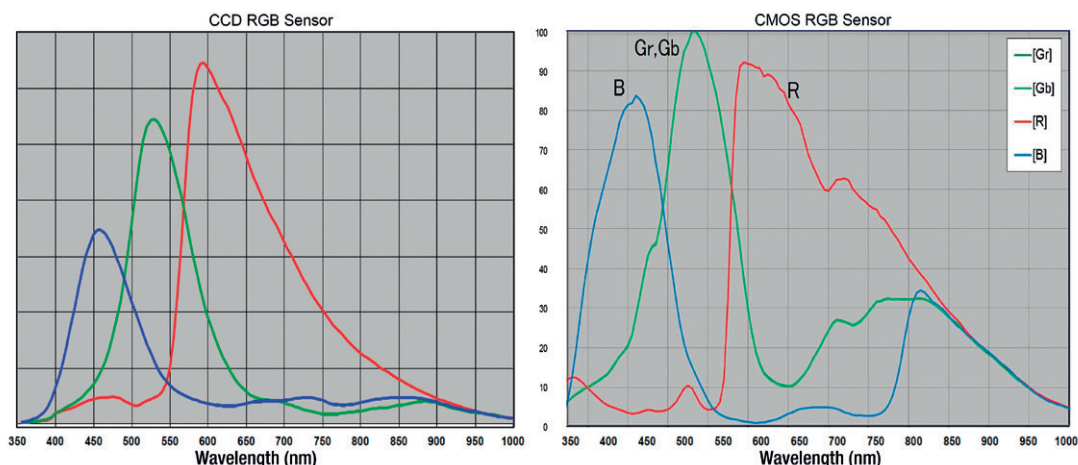


Figure 1 | Relative sensitivity and spectral resolution of CCD sensor (left panel) and CMOS sensor (right panel). Source: A. Keller.

Figura 1 | Sensibilidad relativa y resolución espectral del sensor CCD (panel izquierdo) y el sensor CMOS (panel derecho). Fuente: A. Keller.

based on reflection and luminescence and to specify the light source in the designation of the image information, the following definition sequence is proposed:

Recording spectral range - Type of signal recorded - Spectral range of the light source - Wavelength of excitation.

This results in an abbreviation, for example, for a recording of luminescence in the visible spectrum and the excitation using UV radiation with maximum at 365 nm: VIS-L<sub>UV\_365</sub>.

This naming convention is likewise important for LED light sources, which, due to their narrow-band emission, offer new excitation modalities for materials and thus expand the number of images that can be generated (see Tables 2 and 3).

**A note on reflection and luminescence.** Optical properties of pigments that are relevant for multi-band imaging include specular and diffuse reflection, transmission, absorption and luminescence. Pigments that appear similar in the visible part of the electromagnetic spectrum may have different reflection spectra in the UV and IR range, which can be imaged by CMOS detectors. For example, while a number of white pigments appear to be very similar in the visible range, they can be differentiated based on the radiation that is diffusely reflected in the UV due to their absorptions below 400 nm. For example, around 365 nm modern white pigments such as zinc white and titanium whites (rutile and anatase) show a lower UV reflection than lead white (Fig. 2). For the recording of IR-L<sub>UV\_365</sub> images of this phenomenon, a UV LED light source with a reported emission at 365 nm was used. Filters were placed in front of the LED light sources in order to allow longer exposure times; in the specific case of UV LED lamps

precisa las imágenes basadas en reflexión y en luminiscencia y poder especificar la fuente de luz en la información de la imagen, se propone la siguiente secuencia para su definición:

Rango espectral de grabación - Tipo de señal grabada - Rango espectral de la fuente de luz - Longitud de onda de excitación.

Esto da como resultado una abreviatura, por ejemplo, para un registro de luminiscencia en el espectro visible y la excitación utilizando radiación UV con un máximo a 365 nm: VIS-L<sub>UV\_365</sub>.

Esta convención en la nomenclatura es igualmente importante para las fuentes de luz LED, que, debido a su emisión de banda estrecha, ofrecen nuevas modalidades de excitación para los materiales ampliando por tanto la cantidad de imágenes que se pueden generar (Tablas 2 y 3).

**Acerca de la reflexión y la luminiscencia.** Las propiedades ópticas de los pigmentos que son relevantes para la obtención de imágenes multibanda incluyen la reflexión especular y difusa, transmisión, absorción y luminiscencia. Los pigmentos que aparecen de manera similar en la parte visible del espectro electromagnético pueden tener diferentes espectros de reflexión en el rango de UV e IR, que pueden ser captados por los detectores CMOS. Por ejemplo, aunque varios pigmentos blancos pueden parecer muy similares en el rango visible, pueden diferenciarse en función de la radiación que se refleja de manera difusa en el UV debido a sus absorciones por debajo de los 400 nm. Por ejemplo, alrededor de 365 nm, los pigmentos blancos modernos, como el blanco de zinc y el blanco de titanio (rutilo y anatasa) muestran una menor reflexión UV que el blanco de plomo (Fig. 2). Para la grabación de imágenes IR-L<sub>UV\_365</sub> de este fenómeno, se usó una fuente de luz UV LED con una emisión a 365 nm. Los filtros se colocaron delante de las fuentes de luz LED para permitir tiempos de exposición más largos; en el caso específico

**Table 1 |** *Parameter multiband imaging (radiation sources, filters, sensor, and targets).*

**Tabla 1 |** *Parámetros de imágenes de multibanda (fuentes de radiación, filtros, sensores y objetivos).*

Imaging methods <i>Métodos de imagen</i>	Radiation sources <i>Fuentes de radiación</i>	Filters (Radiation source) <i>Filtros (Fuentes de radiac.)</i>	Sensor RGB <i>Sensor RGB</i>	Filters (Camera) <i>Filtros (Cámara)</i>	Target <i>Guía</i>
<b>Reflected methods / Métodos reflejados</b>					
Visible-reflected images <i>Imágenes reflejadas-visible</i>	Tungsten, LED, Flash			BG38	x-Rite ColorChecker, PTFE grayscale, Spydercube, Pigmenttarget
Infrared-reflected images <i>Imágenes reflejadas-infrarrojo</i>	Tungsten, LED, Flash		modified CMOS	RG830	PTFE grayscale, Spydercube, Pigmenttarget
UV-reflected images <i>Imágenes reflejadas-UV</i>	UV LEDs	UG11, MUG2	modified CMOS	UG1, BG38	PTFE grayscale, Spydercube, Pigmenttarget
Ranking light <i>Luz rasante</i>	Tungsten, LED, Flash			BG38	x-Rite ColorChecker, PTFE grayscale, Spydercube
<b>Luminescence methods / Métodos luminiscentes</b>					
Vis-induced IR luminescence <i>Luminiscencia Vis-IR inducido</i>	LEDs	BG38	modified CMOS	RG830 / RG1000	PTFE grayscale, Spydercube, Pigmenttarget
UV-induced IR luminescence <i>Luminiscencia UV-IR inducido</i>	LEDs	UG11, MUG2	modified CMOS	RG830 / RG1000	PTFE grayscale, Spydercube, Pigmenttarget
UV-induced Vis luminescence <i>Luminiscencia UV-Vis inducido</i>	LEDs	UG11, MUG2		UV-IR-Cut Baader BG38	PTFE grayscale, Spydercube, Pigmenttarget
Vis-induced Vis luminescence <i>Luminiscencia Vis-Vis inducido</i>	LEDs				PTFE grayscale, Spydercube, Pigmenttarget

with a maximum at 365 nm, a detectable emission above 400 nm was noted (Fig. 3a), which needed to be filtered out to allow UV induced luminescence capture, while for VIS LED light sources an emission above 700 nm (Fig. 3b) was detected and filtered out for IR emission capture. During the detection of IR emission, a suitable filter which transmits only infrared radiation was placed in front of the camera lens.

de las lámparas UV LED con un máximo de 365 nm, se observó una emisión detectable por encima de 400 nm (Fig. 3a), que debía filtrarse para permitir la captura de luminescencia inducida por UV, mientras que para las fuentes de luz VIS LED se detectó una emisión por encima de 700 nm (Fig. 3b) y se filtró para la captura de emisiones IR. Durante la detección de la emisión IR, se colocó un filtro adecuado que solo transmite radiación infrarroja delante de la lente de la cámara.

## Image Calibration and Targets

Knowledge of the reflection and transmission behavior of filters and lenses, of the spectral

## Calibración de imágenes y objetivos

El conocimiento del comportamiento de reflexión y transmisión de los filtros y lentes, de la sensibilidad

**Table 2 |** Naming components: detection spectral range, image type, induction of light source, emission spectral range of light source.

**Tabla 2 |** Componentes de la nomenclatura: rango espectral de detección, tipo de imagen, inducción de la fuente de luz, rango espectral de emisión de la fuente de luz.

Naming/Nomenclatura	Known as Conocido como	Detection spectral range Detecc. del rango espectral	Reflectance or Luminescence Reflectancia o Luminiscencia	Lightsources induction Inducción de fuentes de luz	Emission spectral range of the light source Rango de emisión espectral de la fuente de luz	Complete naming Nombre completo
<b>Reflected methods / Métodos reflejados</b>						
Vis-reflected images Imágenes reflejadas Vis	VIS	VIS	R	VIS	380 nm - 750 nm	VIS-R_VIS
IR-reflected images Imágenes reflejadas IR	IR, IRR	IR	R	IR	750nm - 1200nm, LED 860nm, LED 960nm	IR-R_IR
UV-reflected images Imágenes UV reflejadas	UVR	UV	R	UV	365 nm	UV-R_UV-365
Ranking light Luz rasante	RL	VISR	R	VIS	380 nm - 750 nm	VISR-R_VIS
<b>Luminescence methods / Métodos luminiscentes</b>						
Vis-induced IR luminescence Luminiscencia Vis-IR inducido	IRF, VIL	IR	L	VIS	380 nm - 750 nm	IR-L_VIS
UV-induced IR luminescence Luminiscencia UV-IR inducido		IR	L	UV	365nm	IR-L_UV-365
UV-induced Vis luminescence Luminiscencia UV-Vis inducido	UV FI., UVF, UVL	VIS	L	UV	365nm	VIS-L_UV-365
Vis-induced Vis luminescence Luminiscencia Vis-Vis inducido	VIVL	VIS	L	VIS	LED wavelenghts 430 nm, 585 nm, ...	VIS-L_VIS-430
<b>False color images / Imágenes de falso color</b>						
IR False color/Falso color IR	IRFC, IRRFC					IRFC
UV False color/Falso color UV	UVFC, UVRFC					UVFC

**Table 3 |** Naming includes emission spectral range and recorded spectral range.

**Tabla 3 |** La nomenclatura incluye el rango espectral de emisión y un rango espectral registrado.

Spectrum/Espectro	UV		VIS		IR		Naming / Nomenclatura
<b>Reflectance / Reflectancia</b>							
	UV ->	UV-R					UV-R_UV-365
			VIS ->	VIS-R			VIS-R_VIS
					IR ->	IR-R	IR-R_IR
<b>Luminescence / Luminiscencia</b>							
			VIS ->		IR		IR-L_VIS
	UV ->				IR		IR-L_UV-365
	UV ->		VIS				VIS-L_UV-365
			VIS ->	VIS-R			VIS-L_VIS-430



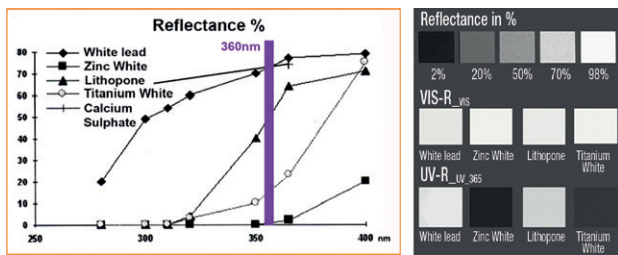


Figure 2 | (Left panel) Reflection spectra of white pigments between approx. 280 nm and 400 nm. Marked area 360 nm. Source: OPD Restauro 2005. (Right panel) multiband imaging VIS-R and UV-R of white pigments. Source: A. Keller.

Figura 2 | (Panel izquierdo) Espectros de reflexión de pigmentos blancos entre aprox. 280 nm y 400 nm. Área marcada 360 nm. Fuente: OPD Restauro 2005. (Panel derecho) Imágenes de banda múltiple VIS-R y UV-R de pigmentos blancos. Fuente: A. Keller.

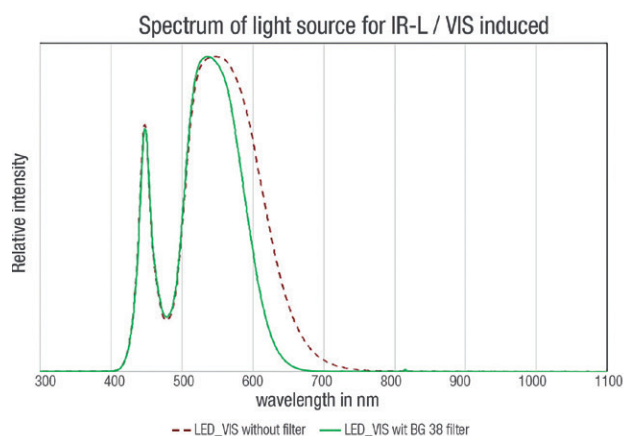
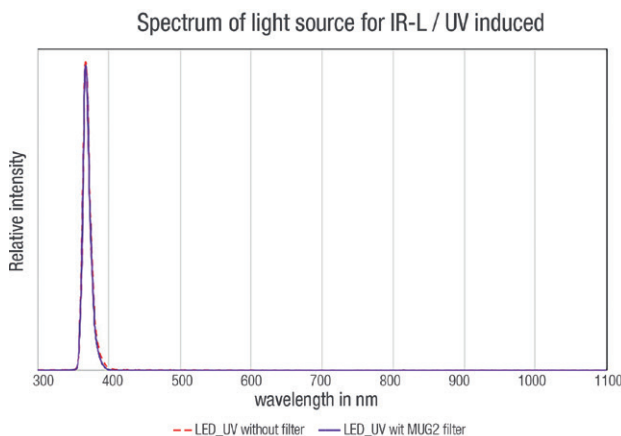


Figure 3 | Spectra of the light sources used for the IR-L recordings with and without filters, to optimize the recordings: a) spectrum of light source for IR-L/UV induced; b) spectrum of light source for IR-L/VIS induced. Source: R. Lenz.

Figura 3 | Espectros de las fuentes de luz utilizadas para las grabaciones de IR-L con y sin filtros, para optimizar las grabaciones: a) espectro de fuente de luz para IR-L / UV inducido; b) Espectro de fuente de luz para IR-L / VIS inducido. Fuente: R. Lenz.

sensitivity of the camera sensor and of the emission spectrum of the illumination source plays a central role in multiband imaging in this study of white pigments. Standardized processing needs to be performed for image verification and reproducibility, using suitable reflectance and luminescence targets.

espectral del sensor de la cámara y del espectro de emisión de la fuente de iluminación desempeña un papel fundamental en las imágenes multibanda en este estudio de pigmentos blancos. Para una adecuada verificación y reproducibilidad de la imagen es necesario realizar el procesado estandarizado utilizando objetivos de reflectancia y luminiscencia adecuados.

The complete set for image capture is summarized in Table 1 and follows testing of equipment and environmental controls during recording experiments.

El conjunto completo para la captura de imágenes se resume en la Tabla 1 y sigue las pruebas de los equipos y los controles ambientales durante los experimentos de registro.



**Targets.** For the control and calibration of images, a corresponding calibration with targets is required.

In principle, such targets should be able to fulfill three different tasks:

- To verify and optimize the performance of equipment (camera, light sources, filters), which is especially critical for luminescence
- The calibration of images (to ensure reproducibility)
- A comparison with reference materials like pigments and binders

Targets are useful to probe diffuse and specular reflection, absorption, luminescence and transmission. In the following, the materials used by the authors and the developed combinations are presented and related to capturing procedures:

Diffuse reflection is studied with optical polytetrafluoroethylene (PTFE)-based standards. These targets, made of PTFE optical granules, are available with different reflectivity (2% - 99% reflection in the 200 nm – 2500 nm range) thanks to the addition of different concentrations of carbon. Their reflection follows Lambert's law and they can therefore be detected at different angles of incidence of light. It is possible to estimate the reflectance values of the VIS- $R_{VIS}$ , IR- $R_{IR}$ , UV- $R_{UV-365}$  images/data and the digitally generated ultraviolet false color (UVFC) and infrared false color (IRFC) images.

The 100% reflection target consists of a polished specular sphere that covers the full range of camera sensitivity (320 nm - 1150 nm). In all reflectance recordings, the position of the lamps but also of unwanted stray light can be documented.

**Objetivos.** Para el control y calibración de imágenes, es necesaria la correspondiente calibración con objetivos.

En principio, dichos objetivos deberían poder cumplir tres tareas diferentes:

- Verificar y optimizar el rendimiento del equipo (cámara, fuentes de luz, filtros), que es especialmente crítico para la luminiscencia.
- Calibrar las imágenes (para garantizar reproducibilidad).
- Permitir la comparación con materiales de referencia tales como pigmentos y aglutinantes.

Los objetivos son útiles para investigar la reflexión difusa y especular, la absorción, la luminiscencia y la transmisión. A continuación, se presentan los materiales utilizados por los autores y las combinaciones desarrolladas y se relacionan con los procedimientos de captura:

La reflexión difusa se estudia con estándares basados en politetrafluoroetileno óptico (PTFE, de sus siglas en inglés). Estos objetivos, hechos de gránulos ópticos de PTFE, están disponibles con diferente reflectividad (2% - 99% de reflexión en el rango de 200 nm - 2500 nm) gracias a la adición de diferentes concentraciones de carbono. Su reflexión sigue la ley de Lambert y, por lo tanto, pueden detectarse en diferentes ángulos de incidencia de la luz. Es posible estimar los valores de reflectancia de las imágenes / datos de VIS- $R_{VIS}$ , IR- $R_{IR}$ , UV- $R_{UV-365}$  y las imágenes de color falso ultravioleta (UVFC) generadas digitalmente y de color falso infrarrojo (IRFC).

El objetivo de reflexión del 100% consiste en una esfera especular pulida que cubre todo el rango de sensibilidad de la cámara (320 nm - 1150 nm). En todas las grabaciones de reflectancia, se puede documentar la posición de las lámparas, pero también de la luz parásita no deseada.

For the almost 100% absorption, a light trap is used. Care should be taken to ensure that the absorption extends over the entire spectrum of the sensitivity of the camera. For measurements approximating 100% absorption, PTFE with 2% reflection is not suitable. For the evaluation of diffuse reflection, 100% reflection and 100% absorption, the authors prefer to use single targets (Fig. 4) which can be placed in the image as needed. Datacolor's commercially available SpyderCube (<http://www.datacolor.com>) performs similar tasks, but does not include well-defined optical PTFE or the small reflection sphere.

The calibration of UV and IR luminescence images on a purely physical basis is still a challenge. In order to use targets for the color calibration of the image, exact knowledge is necessary of the spectral transmission of the blocking filters in front of the camera and of the spectral radiation of the lamp. No excitation radiation reflected, for example, on non-luminescent surfaces, should pass through the camera-side filter. Only the transformed radiation (luminescence) may pass through the filter. This can be checked using the 100% reflective sphere. No reflections of the excitation radiation source on the sphere should be visible in the image.

After optimization of the individual device components (camera filter and the lamps with filter) it

Para la absorción de casi el 100%, se utiliza una trampa de luz. Se debe tener cuidado para garantizar que la absorción se extienda por todo el espectro de la sensibilidad de la cámara. Para mediciones aproximadas al 100% de absorción, el PTFE con 2% de reflexión no es adecuado. Para la evaluación de la reflexión difusa, el 100% de reflexión y el 100% de absorción, los autores prefieren usar objetivos individuales (Fig. 4) que se pueden colocar en la imagen según sea necesario. El SpyderCube (<http://www.datacolor.com>) disponible en el mercado de Datacolor realiza tareas similares pero no incluye PTFE óptico bien definido o la pequeña esfera de reflexión.

La calibración de imágenes de luminiscencia UV e IR sobre una base puramente física sigue siendo un desafío. Con el fin de utilizar los objetivos para la calibración de color de la imagen, es necesario conocer con exactitud la transmisión espectral de los filtros de bloqueo frente a la cámara y la radiación espectral de la lámpara. Ninguna radiación de excitación reflejada, por ejemplo, en superficies no luminiscentes, debe pasar a través del filtro del lado de la cámara. Solo la radiación transformada (luminiscencia) puede pasar a través del filtro. Esto se puede verificar utilizando la esfera reflectiva al 100%. No deben verse reflejos de la fuente de radiación de excitación en la esfera en la imagen.

Después de la optimización de los componentes individuales del dispositivo (filtro de cámara y las



**Figure 4** | Arrangement of the targets used for image calibration. 1-5: diffuse reflection with optical PTFE of 2-99% reflection, 6: 100% absorption with light trap, 7: 100% reflection with polished, chromed metal sphere, 8: luminescence with white luminous pigment coating. Targets made by Roland Lenz, ABK Stuttgart.

**Figura 4** | Disposición de los objetivos utilizados para la calibración de la imagen. 1-5: reflexión difusa con PTFE óptico de 2-99% de reflexión, 6: 100% de absorción con luz, 7: 100% de reflexión con pulido, esfera de metal cromado, 8: luminiscencia con recubrimiento de pigmento luminoso blanco. Objetivos realizados por Roland Lenz, ABK Stuttgart.

is possible to proceed to digital color matching of the VIS-L<sub>UV-365</sub>. Color matching is performed with the digital white balance on the lightest PTFE target (99%). To adjust the relative brightness, luminescent pigments can be used (see Fig. 4, right). Nowadays, commercially available targets exist to adjust the white balance as well as the calibration of the brightness on a target with the mixture of different non-fluorescent and fluorescent pigments (UV Innovations™ ~ Ultraviolet Photography Color Standards for Visible Fluorescence, www.uvinnovations.com). However, the authors prefer the calibration method described above, based on one material for diffuse reflection and brightness, instead of target surfaces with a mixture of materials, because the former calibration method allows one to inspect physical properties of the analyzed surface

When taking images of infrared luminescence (IR-L<sub>VIS</sub> and IR-L<sub>UV-365</sub>), the color correction is omitted as images are displayed in greyscale. Nevertheless, the question arises as to how bright can it be calibrated in order to distinguish relevant and negligible signals. The use of the non-fluorescent PTFE targets is only feasible if the selection of the lamp and camera filters eliminates any excitation radiation. For this reason, additional targets are required, as shown in Figs. 5-7.

For this purpose, individual targets with selected pigments have been used, which can be integrated into the recording similar to the usual control surfaces. The pigment targets shown in this article were produced at the ABK Stuttgart in a one-off production. For IR-L<sub>VIS</sub> these are Egyptian blue, cadmium red and cadmium yellow. For IR-L<sub>UV-365</sub> these are also Egyptian blue and cadmium red and yellow (Cesaratto et al., 2014) as well as titanium dioxide (rutile, non-coated, sulfate process). In contrast to other databases, which allow correlation only

lámparas con filtro), es posible proceder a la coincidencia de color digital del VIS-L<sub>UV-365</sub>. La coincidencia de color se realiza con el balance de blancos digital en el objetivo de PTFE más ligero (99%). Para ajustar el brillo relativo, se pueden usar pigmentos luminiscentes (ver Fig. 4, derecha). Hoy en día, existen objetivos en el mercado para ajustar el balance de blancos, así como la calibración del brillo en un objetivo con la mezcla de diferentes pigmentos no fluorescentes y fluorescentes (UV Innovations™ ~ Estándares de color de fotografía ultravioleta para fluorescencia visible, www.uvinnovations.com). Sin embargo, los autores prefieren el método de calibración descrito anteriormente, basado en un material para reflexión difusa y brillo, en lugar de superficies de objetivo con una mezcla de materiales, porque el método de calibración anterior permite inspeccionar las propiedades físicas de la superficie analizada.

Al tomar imágenes de luminiscencia infrarroja (IR-L<sub>VIS</sub> e IR-L<sub>UV-365</sub>), la corrección de color se omite cuando las imágenes se muestran en escala de grises. Sin embargo, surge la pregunta de cómo puede calibrarse el brillo para distinguir señales relevantes e inapreciables. El uso de los objetivos de PTFE no fluorescentes solo es factible si la selección de los filtros de la lámpara y la cámara elimina cualquier radiación de excitación. Por esta razón, se requieren objetivos adicionales, como se muestra en las Figuras 5-7.

Para este propósito, se han utilizado objetivos individuales con pigmentos seleccionados, que se pueden integrar en la grabación de manera similar a las superficies de control habituales. Los objetivos de pigmento que se muestran en este artículo se produjeron en el ABK Stuttgart en producción única. Para IR-L<sub>UV-365</sub>, se emplearon azul egipcio, rojo y amarillo de cadmio (Cesaratto et al., 2014), así como dióxido de titanio (rutilo, proceso no recubierto, proceso de sulfato). A diferencia de otras bases de datos, que permiten la correlación solo después del experimento y por separado



**Figure 5** | Egyptian blue pigment pattern, from left to right VIS-R\_VIS, IR-R\_IR, IRFC, UV-R\_UV\_365, UVFC, IR-L\_VIS and IR-L\_UV\_365. Pigment Samples made by Roland Lenz, ABK Stuttgart. Source A. Keller.

**Figura 5** | Patrón de pigmento azul egipcio, de izquierda a derecha VIS-R\_VIS, IR-R\_IR, IRFC, UV-R\_UV\_365, UVFC, IR-L\_VIS, e IR-L\_UV\_365. Muestras de pigmentos hechas por Roland Lenz, ABK Stuttgart. Fuente A. Keller.

post-experiment and separately from the image, images can be directly calibrated relative to each other, as long as the images were acquired with the same environmental parameters (see Fig. 8, right).

Transmission of light by paint layers plays a critical role in imaging. In the study of paintings and surface coatings, excitation radiation usually penetrates through the paint layer and is reflected by the layer below or by the support. During the evaluation of luminescence it is important to consider the reflectivity of lower layers. Indeed the same pigment applied over different grounds may show different luminescence, depending on the paint layer thickness. Especially in the case of thin paint layers made with UV-transparent pigments (for example ultramarine blue and titanium dioxide-anatase), the lower layer plays an important role in the generation of the fluorescence. This is an important consideration for the interpretation of luminescence and for the comparison of luminescence generated by a sequence of paint layers.

The use of pigment targets is not a new invention and some are already available for purchase (for example, Pigment Checker of [www.chsopensource.org](http://www.chsopensource.org)). Despite recommendations to include targets in multiband images, many instances of imaging without targets are still published, inhibiting calibration and severely limiting the use of images for comparative purposes. Hence, we strongly recommend the use of pigment targets. Here, the innovation of the employed targets is that the pigments

de la imagen, las imágenes se pueden calibrar directamente entre sí, siempre que las imágenes se hayan adquirido con los mismos parámetros ambientales (ver Fig. 8, derecha).

La transmisión de la luz de las capas de pintura juega un papel crítico en la formación de imágenes. En el estudio de pinturas y recubrimientos superficiales, la radiación de excitación generalmente penetra a través de la capa de pintura y es reflejada por la capa inferior o por el soporte. Durante la evaluación de la luminiscencia, es importante considerar la reflectividad de las capas inferiores. De hecho, el mismo pigmento aplicado sobre diferentes imprimaciones puede mostrar diferente luminiscencia, dependiendo del grosor del estrato de pintura. Esto es especialmente cierto en el caso de finas capas de pintura realizadas con pigmentos transparentes a los rayos UV (por ejemplo, azul ultramarino y dióxido de titanio-anatasa), donde la capa inferior juega un papel importante en la generación de la fluorescencia. Esta es una consideración importante para la interpretación de la luminiscencia y para la comparación de la luminiscencia generada por una secuencia de capas pictóricas.

El uso de objetivos de pigmento no es un invento nuevo y algunos ya están disponibles para su compra (por ejemplo, Pigment Checker de [www.chsopensource.org](http://www.chsopensource.org)). A pesar de las recomendaciones para incluir objetivos en imágenes multibanda, todavía se publican muchos casos de imágenes sin objetivos, lo que inhibe la calibración y limita severamente el uso de imágenes con fines comparativos. Por lo tanto, recomendamos encarecidamente el uso de objetivos de pigmento. Aquí, la innovación de los objetivos empleados es que los pigmentos se aplican en





Figure 6 | Blaubeuren, detail of the painting by Wilhelm Geyer in the Church Mariä Heimsuchung in the choir arch. Source: R. Lenz.

Figura 6 | Blaubeuren, detalle de la pintura de Wilhelm Geyer en la iglesia Mariä Heimsuchung en el arco del coro. Fuente: R. Lenz.

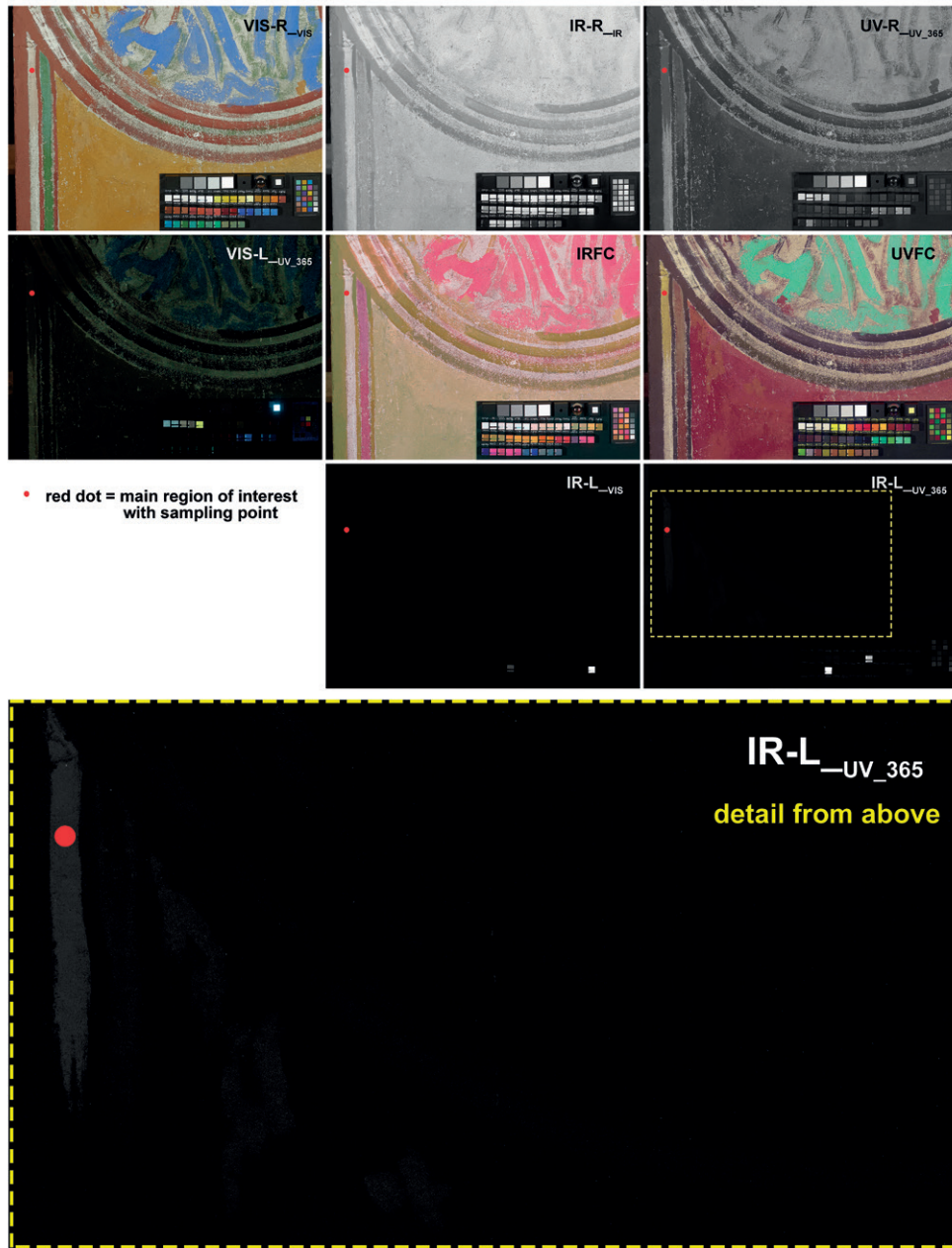


Figure 7 | Blaubeuren, detail of the wall painting by Wilhelm Geyer in the Church of Mariä Heimsuchung. Complete multiband imaging set. The red dot marks the area of sampling. The large figure below shows a detail of the relevant IR luminescence induced by UV radiation. Source: R. Lenz.

Figura 7 | Blaubeuren, detalle de la pintura mural de Wilhelm Geyer en la iglesia de Mariä Heimsuchung. Set completo de imágenes multibanda. El punto rojo marca el área de muestreo. La gran figura a continuación muestra un detalle de la luminiscencia IR relevante inducida por la radiación UV. Fuente: R. Lenz.



are applied in individual patterns. As stated above, the substrate and the respective binder play an important role - especially in the evaluation of fluorescence. In future, different binding media could be investigated. There is considerable flexibility in the choice of pigments used in targets, and their combination. Through the design of small patterns, the pigments that are relevant for examination can be included in the image without unnecessarily minimizing the area under investigation. For a later assessment and evaluation of the images, the pigments are thus integrated into the respective RAW image for comparison purposes.

The pigment-based targets used by the authors for the studies presented have been prepared as described below:

- Ground made of calcium carbonate, bound with Tylose MH 300<sup>1</sup> 5 % in water and a small amount of pure acrylic dispersion K9.<sup>2</sup>
- Black line of charcoal black, bound with Tylose MH 300 5 % in water and a small amount of pure acrylic dispersion K9 dispersion.
- Pigment pattern, bound with Tylose MH 300 5 % in water: ¼ glazed, ¾ opaque.

The individual pigment patterns are placed on a magnetic substructure. The above-mentioned targets (PTFE, light trap, luminescent pigment and reflection sphere) have also been equipped with magnets. As a result, each target can be individually assembled on a magnetic board as required by the conditions and integrated into image capture (see Fig. 6).

**Methods of evaluation: Possibilities and limitations.** Multiband imaging is based on the acquisition of a series of images in different wavelength ranges

patrones individuales. Como se indicó anteriormente, el sustrato y el aglutinante respectivo juegan un papel importante, especialmente en la evaluación de la fluorescencia. En el futuro, deberían de estudiarse diferentes aglutinantes. Existe una considerable flexibilidad en la elección de los pigmentos utilizados en los objetivos y su combinación. A través del diseño de pequeños patrones, los pigmentos que son relevantes para el examen pueden incluirse en la imagen sin minimizar innecesariamente el área que se está estudiando. Para la comprobación posterior y la evaluación de las imágenes, los pigmentos se integran en la correspondiente imagen RAW para su comparación.

Los objetivos basados en pigmentos utilizadas por los autores para los estudios presentados se han preparado como se describe a continuación:

- Tierra hecha de carbonato de calcio, aglutinada con Tylose MH 300<sup>1</sup> al 5% en agua y una pequeña cantidad de dispersión acrílica pura K9.<sup>2</sup>
- Línea negra de carbón negro, aglutinada con Tylose MH 300 5% en agua y una pequeña cantidad de dispersión acrílica pura Dispersión K9.
- Patrón de pigmento, aglutinada con Tylose MH 300 5% en agua: ¼ vidriado, ¾ opaco.

Los patrones de pigmento individuales se colocan en una subestructura magnética. Los objetivos mencionados anteriormente (PTFE, trampa de luz, pigmento luminescente y esfera de reflexión) también han sido equipados con imanes. Como resultado, cada objetivo se puede ensamblar individualmente en un tablero magnético según lo requieran las condiciones e integrarse en la captura de imágenes (ver Fig. 6).

**Métodos de evaluación: posibilidades y limitaciones.** Las imágenes multibanda se basan en la adquisición

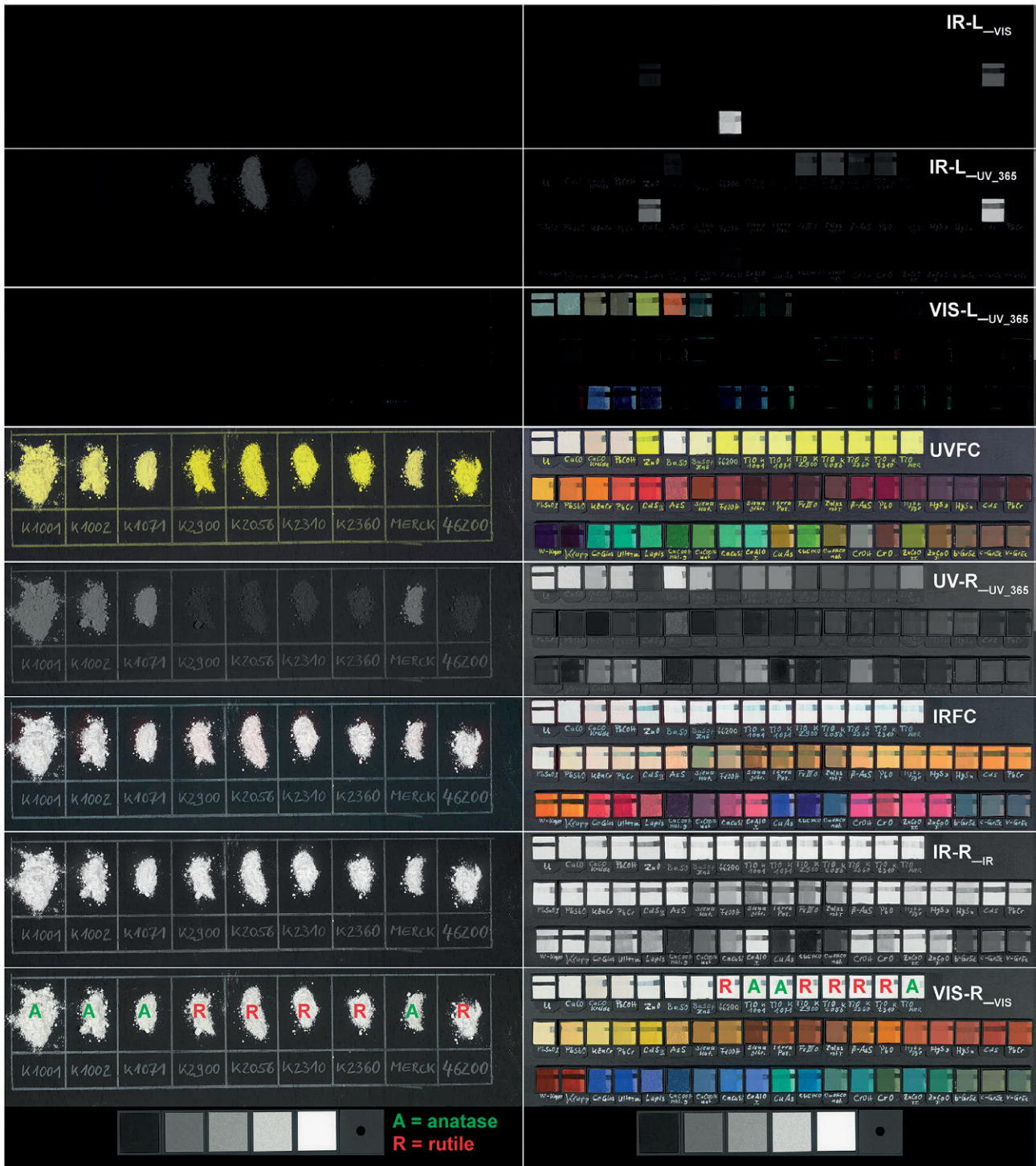
<sup>1</sup> Source: Kremer Pigmente GmbH & Co. KG, Aichstetten, Germany.

<sup>2</sup> *ibid.*

<sup>1</sup> Fuente: Kremer Pigmente GmbH & Co. KG, Aichstetten, Germany.

<sup>2</sup> *ibid.*





**Figure 8 |** Overview of the multiband images for testing the titanium dioxide samples. On the left, the titanium dioxide samples are applied as a powder on a multiband imaging inert background. On the right the currently available pigment targets are shown. In the targets, the titanium dioxide powders from the left side are made as spreads. In the bottom line with the VIS-R<sub>VIS</sub> the titanium dioxides are marked with the anatase modification with a green "A", with rutile modification with a red "R". When taking pictures of the painted targets on the right, it becomes clear that different pigments show IR luminescence in the IR-L images and can therefore be used for the relative calibration of the images. Source: R. Lenz.

**Figura 8 |** Descripción general de las imágenes multibanda para analizar las muestras de dióxido de titanio. A la izquierda, las muestras de dióxido de titanio se aplican como un polvo sobre un fondo inerte de imágenes multibanda. A la derecha, se muestran los objetivos de pigmento disponibles actualmente. En los objetivos, los polvos de dióxido de titanio del lado izquierdo se disponen esparcidos. En la línea inferior con el VIS-R<sub>VIS</sub>, los dióxidos de titanio están marcados con la modificación de la anatasa con una "A" verde, con la modificación del rutilo con una "R" roja. Al tomar imágenes de los objetos pintados a la derecha, queda claro que diferentes pigmentos muestran luminiscencia IR en las imágenes IR-L y, por lo tanto, se pueden usar para la calibración relativa de las imágenes. Fuente: R. Lenz.

(350 nm – 1150 nm). After calibration and editing, the whole resulting recorded set, in the current experiment consisting of 9 images, has to be evaluated and compared to the targets used during image capture. Even one erroneously calibrated image can lead to the misidentification of a pigment or other material. The use of targets in each image ensures that all conditions of capture, such as lighting and light emission, exposure and filter-transmission are comparable. Known pigments and materials are used for comparison (Aldrovandi et al., 2005).<sup>3</sup>

By using well-characterized pigments it is possible to compare reflectance, transmission and hue as well as luminescence with CIE L\* a\* b\* 1976 color space values. This is particularly relevant in textiles that have undergone one or more rinsing treatments (Conti and Keller, 2010).

Caution is required when comparing pigment targets with pigments found on the object, because of the temptation to use targets to analyze or determine specific pigments. Based on experience, authors suggest that, while an indication of a material can be provided by the method described, it should always be confirmed with other scientific methods. In addition, material mixtures, binders

de una serie de imágenes en diferentes rangos de longitud de onda (350 nm - 1150 nm). Después de la calibración y la edición, todo el conjunto grabado resultante, en el experimento actual que consta de 9 imágenes, debe evaluarse y compararse con los objetivos utilizados durante la captura de imágenes. Incluso una imagen calibrada erróneamente puede llevar a la identificación errónea de un pigmento u otro material. El uso de objetivos en cada imagen garantiza que todas las condiciones de captura, como la iluminación y la emisión de luz, la exposición y la transmisión de filtro sean comparables. Se usan pigmentos y materiales conocidos para comparación (Aldrovandi et al., 2005).<sup>3</sup>

Al utilizar pigmentos bien caracterizados, es posible comparar la reflectancia, la transmisión y el tono, así como la luminiscencia con los valores de espacio de color CIE L\* a\* b\* 1976. Esto es particularmente relevante en los textiles que se han sometido a uno o más tratamientos de lavado (Conti y Keller, 2010).

Debido a la tentación de usar objetivos para analizar determinados pigmentos, se recomienda precaución al comparar objetivos de pigmento con pigmentos encontrados en el objeto. Según la experiencia de los autores, éstos sugieren que, si bien el método descrito puede indicar un material, éste siempre debe confirmarse con otros

<sup>3</sup> CHSOS pigment checker, <https://chsopensource.org/pigments-checker/>

<sup>3</sup> CHSOS pigment checker, <https://chsopensource.org/pigments-checker/>

and the effects of aging can greatly alter the spectral behavior of the luminescence of the investigated materials.

The great advantage of multiband imaging is that surfaces may present similar reflectance and/or luminescence in the visible range but may behave differently in the IR and UV ranges. Specific questions and areas of a painting which warrant further scientific investigations can be formulated after the interdisciplinary evaluation of imaging results, and consequentially sampling can be reduced to a minimum (Casini, Lotti, Picollo Stefani and Buzzegoli, (1999); Fischer and Kakoulli, 2006; Cucci, Delaney and Picollo, 2016). In summary: questions can be narrowed down and new questions emerge out of multiband imaging results. These usually require further research, interdisciplinary exchange, and new approaches to image interpretation.

An example of this is given in the following case study, in which a concrete question was raised based on the results of multiband imaging, which prompted subsequent instrumental analysis of titanium dioxide pigments in order to provide an explanation of luminescence phenomena observed.

## Case Study

The starting point for a more intensive study of IR luminescence was a series of projects in which standard IR luminescence was explored with different excitation wavelengths.

This study of a wall painting by Wilhelm Geyer in the Church Mariä Heimsuchung of 1946 was decisive for insight into the luminescence behavior of titanium dioxide (Fig. 6) (Kolar, 2018). This wall

métodos científicos. Además, las mezclas de materiales, los aglutinantes y los efectos del envejecimiento pueden alterar en gran medida el comportamiento espectral de la luminiscencia de los materiales estudiados.

La gran ventaja de las imágenes multibanda es que las superficies pueden presentar una reflectancia y / o luminiscencia similares en el rango visible, pero pueden comportarse de manera diferente en los rangos de IR y UV. Una vez se han evaluado de forma interdisciplinar los resultados de la imagen, es posible que surjan otras cuestiones o que determinadas áreas de una pintura requieran una mayor investigación científica y en consecuencia el muestreo puede reducirse al mínimo (Casini, Lotti, Picollo Stefani y Buzzegoli, (1999); Fischer y Kakoulli, 2006; Cucci, Delaney y Picollo, 2016). En resumen: las preguntas pueden reducirse y surgen nuevas preguntas a partir de los resultados de imágenes multibanda. Por lo general, esto requiere más investigación, intercambio interdisciplinar y nuevos enfoques para la interpretación de imágenes.

Para ejemplificar esto, en el siguiente caso de estudio se planteó una pregunta concreta basada en los resultados de las imágenes multibanda, que llevaron a un posterior análisis instrumental de los pigmentos de dióxido de titanio para proporcionar una explicación de los fenómenos de luminiscencia observados.

## Caso de estudio

El punto de partida para un estudio más profundo de la luminiscencia IR fue una serie de proyectos en los que se exploró la luminiscencia IR estándar con diferentes longitudes de onda de excitación.

Este estudio de una pintura mural de Wilhelm Geyer en la Iglesia Mariä Heimsuchung de 1946 fue decisivo para comprender el comportamiento de la luminiscencia

painting is painted both in fresco and with organic additives.<sup>4</sup>

Figure 7 shows the results of multiband imaging and the false color images.

Areas of retouching and corrections by the artist (for example at the red dot) are clearly visible and these are interpreted as titanium white on the basis of the VIS<sub>UV-365</sub> and the UVFC images, as described below. Indeed, in areas of retouching, the IR-L<sub>VIS</sub> recording gave no readable images, whereas detectable signals were present in IR-L<sub>UV-365</sub> images.

To clarify the proposed material identification in retouching areas, reference material samples made of anatase and rutile (the two TiO<sub>2</sub> polymorphs) were analyzed. Both titanium dioxide polymorphs were used as pigments in 1946, since anatase came on the market at the beginning of the 20<sup>th</sup> century followed by rutile in the 1940s. Analysis of reference samples should allow us to clarify whether the signal measured is due to anatase or rutile.

Furthermore, a stratigraphic micro-sample<sup>5</sup> was taken from the area marked with the red dot and compared with the multiband imaging results. The results are shown in the Microsample Analysis section.

## Investigations on Titanium White

While titanium white exists in nature, in both the anatase and rutile polymorphs, this inorganic

---

<sup>4</sup> A basic study of the painting took place in 2017-18 by Teresa Kolar. The scientific investigation of the original painting (not the retouching) was carried out by the laboratory Ursula and Reiner Drewello on material samples: analysis result AN 3123, Blaubeuren; Cath. Church Mariä Heimsuchung, paint samples, report from 23.09.2017.

<sup>5</sup> With the permission of the Landesamt für Denkmalpflege Baden-Württemberg, Dr. Dipl.-Rest. Dörthe Jakobs.

del dióxido de titanio (Fig. 6) (Kolar, 2018). Esta pintura mural está realizada al fresco y con aditivos orgánicos.<sup>4</sup>

La Figura 7 muestra los resultados de las imágenes multibanda y las imágenes de falso color.

Las áreas de retoque y correcciones realizadas por el artista (por ejemplo, en el punto rojo) son claramente visibles y se interpretan como blanco de titanio en base a las imágenes VIS<sub>UV-365</sub> y UVFC, como se describe a continuación. De hecho, en las áreas de retoque, la grabación IR-L<sub>VIS</sub> no proporcionó imágenes legibles, mientras que las señales detectables estaban presentes en las imágenes IR-L<sub>UV-365</sub>.

Para clarificar la identificación del material propuesto en las áreas de retoque, se analizaron muestras de material de referencia de anatasa y rutilo (los dos polimorfos de TiO<sub>2</sub>). Ambos polimorfos de dióxido de titanio se utilizaron como pigmentos en 1946, ya que la anatasa salió al mercado a principios del siglo XX, seguida de rutilo en la década de 1940. El análisis de las muestras de referencia debe permitirnos aclarar si la señal medida se debe a anatasa o rutilo.

Además, se tomó una micro muestra estratigráfica<sup>5</sup> del área marcada con el punto rojo y se comparó con los resultados de imágenes multibanda. Los resultados se muestran en la sección Análisis de Micro-muestras.

## Investigaciones sobre titanio blanco

Si bien el blanco de titanio existe en la naturaleza tanto en los polimorfos de anatasa como en los de rutilo,

---

<sup>4</sup> En 2017-18 Teresa Kolar realizó un estudio básico de la obra. La investigación científica de la pintura original (no del retoque) fue realizada por el laboratorio de Ursula and Reiner Drewello sobre muestras de material: Resultados del análisis AN 3123, Blaubeuren; Cath. Muestras de pintura de la iglesia Mariä Heimsuchung, informe del 23.09.2017.

<sup>5</sup> Con el permiso de Landesamt für Denkmalpflege Baden-Württemberg, Dr. Dipl.-Rest. Dörthe Jakobs.



pigment with very high opacity was first manufactured as a synthetic pigment in the industry 1910s as anatase (Laver, 1997) and has since then become a frequently used artists' pigment. The anatase-based pigment was gradually replaced in the 1940s by the more stable rutile, which is today still used as an artists' pigment. Besides the crystal forms, the properties of the pigments are also determined by the manufacturing process and surface treatments. Anatase and rutile were initially produced in the so-called sulfate process – with rutile later being made in the environmentally friendly chloride process. Through optional surface treatments with organic or inorganic coatings, both photochemical and working properties can be adjusted.

In the literature, often little distinction is made between anatase and rutile titanium white. On the other hand, results of non-invasive identification of white pigments with fiber optic reflectance spectroscopy indicated important differences between anatase and rutile in their optical properties (Bacci, Picollo, Trumpy, Tsukada and Kunzelman, 2007).

To test the behavior of well-characterized titanium whites, coated samples of various grades and of both polymorphs, and made using different manufacturing processes were collected.<sup>6</sup> Table 4 lists all pigments studied in the tests. The sample with the code "MERCK" is from the collection of ABK Stuttgart and is listed there as titanium dioxide.

este pigmento inorgánico con una opacidad muy alta se fabricó industrialmente como pigmento sintético anatasa por primera vez en la década de 1910 (Laver, 1997) y desde entonces se ha convertido en un pigmento de uso frecuente por los artistas. En la década de 1940, el pigmento basado en anatasa fue reemplazado gradualmente por el de rutilo, más estable, que todavía hoy se usa como pigmento por los artistas. Además de las formas cristalinas, las propiedades de los pigmentos también están determinadas por el proceso de fabricación y los tratamientos de superficie. La anatasa y el rutilo se produjeron inicialmente en el llamado proceso de sulfato, mientras que el rutilo se produjo posteriormente en el proceso de cloruro, respetuoso con el medio ambiente. Las propiedades fotoquímicas y de manipulación pueden ajustarse a través de tratamientos opcionales de superficie con recubrimientos orgánicos o inorgánicos,

En la literatura, a menudo no se hace distinción entre blanco de titanio de anatasa y de rutilo. Si bien por otra parte, los resultados de la identificación no invasiva de pigmentos blancos con espectroscopía de reflectancia de fibra óptica han evidenciado diferencias importantes entre anatasa y rutilo en sus propiedades ópticas (Bacci, Picollo, Trumpy, Tsukada y Kunzelman, 2007).

Para comprobar el comportamiento de los blancos de titanio bien caracterizados, se tomaron muestras recubiertas de diversos grados y de ambos polimorfos, producidas con diferentes procesos de fabricación.<sup>6</sup> La Tabla 4 enumera todos los pigmentos estudiados en las pruebas. La muestra con el código "MERCK" pertenece a la colección de ABK Stuttgart, donde figura como dióxido de titanio.

---

<sup>6</sup> For advice and for the provision of pigment samples, we thank KRONIS INTERNATIONAL, Inc., Dusseldorf (Germany) and its sales company Harold Scholz & Co. GmbH, Recklinghausen (Germany). We also thank Dr. Ing. Georg Kremer (Kremer Pigmente GmbH & Co. KG, Aichstetten, Germany) for information on the supplier of Kremer's marketed titanium white.

---

<sup>6</sup> Agradecemos a KRONIS INTERNATIONAL, Inc., Dusseldorf (Germany) y a sus distribuidores Harold Scholz & Co. GmbH, Recklinghausen (Germany) sus consejos y el suministro de muestras de pigmentos. También agradecemos al Dr. Ing. Georg Kremer (Kremer Pigmente GmbH & Co. KG, Aichstetten, Germany) la información compartida sobre los materiales de Kremer etiquetados como blanco de titanio.

**Table 4 |** Overview of titanium dioxide samples available for investigation.

**Tabla 4 |** Descripción general de las muestras de dióxido de titanio disponibles para investigación.

Code Código	Product name Nombre del producto	Modification Modificación	Process Proceso	Coating Recubrimiento	Manufacturer Fabricante	Source of supply Suministrador	Year Año
K 1001	KRONOS 1001	anatase	Sulfat	none	KRONOS	Harold Scholz	2017
K 1002	KRONOS 1002	anatase	Sulfat	none	KRONOS	KRONOS Leverkusen	2018
K1071	KRONOS 1071	anatase	Sulfat	Al/Si	KRONOS	Harold Scholz	2018
K 2900	KRONOS 2900	rutile	Sulfat	none	KRONOS	KRONOS Leverkusen	2018
K 2056	KRONOS 2056	rutile	Sulfat	Al/Si	KRONOS	Harold Scholz	2017
K2310	KRONOS 2310	rutile	Chlorid	Al/Si/Zr	KRONOS	Harold Scholz	2017
K2360	KRONOS 2360	rutile	Chlorid	Al / Si	KRONOS	KRONOS Leverkusen	2018
46200	DuPont™ Ti-Pure® R-960	rutile	Chlorid	Al / Si	DU PONT	KREMER Pigmente	2017
MERCK	Titandioxid	unknown	unknown	unknown	MERCK	MERCK Düsseldorf	n/a

**Execution and evaluation of the tests with multiband imaging.** Multiband imaging<sup>7</sup> was carried out on samples listed in Table 4; both pigment powders and paints spread outs on prepared targets were studied. All available pigment targets were placed in captured images. As discussed above, targets for the physical characteristics (diffuse reflection, 100% reflection, 100% absorption and fluorescence) were also included in the imaged area.

**Ejecución y evaluación de las pruebas con imágenes multibanda.** Las imágenes multibanda<sup>7</sup> se llevaron a cabo en las muestras enumeradas en la Tabla 4; Se estudiaron tanto pigmento en polvo como muestras de pintura preparadas. Todos los objetivos de pigmento disponibles se colocaron en imágenes capturadas. Tal y como se ha explicado anteriormente, los objetivos para las características físicas (reflexión difusa, 100% de reflexión, 100% de absorción y fluorescencia) también se incluyeron en el área de la imagen.

The following images were captured:

- VIS-R<sub>VIS</sub>
- IR-R<sub>IR</sub>
- UV-R<sub>UV-365</sub>
- VIS-L<sub>UV-365</sub>
- IR-L<sub>VIS</sub>
- IR-L<sub>UV-365</sub>
- IRFC (digitally created from VIS-R<sub>VIS</sub> and IR-R<sub>IR</sub>)
- UVFC (digitally created from VIS-R<sub>VIS</sub> and UV-R<sub>UV-365</sub>)

Se realizaron las siguientes imágenes:

- VIS-R<sub>VIS</sub>
- IR-R<sub>IR</sub>
- UV-R<sub>UV-365</sub>
- VIS-L<sub>UV-365</sub>
- IR-L<sub>VIS</sub>
- IR-L<sub>UV-365</sub>
- IRFC (creado digitalmente desde VIS-R<sub>VIS</sub> y IR-R<sub>IR</sub>)
- UVFC (creado digitalmente a partir de VIS-R<sub>VIS</sub> y UV-R<sub>UV-365</sub>)

<sup>7</sup> The measurements were performed on 20.03.2018 by Annette Keller and Roland Lenz.

<sup>7</sup> Las mediciones se realizaron el 20.03.2018 por Annette Keller y Roland Lenz.

Details on filter and lamp selection are shown in Table 2.

Figure 8 shows the anatase and rutile pigments under different illuminations and acquisition modes. The images of the luminescence induced by VIS and IR show no differences between anatase and rutile pigments. Differences between anatase and rutile are evident, however, in the UV reflectance (UV-R<sub>UV-365</sub>), UVFC, and IR emission induced by UV radiation (IR-L<sub>UV-365</sub>) images.

The UV-R<sub>UV-365</sub> image reveals that the anatase pigments have a higher reflectance than the rutile pigments. This results in correspondingly different intensities in the UVFC images, from light yellow for the anatase pigments to dark yellow for the rutile pigments.

For the anatase samples only, we noted some differences between the pure pigment powders and the painted pigments in the VIS-L<sub>UV-365</sub> images. The anatase pigments show reddish luminescence in the powder samples, while anatase paints show pale greenish and brownish luminescence, likely due to the partial UV-transmittance<sup>8</sup> of anatase. As a result, the visible luminescence of anatase paint is due to a combination of luminescence of the support and the partial absorption of the UV radiation by the anatase pigments. No rutile pigments show VIS-L under UV radiation.

The clearest differences between the anatase and rutile pigments are observed in the IR-L<sub>UV-365</sub> image. With one exception, all rutile pigments, regardless of the manufacturing process and the coating, display different degrees of IR luminescence. (The exception is rutile sample 46200, which

La Tabla 2 muestra los detalles sobre la selección del filtro y la lámpara.

La Figura 8 muestra los pigmentos de anatasa y rutilo bajo diferentes modos de iluminación y adquisición. Las imágenes con luminiscencia inducida por VIS e IR no muestran diferencias entre los pigmentos de anatasa y rutilo. Sin embargo, las diferencias entre anatasa y rutilo sí son evidentes en las imágenes de reflectancia UV (UV-R<sub>UV-365</sub>), UVFC e IR inducidas por radiación UV (IR-L<sub>UV-365</sub>).

La imagen UV-R<sub>UV-365</sub> revela que los pigmentos anatasa tienen una mayor reflectancia que los pigmentos de rutilo. Esto resulta en intensidades diferentes en las correspondientes imágenes UVFC, desde amarillo claro para los pigmentos de anatasa hasta amarillo oscuro para los pigmentos de rutilo.

Solo en el caso de las muestras de anatasa se percibieron algunas diferencias en las imágenes VIS-L<sub>UV-365</sub> entre el pigmento puro en polvo y la pintura realizada con dichos pigmento. Los pigmentos anatasa muestran una luminiscencia rojiza en las muestras en polvo, mientras que las pinturas de anatasa muestran una luminiscencia de color verdoso y amarronado, probablemente debido a la transmisión parcial de UV<sup>8</sup> de anatasa. Como resultado, la luminiscencia visible de la pintura de anatasa se debe a una combinación de la luminiscencia del soporte y la absorción parcial de la radiación UV por los pigmentos de anatasa. Ningún pigmento de rutilo muestra VIS-L bajo radiación UV.

Las diferencias más claras entre los pigmentos de anatasa y rutilo se observan en la imagen IR-L<sub>UV-365</sub>. Todos los pigmentos de rutilo, independientemente del proceso de fabricación y del recubrimiento, muestran diferentes grados de luminiscencia IR. Solo hay una

<sup>8</sup> Oral communication (February 2018) from Dr. Volker Schmitt, KRONOS INTERNATIONAL, Inc., Product Application Management, Düsseldorf (Germany)

<sup>8</sup> Comunicación oral (febrero 2018) del Dr. Volker Schmitt, KRONOS INTERNATIONAL, Inc., Product Application Management, Düsseldorf (Alemania)



has no IR luminescence.) The anatase pigments generally show no IR luminescence. Only sample K1002 shows a low signal.

In the IR-L<sub>VIS</sub> recording, neither anatase nor rutile pigments show IR luminescence.

These results indicate that it is possible to distinguish between anatase and rutile titanium white by means of multiband imaging. According to the measurements, the unknown sample MERCK behaves like anatase. Furthermore, the suspected titanium dioxide in the abovementioned wall painting matched the luminescence characteristics of rutile.

**Time-resolved photoluminescence (TRPL) spectroscopy.** To complement the results obtained by multiband imaging, further scientific analyses were carried out with the aid of time-resolved photoluminescence spectroscopy (TRPL) for the in-depth investigation of the luminescence emission under UV excitation. These studies were conducted on both the known and unknown samples from the test series, as well as on the MERCK sample mentioned above.

The TRPL system used in this work is based on a pulsed laser and on a fast-gated intensified camera coupled to an imaging spectrometer (Artesani et al., 2016). The camera is capable of high-speed gating to capture the decay kinetic of photoluminescence (PL) emission spectra. Excitation of PL is provided by a Q-switching Nd:YAG laser, emitting sub-nanosecond pulses at 355 nm, while detection of PL emission is collected by the camera mounted at the exit port of the spectrometer. The time-gated detector features an acquisition gate adjustable from 3 ns to continuous mode with a temporal jitter of less than 500 ps.

excepción (La excepción es la muestra de rutilo 46200, que no tiene luminiscencia IR). Los pigmentos anatasa generalmente no muestran luminiscencia IR. Solo la muestra K1002 muestra una señal baja.

En el registro de IR-L<sub>VIS</sub>, ni los pigmentos de anatasa ni de rutilo muestran luminiscencia IR.

Estos resultados indican que es posible distinguir el blanco de titanio anatasa del blanco de titanio rutilo por medio de imágenes multibanda. Según las mediciones, la muestra desconocida MERCK se comporta como anatasa. Además, el presunto dióxido de titanio en la pintura mural antes mencionada coincidía con las características de luminiscencia del rutilo.

**Espectroscopía de fotoluminiscencia de resolución temporal (TRPL, de sus siglas en inglés).** Para complementar los resultados obtenidos mediante imágenes multibanda, se llevaron a cabo análisis científicos adicionales con la ayuda de espectroscopía de fotoluminiscencia de resolución temporal (TRPL) y se realizó una investigación en profundidad de la emisión de luminiscencia bajo excitación UV. Estos estudios se realizaron tanto en las muestras conocidas como en las desconocidas de la serie de pruebas, así como en la muestra MERCK mencionada anteriormente.

El sistema TRPL utilizado en este trabajo se basa en un láser pulsado y en una cámara intensificada de salida rápida acoplada a un espectrómetro de imágenes (Artesani et al., 2016). La cámara puede utilizar compuertas de alta velocidad para capturar la cinética de decaimiento de los espectros de emisión de fotoluminiscencia (PL). La excitación de PL la proporciona un láser Nd: YAG de conmutación Q, que emite pulsos de sub-nanosegundos a 355 nm, mientras que la detección de la emisión de PL es recogida por la cámara montada en el puerto de salida del espectrómetro. El detector temporizado cuenta con una puerta de adquisición ajustable desde 3 ns hasta modo continuo con una fluctuación temporal de menos de 500 ps.

The measurement procedure is based on the detection of a sequence of PL gated spectra at different delays after pulsed excitation. On the basis of recent studies on the optical emission of modern pigments, we have probed nanosecond and microsecond emissions of titanium white, which is useful for discriminating between the two  $\text{TiO}_2$  polymorphs (van Driel et al., 2018). In detail, in this work we have collected gated spectra:

- at the nanosecond timescale using a gate width of 10 ns at zero delay after laser excitation.
- at the microsecond timescale using a gate width of 10  $\mu\text{s}$  at a delay of 0.2  $\mu\text{s}$  after laser excitation.

PL gated spectra are shown following correction for the instrumental efficiency and normalization at emission maximum.

Figure 9 shows PL gated spectra obtained from powder samples, and demonstrate that the emission from the analyzed samples are in very good agreement with data reported in the literature. Indeed, all samples appear to be based on the mineral reported by the supplier, while the unknown sample (MERCK) is made of anatase.

In fact, most rutile-based pigments are characterized by an emission in the blue region (B-PL), peaked around 420 nm and occurring at the nanosecond timescale, and an infrared emission (NIR-PL) band - with a maximum at 850 nm - occurring at the microsecond timescale. In agreement with findings provided by multiband imaging, the Kremer 46200 sample does not show any infrared emission (NIR-PL). We suppose that this behavior is linked to the peculiar  $\text{SiO}_2$  coating of this pigment that could give rise to a quenching of the NIR emission.

El procedimiento de medición se basa en la detección de una secuencia de espectros regulados por PL a diferentes retardos después de la excitación pulsada. Sobre la base de estudios recientes sobre la emisión óptica de pigmentos modernos, se han investigado las emisiones de nanosegundos y microsegundos de titanio blanco, que es útil para discriminar entre los dos polimorfos de  $\text{TiO}_2$  (van Driel et al., 2018). En detalle, en este estudio se han recogido espectros cerrados:

- en la escala de tiempo de nanosegundos usando un ancho de compuerta de 10ns con cero demoras después de la excitación del láser.
- en la escala de tiempo de microsegundos utilizando un ancho de puerta de 10  $\mu\text{s}$  con un retraso de 0.2  $\mu\text{s}$  después de la excitación con láser.

Los espectros controlados por PL se muestran después de la corrección de la eficacia instrumental y la normalización en el máximo de emisión.

La Figura 9 muestra los espectros controlados por PL obtenidos de muestras en polvo, y evidencia que la emisión de las muestras analizadas concuerda muy bien con los datos publicados en la literatura. De hecho, todas las muestras parecen estar basadas en el mineral indicado por el proveedor, mientras que la muestra desconocida (MERCK) está hecha de anatasa.

De hecho, la mayoría de los pigmentos basados en rutilo se caracterizan por la emisión en la región azul (B-PL), que alcanzó su punto máximo alrededor de 420nm y se produjo en la escala de tiempo de nanosegundos, y una banda de emisión infrarroja (NIR-PL), con un máximo de 850 nm, que se produjo en la escala de tiempo de microsegundos. De acuerdo con los hallazgos proporcionados por las imágenes multibanda, la muestra Kremer 46200 no muestra ninguna emisión de infrarrojos (NIR-PL). Suponemos que este comportamiento está relacionado

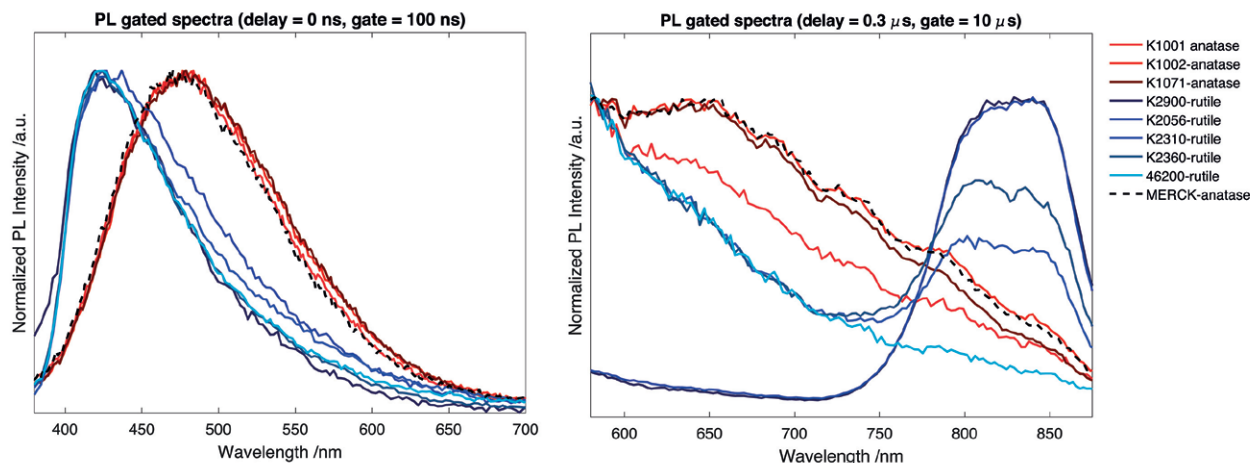


Figure 9 | Time gated photo-luminescence spectra achieved following pulsed laser excitation at 355 nm from the powder titanium dioxide samples, occurring at the nanosecond (left panel) and microsecond (right panel) timescales.

Figura 9 | Espectros de fotoluminiscencia programados en el tiempo alcanzados después de la excitación con láser pulsado a 355 nm de las muestras de dióxido de titanio en polvo, que ocurren en escalas de tiempo de nanosegundos (panel izquierdo) y microsegundos (panel derecho).

Anatase-based pigments are characterized by a broad photoluminescence emission, centered in the green region (G-PL) and with a lifetime of few ns, and a faint red emission (R-PL) at the microsecond timescale. An IR emission band around 850 nm can be used as a marker of the presence of traces of rutile in anatase pigments.

**Microsample Analysis.** TRPL microscopy and micro-Raman spectroscopy were employed for the material characterization of the stratigraphic micro-sample taken from the wall painting by Wilhelm Geyer.

In brief, the Raman spectroscopy device (Mosca et al., 2016) employs a 785 nm laser excitation and allows for the analysis of selected points of the microsample of 50  $\mu\text{m}$  in diameter size. The TRPL microscopy, fully described elsewhere (Comelli et al., 2017), is based on the same

con el recubrimiento peculiar de  $\text{SiO}_2$  de este pigmento que podría dar lugar a una extinción de la emisión de NIR.

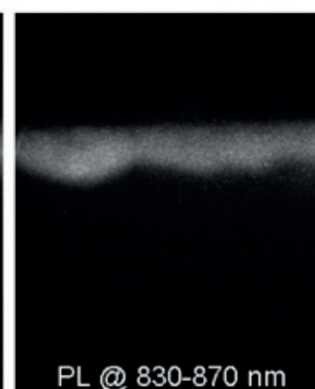
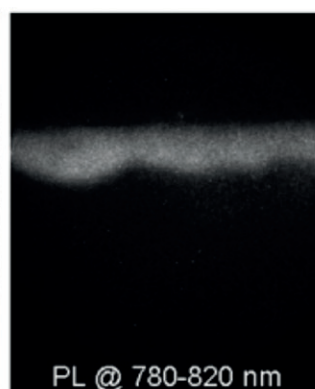
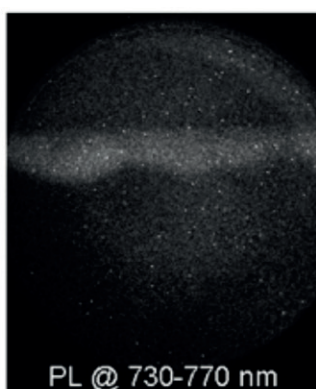
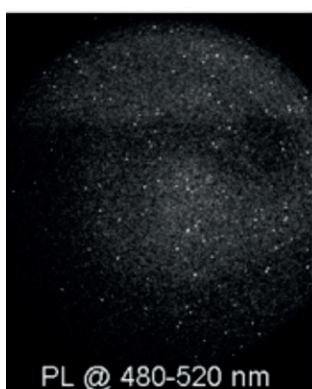
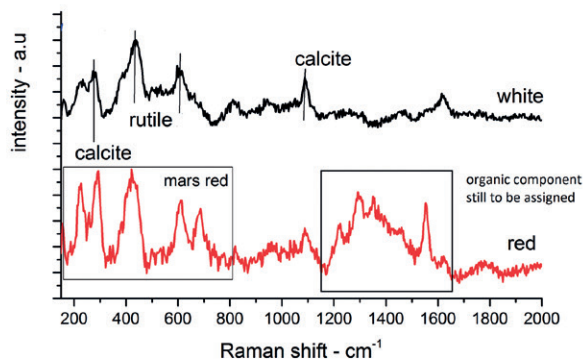
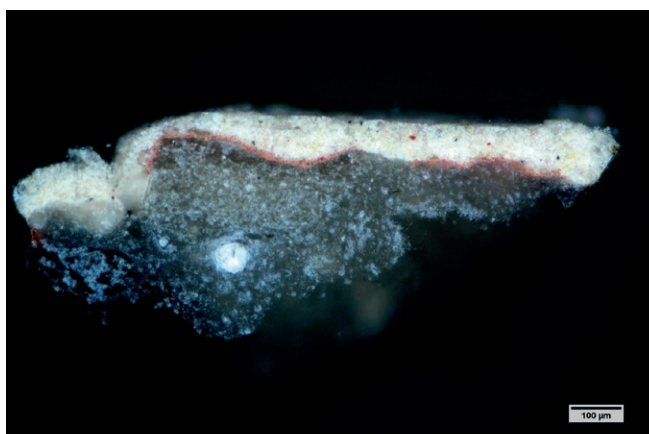
Los pigmentos basados en anatasa se caracterizan por una emisión de fotoluminiscencia amplia, centrada en la región verde (G-PL), con una vida útil de pocos ns, y una emisión roja tenue (R-PL) en la escala de tiempo de microsegundos. Se puede usar una banda de emisión de IR alrededor de 850 nm como marcador de la presencia de trazas de rutilo en los pigmentos de anatasa.

**Análisis de micro-muestras.** La microscopía TRPL y la espectroscopía micro-Raman se emplearon para la caracterización del material de la micro-muestra estratigráfica tomada de la pintura mural de Wilhelm Geyer.

En resumen, el dispositivo de espectroscopía Raman (Mosca et al., 2016) emplea una excitación con láser de 785 nm y permite el análisis de puntos seleccionados de la micro muestra de 50  $\mu\text{m}$  de diámetro. La microscopía

pulsed laser excitation and time-gated image detector employed in the TRPL spectroscopy system described above. The system, exploiting also the use of a variable filter wheel in the detection path, allows to detect the spatial distribution of the PL emission of the microsample with both spectral and lifetime sensitivity. By using a time-gated approach it becomes possible to reconstruct

TRPL descrita en su totalidad en otro lugar (Comelli et al., 2017) se basa en la misma excitación con láser pulsado y el detector de imágenes programado en el tiempo empleado en el sistema de espectroscopía TRPL descrito anteriormente. El sistema, aprovechando también el uso de una rueda de filtro variable en la ruta de detección, permite detectar la distribución espacial de la emisión de PL de la micro muestra con sensibilidad



**Figure 10 |** Color image of the stratigraphic microsample. Raman spectra detected in the top white layer (black curve) and in the red layer (red curve). Multispectral dataset of the time-gated PL images of the emission detected in the sample in the time-interval between 0.5 and 10  $\mu$ s.

**Figura 10 |** Imagen en color de la micro muestra estratigráfica. Espectros Raman detectados en la capa superior blanca (curva negra) y en la capa roja (curva roja). Conjunto de datos multispectrales de las imágenes PL controladas por tiempo de la emisión detectada en la muestra en el intervalo de tiempo entre 0.5 y 10  $\mu$ s.

multi-spectral images of the PL emission from the microsample, occurring either at the nanosecond or microsecond timescales.

The stratigraphic micro-sample (Fig. 10) is made of a white top layer -identified as *calcium carbonate* ( $\text{CaCO}_3$ ) with minor amounts of rutile by Raman spectroscopy- over a thin red layer made of *Mars red* ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) and an unidentified organic component. In agreement with these findings, TRPL microscopy reveals a PL emission from the top white layer occurring at the microsecond timescale and peaked at 850 nm, an indication of the presence of rutile.

**Example of the identification of anatase and rutile in mural paintings.** In February 2018, the wall painting of the altarpiece in the Peter and Paul chapel in Freiburg Minster<sup>9</sup> was studied with multi-band imaging during conservation.

The examination of the retouching shows the following results and thus the performance of the supplementary IR-L<sub>UV-365</sub> images. Fig. 11 shows a rectangular area of about 40 cm×50 cm of the artwork, the detail analyzed by the multiband imaging methodology defined by the authors, as shown in Fig. 12.

In this examination of areas of retouching in the wall painting, the images were calibrated by PTFE, a 100 % absorption target and a 100 % reflection target. The targets were integrated in images during the recording process to allow calibration but were cropped in the images shown.

tanto de espectro como duración. Mediante el uso de un enfoque programado en el tiempo, es posible reconstruir imágenes multispectrales de la emisión de PL de la micromuestra, que se producen en escalas de tiempo de nanosegundos o de microsegundos.

La micro-muestra estratigráfica (Fig. 10) está hecha de una capa superior blanca, identificada por espectroscopía Raman como *carbonato de calcio* ( $\text{CaCO}_3$ ) con pequeñas cantidades de rutilo, sobre una capa roja delgada hecha de rojo de Marte ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y una sustancia orgánica no identificada. De acuerdo con estos hallazgos, la microscopía TRPL revela una emisión de PL de la capa blanca superior que se produce en la escala de tiempo de microsegundos y alcanzó un máximo de 850 nm, una indicación de la presencia de rutilo.

**Ejemplo de identificación de anatasa y rutilo en pinturas murales.** En febrero de 2018, la pintura mural del retablo en la capilla de Peter y Paul en Freiburg Minster<sup>9</sup> se estudió con imágenes multibanda durante la restauración.

El examen del retoque muestra los siguientes resultados y, por lo tanto, el rendimiento de las imágenes IR-L<sub>UV-365</sub> suplementarias. La Figura 11 muestra un área rectangular de aproximadamente 40 cm×50 cm de la obra de arte, detalle analizado por la metodología de imágenes multibanda definida por los autores, tal y como se muestra en la Figura 12.

En el examen de las áreas retocadas en la pintura mural, las imágenes se calibraron con PTFE, un objetivo de absorción del 100% y un objetivo de reflexión del 100%. Los objetivos se integraron en las imágenes durante el proceso de grabación para permitir la calibración, pero se recortaron en las imágenes que se muestran.

<sup>9</sup> Project Freiburger Münster, Peter und Paul Kapelle, Interdisciplinary Team: Landesamt für Denkmalpflege Regierungspräsidium Stuttgart Dipl.-Rest. A. Menrad, Erzbischöfliches Bauamt Freiburg L. Gründler M.A., restorers E. Grether, S. Keller, C. Lang, technical photographer A. Keller (artIMAGING).

<sup>9</sup> El Proyecto Freiburger Münster, Peter y Paul Kapelle, Equipo interdisciplinar: Landesamt für Denkmalpflege Regierungspräsidium Stuttgart Dipl.-Rest. A. Menrad, Erzbischöfliches Bauamt Freiburg L. Gründler M.A., restauradores E. Grether, S. Keller, C. Lang, Fotógrafo técnico A. Keller (artIMAGING).





**Figure 11** | Overview (40 cm×50 cm) of a part of the wall painting in VIS-R\_VIS (Germany) Source: A. Keller.

**Figura 11** | Descripción general (40 cm×50 cm) de una parte de la pintura mural en VIS-R\_VIS (Alemania) Fuente: A. Keller.

The multiband imaging set (Fig. 12) shows targets of both anatase and rutile pigments (powders) which were added to the images during their post processing.

The spectral images, especially UV-R\_UV-365 together with IR-L\_UV-365, reveal rutile in different areas of the images.

## Summary and Perspectives on IR-L\_UV-365

Thanks to the interdisciplinary cooperation between technical photographers, conservators and scientists, the distribution of rutile could be detected by multiband imaging and it could be distinguished from anatase. The extent to which the present data will help to isolate anatase using multiband imaging needs to be verified on objects with appropriate pigmentation.

The integration of pigment targets into the image is a very good way to connect calibration information with the image. For the calibration of IR-L

El conjunto de imágenes multibanda (Fig. 12) muestra los objetivos de los pigmentos de anatasa y rutilo (polvos) que se agregaron a las imágenes durante el post-procesado.

Las imágenes espectrales, especialmente UV-R\_UV-365 junto con IR-L\_UV-365, revelan rutilo en diferentes áreas de las imágenes.

## Resumen y perspectivas sobre IR-L\_UV-365

Gracias a la cooperación interdisciplinaria entre fotógrafos técnicos, conservadores-restauradores y científicos, la distribución del rutilo se puede detectar mediante imágenes multibanda y se puede diferenciar de la anatasa. La medida en que los datos actuales ayudarán a aislar la anatasa mediante el uso de imágenes multibanda se debe verificar en objetos con la pigmentación adecuada.

La integración de objetivos de pigmento en la imagen es una muy buena manera de conectar la información de calibración con la imagen. Para la calibración de imágenes IR-L, los objetivos no se pueden omitir, ya que

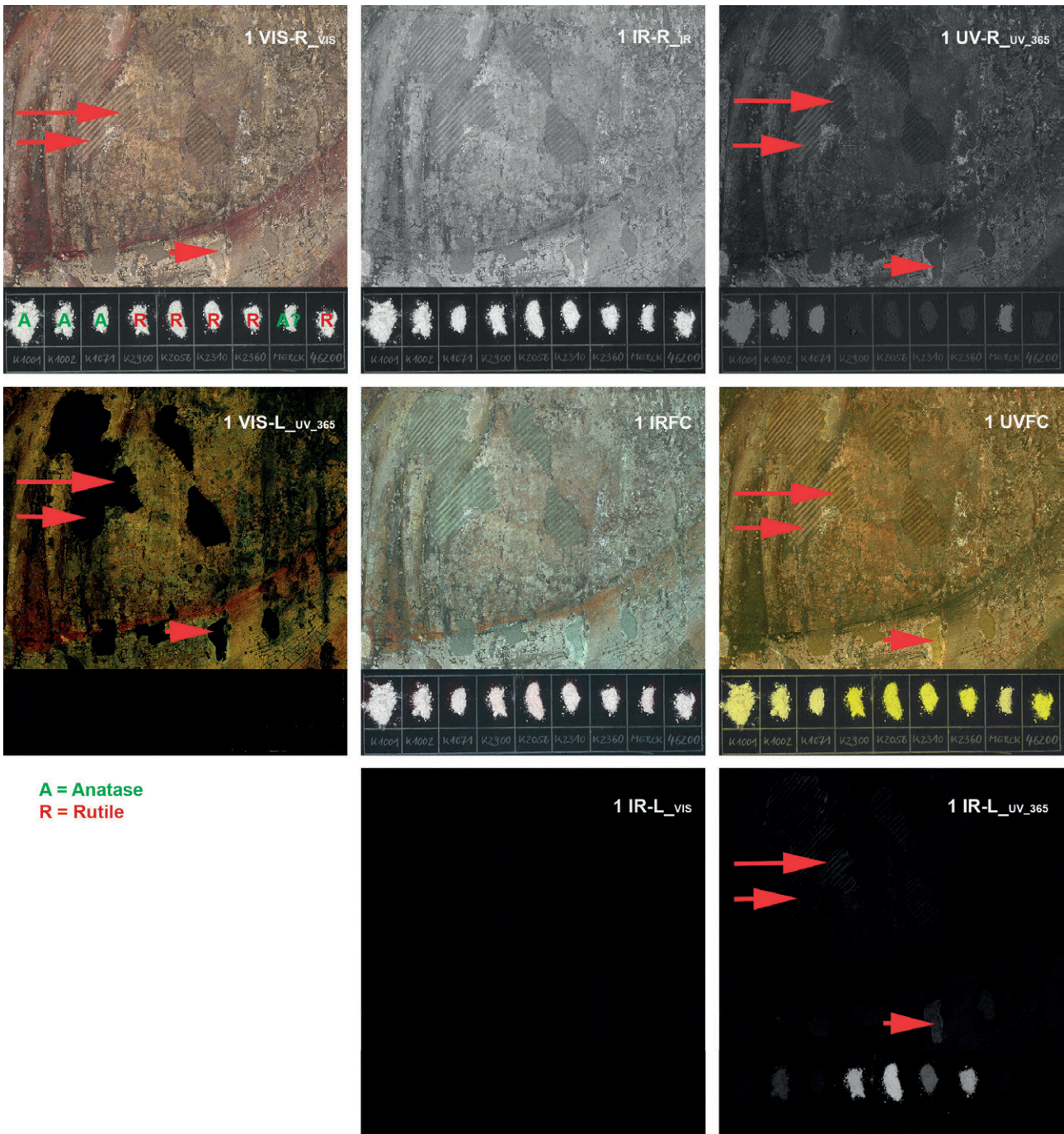


Figure 12 | Detail of the multiband imaging series in Freiburg (Germany) Source: A. Keller.

Figura 12 | Detalle de la serie de imágenes multibanda en Friburgo (Alemania) Fuente: A. Keller.



images, targets cannot be omitted since without them no traceable and reproducible calibration is possible. In addition, targets can also be used to document the  $L^* a^* b^*$  values in the image, which is appropriate for better clarification and interpretation of very weak signals.

A larger selection of pigments used on the targets will be tested in the future. Multiband imaging in IR-L needs to be further evaluated by LED-radiation using various narrowband excitations (B-> 430nm, G-> 580nm, R-> 630nm)

As this study has shown, the term titanium dioxide is too unspecific to formulate a precise question about the pigment. The question must be: Anatase or Rutile. It is noted that more recent pigments, with appropriately optimized coatings, demonstrate other optical properties than pigments from older productions. Further investigations of the paint samples proved that even very small rutile impurities are sufficient to yield significant IR luminescence with multiband imaging. It is noted here that titanium dioxide pigments are not the only emitters in the IR. Indeed, extensive investigations into other groups of substances which have IR-L<sub>UV-365</sub> are still needed. Authors have noted emissions from glass and organic binders, including shellac.

Our work demonstrates how multiband imaging can reveal areas which have different luminescence, areas where compositional differences in our specific cases were confirmed with spectroscopic analysis.

Selected analytical studies complement and enrich our understanding of the luminescence of materials, allowing a useful and effective interpretation of data from non-invasive multiband imaging.

sin ellos no es posible realizar una calibración trazable y reproducible. Además, los objetivos también se pueden utilizar para documentar los valores  $L^* a^* b^*$  en la imagen, lo cual es conveniente para una mejor interpretación de señales muy débiles.

En el futuro se probará una selección más amplia de los pigmentos utilizados en los objetivos. Las imágenes multibanda en IR-L deben evaluarse más a fondo mediante la radiación de LED utilizando varias excitaciones de banda estrecha (B-> 430 nm, G-> 580 nm, R-> 630 nm)

Como ha demostrado este estudio, el término dióxido de titanio es demasiado inespecífico para formular una pregunta precisa sobre el pigmento. La pregunta debe ser: Anatasa o Rutilo. Se observa que los pigmentos más recientes, con recubrimientos apropiadamente optimizados, demuestran propiedades ópticas diferentes a las de los pigmentos producidos con anterioridad. Investigaciones posteriores con las muestras de pintura demostraron que incluso unas pequeñas impurezas de rutilo son suficientes para producir una luminiscencia IR significativa con imágenes multibanda. Aquí se señala que los pigmentos de dióxido de titanio no son los únicos emisores en el IR. De hecho, se hace necesario investigar otros grupos de sustancias con IR-L<sub>UV-365</sub> de forma exhaustiva. En este sentido, los autores han observado emisiones en vidrio y en aglutinantes orgánicos, incluida la gomalaca.

El presente trabajo pone de relieve cómo las imágenes multibanda pueden revelar áreas que tienen diferente luminiscencia, áreas donde las diferencias de composición en nuestros casos específicos se confirmaron con el análisis espectroscópico.

Los estudios analíticos seleccionados complementan y enriquecen la comprensión de la luminiscencia de los materiales, haciendo posible una interpretación útil y eficaz de los datos de imágenes multibanda no invasivas.

## References | Bibliografía

- Aldrovandi, A., Buzzegoli, E., Keller, A.T., and Kunzelman, D. (2005). *Investigation of painted surfaces with a reflected UV false color technique*. In art'05, 8th International Conference on Non Destructive Investigations and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage Lecce, Italy.
- Artesani, A., Bellei, S., Capogrosso, V., Cesaratto, A., Mosca, S., Nevin, A., Valentini, G., and Comelli, D. (2016). Photoluminescence properties of zinc white: an insight into its emission mechanisms through the study of historical artist materials. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 122(12), p. 1053. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0578-6>
- Bacci, M., Picollo, M., Trumpy, G., Tsukada, M., and Kunzelman, D. (2007). Non-invasive identification of white pigments on 20<sup>th</sup>-century oil paintings by using fiber optic reflectance spectroscopy. *Journal of the American Institute for Conservation*, 46(1), pp. 27-37. <https://doi.org/10.1179/019713607806112413>
- Bridgman, C. F., and Gibson, L. H. (1963). Infrared Luminescence in the Photographic Examination of Paintings and Other Art Objects. *Studies in Conservation*, 8(3), pp. 77-83. <https://doi.org/10.1179/sic.1963.012>
- Casini, A., Lotti, F., Picollo, M., Stefani, L., and Buzzegoli, E. (1999). Image Spectroscopy mapping technique for non-invasive analysis of paintings. *Journal of Studies in Conservation*, 44(1), pp. 39-48. <https://doi.org/10.2307/1506694>
- Cesaratto, A., D'Andrea, C., Nevin, A., Valentini, G., Tassone, F., Alberti, R., Frizzi, R., and Comelli, D. (2014). Analysis of cadmium-based pigments with time-resolved photoluminescence. *Analytical Methods*, 6(1), pp. 130-138. <https://doi.org/10.1039/C3AY41585F>
- Comelli, D., Artesani, A., Nevin, A., Mosca, S., Gonzalez, V., Eveno, M., and Valentini, G. (2017). Time-Resolved Photoluminescence Microscopy for the Analysis of Semiconductor-Based Paint Layers. *Materials (Basel)*, 10(11), p. 1-16. <https://doi.org/10.3390/ma10111335>
- Conti, S., and Keller, A.T. (2010). Il colore nei materiali tessili antichi: standard di riferimento e caratterizzazione dei coloranti per mezzo di indagini ottiche. In M. Ciatti and S. Conti. (Ed.), *Il Restauro dei Materiali Tessili (Le antologie di 'OPD Restauro'. 7)*. Florence, Italy: Centro Di.
- Cucci, C., Delaney, J.K., and Picollo, M. (2016). Reflectance Hyperspectral Imaging for Investigation of Works of Art: Old Master Paintings and Illuminated Manuscripts. *Acc. Chem. Res.*, 49(10), pp. 2070-2079. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00048>
- van Driel, B., Artesani, A., van den Berg, K.J., Dik, J., Mosca, S., Rossenaar, B., Hoekstra, J., Davies, A., Nevin, A., Valentini, G., and Comelli, D. (2018). New insights into the complex photoluminescence behaviour of titanium white pigments. *Dyes and Pigments*, 155, pp. 14-22. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.03.012>
- Dyer, J., Verri, G., and Cupitt, J. (2013). *Multispectral imaging in reflectance and photo-induced luminescence modes: a user manual*. London: The British Museum. Retrieved from <http://www.britishmuseum.org/pdf/charisma-multispectral-imaging-manual-2013.pdf>
- Dyer, J., and Sotiropoulou, S. (2017). A technical step forward in the integration of visible induced luminescence imaging methods for the study of ancient polychromy. *Herit Sci*, 5, p. 24. <https://doi.org/10.1186/s40494-017-0137-2>
- Fischer, C., and Kakoulli, I. (2006). Multispectral and hyperspectral imaging technologies in conservation: current research and potential applications. *Reviews in Conservation*, 7, pp. 3-16. <https://doi.org/10.1179/sic.2006.51.Supplement-1.3>
- Kolar, T. (2018). Expressiver Realismus im sakralen Raum Wandmalereien von Wilhelm Geyer in Blaubeuren. In *Denkmalpflege in Baden-Württemberg Stuttgart*, 47(3), pp. 184-190.
- Laver, M. (1997). Titanium white. In E. West FitzHugh. (Ed.), *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics, Volume 3*, pp. 295-355. Washington D. C.: National Gallery of Art, vol. 3.

- Mosca, S., Frizzi, T., Pontone, M., Alberti, R., Bombelli, L., Capogrosso, V., Nevin, A., Valentini, G., and Comelli, D. (2016). Identification of pigments in different layers of illuminated manuscripts by X-ray fluorescence mapping and Raman spectroscopy. *Microchemical Journal*, 124, pp. 775–784. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.10.038>
- Pique, F., and Verri, G. (2015). *Project Report. Organic Materials in Wall Paintings*. The Getty Conservation Institute. Retrieved from [http://www.getty.edu/conservation/publications\\_resources/pdf\\_publications/pdf/omwp\\_report.pdf](http://www.getty.edu/conservation/publications_resources/pdf_publications/pdf/omwp_report.pdf)
- Thoury, M., Delaney, J.K., Rie, E.R., Palmer, M., Morales, K., and Krueger, J. (2011). Near-infrared luminescence of cadmium pigments: in situ identification and mapping in paintings. *Appl Spectrosc*, 65(8), pp. 939-951. <https://doi.org/10.1366/11-06230>
- Verri, G. (2009). The spatially resolved characterisation of Egyptian blue, Han blue and Han purple by photo-induced luminescence digital imaging. *Anal Bioanal Chem*, 394(4), pp.1011-1021. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-2693-0>