



Posizione n. 1 (Codice CULT.1)

Studio e caratterizzazione di materiali utilizzati in reperti di interesse storico ed artistico mediante tecniche spettroscopiche avanzate quali SERS ed RBS

Giovanna Ruello

Resp. scientifico: Dott.ssa R.C. Ponterio

Tutor: B. Fazio



FSE FONDO SOCIALE EUROPEO
SICILIA 2020
PROGRAMMA OPERATIVO

01 March 2019



INDICE



*Spettroscopia Raman & SERS
applicazioni nei beni culturali*



*Studi Raman su ceramiche decorate
provenienti da Caltagirone*



*Studi Raman - SERS di pigmenti usati come
standard nei beni culturali (Blu di metilene)*



*RBS: indagini su tessere di mosaico
provenienti da Taormina*



*Imaging Raman: assemblaggio
di un nuovo set-up*



Spettroscopia Raman

Importante tecnica di analisi molecolare

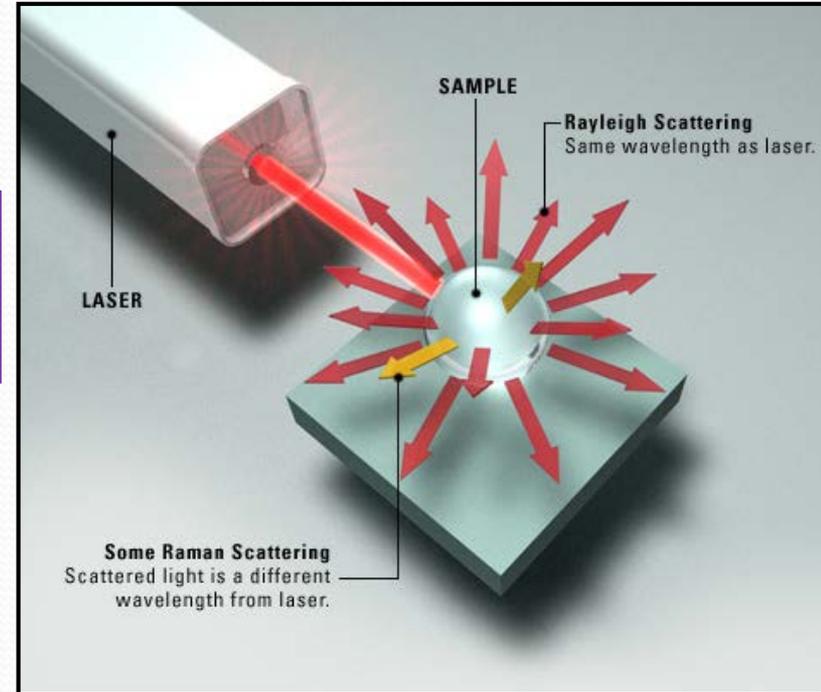
*Raman & SERS
nei beni
culturali*



*C.V. Raman,
Fisico Indiano
Premio Nobel 1931*

*Raman su
ceramiche di
Caltagirone*

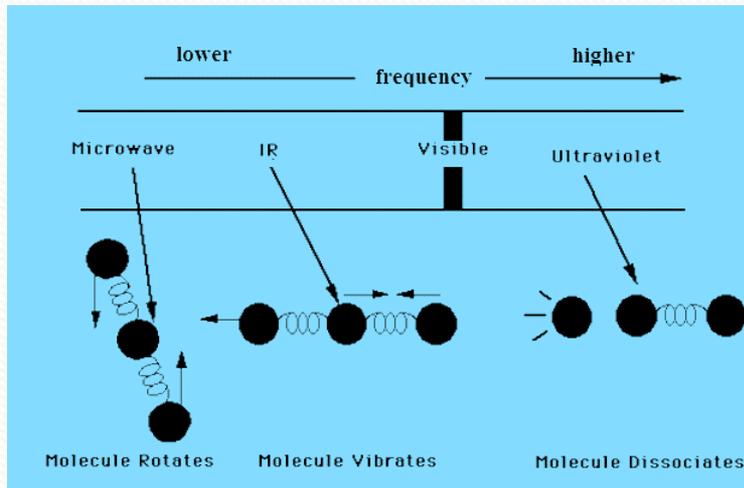
*Regione
Infrarossa*



*Some Raman Scattering
Scattered light is a different
wavelength from laser.*

*Spectroscopia
Vibrazionale*

*SERS su
pigmenti: Blu
di metilene*

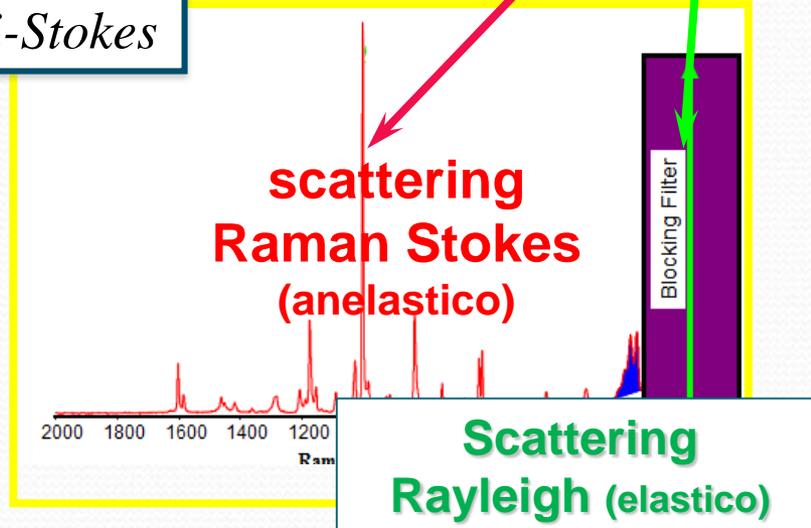
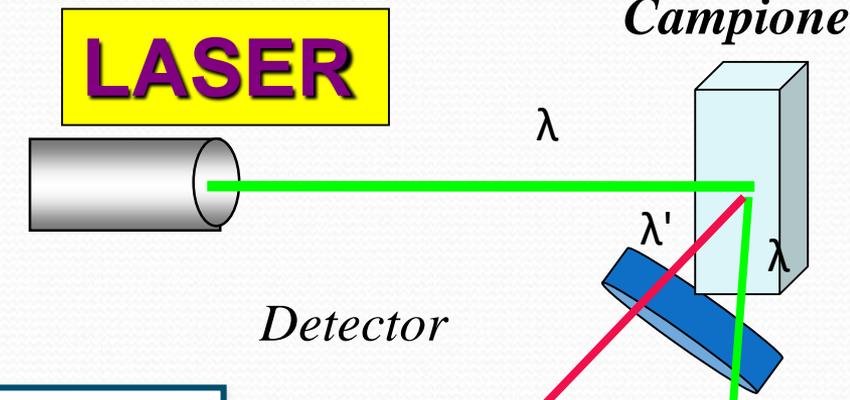
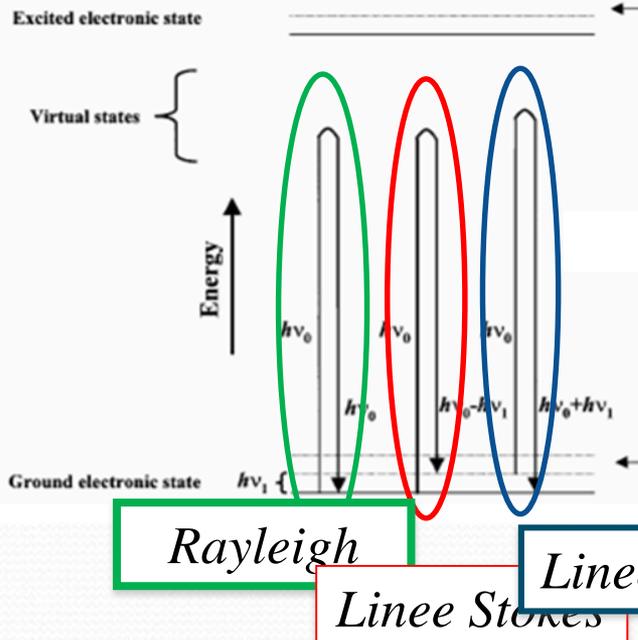


*RBS su
mosaici di
Caltagirone*

*Raman
imaging:
set-up*

Campioni: Gas, liquidi, Solidi amorfi e cristallini

Misure Raman



INFO
Composizione Molecolare
Forza, lunghezza e angoli di legame
Chemical field
Fase & Struttura

Diffusione Rayleigh:
interazione elastica
fotone-particella
(nessun trasferimento di energia).
Altamente probabile!

Effetto Raman: interazione
anelastica fotone-particella (i fotoni
cedono o acquisiscono energia).
Bassa probabilità: 10^{-6} volte rispetto al
segnale Rayleigh

*Raman & SERS
nei beni
culturali*

*Raman su
ceramiche di
Caltagirone*

*SERS su
pigmenti: Blu
di metilene*

*RBS su
mosaici di
Caltagirone*

*Raman
imaging:
set-up*

*Raman & SERS
nei beni
culturali*

*Raman su
ceramiche di
Caltagirone*

*SERS su
pigmenti: Blu
di metilene*

*RBS su
mosaici di
Caltagirone*

*Raman
imaging:
set-up*

BIOFISICA

Identificazione di
Proteine e molecole
studio di DNA e RNA



Materiali
Industriali

(plastica, vetri, ...)



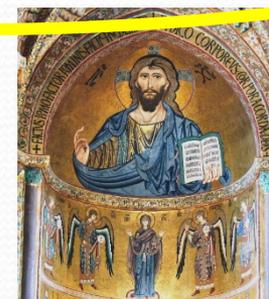
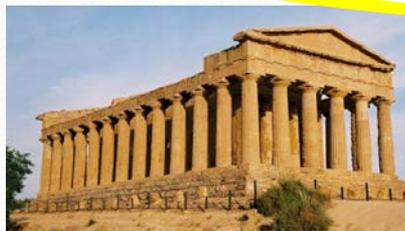
Fisica degli alimenti

Identificazione di
provenienza,
composizione, ...



APPLICAZIONI RAMAN & SERS

Analisi Raman di beni culturali e artistici



Autenticazione di papiri egiziani

Il Raman è usato per identificare documenti falsi e identificare l'era di appartenenza. L'autenticazione è eseguita tramite la comparazione dei pigmenti .



Autenticazione di gioielli e pietre preziose

Autenticazione, determinazione della provenienza, analisi di inclusioni



FISICA AMBIENTALE

Presenza di prodotti legati all'azione della CO₂ e all'umidità



*Raman & SERS
nei beni
culturali*

*Raman su
ceramiche di
Caltagirone*

*SERS su
pigmenti: Blu
di metilene*

*RBS su
mosaici di
Caltagirone*

*Raman
imaging:
set-up*

Microscopia Raman

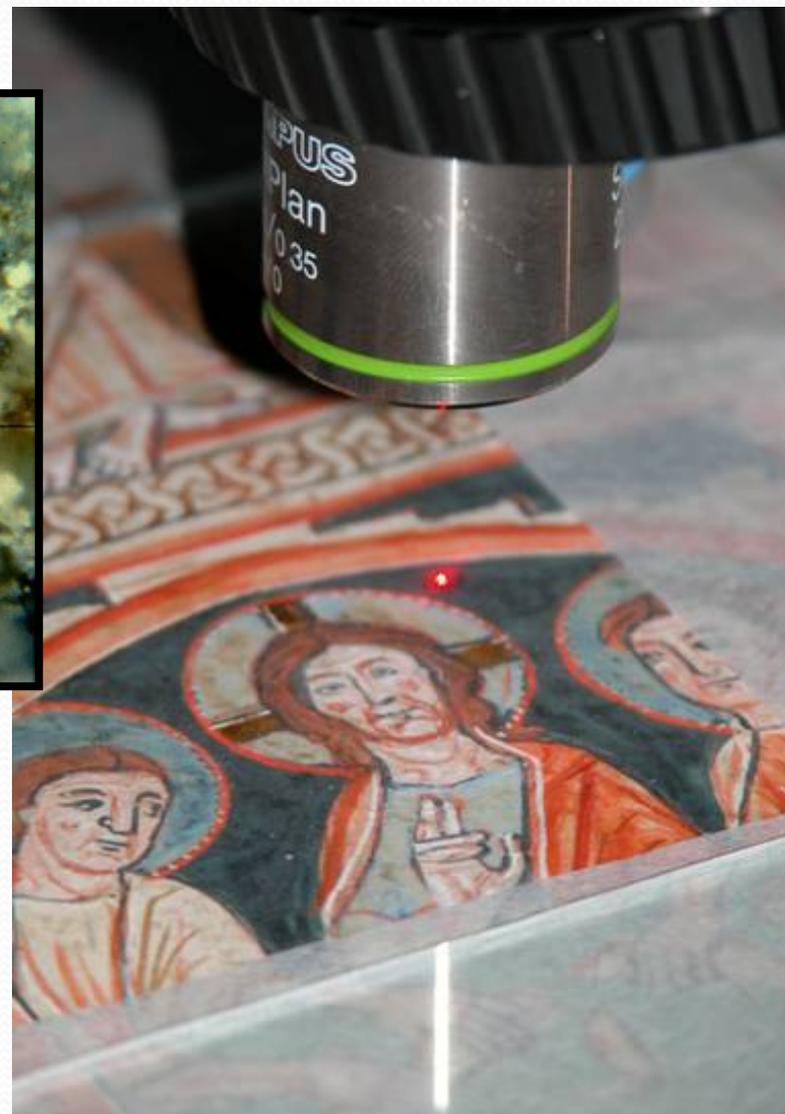
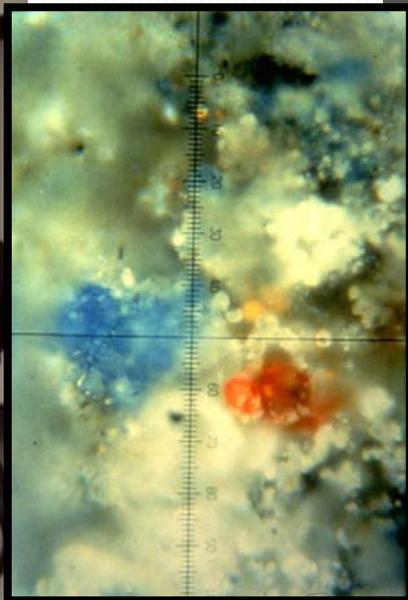
*Raman & SERS
nei beni
culturali*

*Raman su
ceramiche di
Caltagirone*

*SERS su
pigmenti: Blu
di metilene*

*RBS su
mosaici di
Caltagirone*

*Raman
imaging:
set-up*



Lo spettrometro Raman equipaggiato con microscopio e camera coassiale permette di investigare piccole aree ($\sim \mu\text{m}^2$), consentendo di caratterizzare separatamente ogni grano

*Raman & SERS
nei beni
culturali*

*Raman su
ceramiche di
Caltagirone*

*SERS su
pigmenti: Blu
di metilene*

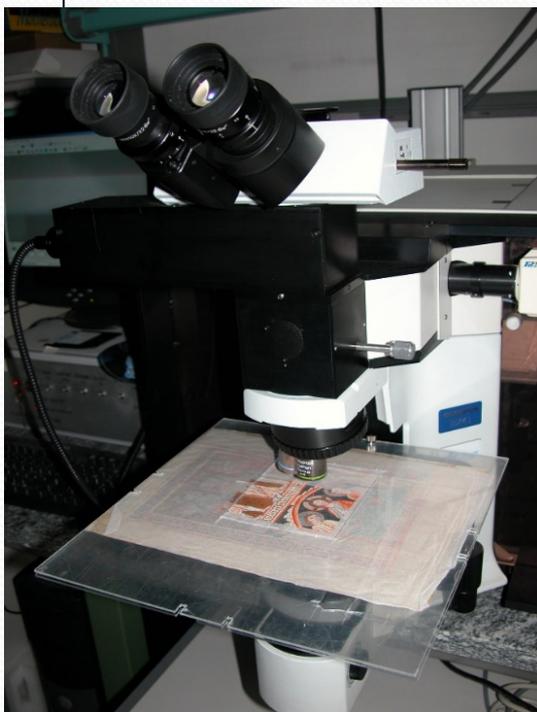
*RBS su
mosaici di
Caltagirone*

*Raman
imaging:
set-up*

Perché?

Analisi Raman di beni culturali e artistici

- **Tecnica non-invasiva**
- **Piccole quantità di materiale**
- Possibilità di separare gli strati superficiali dal bulk
- Informazioni sulla composizione analitica, la procedura di produzione: collocazione temporale e geografica del reperto, stabilire il miglior intervento di restauro



Cosa?

- Diagnosi di pigmenti ceramici e della temperatura di cottura
- Analisi di coloranti, gioielli, inchiostri, vetri e smalti
- Autenticazione di manoscritti e papiri tramite l'analisi dei pigmenti usati

Studi Raman di ceramiche decorate provenienti da Caltagirone



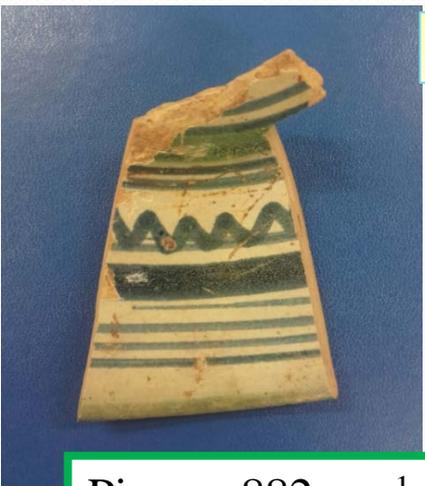
Raman & SERS
nei beni
culturali

Raman su
ceramiche di
Caltagirone

SERS su
pigmenti: Blu
di metilene

RBS su
mosaici di
Caltagirone

Raman
imaging:
set-up



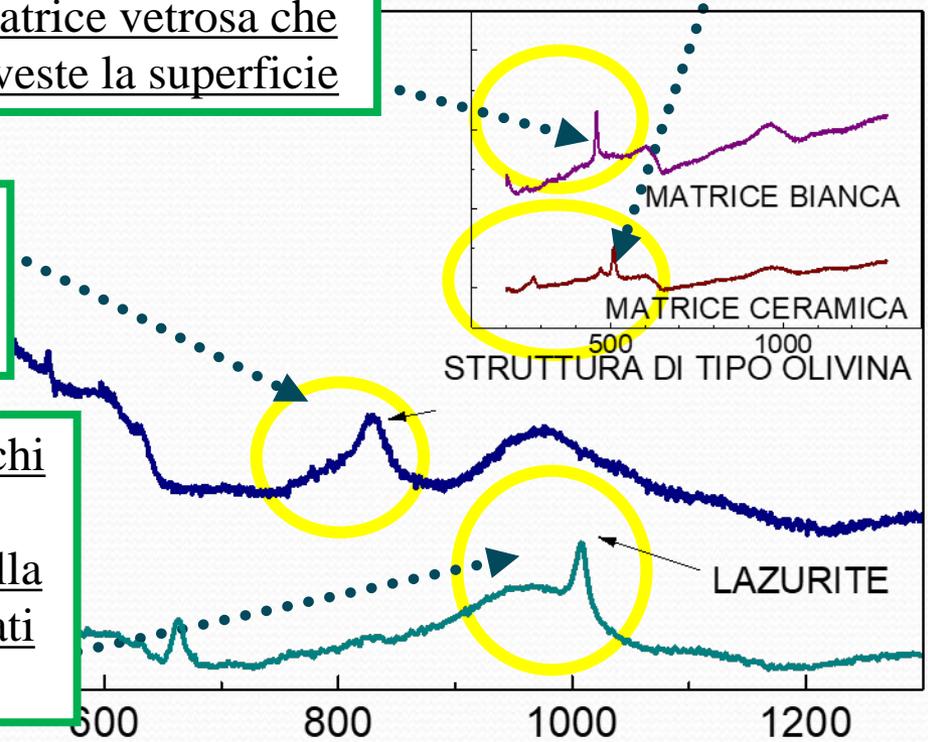
Laser 561 nm, reticolo 1800, 50X

Picco a 464 cm^{-1} :
quarzo o silicati della
matrice vetrosa che
riveste la superficie

Picchi a $283, 470$ e 512 cm^{-1} : ortoclasio, utilizzato
nella matrice argillosa

Picco a 882 cm^{-1} : struttura di
tipo olivina legata al cobalto
disciolto nello smalto

Picco a 1000 cm^{-1} peak: i picchi
principali della lazurite
 $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Sn}$ cadono nella
banda caratteristica dei silicati
($800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$)



Frammenti ritrovati negli scavi
archeologici di Caltagirone

Raman shift (cm^{-1})

Il campione è attribuito al XVI d.C.

*Barilaro et al., Journal of Molecular Structure 744-747 (2005) 827-831

SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy)

Raman & SERS
nei beni
culturali

Raman su
ceramiche di
Caltagirone

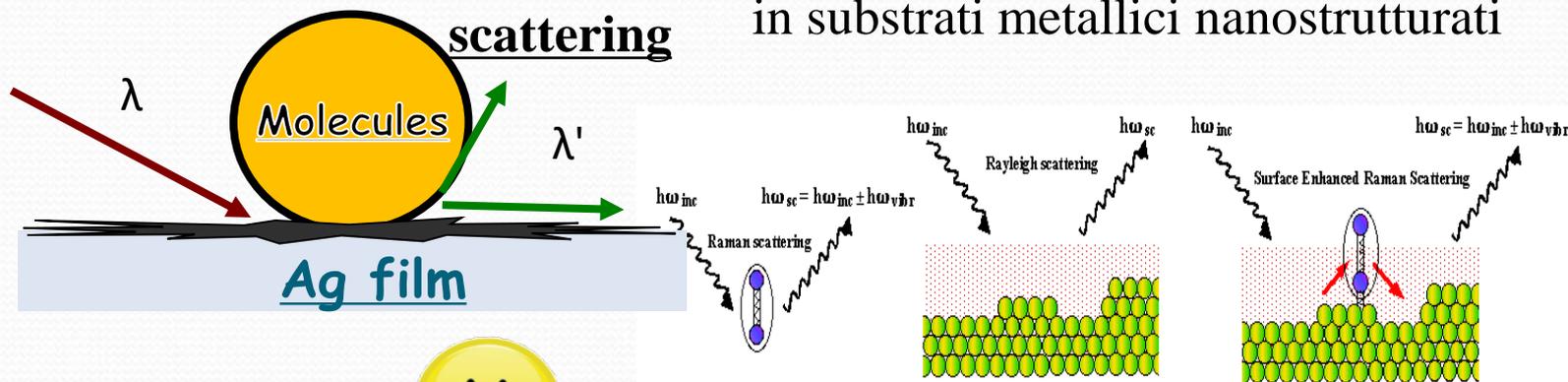
SERS su
pigmenti: Blu
di metilene

RBS su
mosaici di
Caltagirone

Raman
imaging:
set-up

**Enhanced
Raman
scattering**

Sfrutta l'eccitazione risonante dei plasmoni di superficie localizzati presenti in substrati metallici nanostrutturati



VANTAGGI

- **Quenching della Fluorescenza:** (spettri di specie fluorescenti, coloranti, etc.)
- **Bassa concentrazione dei campioni:** i substrati SERS possono amplificare segnali Raman molto deboli di molti ordini di grandezza. Questo è cruciale per la rivelazione di tracce di campione.
- **Scarsa invasività:** piccolo ammontare di campione necessitato e leggera manipolazione del campione.



SVANTAGGI

- Possibili variazioni delle proprietà strutturali delle molecole adsorbite dovute a fotodecomposizione o effetti termici.

Spettroscopia SERS Blu di metilene

Laser 561 nm, reticolo 1800, 50X, 300 μm , 10 sec, 4 acc



Raman & SERS
nei beni
culturali

Raman su
ceramiche di
Caltagirone

SERS su
pigmenti: Blu
di metilene

RBS su
mosaici di
Caltagirone

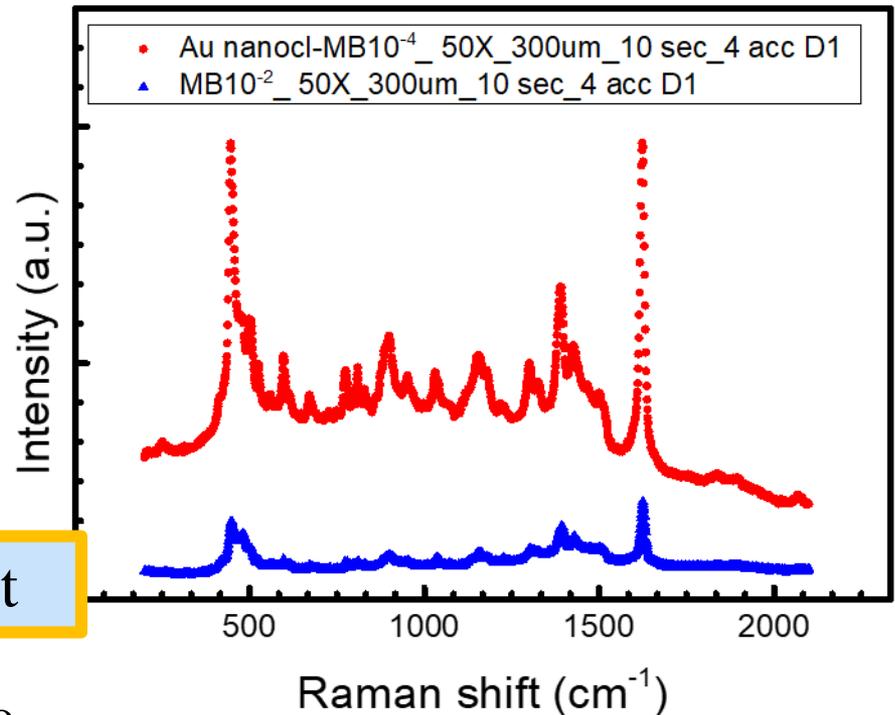
Raman
imaging:
set-up

- **RAMAN** di soluzioni ad alta concentrazione in acqua ($c_{RS}=10^{-2}$)

- **SERS** di soluzioni a bassa concentrazione ($c_{SERS}=10^{-4}$) su **substrati SERS con nanoparticelle d'oro**.

Fattore di Enhancement

$$EF = \frac{I_{SERS} / c_{SERS}}{I_{RS} / c_{RS}} \approx 580$$



Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)

*Raman & SERS
nei beni
culturali*

*Raman su
ceramiche di
Caltagirone*

*SERS su
pigmenti: Blu
di metilene*

*RBS su
mosaici di
Caltagirone*

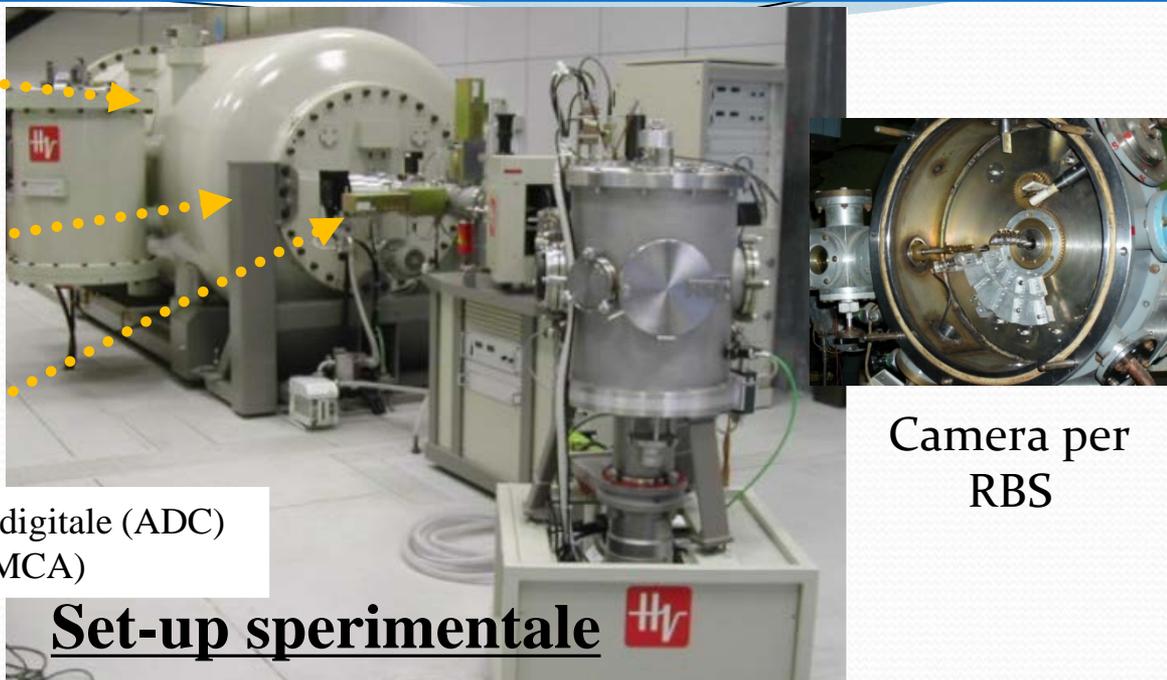
*Raman
imaging:
set-up*

Sorgente ionica e
acceleratore di
particelle HVEE

Magneti per analisi
e focalizzazione

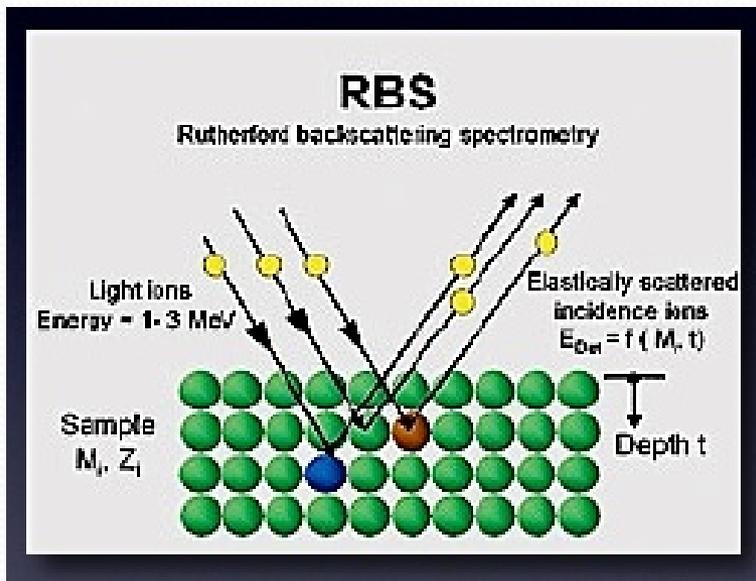
Camera di Scattering
e rivelatore

Convertitore da analogico a digitale (ADC)
e analizzatore multicanale (MCA)



Camera per
RBS

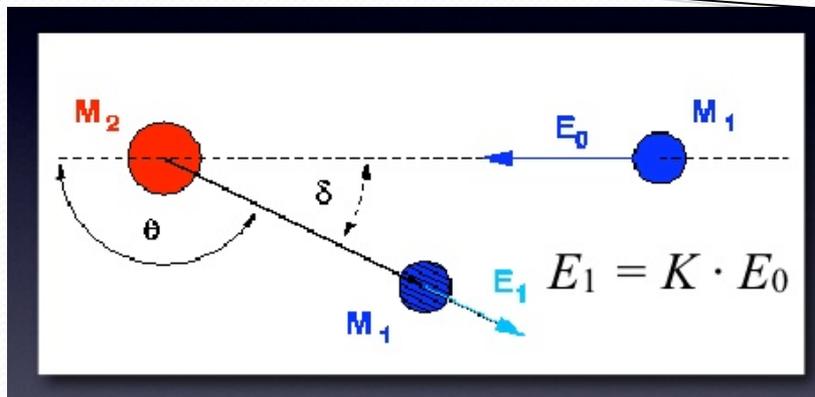
Set-up sperimentale



- La tecnica RBS è una tecnica di scattering ionico usata per l'analisi di strati di campioni solidi.
- Un campione è bombardato con ioni di energia nel range del MeV (0.5 – 4 MeV)
- L'energia degli ioni retrodiffusi è registrata con un rivelatore molto sensibile, generalmente un detector a stato solido.

Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)

Raman & SERS
nei beni
culturali



$$K = \frac{\left[\sqrt{\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^2 - \sin^2 \theta} + \cos \theta \right]^2}{\left(\frac{M_2}{M_1} + 1\right)^2}$$

Fissato l'angolo, E_1 dipenderà solo dalla massa dei nuclei

Raman su
ceramiche di
Caltagirone

VANTAGGI

SERS su
pigmenti: Blu
di metilene

- Determinazione quantitativa della composizione di un materiale e del profilo di profondità dei singoli elementi.
- Analisi quantitativa senza la necessità di un campione di riferimento
- Non distruttività
- Buona risoluzione anche a profondità dell'ordine di diversi nm
- Buona sensibilità per elementi pesanti dell'ordine di parti per milione (ppm)

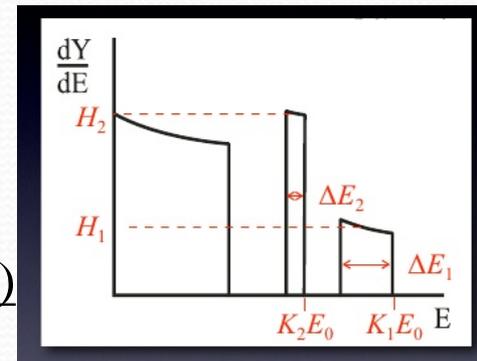
RBS su
mosaici di
Caltagirone

Posizione del segnale = indicatore di massa

Ampiezza del segnale = spessore e profondità
(stopping power)

Altezza del segnale = concentrazione (cross section)

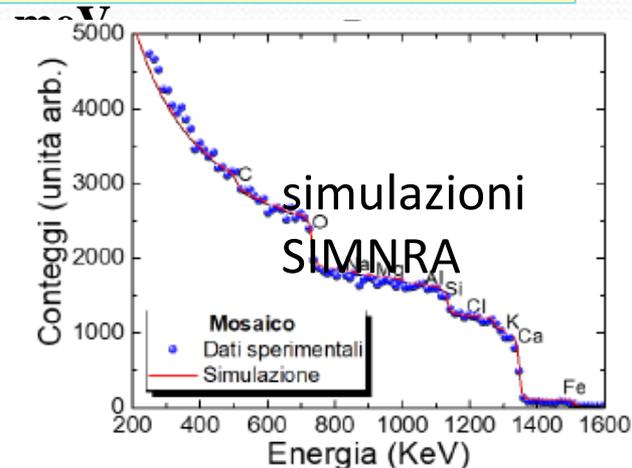
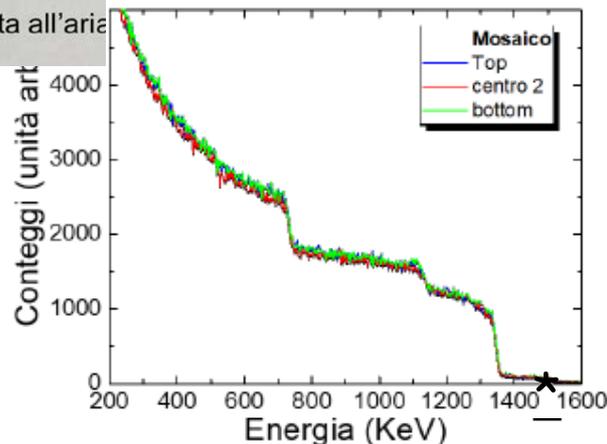
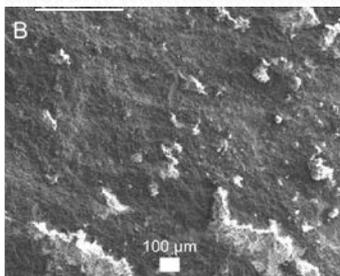
Raman
imaging:
set-up



Rutherford Backscattering Spectroscopy

Analisi a differenti profondità di un tassello di mosaico

Backscattering di ioni He⁺, 165°, Energia 2



RBS a differenti profondità
(top, center, bottom)

Simulazione dati RBS

- **Nessuna variazione della composizione tra strato superficiale e strati interni**
- Presenza di C, O, Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Fe (confermata da misure EDX):

Probabile presenza di ossido di calcio, ossido di silicio, silicati e carbonati di calcio, composti tipici di rocce calcaree

* Analisi effettuate presso Università di Catania- Dipartimento di Fisica e Astronomia

Mosaico
proveniente da
Villa San Pancrazio
(Taormina)

Elemento	Energia KeV	Concentrazione simulata %
C	511.7	21.6
O	731.8	51
Na	1001	0.7
Mg	1041	0.8
Al	1111	0.8
Si	1138	9
Cl	1281	3.5
K	1335	1
Ca	1349	11
Fe	1508	0.6

Tabella 1: Concentrazione degli elementi ricavato tramite analisi RBS

Raman & SERS
nei beni
culturali

Raman su
ceramiche di
Caltagirone

SERS su
pigmenti: Blu
di metilene

RBS su
mosaici di
Caltagirone

Raman
imaging:
set-up

Assemblaggio e allineamento di un nuovo set-up sperimentale on-made

*Raman & SERS
nei beni
culturali*

*Raman su
ceramiche di
Caltagirone*

*SERS su
pigmenti: Blu
di metilene*

*RBS su
mosaici di
Caltagirone*

*Raman
imaging:
set-up*

- Imaging Raman, Rayleigh, fotoluminescenza
- Imaging di luce bianca: Kohler illumination
- Imaging Reale e di Fourier
- Analisi in polarizzazione (HCC, VH, VV)
- Misure Spettroscopiche



Possibili utilizzi del Raman imaging e della Kohler illumination per applicazioni nell'ambito dei beni culturali

Set-up di Imaging Raman e fotoluminescenza

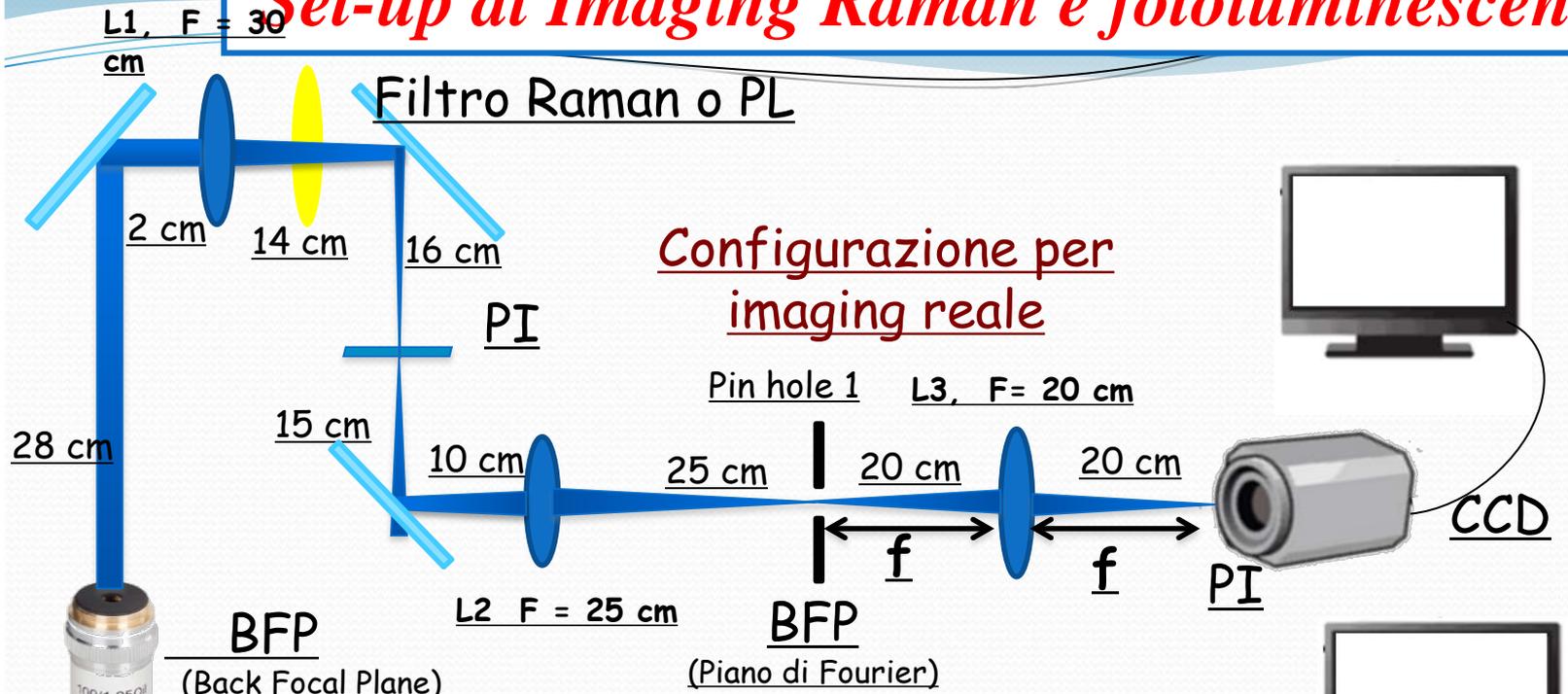
Raman & SERS
nei beni
culturali

Raman su
ceramiche di
Caltagirone

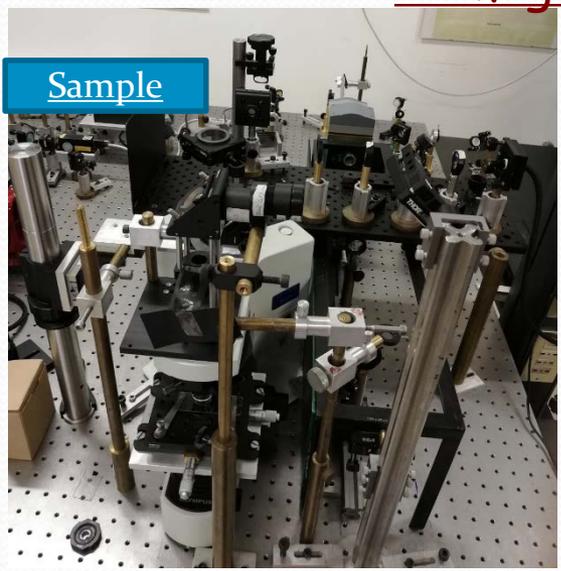
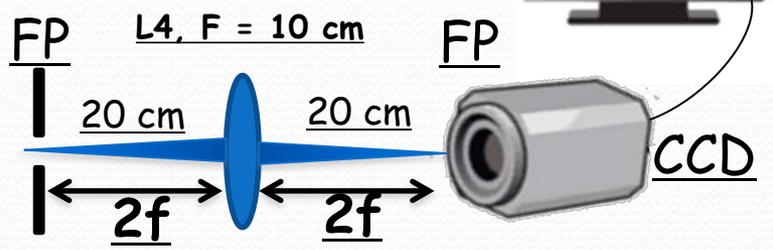
SERS su
pigmenti: Blu
di metilene

RBS su
mosaici di
Caltagirone

Raman
imaging:
set-up



Configurazione per imaging di Fourier



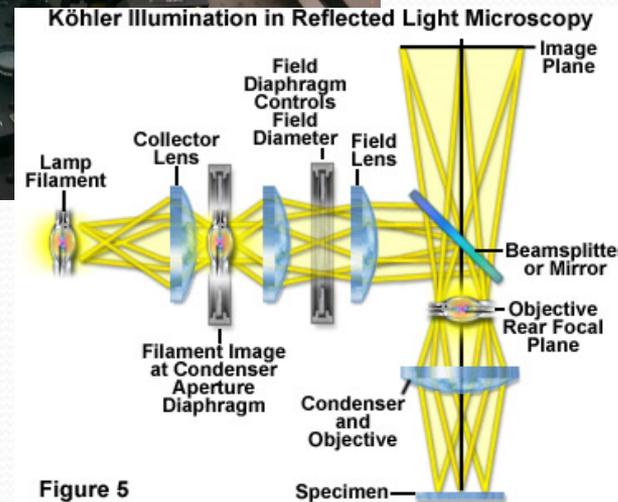
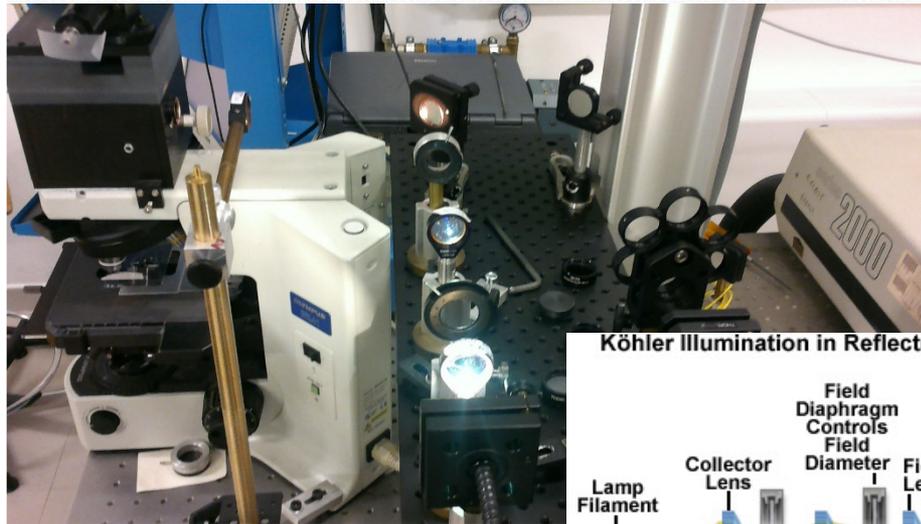
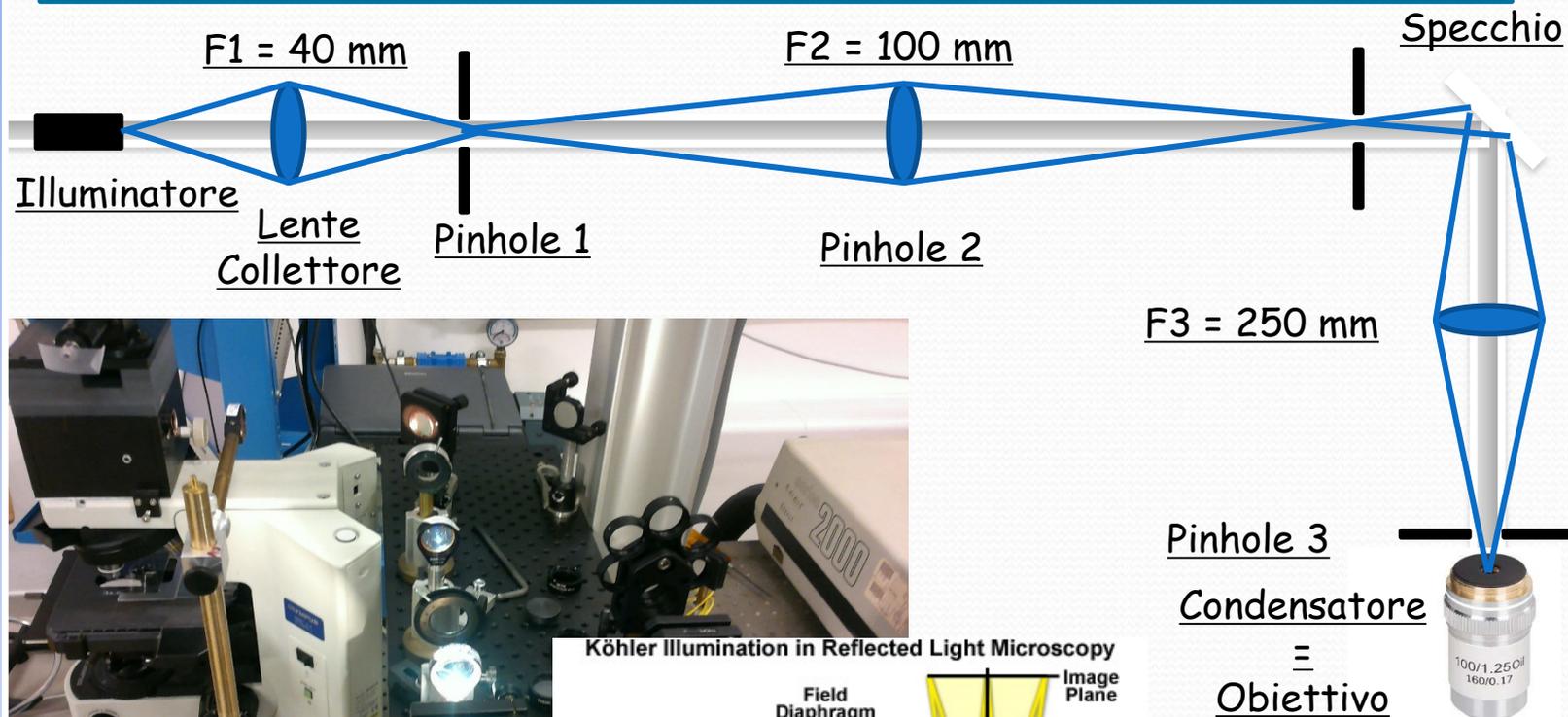
- Laser focalizzato sul back focal plane dell'obiettivo
- Lunghezza d'onda di eccitazione @ 476.5 nm

Set di Filtri:

Rayleigh: OD per ridurre la potenza di eccitazione
 Raman: No OD in eccitazione; Rivelazione: **EDGE 473** + Notch 488
 PL: No OD in eccitazione; Rivelazione: **EDGE 473** + Long pass

Imaging di luce bianca

Kohler Illumination – Schema del Setup



**CONTRASTO
OTTICO
MIGLIORATO**

*Raman & SERS
nei beni
culturali*

*Raman su
ceramiche di
Caltagirone*

*SERS su
pigmenti: Blu
di metilene*

*RBS su
mosaici di
Caltagirone*

*Raman
imaging:
set-up*

Test e calibrazione con un sistema noto: Reticolo 1800 linee/mm

*Raman & SERS
nei beni
culturali*

*Raman su
ceramiche di
Caltagirone*

*SERS su
pigmenti: Blu
di metilene*

*RBS su
mosaici di
Caltagirone*

*Raman
imaging:
set-up*

Imaging di luce bianca

5 microns

Imaging Laser

Fourier imaging

$\theta = 29,5^\circ$

$d = 555,555 \cdot \text{nm}$

$\theta = 59,06^\circ$

- Informatica per la creazione di banche dati per i beni culturali (dott. P. Princi)
- Organizzazione eventi promozionali e animazione territoriale con approfondimenti alla metodologia e alle tecniche di documentazione fotografica del patrimonio culturale (dott. G. Lupò)
- Organizzazione di attività di ricerca e sviluppo con particolare attenzione alla chimica per i beni culturali (dr. G. Calogero)
- Organizzazione eventi promozionali e animazione territoriale (dr. S. Trusso)
- Incontro con la fondazione Horcinus Orca e visita dell'omonimo parco
- Progettazione europea e politiche europee sulla ricerca per l'accesso a fondi pubblici e privati: Horizon 2020, PRIN, POR etc (dr. D. Lombardo)
- Organizzazione attività di ricerca e sviluppo e utilizzo del Georadar nei beni culturali (dott. F. Aliotta)
- Organizzazione attività di ricerca e sviluppo e spettroscopia nei beni culturali: interazioni luce-materia e indagini non distruttive, principi delle tecniche spettroscopiche IR e Raman e alle loro applicazioni per la caratterizzazione di reperti di interesse storico – artistico (dott.ssa B. Fazio)

- Accesso a fondi e finanziamenti pubblici e privati, tutela intellettuale e certificazioni, politiche europee sulla ricerca: valorizzazione attività di ricerca (best practics), ruolo Uffici di Trasferimento tecnologico in università e enti di ricerca, strategie e procedure brevettuali per la tutela delle proprietà intellettuali, accesso ai database brevettuali per ricerche di prior-art e landscape competitivo, simulazioni per la creazione di uno spin off nel settore dei beni archeologici (dott. G. Lombardo)
- Coordinamento, gestione e rendicontazione di un progetto europeo, fasi operative legate agli sviluppi dei progetti europei: ruolo del principal investigator e dei partner, sviluppo delle fasi, gestione e suddivisione in workpackage - WPN, monitoraggio delle attività del progetto, verifica dell'avanzamento delle attività - deliverables, verifiche periodiche intermedie e ruolo dei management meeting, sviluppo temporale - diagrammi di Gantt, milestones, rendicontazione del progetto di ricerca con analisi delle spese ammissibili, final report e procedure di audit (dott. D. Lombardo)
- Comunicazione e relazioni con il territorio (dott. A. Toscano Raffa)

3-5 Maggio 2018

Contributi Orali - Conferenze

Meeting Scientifico nella Czech Technical University di Praga:

“Raman Spectroscopic analysis for investigation of art and cultural heritage finds”.



Scuole

12-16 Novembre 2018

“Corso di Spettroscopia Infrarossa e Raman: Applicazioni nei beni culturali VII edizione”, Venaria (Torino), Centro di Conservazione e Restauro La Venaria Reale.

Spettroscopia Raman e IR su beni culturali, interpretazione spettrale, Microscopia FT-IR & Raman, imaging spettrale, chemiometria, analisi multivariata. Uso di strumentazione scientifica: Microscopia FT-IR stand alone LUMOS, Microscopio Raman Senterra II, FT-IR Vertex 70 con microscopio Hyperion 3000, strumentazione portatile Bruker (FT-IR ALPHA, Raman BRAVO).



**PROJECT: SCIENZA E
TECNOLOGIA PER IL RECUPERO E
LA FRUIZIONE DI BENI DI
INTERESSE CULTURALE**



FSE FONDO SOCIALE EUROPEO
SICILIA 2020
PROGRAMMA OPERATIVO

Grazie a tutti per l'attenzione



Grandduello