

# La spettroscopia di fluorescenza con eccitazione UV per l'imaging di opere d'arte

**FRANCESCO COLAO**

ENEA FSN-TECFIS-DIM, VIA E. FERMI 45, 00044 FRASCATI RM (ITALY)

**La tecnica LIF è una tecnologia matura con grandi potenzialità di diagnostica applicata alla caratterizzazione e conservazione dei Beni Culturali**

## Vantaggi specifici:

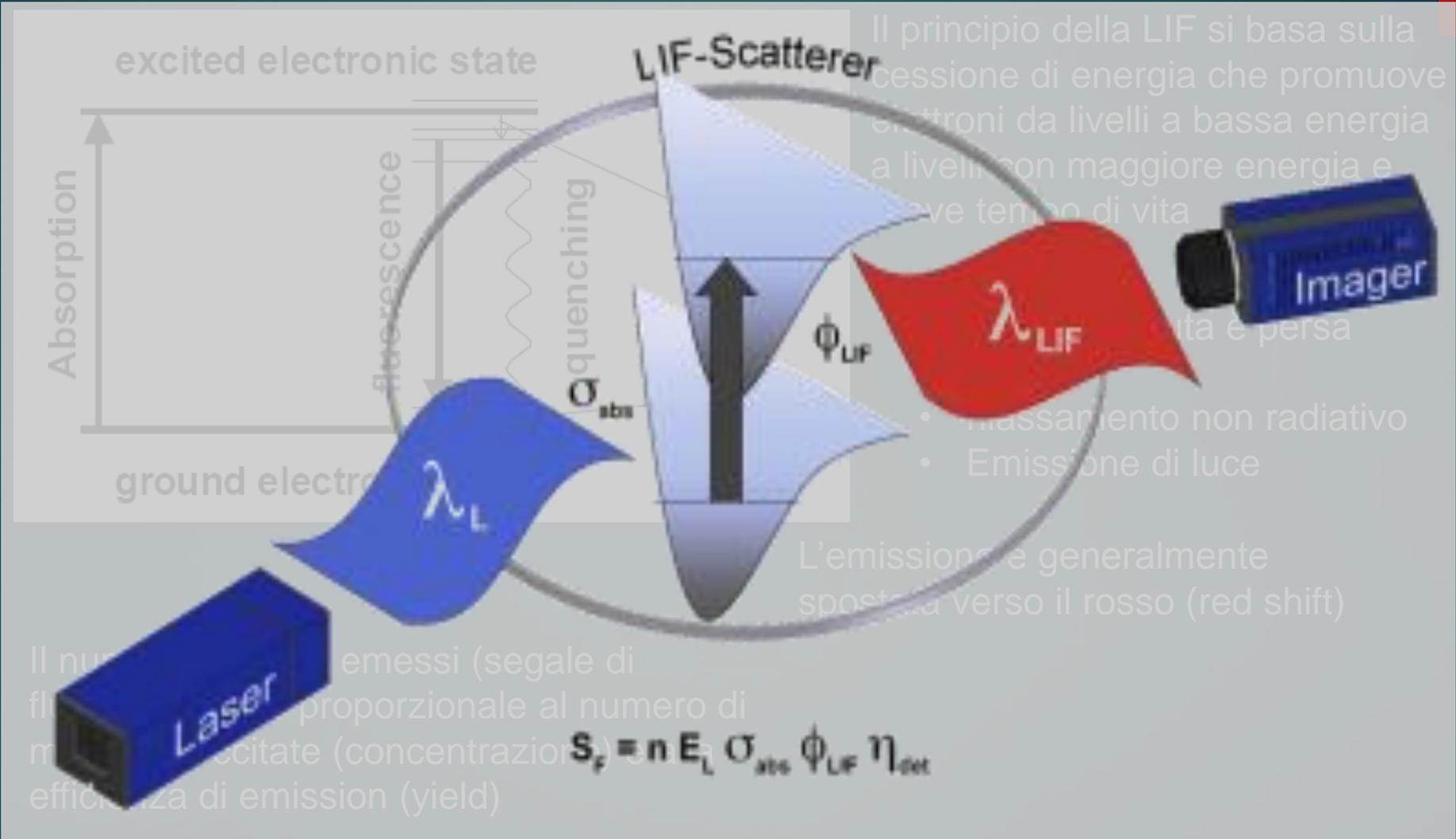
- non distruttiva
- in situ
- remota
- analisi rapida
  - risposta immediata
  - senza preparazione del campione
  - elevatissima copertura spaziale
- ausilio nel percorso di conservazione

## Approccio multidisciplinare e multi-strumentale

La alta sensibilità e bassa specificità della LIF richiede l'uso di tecniche di indagine complementari (Raman, FTIR, ecc.)

Laser induced fluorescence  
**LIF**

# Il principio fisico



The diagram illustrates the physical principle of Laser-Induced Fluorescence (LIF) using a scatterer. It shows an energy level diagram with an "excited electronic state" and a "ground electronic state". The process involves "Absorption" of a laser beam with wavelength  $\lambda_L$  from a "Laser" source, which excites electrons. This is followed by "fluorescence" and "quenching" (indicated by  $\sigma_{abs}$ ). The "LIF-Scatterer" then emits light with wavelength  $\lambda_{LIF}$ , which is captured by an "Imager".

Il principio della LIF si basa sulla  
 cessione di energia che promuove  
 elettroni da livelli a bassa energia  
 a livelli con maggiore energia e  
 breve tempo di vita

- massamento non radiativo
- Emissione di luce

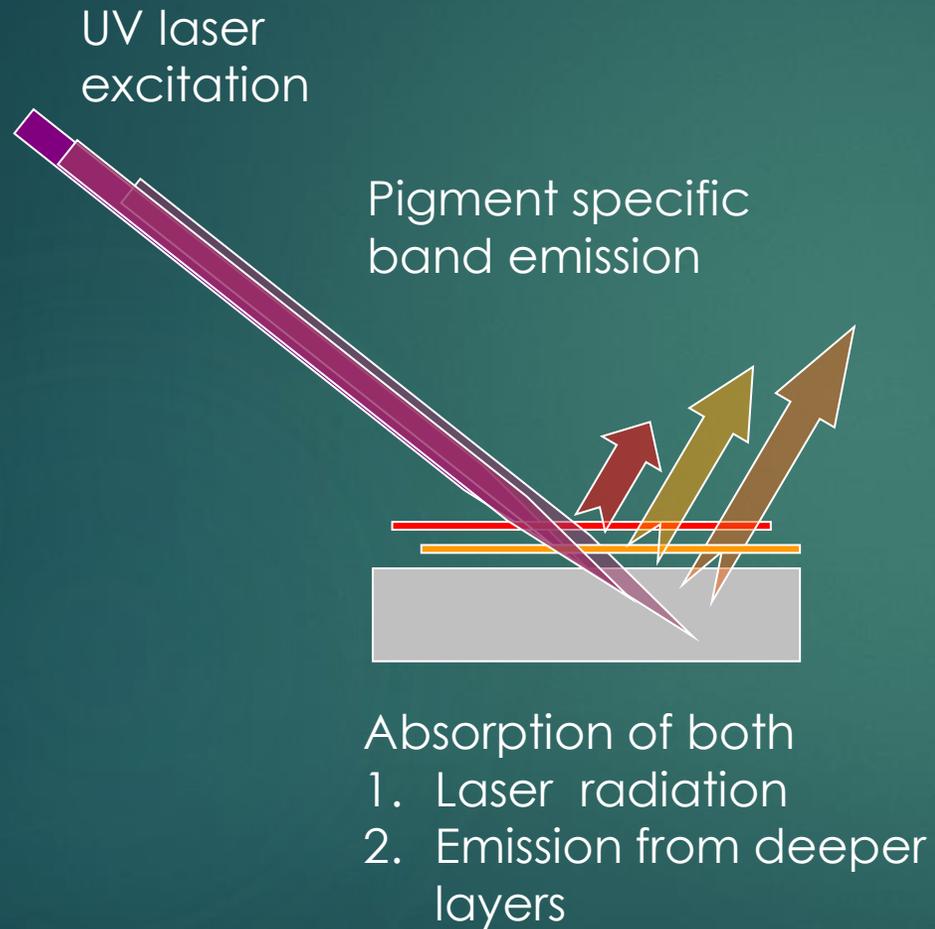
L'emissione è generalmente  
 spostata verso il rosso (red shift)

Il numero di fotoni emessi (segale di  
 fluorescenza) è proporzionale al numero di  
 molecole eccitate (concentrazion  
 di eccitazione) e all'efficienza di  
 emissione (yield)

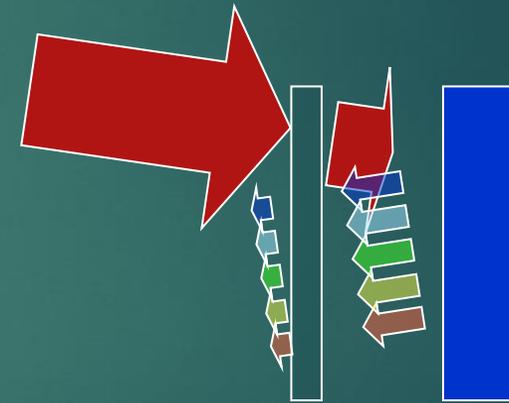
$$S_f = n E_L \sigma_{abs} \phi_{LIF} \eta_{ext}$$

(\* after G.de Sercey et al. – LIF imaging

# LIF su superfici affrescate



Laser radiation



Absorbing layer

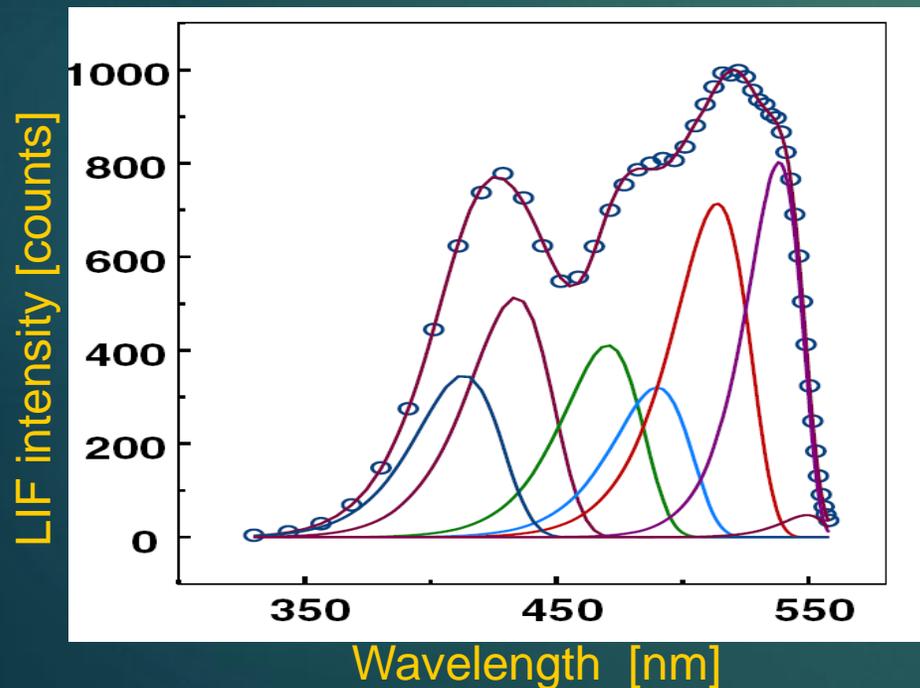
Fluorescing Layer

(plaster, substrate, coating, binding)

# Modello del segnale LIF

5

$$\text{LIF}(\lambda, \lambda_{ex}) = K S(\lambda) \otimes \left( \sum_{band\_i} k_i \mathcal{L}_i(\lambda_{ex}, \lambda) + \mathcal{R}_w(\lambda_{ex}, \lambda) \right)$$



$K$

costante di sistema (efficienza di collezione, sensibilità del detector, potenza del laser, etc.)

$S(l)$

funzione di trasferimento spettrale

$\mathcal{R}_w(l_{ex}, l)$

emissione Raman per eccitazione  $l_{ex}$

$\mathcal{L}_i(l_{ex}, l)$

emissione spettrale dell' $i$ -esimo fluoroforo per eccitazione  $l_{ex}$

$k_i$

concentrazione dell' $i$ -esimo fluoroforo eccitato

# Interpretazioni dei dati: analisi spettrale e semantica

## Analisi spettrale:

- ▶ Identificazione bande per ispezione
- ▶ Procedure di fitting con modelli specifici
- ▶ Identificazioni delle componenti di emissione (MCR, PARAFAC)
- ▶ Analisi multivariate (PCA,)

## Confronto con standard di laboratorio:

- ▶ Costruzione di librerie di riferimento
- ▶ Parametrizzazione spettrali

## Analisi della immagine:

- ▶ Ricerca di signature spettrali specifiche (da libreria)
- ▶ Identificazione delle signature caratteristiche
- ▶ Identificazione di disomogeneità mediante studio del contesto

## Commenti:

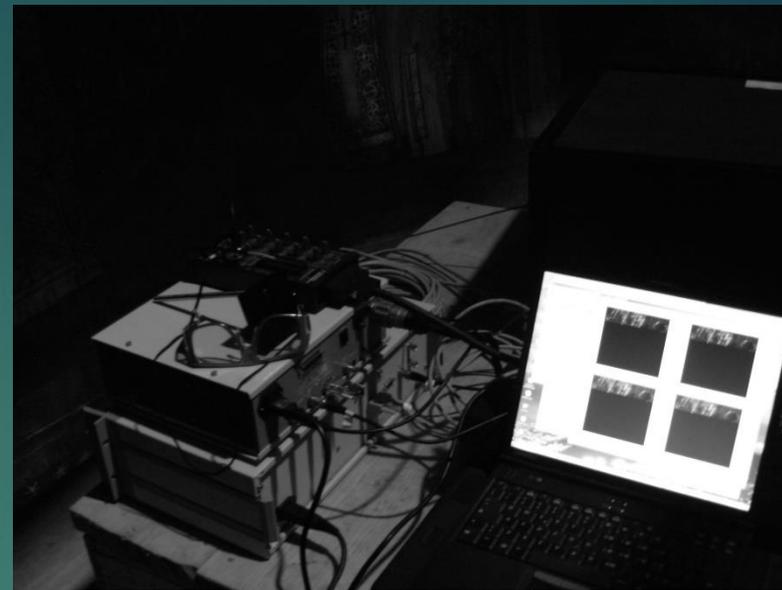
Il monitoraggio eseguito in modo sistematico (p.es. misure ripetute ogni anno) consente di identificare precocemente eventuali attacchi biologici, deterioramento per infiltrazioni, depigmentazioni e di seguire l'evoluzione dinamica

# Obiettivi della diagnostica LIF

Acquisizione di informazioni diagnostiche in forma di immagini volte a determinare:

- ▶ Attacco biologico
- ▶ Identificazione leganti (olio lino, proteine animali, ...)
- ▶ Identificazione consolidanti (paraloid, silicato etile, acrilici, ...)
- ▶ Identificazione delle azioni di restauro
- ▶ Valutazione degli effetti di biocidi e altri trattamenti
- ▶ Identificazione delle aree e cause di deterioramento
  - Contaminazione superficiale, effluorescenze saline, decolorazione pigmenti, colonizzazione da agenti biologici

# Il prototipo LIFART dell'ENEA

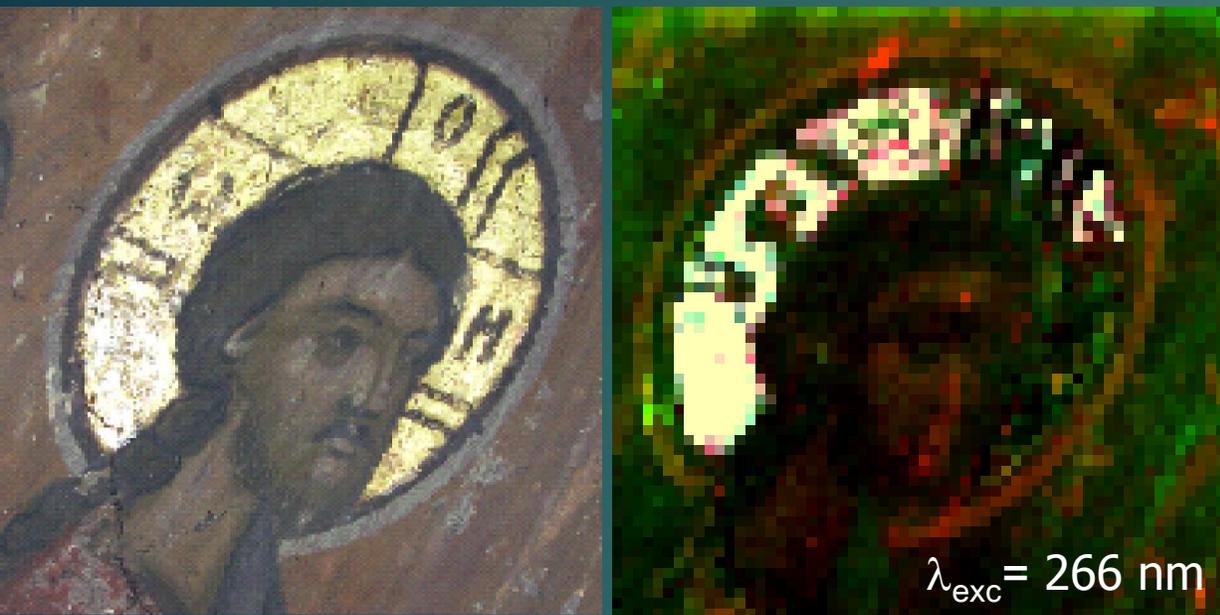


- ▶ Operazione remota da 2 a 25m
- ▶ Imaging (risoluzione millimetrica)
- ▶ Dominio spettrale (128 bande 2nm risoluzione)
- ▶ Dominio temporale (gating minimo 2ns di apertura)
- ▶ Operazione indoor e outdoor anche con luce solare diretta
- ▶ Eccitazione UV (266nm)

# *Casi di studio*

- ▶ Identificazione dei materiali (pimento / leganti)
- ▶ Mappatura aree di deterioramento
- ▶ Attacco biologico
- ▶ Valutazione estensione dei trattamenti conservativi

## Monastero di Sucevitza - RO



Evidente disomogeneità nel trattamento delle dorature, probabilmente dovuto all'intenzione di non alterare le aree in buono stato di conservazione

- ▶ Trattamento per pulizia e consolidamento
  - ▶ Acqua e alcol etilico
  - ▶ Carbonato di ammonio  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
  - ▶ Idrossido di bario  $\text{Ba}(\text{OH})_2$
  - ▶ paraloid

## Conseguenze sulla emissione fluorescente

- ▶ Le soluzioni inorganiche non fluorescenti per eccitazione UV
- ▶ Segnale dovuto ai gruppi fluorofori organici contenuti nel paraloid
- ▶ Evidenziazione mediante processamento di immagine

# Rivelazione iscrizione nascosta

Catacombe di S.Alessandro- Roma

Area non trattata



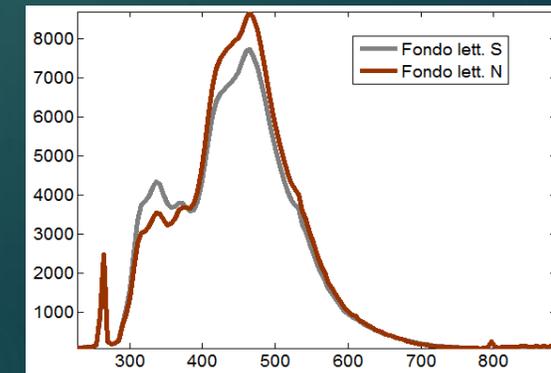
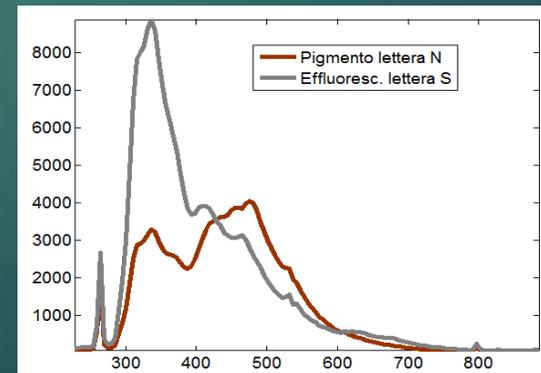
Area trattata



## Conseguenze sulla emissione fluorescente

Nel restauro risalente agli anni 70-80 è stato usato come consolidante il silicato di etile che si è degradato formando una pellicola lattiginosa che copriva le iscrizioni.

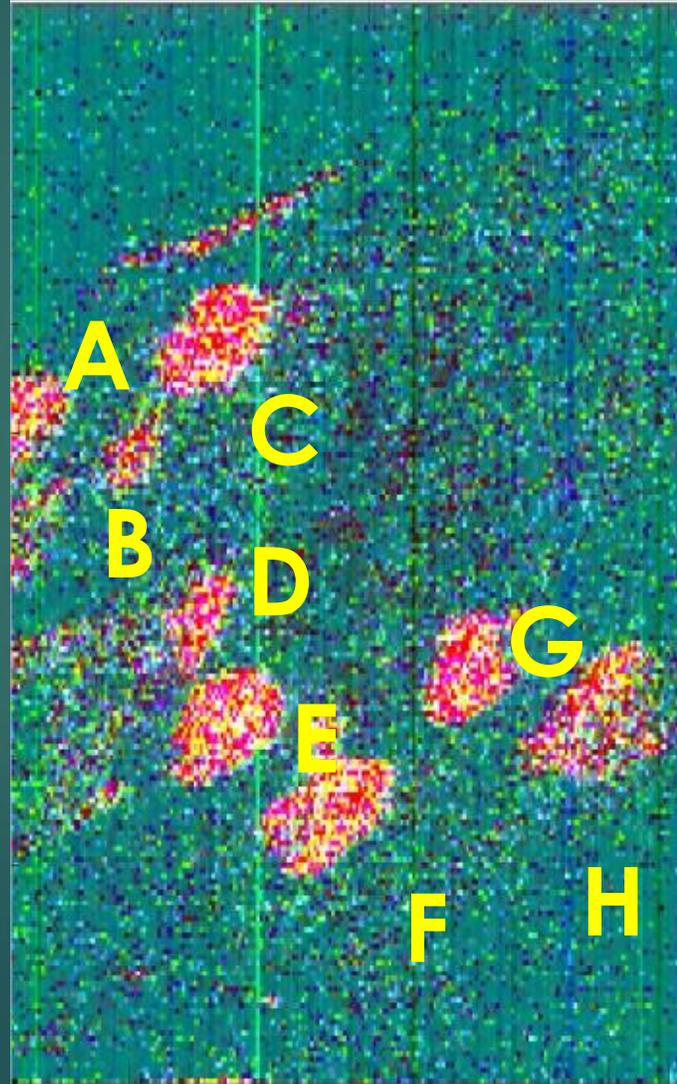
La fluorescenza induce una emissione a 370nm ed evidenzia la iscrizione non altrimenti visibile a occhio nudo



# Estensione delle capacità diagnostiche mediante misure nel dominio del tempo

12

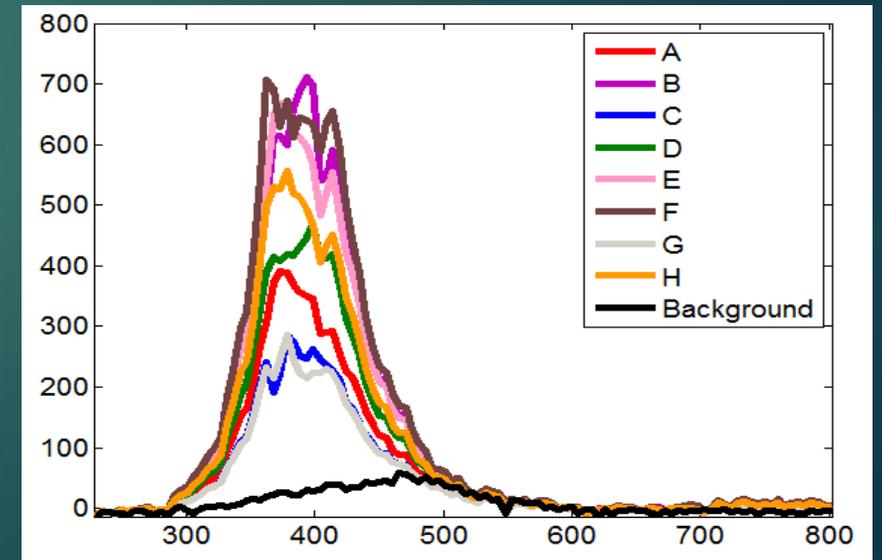
Catacombe di S.Alessandro- Roma



## Conseguenze sulla emissione fluorescente

Alcuni pigmenti inorganici contenenti  
elementi con gap tra banda di  
conduzione banda di valenza danno  
luogo a emissioni ritardate

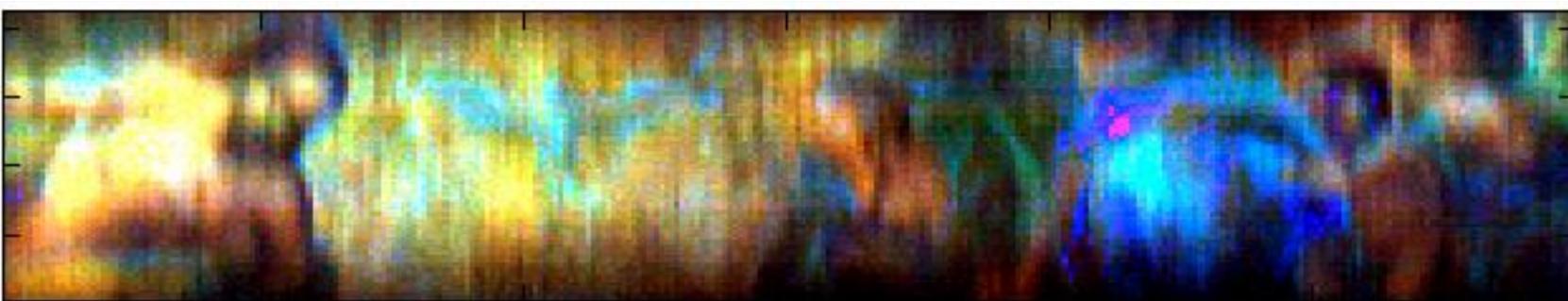
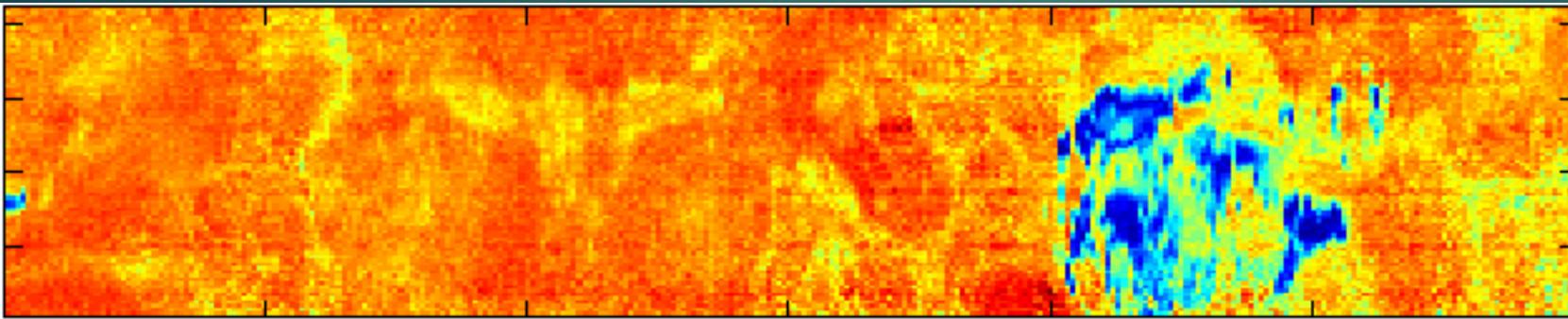
P. es. minio (pigmento rosso arancio a  
base di piombo)



# Valutazione restauro, identificazione aree consolidate con paraloid

13

St. Telmo - Siviglia



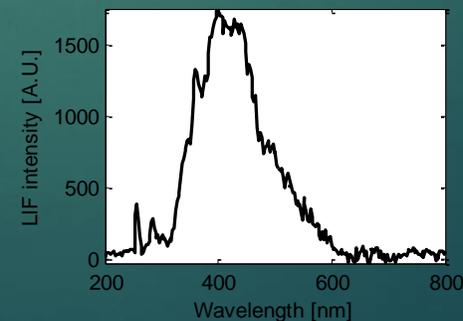
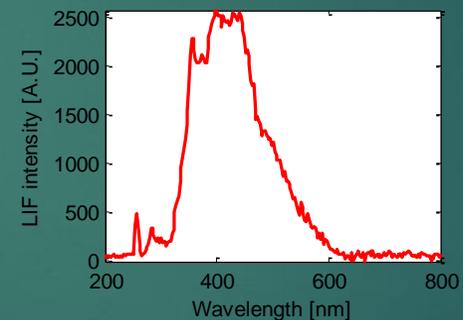
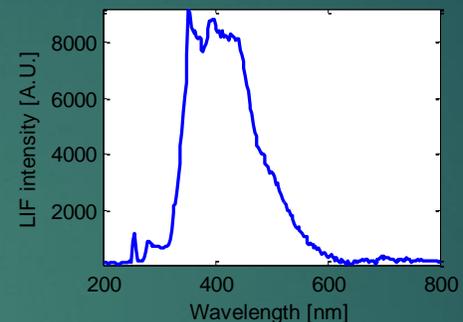
Conseguenze sulla  
emissione fluorescente

I consolidanti superficiali usati nei trattamenti possono avere emissioni spettrali caratteristiche.

P. es. il paraloid ha una intensa banda di emissione a 370nm

Si osserva prevalente distribuzione del consolidante nell'area di destra

## St. Telmo - Siviglia



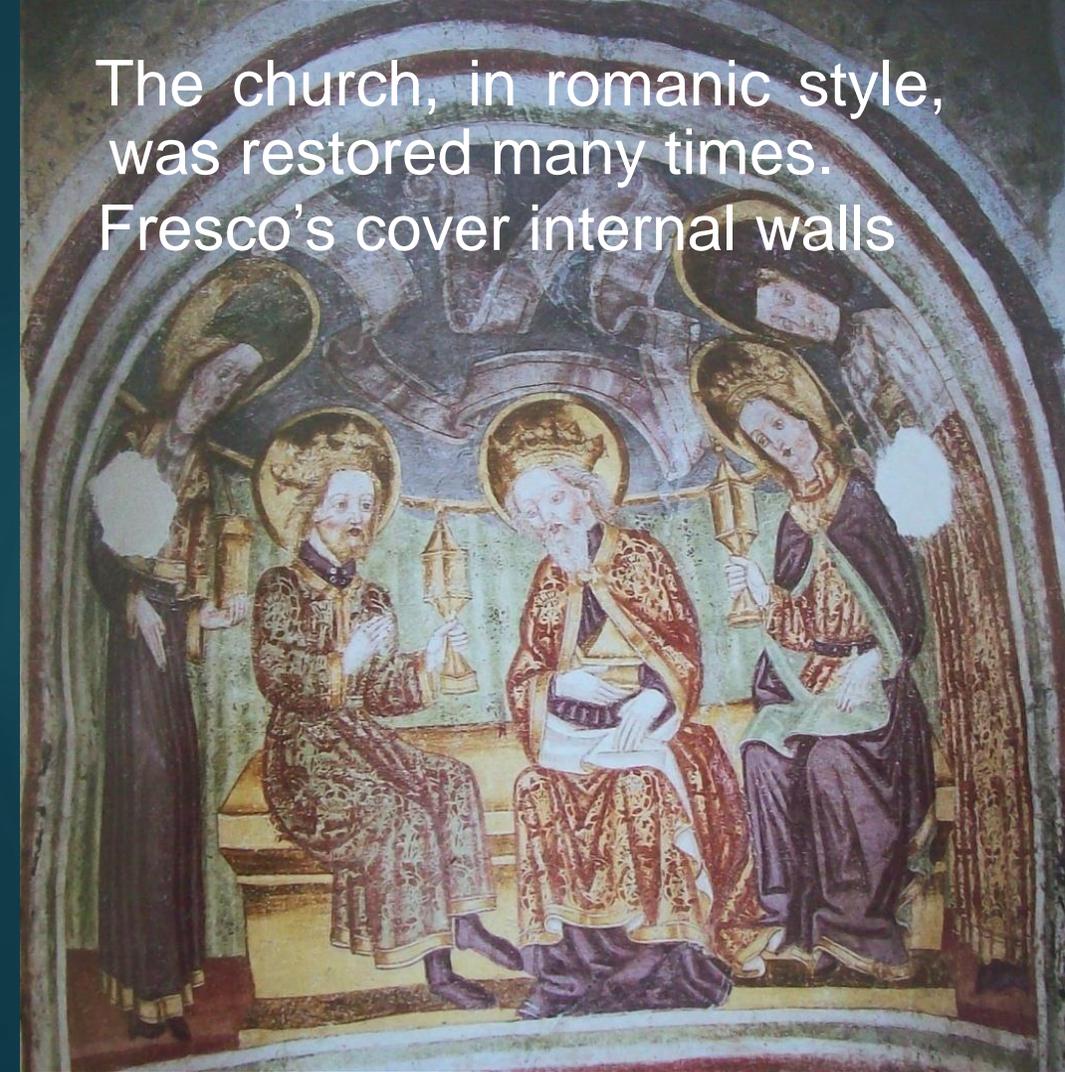
Analisi multivariata con tecnica di similarità spettrale SAM (Spectral Angle Mapper)

Dato un riferimento (endpoint) che appartiene all'area scansionata, si identifica la copertura spaziale di pigmentazione simile.

P. es. Identificazione della distribuzione di aree con prevalenza di pigmentazione assegnata

## LIF imaging in Hrastovlje Church

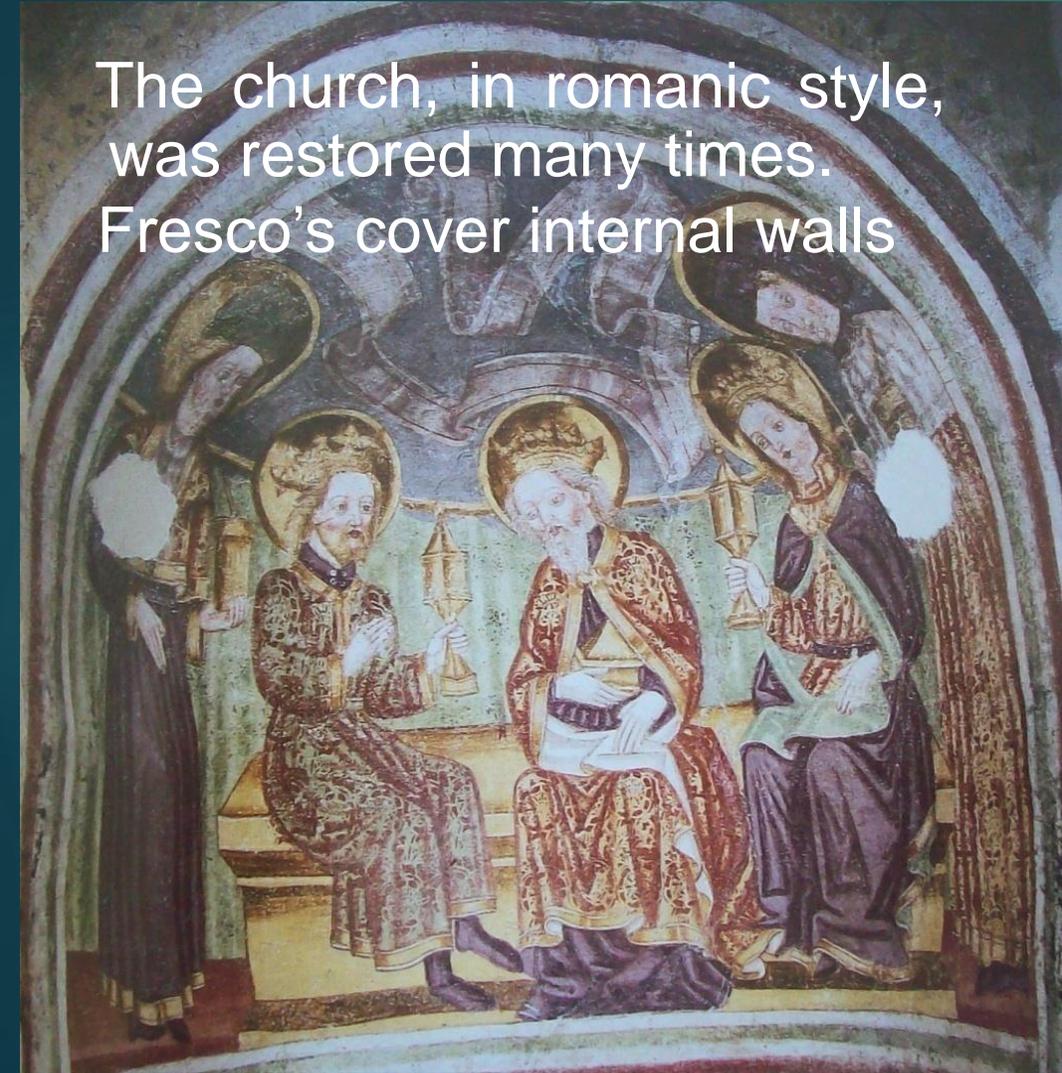
The church, in romanico style,  
was restored many times.  
Fresco's cover internal walls



A line along a crack  
in the wall appears

## LIF imaging in Hrastovlje Church

The church, in romanico style,  
was restored many times.  
Fresco's cover internal walls



A line along a crack  
in the wall appears

## LIF imaging in St. Ana - Siviglia

## Analisi per bande



A) foto convenzionale

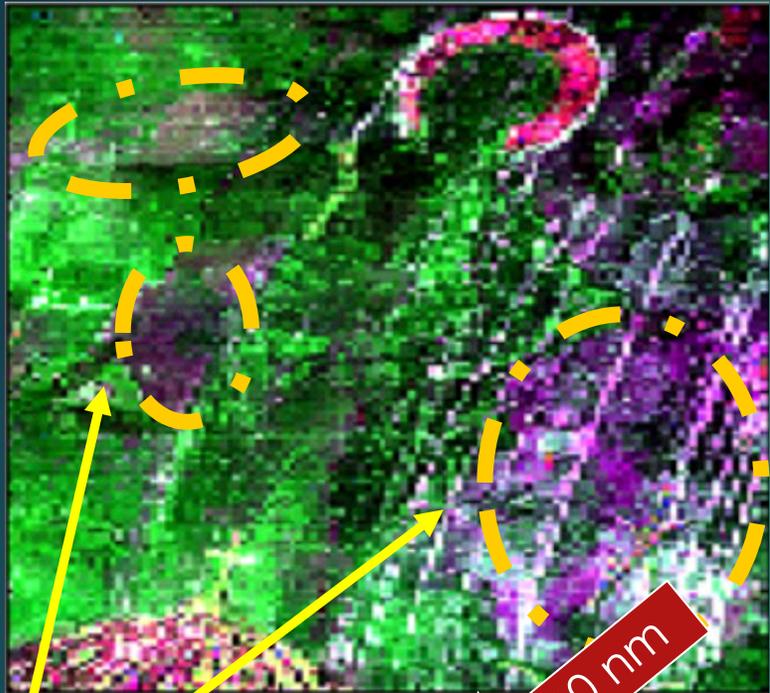
B) immagine in scala di grigi della ampiezza di banda fluorescente a 300nm.

C) sovrapposizione di B) su A)

Trattamento conservativo effettuato solo sul lato destro. La rimozione della contaminazione superficiale è soddisfacente in quanto restituisce all'opera i colori ed i contrasti originali,

D'altro canto l'immagine LIF mostra aree dove l'effetto di rimozione è parziale.

# Attacco biologico



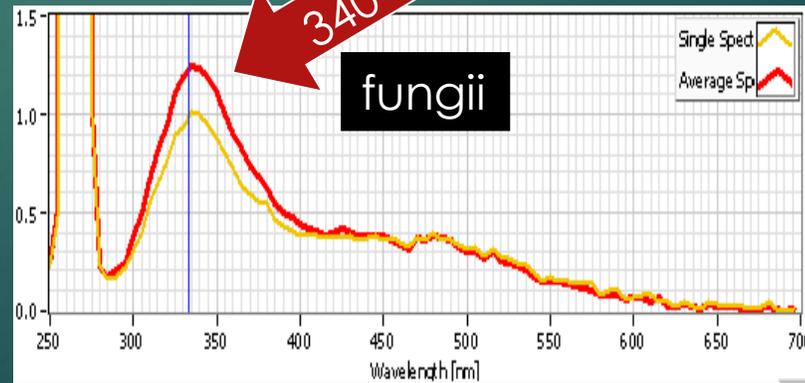
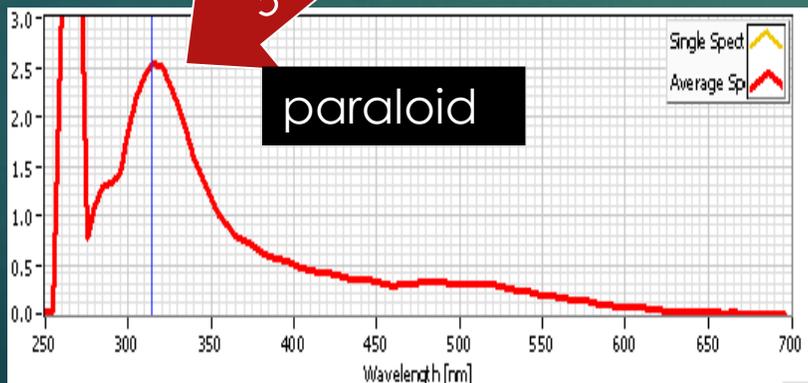
Conseguenze sulla emissione fluorescente

Composti organici a base proteica hanno emissioni fluorescenti molto intense e specifiche (acidi umici e fulvici)

Prodotti di deterioramento biologico

Identificazione mediante confronto con dati di riferimento

funghi

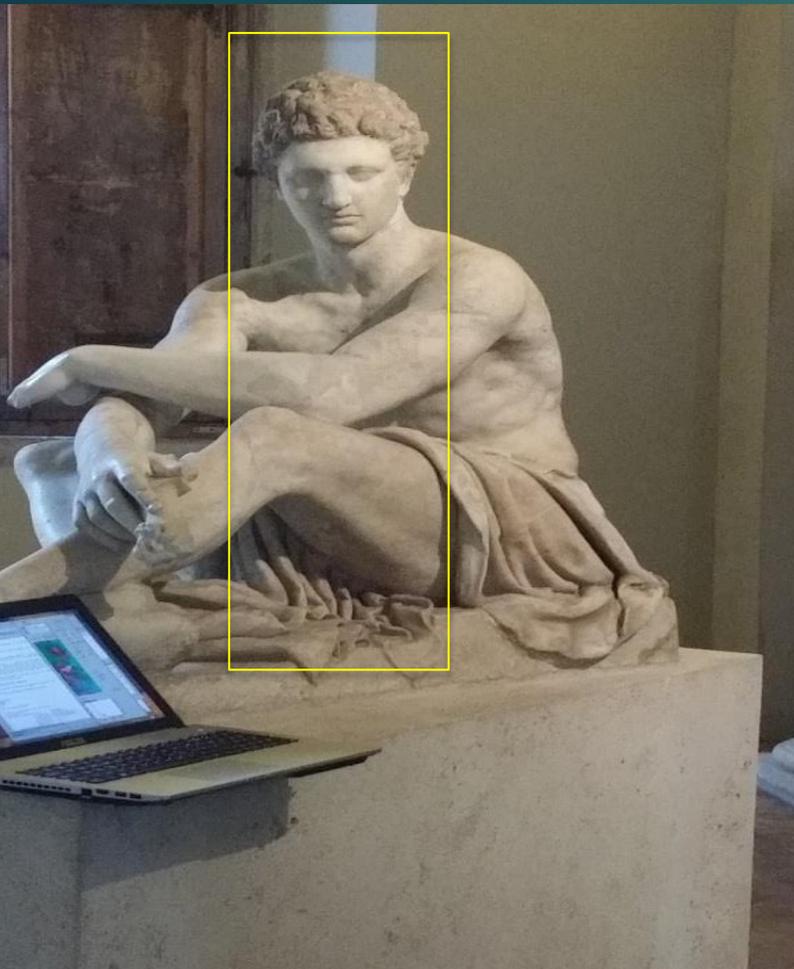


Guerriero – Palazzo Altemps, Roma

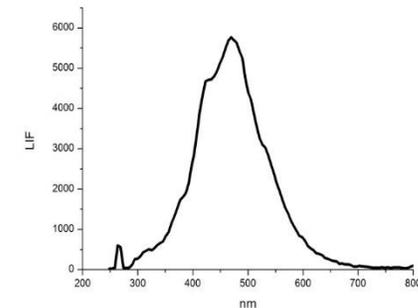
## Conseguenze sulla emissione fluorescente

Evidenza di ritocchi

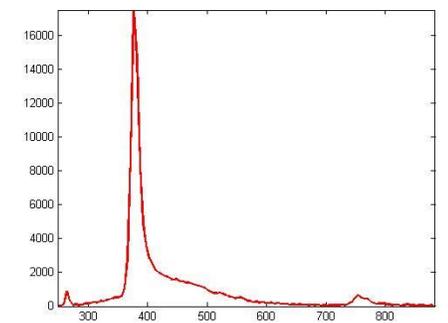
- Presenza di consolidante
- Documenta uso di pigmento bianco (ZnO)



Spettro medio



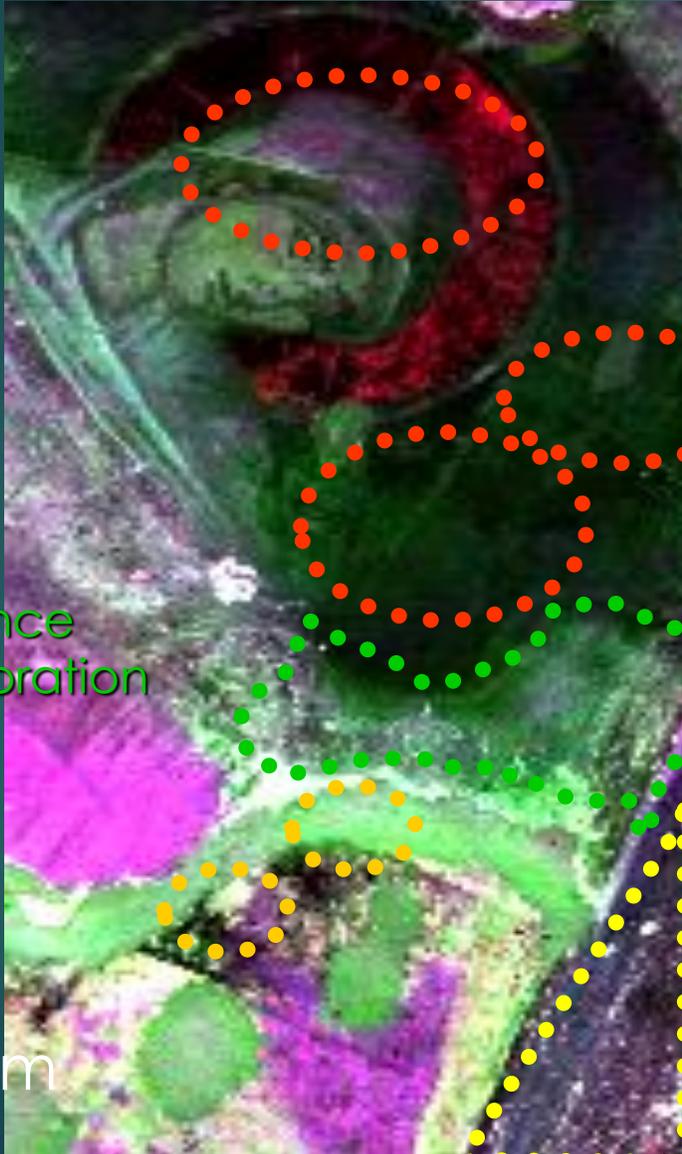
Spettro aree con ritocco



# La complessità del reperto: l'aiuto dell'analisi semantica

20

Biological  
attack



Salts efflorescence  
pigment discoloration

Pigment  
identification

$\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$

Problematiche  
differenti  
simultaneamente  
presenti sullo stesso  
reperto

Le alterazioni dell'emissione di fluorescenza definiscono aree i cui contorni non coincidono con i soggetti rappresentati (difformità semantica).

Non identificabili a occhio nudo

Analisi spettrale o approccio multidisciplinare per determinare le cause

# Work in progress....

- ▶ Arricchire le librerie di riferimento (endless)
  - Pigmenti storici/moderni
  - Agenti biologici (p.es funghi, CHL)
  - Leganti
  - Consolidanti e trattamenti
  
- ▶ Misure quantitative
  - Dinamica/confronto con misure ripetute nel tempo
  
- ▶ Sviluppo di analisi dati adattive
  - Approccio multivariate
  - Fusione dei dati

# Conclusioni

- ▶ La spettroscopia di fluorescenza con eccitazione nell'UV è uno strumento diagnostico molto efficace per la caratterizzazione dei materiali dei Beni Culturali
- ▶ Minima invasività, alta sensibilità, rapidità di analisi
- ▶ Informazioni in 4D
  - Due dimensioni spaziali (X, Y)
  - Dimensione temporale
  - Dimensione spettrale
- ▶ Complementare a tecniche di analisi convenzionali con maggiore diffusione
- ▶ Diffusione presso gli operatori del settore