



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale in Scienze Chimiche per la Conservazione ed il Restauro

Tesi di Laurea

—
Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Integrazione di Spettroscopia e Imaging multispettrale nel MIR per l'analisi non invasiva di dipinti murali

Relatore

Prof.ssa Elisabetta Zendri

Correlatore

Prof.ssa Claudia Daffara

Laureando

Giacomo Marchioro

Matricola 818692

Anno Accademico

2011 / 2012

Indice

- TEORIA INTRODUTTIVA.....	7
1 -LA SUPERFICIE.....	7
1.1DALLA SUPERFICIE IDEALE ALLA SUPERFICIE REALE.....	7
1.2LA SUPERFICIE SPERIMENTALE.....	9
1.2.1UN METODO PRATICO PER STIMARE LA SUPERFICIE SPERIMENTALE.....	11
1.2.2L'EFFETTO DELLA PERFORMANCE DELLO STRUMENTO DI ANALISI.....	12
1.3TIPOLOGIE DI MATERIALI.....	12
1.3.1MATERIALI INORGANICI.....	12
1.3.2LEGANTI E ALTRI MATERIALI ORGANICI.....	12
1.3.3MATERIALI METALLICI.....	13
1.4FILM E STRATI.....	13
1.5DISOMOGENEITA' ALL'INTERNO DELLO STRATO.....	13
1.6PIGMENTI: ALCUNE CARATTERISITICHE	14
- ASPETTI TEORICI SULL'INTERAZIONE RADIAZIONE-MATERIA E SU ALCUNE TECNICHE UTILIZZATE PER RILEVARLA.....	16
1.1LA RIFLESSIONE SPECULARE E L'INDICE DI RIFRAZIONE	16
1.2EFFETTO E BANDE RESTSTRAHLEN.....	17
1.3SCATTERING SUB-SUPERFICIALE.....	17
1.4L'INTERAZIONE RADIAZIONE-MATERIA: ALCUNI PARAMENTRI FONDAMENTALI.....	20
1.5L'INTERAZIONE RADIAZIONE MATERIA NEL NIR E NEL MIR.....	20
1.6SPETTROSCOPIA IN RIFLESSIONE.....	21
1.7TERMOGRAFIA STATICA	22
1.8L'UTILIZZO DEL IMAGING IR PER LA DIAGNOSTICA DEI BENI CULTURALI	22
1.9IMAGING MULTI SPETTRALE.....	23
1.10STANDARD DI RIFLETTANZA.....	23
- PARTE SPERIMENTALE:STRUMENTAZIONE.....	25
1 -IMPLEMENTAZIONE DELLO STRUMENTO DI IMAGING.....	25
2 -COMPONENTI.....	25
3 -UN CALCOLO TEORICO DELL'EFFICIENZA DEL SISTEMA DI IMAGING.....	25
3.1INTEGRAZIONE DELLA BANDA PASSANTE.....	29
3.1.1LA METODOLOGIA UTILIZZATA	30
4 -LA CARATTERIZZAZIONE DELLA SUPERFICIE ATTRAVERSO LA MICROPROFILOMETRIA LASER.....	31
4.1.1STRUMENTAZIONE.....	31
4.1.2I PARAMETRI UTILIZZATI PER CARATTERIZZARE IL CAMPIONE.....	32
4.2LA CARATTERIZZAZIONE MICRO-STRUTTURALE DEL MATERIALE.....	32
4.2.1POROSIMETRIA AD INTRUSIONE DI MERCURIO.....	32
4.2.1.1TEORIA ALLA BASE DEL METODO.....	32
4.2.1.2STRUMENTAZIONE.....	33
4.2.1.3CAMPIONAMENTO E METODI DI ANALISI.....	33
4.2.2UTILIZZO COMBINATO DELLA SPETTROSCOPIA IR CON LA TERMOGRAFIA ATTIVA.....	33
4.2.3UNA PROPOSTA METODOLOGICA PER L'ANALISI DI CAMPIONI IN RIFLETTANZA.....	34
4.2.4LA SPETTROSCOPIA INFRAROSSA A TRASFORMATA DI FOURIER COME TECNICA PER OTTENERE INFORMAZIONI AD UNA RISOLUZIONE	

SPETTRALE MAGGIORE.....	34
4.2.4.1STRUMENTAZIONE	35
- MATERIALI.....	36
1 -LA SCELTA DEL MATERIALE PER LA COSTRUZIONE DEI PROVINI.....	36
1.1GESSO CON DIVERSO RAPPORTO GESSO/ACQUA.....	36
1.2CAMPIONI A BASE DI GRASSELLO.....	38
- RISULTATI DELLE ANALISI.....	38
1 -CAMPIONI IN GESSO.....	38
1.1ANALISI MULTI SPETRALE.....	38
1.1.1IL PASSAGGIO ALLA DEFINIZIONE DI UN RANGE DI RIFLETTANZA	41
1.2I RISULTATI DELL'ANALISI MICROPROFILOMETRICA	42
1.3L'ANALISI POROSIMETRICA.....	44
1.3.1LA MODELIZZAZIONE DI UNA SUPERFICIE REALE: UN POSSIBILE USO DELLA POROSIMETRIA IN COMBINAZIONE CON LA MICROPROFILOMETRIA	45
1.4CONSIDERAZIONI SULLA PREPARAZIONE DEI PROVINI: LA SCELTA DELLA METODOLOGIA MIGLIORE.....	47
1.4.1L'ANALISI SPETTROSCOPICA DEI CAMPIONI IN GESSO.....	47
1.4.1.1CONFRONTO TRASMITTANZA RIFLETTANZA.....	47
1.4.2L'ANALISI CHEMIOMETRICA DEGLI SPETTRI	49
1.4.2.1L'ANALISI DELLE COMPONENTI PRINCIPALI.....	49
1.4.2.2L'ANALISI DELLE COMPONENTI PRINCIPALI SUGLI SPETTRI TRASFORMATI CON LA KUBELKA-MUNK.....	51
1.4.2.3L'ANALISI DELLE COMPONENTI PRINCIPALI NELLE VARIE REGIONI DELL'INFRAROSSO	53
1.4.2.4L'ANALISI CLUSTERING.....	54
1.4.2.5CONSIDERAZIONI SUI RISULTATI OTTENUTI.....	55
1.5L'ANALISI DEI CAMPIONI DI CARBONATO DI CALCIO.....	55
1.5.1L'ANALISI MULTI-SPETTRALE DEI PROVINI IN CARBONATO DI CALCIO	55
1.5.2 RISULTATI DELL'ANALISI MICROPROFILOMETRICA	57
1.5.3L'ANALISI CON IL MICRO FT-IR DEI PROVINI IN CARBONATO DI CALCIO.....	57
1.5.4L'ANALISI CHEMIOMETRICA E CLUSTERING DEGLI SPETTRI RACCOLTI.....	57
1.5.4.1CONSIDERAZIONE SUI RISULTATI OTTENUTI.....	59
- APPLICAZIONE DELL'IMAGING MULTISPETTRALE PER L'IDENTIFICAZIONE E LA MAPPATURA DEI SOLFATI.....	59
1 -L'ANALISI CON IL RAMAN HANDHELD.....	60
2 -L'ANALISI MULTI-SPETTRALE DEI CAMPIONI CON FINITURA A GRASSELLO	63
2.1LA COMPARAZIONE CON LA RISPOSTA IN RIFLETTANZA DELLO FT-IR.....	64
2.2LA RISPOSTA CON IL FILTRO BP4300.....	64
2.3L'ANALISI MULTI-SPETTRALE DEI CAMPIONI DI INTONACO.....	67
2.4POSSIBILI SVILUPPI E COMPARAZIONE CON LA RISPOSTA REGISTRATA CON LA SPETTROSCOPIA RAMAN.....	68
2.5LA COSTRUZIONE DI PROVINI RAPPRESENTATIVI.....	69
2.6LIMITI CONCERNENTI LA CREAZIONE DI PROVINI DA MANUALI ANTICHI	69
2.7LIMITI DERIVANTI DAL PROCESSO DI INVECCHIAMENTO.....	71
2.8PREPARAZIONE DEL PROVINO.....	71

2.9STRATI STRUTTURALI E GRANITURA.....	72
2.10LA RISPOSTA DEI MATERIALI ORGANICI.....	73
- SCELTA DELLA STRUMENTAZIONE PER UNO STUDIO SPECIFICO NEL MIR.....	74
- CONCLUSIONI.....	75
- Appendice A- Il Bianco di San Giovanni.....	76
- Appendice B-Interfacciamento della termocamera.....	76
- APPENDICE D-Moltiplicare le funzioni con OriginPro8™	78
- APPENDICE E-UN RIASSUNTO DELLE FONTI BIBLIOGRAFICHE.....	79

SCOPO

Lo scopo del seguente lavoro di tesi è di riuscire a fornire una ricerca preliminare che possa essere un utile punto di partenza per uno studio consapevole dei dipinti murali attraverso le tecniche di imaging nell'infrarosso. In particolare si è voluto porre particolare attenzione all'imaging nel medio infrarosso che si prospetta come una tecnica capace di fornire importanti informazioni per lo studio dei dipinti murali. Essendo una tecnica in fase di sviluppo, questa tesi si propone di fornire alcune metodologie per poterne valutarne limiti e potenzialità con un approccio multi-disciplinare che caratterizza il corso di laurea, ponendo le basi per uno sviluppo futuro.

INTRODUZIONE

L'imaging IR sta acquistando negli ultimi anni un ruolo predominante nelle tecniche non invasive, con questo termine si fa riferimento ad una vasta gamma di tecniche che operano sia in diverse bande spettrali dell'infrarosso che con diverse modalità di acquisizione. Proprio grazie allo sviluppo di sistemi di imaging IR la diffusione di queste tecniche ha raggiunto i più diversi ambiti. L'imaging nel medio e nel lontano infrarosso (la termografia o *thermal imaging*) è ormai diventata una tecnica di routine nell'analisi strutturale, nella stima della coibentazione degli edifici ed in molte tecniche diagnostiche in campo medico, il conseguente abbassamento dei costi e l'implementazione dei sistemi di imaging sembra indicare che questo tipo di tecniche saranno sempre più diffuse e che ben presto probabilmente anche il diagnosta dei piccoli laboratori di analisi dovrà confrontarsi.

Un solo tipo di tecnica difficilmente riesce a fornire le informazioni necessarie per l'indagine completa dell'opera. Soprattutto nel caso di campioni in cui si deve fare affidamento ad analisi non invasive è essenziale integrare le varie tecniche di cui si dispone; questo approccio tuttavia non si dovrebbe limitare alla sola integrazione delle tecniche utilizzabili *in situ*, sul caso in esame, ma anche all'integrazione di tecniche che sebbene non applicabili direttamente sull'opera permettono, attraverso la caratterizzazione di campioni creati appositamente, di ottenere informazioni utilizzabili per una lettura efficace dei dati raccolti con le indagini non invasive o per perfezionare maggiormente l'applicazione della tecnica.

L'indagine chimico-fisica registra molto spesso indifferenziatamente informazioni riguardanti i materiali dell'opera (originali e non), informazioni relative allo stato di conservazione (prodotti di degrado) e artefatti dovuti alle più varie casistiche. Sta al diagnosta in base alle conoscenze della tecnica analitica e dei materiali e con l'aiuto del restauratore e dello storico dell'arte, identificare a quale di queste tipologie faccia riferimento il dato registrato¹. Per questo motivo lo studio delle tecniche e dei materiali utilizzati è imprescindibile per una corretta interpretazione dei risultati, una parte della tesi sarà quindi dedicata allo studio delle tecniche artistiche utilizzate nei dipinti murali. Questa trattazione non è assolutamente esaustiva ma vuole mettere in rilievo la complessità e le innumerevoli differenze che intercorrono tra tecniche e materiali utilizzati nella pittura murale. Così facendo si vuole tentare di sopperire al divario che molto spesso è presente tra il caso di studio volto a sperimentare la tecnica alla più complessa generalizzazione dei risultati che è il passaggio successivo che fa diventare la tecnica sperimentale tecnica di routine.

Quando l'analisi è di tipo non invasivo o non distruttivo non è possibile effettuare quasi nessun processo pre-analitico questo complica ulteriormente un'identificazione univoca dei materiali, basti pensare che per alcune tecniche la risposta proveniente dall'area (o meglio dal volume)

¹ In merito a questo punto mi sembra interessante riportare l'esperienza della Prof.ssa Perusini: l'analisi chimica di una scultura aveva messo in evidenza la presenza di solfati, questi erano stati inizialmente attribuiti al degrado dell'opera mentre invece si trattava di un esempio di una particolare tecnica (*Gusstein*) che implicava l'utilizzo di stampi e colate in gesso.

dell'opera indagata è il frutto non solo della composizione chimica ma anche del modo in cui i componenti del sistema sono strutturati. Nella termografia per esempio interpretare l'acquisizione senza prendere in considerazione tutte le casistiche può risultare fuorviante, affermare per esempio che una discontinuità nel termogramma sia riconducibile ad un determinato fenomeno, per esempio una bolla all'interno dell'intonaco, è il più delle volte una supposizione che una certezza. Pochi studi sono stati fatti per determinare quali discontinuità possano essere individuate con queste tecniche e la letteratura è difficilmente accessibile. Diventa quindi in molti casi importante capire quali sono i parametri che portano a conformazioni strutturali diverse (come una diversa superficie od una diversa porosità). Questi parametri possono derivare non solo da un utilizzo di diversi materiali ma anche da una diversa tecnica, o da diverse condizioni ambientali e di messa in opera. Per poter avviare una ricerca in tal senso è opportuno mettere appunto una serie di metodologie che permettano: 1) di caratterizzare la propria strumentazione 2) di poterla potenziare e “*customizzare*” a seconda delle esigenze 3) di creare dei provini rappresentativi e scegliere gli strumenti per caratterizzarli 4) di trovare degli standard efficaci che permettano di correlare il dato ad una proprietà fisica univoca (es. riflettanza).

- TEORIA INTRODUTTIVA

1 - LA SUPERFICIE

La definizione di superficie è spesso controversa lo IUPAC² identifica tre termini: **superficie** (*surface*) è un termine generico con cui si intende la parte esterna ("outer portion") del campione di profondità non definita, mentre con il termine **superficie fisica** (*physical surface*) si intende, per un campione immerso nel vuoto, l'ultimo strato atomico del campione che si troverebbe tra il *bulk* ed il vuoto. Meno precisa la definizione di **superficie sperimentale** (*experimental surface*) che tratteremo più in dettaglio in seguito.

1.1 DALLA SUPERFICIE IDEALE ALLA SUPERFICIE REALE

La superficie ha un ruolo fondamentale sul contributo di luce riflessa ed è un parametro che può incidere notevolmente nelle misure analitiche. Soprattutto in termografia statica la presenza di superfici lisce, come quelle dei metalli, può riflettere la componente infrarossa della luce ambientale che si somma alla componente di corpo nero e porta a stime di temperatura del tutto errate. Per non incorrere in interpretazioni errate è quindi essenziale conoscere i principi fisici alla base dell'interazione della radiazione con le superfici dei solidi.

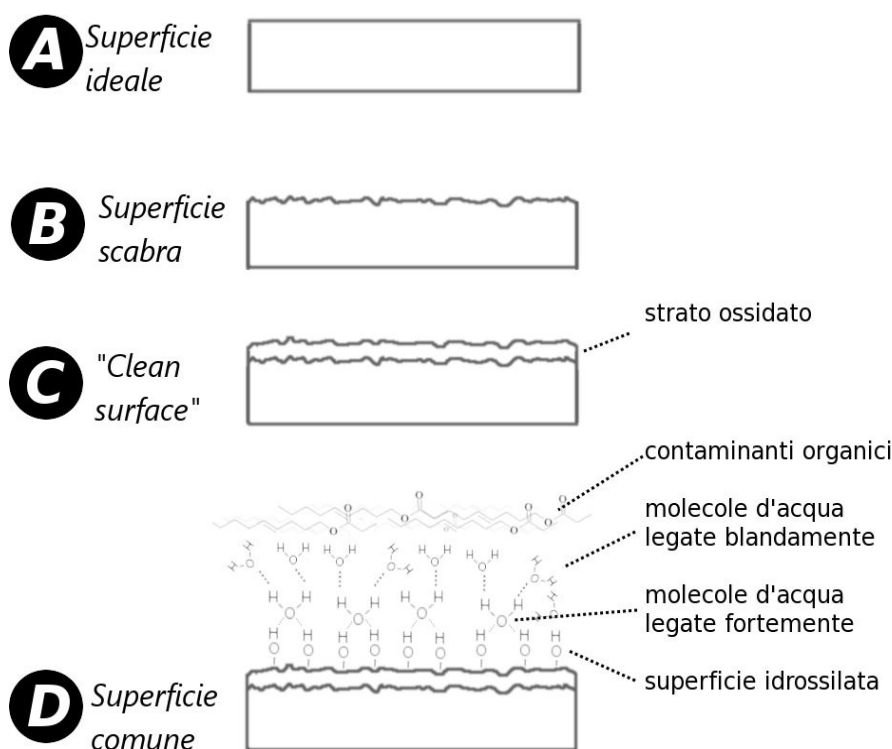


Fig. 1: Quattro diverse astrazioni del concetto di superficie, i casi C e D sono validi per superfici ossidabili. Il caso D è una rielaborazione dell'Fig. proposta da Berg (2010) per una superficie metallica.

Chiunque abbia studiato libri sui fondamenti di ottica ha molta familiarità con superfici come quella

2 IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. [doi:10.1351/goldbook](https://doi.org/10.1351/goldbook). (<http://goldbook.iupac.org/S06154.html>)

del caso A della figura. Si tratta di superfici ideali in cui si presume che il materiale sia completamente liscio e omogeneo. L'esperienza comune dimostra come questa sia un'astrazione. Possiamo infatti presumere che siano sempre comunque presenti irregolarità ad un certo livello strutturale (viz. Fig. 1 Caso B) tale superficie viene normalmente definita “scabra”. L'interazione della luce con la superficie varia a seconda delle proprietà chimico-fisiche di quest'ultima. Un fascio di luce incidente viene in parte rifratto all'interno del materiale ed in parte riflesso. In una superficie ideale la parte riflessa viene riflessa con un determinato angolo (θ) uguale all'angolo di incidenza. Nelle superfici comuni, quando le asperità sono maggiori della lunghezza d'onda è possibile che parte della luce venga riflessa ad angoli diversi rispetto al piano di superficie. Tale fenomeno prende il nome di **scattering di superficie** (*surface scattering*)³ ed è descrivibile attraverso le normali leggi di riflessione, infatti, se si considerasse il profilo della superficie, l'angolo di riflessione sarebbe ancora uguale all'angolo di incidenza. E' quindi possibile descrivere l'intensità totale di luce riflessa I_R come la somma di due componenti: la componente di luce riflessa I_θ ad un angolo uguale a quello di incidenza rispetto al piano ideale di superficie, e la componente di luce riflessa agli altri angoli $I_{\neq\theta}$. In una superficie lambertiana l'intensità di luce diffusa è uguale ad ogni angolo, tuttavia nei casi reali ciò si verifica raramente. I_θ e $I_{\neq\theta}$ inoltre variano a seconda della lunghezza d'onda del fascio che utilizziamo per indagare la superficie: anche se assumessimo l'indice di rifrazione costante per tutte lunghezze d'onda, le asperità al di sotto della lunghezza d'onda utilizzata non possono essere “rilevate”, in genere quindi all'aumentare della lunghezza d'onda la riflessione speculare (I_θ) aumenta e quindi la diffusione della luce ($I_{\neq\theta}$) diminuisce. Alcuni materiali che non presentano una riflessione speculare nel visibile, come ha dimostrato Vollmer⁴, possono invece presentarla a lunghezze d'onda superiori.

Finora abbiamo trattato le superfici dal punto di vista fisico, analizzarle dal punto di vista chimico ci può aiutare ad avvicinarci ulteriormente all'effettiva composizione strutturale su cui normalmente si svolge un'analisi non invasiva.

La parte più esterna della superficie a contatto con l'atmosfera è la fautrice di molti dei processi che modificano le caratteristiche chimico-fisiche della superficie. Se questa è ossidabile probabilmente si formerà uno strato di materiale ossidato, in questo caso (a meno che non considerassimo l'ossido una contaminazione...) potremmo considerarla ancora una superficie pulita (*clean surface*)⁵. Tuttavia la superficie, se è per esempio di un metallo, avrà anche qualche gruppo idrossile su cui poi si andranno a disporre le molecole d'acqua, in strati successivi, e strati di eventuali contaminanti organici⁶. Ora siamo molto più vicini nella descrizione di una superficie comune. La prima deduzione che possiamo fare (per i casi C e D) è che oltre allo scattering determinato dalla morfologia della superficie dobbiamo aggiungere quello determinato da una diversa composizione, o densità, del materiale superficiale. Church e Takacs⁷ lo definiscono *material scattering*. Questo ulteriore fattore è molto importante in quanto ci pone dei limiti fondamentali nello studio dello scattering superficiale utilizzando le informazioni ottenute con alcune tecniche di analisi superficiali, per esempio mediante l'utilizzo di profilometria ottica.

3 *Handbook of optics* / sponsored by the Optical Society of America ;Michael Bass , editor in chief . — 2nd ed .§7 (1995) (http://photonics.intec.ugent.be/education/IVPV/res_handbook/v1ch07.pdf)

4 M. Vollmer, S. Henke, D. Karstädt, K.-P. Möllmann, F. Pinno, *Identification and Suppression of Thermal Reflections in Infrared Thermal Imaging*, InfraMation Proceedings ITC 104 A 2004-07-27 (2004)

5 IUPAC. Compendium of Chemical Terminology Op. Cit. DOI of this term: [doi:10.1351/goldbook.C01099](https://doi.org/10.1351/goldbook.C01099).

6 J.C.Berg, *An introduction to interfaces & colloids: The Bridge to Nanoscience*, World Scientific, (2010) p.3

7 Michael Bass *Handbook of optics* Op. Cit. §7.6 (1995)

1.2 LA SUPERFICIE SPERIMENTALE

Quando ci apprestiamo a fare un'analisi non invasiva molto spesso è essenziale conoscere lo spessore del campione interessato e da che profondità del campione proviene il segnale registrato. Soprattutto quando la radiazione può causare danni al campione, è opportuno distinguere lo spessore di campione che viene interessato dalla radiazione emessa dalla sorgente e dai fenomeni ad essa correlati, dallo spessore del campione (di norma sempre minore) da cui proviene, prevalentemente, il segnale registrato. In un sistema strutturalmente eterogeneo aumentando lo spessore indagato registriamo come risposta i contributi provenienti dalle molteplici componenti del campione che, nel più ottimistico dei casi, si sommano, dando origine ad un dato difficilmente riconducibile univocamente ad un materiale. Se invece il segnale giunge da una profondità molto limitata solo la superficie avrà un ruolo significativo e la microstruttura, la porosità, la morfologia del materiale saranno del tutto trascurabili ai fini dell'analisi. Per alcuni tipi di analisi (come quella termografica) se la profondità di rilevamento è molto elevata, questi parametri invece potrebbero avere un ruolo sostanziale.

Con il termine **superficie sperimentale** lo IUPAC identifica la parte del campione nella quale c'è una significativa interazione con la particella o la radiazione utilizzata come sonda, ma anche, come spiegano gli autori⁵, il volume da cui proviene il segnale rilevato dal sensore.

[“It is the volume of sample required for analysis or the volume corresponding to the escape for the emitted radiation or particle, whichever is larger”].

A scanso di equivoci in questa tesi con il termine superficie sperimentale si intenderà la parte di campione che determina il segnale registrato dallo strumento.

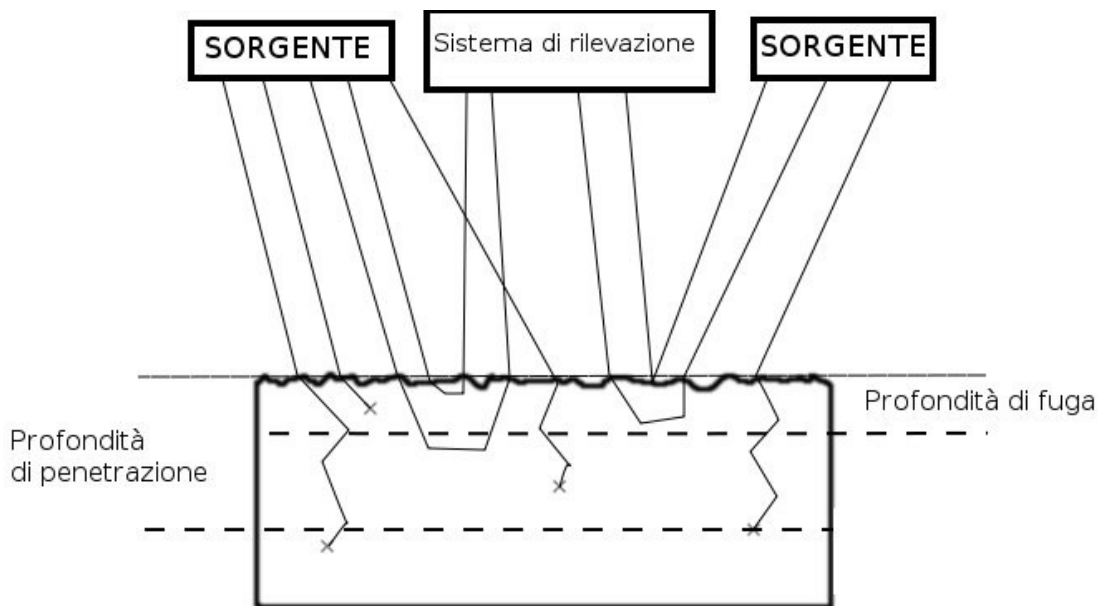


Fig. 2: L'interazione della radiazione con il campione, in questo caso si tratta di un materiale disomogeneo con coefficienti di assorbimento e scattering non nulli.

Altri due termini sono strettamente connessi con le analisi superficiali: la profondità di penetrazione (*depth of penetration*) che è l'inverso del coefficiente di assorbimento e può essere utilizzata per una stima approssimativa dello spessore di campione che viene interessato maggiormente dalla radiazione emessa dalla sorgente. In campo biomedico sono stati sviluppati diversi sensori con fibre ottiche per determinare sperimentalmente il trasporto radiativo all'interno dei tessuti^{8,9} e sono

8 L. Lilge, T. Haw, B.C. Wilson, *Miniature isotropic optical fiber probes for quantitative light dosimetry in tissue*, Phys. Med. Biol. 38 (1993) 215–230 (non consultato)

9 E.J. Hudson, M.R. Stager, M.J. Staverien, M.A. Smith, *The development of radio opaque, isotropic, fibre optic probes for light dosimetry studies in photodynamic therapy*, Phys. Med. Biol. 38 (1993) 1529–1536

disponibili in letteratura¹⁰ le profondità di penetrazione a diverse lunghezze d'onda nel NIR per molti di questi. E' importante notare come la profondità di penetrazione ci dia una stima della porzione di campione interessato maggiormente della radiazione ma non un altrettanto immediata stima della porzione del campione da cui proviene il segnale registrato; tale informazione viene di solito indicata come profondità di fuga (*escape depth*), la profondità dalla quale proviene prevalentemente la radiazione che giunge al detector. Il concetto di profondità di fuga non deve essere frainteso: la radiazione che giunge al detector proviene nella maggior parte sempre dagli strati più superficiali di un campione: un fotone che riemerge da una profondità doppia rispetto ad un altro ha percorso, come minimo, quattro volte il cammino del primo quindi in realtà se un materiale è omogeneo sono sempre gli strati superficiali ad avere un contributo maggiore nella risposta registrata dal detector.

Nel caso della spettroscopia di assorbimento (in riflessione) la superficie sperimentale è determinata sia dalla profondità di fuga che dalla profondità di penetrazione, in quanto la profondità della banda di assorbimento è in realtà determinata anche dagli eventi di assorbimento che si verificano lungo tutta la profondità di penetrazione. Un esempio in cui la superficie sperimentale è invece determinata dalla profondità di fuga può essere la spettroscopia Raman, in cui vengono registrati i fotoni riemessi che giungono al rilevatore a seguito di eventi di scattering.

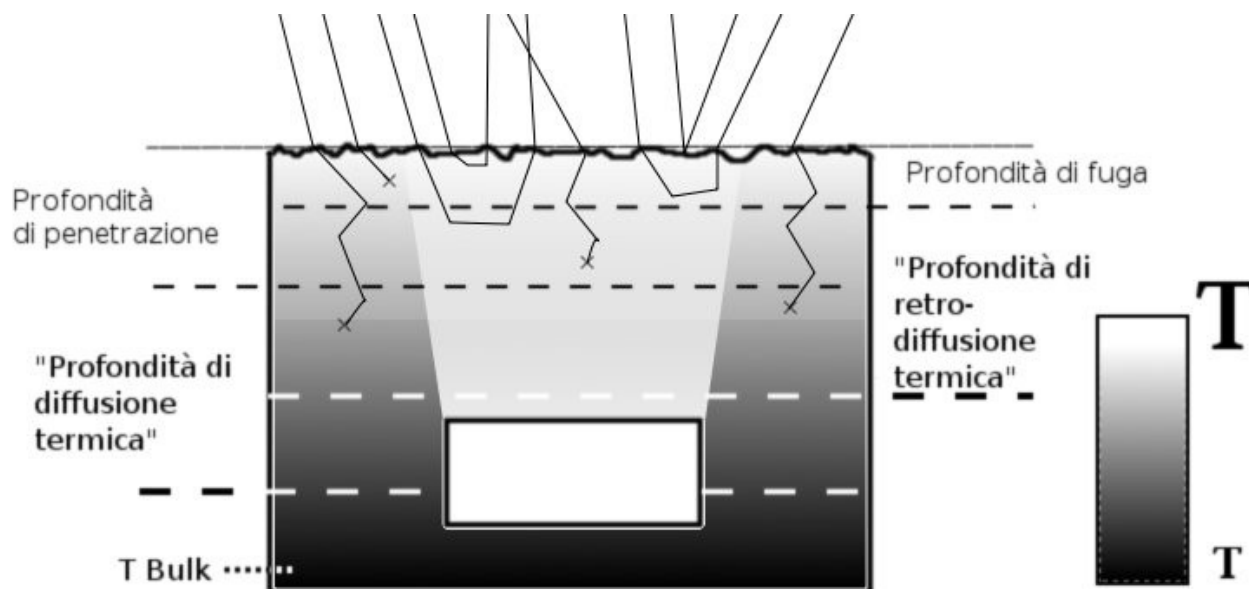


Fig. 3: Fenomeni che coinvolgono il trasporto di radiazione e quello di calore. La discontinuità (rettangolo bianco) ha una conducibilità termica molto minore rispetto al materiale in cui è immersa il flusso di calore si accumula in prossimità della superficie per poi ridiffondersi, il fenomeno diffusivo è stato approssimato come un cono dai contorni definiti.

Nell'imaging MIR e soprattutto nel FAR, oltre al trasporto di radiazione, il contributo diffusivo diventa spesso il parametro predominante. Le tecniche che si basano sul trasporto di calore possono analizzare spessori che vanno ben oltre la profondità di penetrazione ottica, anche se il campione è totalmente opaco, ed è per questo che sono normalmente utilizzate per l'analisi strutturale.

Il volume di materiale interessato dal riscaldamento della superficie ad opera della sorgente è in questo caso anche in funzione del tempo di irraggiamento. La superficie sperimentale varia a seconda dei parametri utilizzati: ipotizzando che il materiale sia omogeneo il calore si diffonde formando un gradiente di temperatura (Fig. 3). E' possibile definire anche in questo caso dei termini analoghi a quelli utilizzati per il trasporto della radiazione, ci sarà una profondità fino a cui il calore

(non consultato)

10 S. Stolik, J.A. Delgado, A. Perez, L. Anasagasti, *Measurement of the penetration depths of red and near infrared light in human "ex vivo" tissues*, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 57 (2000) 90–93

si è diffuso ed una profondità oltre la quale il flusso di calore riemergendo dalla discontinuità raggiunge la temperatura della superficie e quindi non può più essere rilevata una differenza di temperatura dovuta alla discontinuità. La superficie sperimentale in questo caso dipende anche dalla temperatura della parte più esterna della superficie, è quindi possibile aumentare la superficie sperimentale abbassando la temperatura superficiale prima che il flusso di calore la raggiunga, questo metodo tuttavia comporterebbe uno stress non indifferente al materiale indagato e dovrebbe quindi essere evitato nel caso il materiale fosse fragile ed eterogeneo. Un altro aspetto importante da considerare per non alterare l'integrità del campione è la possibilità che all'interno del materiale, proprio in prossimità di queste discontinuità si raggiungano temperature superiori a quelle misurate in superficie.

1.2.1 UN METODO PRATICO PER STIMARE LA SUPERFICIE SPERIMENTALE

Stimare la porzione di campione interessata dall'analisi è di fondamentale importanza per interpretare il dato raccolto. Ci sono dei metodi teorici per poter calcolare le profondità di penetrazione e la profondità di fuga; qui di seguito verrà invece proposto un metodo pratico per determinare la superficie sperimentale applicabile nell'imaging IR.

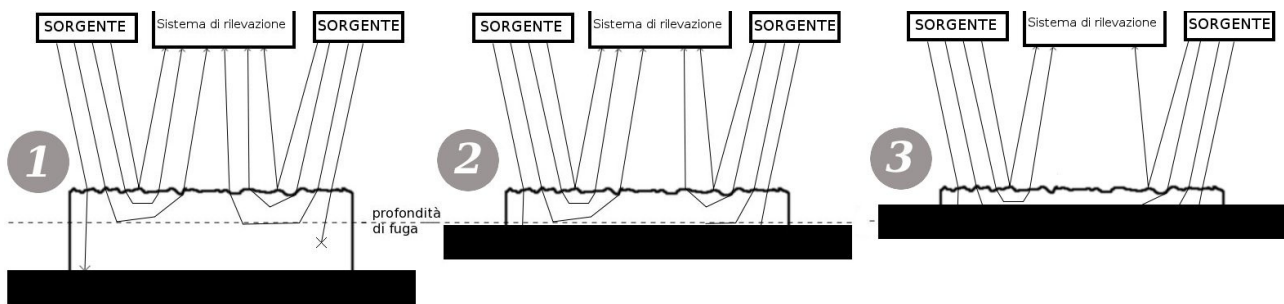


Fig. 4: Tre strati con spessori differenti su un supporto (rettangolo nero) con capacità di assorbire la radiazione incidente.

Per riuscire a determinare approssimativamente la superficie sperimentale con il seguente metodo ci si serve di un substrato che assorba la radiazione nell'intervallo di lunghezze d'onda utilizzate e che abbia un indice di rifrazione il più vicino possibile a quello del materiale indagato (viz. Fig. 4) al di sopra del substrato si stendono strati di spessore diverso. Alcuni strati devono essere molto spessi di modo che si verifichi il caso 1 illustrato in figura, in cui il substrato assorbente non provoca una variazione della radiazione che raggiunge il sensore; spessori di questo tipo ci forniscono il dato di confronto per le successive misure. Gli spessori di materiale che dividono il caso 1 dal caso 2 dovrebbero dare tutti una riflettanza uguale, invece, quando gli spessori di materiale si avvicinano alla profondità di fuga, alcuni fotoni che prima venivano retrodiffusi (e quindi rilevati dal detector) ora vengono assorbiti dal substrato assorbente, il segnale comincia a calare in intensità, nel caso 3 il substrato assorbente è molto al disopra della profondità di fuga: una frazione sempre maggiore di fotoni viene assorbita dal substrato. Tracciando un grafico con i valori di riflettanza registrati, considerando lo spessore in cui la radiazione rilevata dal detector comincia a diminuire, si può quindi ricavare una stima della superficie sperimentale. Un procedimento analogo può essere fatto utilizzando un substrato riflettente, in questo caso con spessori al di sotto di una certa soglia avremmo un aumento di riflettanza dovuto alla retrodiffusione dei fotoni che prima venivano trasmessi ed assorbiti. Anche qui possiamo determinare uno spessore a cui la riflettanza comincia ad aumentare, è importante notare che questo valore può discostare notevolmente da quello ricavato utilizzando il substrato assorbente questo è dovuto al fatto che la profondità di fuga ed in definitiva la superficie sperimentale, sono connesse indissolubilmente con la strutturazione del campione, la riflettografia ne è un esempio lampante.

Stendere strati di materiali con spessori micrometrici è molto complesso, soprattutto quando i materiali non possono essere elettro depositati. La microprofilometria può essere utilizzata per

registrare lo spessore dei campioni illustrati in figura e quindi permettere di passare dalla costruzione di un materiale con un spessore alla caratterizzazione di un materiale con spessore incognito, procedimento molto più semplice e veloce. In questo caso la misura può essere ottenuta semplicemente in relazione alla base del substrato e questo può ovviare al fatto che ottenere superfici lisce su scala micrometrica è un'impresa altrettanto complicata.

1.2.2 L'EFFETTO DELLA PERFORMANCE DELLO STRUMENTO DI ANALISI

L'ultimo "filtro" a cui devono sottostare i principi esposti in precedenza è la performance dello strumento o più in generale del set-up: l'insieme dei parametri che si scelgono per l'analisi. Come abbiamo messo in evidenza nei paragrafi precedenti la profondità di penetrazione, la profondità di fuga e la superficie sperimentale sono delle stime di probabilità e non un valore preciso. Idealmente ci può sempre essere una remota possibilità che un fotone attraversi ingenti spessori di un materiale eterogeneo senza essere assorbito. Se osserviamo la nostra mano in trasmittanza davanti ad una sorgente molto potente, notiamo come anche la radiazione visibile possa passare attraverso diversi millimetri di tessuto. Ci sono essenzialmente due parametri strumentali, cioè non collegati alle proprietà del materiale, che influiscono sulla possibilità di rilevare un segnale in trasmittanza: la potenza della sorgente e la sensibilità del sensore. Quando il rumore elettronico supera il segnale registrabile non è possibile registrare un dato significativo. In definitiva le profondità di penetrazione e di fuga teoriche devono, in ogni applicazione, essere sostituite con le profondità di fuga e di penetrazione strumentali che tengano conto del limite di rilevabilità del sensore, della capacità di raccolta luce delle ottiche e della loro profondità di campo. Per questo motivo è fondamentale confrontare le stime teoriche o i dati riportati in letteratura, con le misure ottenute con la strumentazione utilizzata.

1.3 TIPOLOGIE DI MATERIALI

I materiali che compongono le opere che il diagnosta esamina, presentano proprietà chimico-fisiche molto diverse, la suddivisione seguente ha più un carattere pratico che tassonomico, tuttavia, in molti casi questo approccio risulta comunque sufficiente per i fini interpretativi del diagnosta.

1.3.1 MATERIALI INORGANICI

In questa classe possiamo inserire tutti quei materiali inorganici che non hanno un comportamento metallico, nel caso dei dipinti murali i materiali più comuni sono il carbonato di calcio, il gesso e gli inerti che di norma hanno una composizione in prevalenza silicica. La loro struttura cristallina e le micro-discontinuità al loro interno aumentano sensibilmente lo scattering che, in congiunzione con l'alta densità che li caratterizza, impedisce alla radiazione di propagarsi al loro interno. Per questo motivo i vari tentativi di utilizzo dell'imaging NIR nei dipinti murali molto spesso non portano ad informazioni supplementari rispetto all'imaging nel visibile.

1.3.2 LEGANTI E ALTRI MATERIALI ORGANICI

In questa classe possiamo collocare i principali polimeri naturali e non: dall'olio di lino al Paraloid. Praticamente tutti i leganti organici e le vernici e molti dei protettivi utilizzati hanno caratteristiche riconducibili a questa classe. In genere sono filmogeni, amorfi (anche se in alcuni casi possono formare strutture cristalline) la loro natura li rende in prevalenza trasparenti nel visibile ma opachi in gran parte dello spettro infrarosso. Possono dare riflessione speculare. Essendo materiali organici picchi di assorbimento più comuni sono quelli dovuti allo stretching del gruppo C-H a 3,4 μm , i loro overtones a 1,7 μm e la banda di combinazione a 2,3 μm . Quando si registra lo spettro di un cristallo gli oscillatori di cui è composto rispondono in modo simile in quanto sono soggetti allo stesso campo di forze intermolecolari, il risultato è uno spettro con picchi definiti. Non è ben chiaro

invece il contributo dell'intorno chimico in un solido non cristallino: nei solidi cristallini le forze intramolecolari ci permettono di osservare i modi vibrazionali specifici del reticolo (*lattice mode*) ma questi interagiscono con radiazioni non superiori a 400 cm^{-1} (di solito inferiori a 100 cm^{-1}). Sussistendo delle forze anche tra le molecole di un solido non cristallino è lecito presumere che esistano anche degli oscillatori in grado di entrare in risonanza con un'onda di una determinata lunghezza. Rispetto ad un solido non cristallino il sistema è sicuramente più complicato: è assente una disposizione ordinata, e quindi una simmetria, inoltre se è costituito da una molecole poliatomiche possiamo immaginare che queste possano assumere a seconda delle forze a cui sono sottoposte conformazioni differenti variando gli angoli di legame e quindi la loro disposizione nello spazio e la loro simmetria.

1.3.3 MATERIALI METALLICI

I materiali metallici sono caratterizzati da un alta riflettanza che in genere aumenta nell'infrarosso. Possiamo immaginare una certa difficoltà da parte degli artisti nel riprodurre la caratteristica lucentezza dei metalli in supporti che non permettono di avere alta riflettanza come nel caso dei dipinti murali, è quindi comprensibile il fatto che in certi periodi si fosse diffuso l'utilizzo di sottili lamine di stagno o di oro applicate sull'intonaco per riprodurre i vari oggetti metallici del dipinto¹¹. Nei metalli ed in alcuni loro composti può essere fondamentale per l'interpretazione utilizzare la struttura elettronica a bande: per esempio, il cinabro (HgS) ed il rutilo (TiO₂) hanno la banda di conduzione (quindi il fotone può essere assorbito) nel visibile mentre nell'infrarosso tra 1 e 2,5 μm è situata la banda di valenza, in cui non c'è "assorbimento" del fotone, da qui si spiega l'alta riflettanza.

1.4 FILM E STRATI

La strutturazione del campione, intesa sia nella sua microstruttura (porosità, densità, superficie...) che nelle sue parti macroscopiche (strati, inerti al suo interno, superficie...) è quindi un parametro fondamentale che può portare a fenomeni molto diversi. Quando analizziamo un campione come un intonaco è difficile capire quale contributo sia dovuto alla riflessione di Fresnel e quale alla riflessione diffusa. Allo stesso modo quando registriamo un valore di riflettanza con un sistema di imaging dobbiamo prendere in considerazione il fatto che la stessa riflessione parziale potrebbe essere in funzione dello spessore del film. Lo stupefacente esempio del vetro la cui riflessione parziale varia sinusoidalmente da 0 a 16% con l'aumentare dello strato¹² solleva due importanti questioni: la prima riguarda quali strati posso presumere che abbiano questo comportamento, sappiamo che l'interferenza è alla base di questo fenomeno, quindi sembra lecito supporre che materiali opachi o non omogenei non possano avere un comportamento di questo tipo.

1.5 DISOMOGENEITA' ALL'INTERNO DELLO STRATO

Un altro fattore che complica notevolmente la trattazione sono le disomogeneità all'interno dello strato. Le disomogeneità possono essere prodotte dalla porosità, e quindi dall'aria o dall'acqua che queste eventualmente contengono o dalla dispersione di particelle all'interno dello strato (e.g. pigmenti) o semplicemente da un diverso arrangiamento degli atomi o delle molecole in una forma più o meno cristallina. Se la matrice è trasparente (o semi-trasparente) e non assorbe alla lunghezza d'onda della luce incidente si hanno fenomeni di scattering. I parametri che determinano le dinamiche di tale fenomeno dipendono da molti fattori legati alle disomogeneità al suo interno. Il

11 Leonetto Tintori, *Segnalazioni sul costante progresso tecnico nelle pitture murali di Simone Martini (1315-30?)*, in *Tecnica e Stile* a cura di Eve Borsook e Fiorella Superbi Gioffredi, Silvana, (1986)

12 R.P.Feynman, *QED: The strange theory of light and matter*, Princeton Univeristy Press (1985)

film pittorico è un sistema disomogeneo artificiale, con dei parametri che possono essere controllati facilmente ed è quindi un buon punto di partenza per studiare i sistemi disomogenei in generale. L'industria distingue essenzialmente quattro principali proprietà del film pittorico: proprietà reologiche, opacità, *brightness* (\approx luminosità diffusa), *gloss* (\approx luminosità speculare, che quantifica il caratteristico "effetto lucido"). In questa trattazione utilizzerò i termini in inglese (*brightness* e *gloss*) in riferimento alla definizione riportate in bibliografia^{13,14} per non creare equivoci sul loro significato.

Alla base delle proprietà ottiche lo scattering e l'assorbimento hanno un ruolo fondamentale e congiuntamente determinano l'opacità ricollegabile al concetto di potere coprente, (*hiding power* o *covering power*) termine che fa riferimento alla capacità del film di coprire il colore di uno strato sottostante.

Anche il *gloss* dipende da più fattori tra i quali quelli più incisivi sono forse l'indice di rifrazione e la ruvidità della superficie. Mentre per la *brightness* si fa riferimento genericamente al processo di produzione, nel caso in bibliografia¹⁵ (si tratta di uno studio sul GCC, Ground Calcium Carbonate) gli autori mettono in evidenza come tra i materiali a base di carbonato di calcio studiati il marmo sia quello con maggiore *brightness* (forse è quindi proprio per questo che il marmorino veniva utilizzato nello strato finale dei dipinti murali di epoca romana). Diversi modelli sono stati introdotti per prevedere le proprietà dei film dal modello proposto da Kubelka-Munk che utilizzò Van Asperen de Boeren¹⁶ come fondamento teorico della riflettografia fino ai più elaborati modelli multi flusso¹⁷. Questi stessi modelli sono molte volte validi anche per trattare discontinuità di altro tipo, per esempio micro-"vuoti": è stato infatti dimostrato che la presenza di micro-vuoti, o di piccole bolle, può portare ad un diverso potere coprente sia di film polimerici¹⁸ che di materiali più opachi come gli smalti nell'industria ceramica¹⁹. La porosità del materiale può quindi influenzare anche la risposta ottica del materiale, ciò è vero sia se consideriamo la porosità come una discontinuità sub-superficiale sia se la consideriamo come un parametro che determina la morfologia della superficie. Questo aspetto della misura porosimetrica, molto spesso trascurato, verrà sviluppato in parte nel corso del lavoro di tesi.

1.6 PIGMENTI: ALCUNE CARATTERISTICHE



A.G. Abel *Pigments for paint in Paint and Surface Coatings: Theory and Practice*, Woodhead Publishing, II° ed. a cura di R. Lambourne, T. A. Strivens, (1999) pp. 114-117

I modelli a cui abbiamo accennato non rappresentano completamente il caso reale: una delle limitazioni più importanti è senza dubbio la forma della particella. L'assunzione della simmetria sferica dei centri di scattering è di solito un'approssimazione adottata dalla maggior parte dei modelli, tuttavia la casistica reale è molto più complessa. Qui sono elencate le morfologie più

13 *ASTM dictionary of engineering science & technology* / sponsored by ASTM Committee E02 on Terminology.-- 10th ed. (2005) p.71 identificativo del settore di applicazione: D1695 D01 (industria cartiera)

14 Ibid. p. 275 identificativo del settore di applicazione: D1692 D01 (industria cartiera)

15 Peter Burri, Christian Naydowski, Daniel C. Spielmann, Ernest T. Swanson, *Using classical theory to design a pigment with improved optical properties*, TAPPI JOURNAL, VOL. 80: NO. 11 Nov. (1997)

16 J. R. J. van Asperen de Boer, *Reflectography of Paintings Using an Infrared Vidicon Television System*, Source: Studies in Conservation, Vol. 14, No. 3 (Aug., 1969), pp. 96-118

17 J. J. Joshi, D. B. Vaidya, H. S. Shah, *Application of Multi-Flux Theory Based on Mie Scattering to the Problem of Modeling the Optical Characteristics of Colored Pigmented Paint Films*, COLOR research and application, Volume 26, Number 3, (2001)

18 Percy E. Pierce, Simon Babil, John Blasko, *Hiding Power of Microvoids in Polymer Coatings*, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., Vol. 13, No. 1, (1974)

19 Hidekazu Onishi, Shangju Tsai, *Improving Of Covering Power Of Titanium White Cover Coat By Controlling Bubble Structure*, XXI International Enamellers Congress (2008)

comuni:

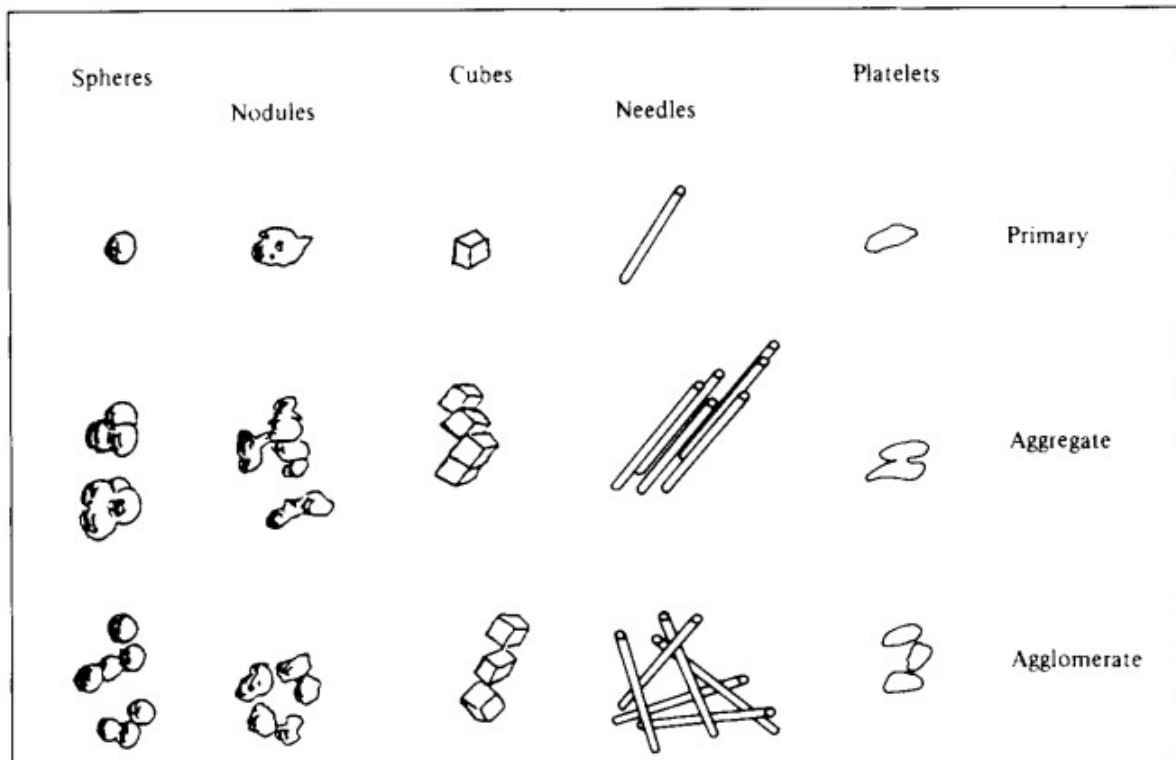


Fig. 3.3 — Particle shapes.

Illustrazione 5 A.G. Abel Op. Cit.

Si può notare che anche in questo caso si può fare una distinzione tra pigmenti con struttura cristallina e pigmenti con struttura amorfa. A loro volta i pigmenti si possono riorganizzare tra loro sotto forma di aggregati o di agglomerati. Gli aggregati hanno una struttura più compatta con dei forti legami che si instaurano già nelle prime fasi di sintesi del pigmento stesso; con l'agglomerazione si formano invece dei gruppi di molecole o atomi (ma probabilmente possono essere anche di aggregati) tenuti insieme da legami più deboli che possono essere scissi facilmente durante la dispersione nel legante o nel diluente. In alcuni casi il pigmento può floculare quando è immerso nel medium. La floculazione può essere indotta da caratteristiche intrinseche del pigmento per esempio granulometria molto fine o da fattori esterni: chi dipinge con gli acquerelli molto spesso utilizza acqua deionizzata per evitare che gli ioni presenti nell'acqua coadiuvino la formazione di floculati. Il fatto che possano avvenire drastiche modificazioni della struttura del pigmento durante la stesura del film ci deve indurre ad utilizzare con cautela i modelli sopraccitati se utilizziamo i diametri della particelle di pigmento misurati prima di essere miscelate con il medium. Un criterio di scelta valido per poter fare affidamento a diametri calcolati sul pigmento in polvere molto spesso è la dimensione delle particelle di pigmento: maggiore è la dimensione delle particelle minore è la possibilità che avvenga la floculazione. La seguente tabella (Ibid. p. 116) può dare un'indicazione su quali pigmenti sia più facile che ciò si verifichi:

Neri carboniosi	0,01-0,08 μm
Pigmenti organici	0,01-1,00 μm
Pigmenti inorganici	0,10-5,00 μm
Ossido di titanio	0,22-0,24 μm
Extender	Fino a 50 μm

- ASPETTI TEORICI SULL'INTERAZIONE RADIAZIONE-MATERIA E SU ALCUNE TECNICHE UTILIZZATE PER RILEVARLA

1.1 LA RIFLESSIONE SPECULARE E L'INDICE DI RIFRAZIONE

“Quella superficie mostrerà meno il suo vero colore, la quale sarà più tersa e pulita. Questo vediamo nelle erbe de' prati e nelle foglie degli alberi, le quali, essendo di pulita e lustra superficie, pigliano il lustro nel quale si specchia il sole o l'aria che le illumina, e così in quella parte del lustro sono private del loro natural colore.”

*Leonardo Da Vinci, Trattato della pittura
219. Qual è quella superficie che meno
che le altre dimostra il suo vero colore.*

In generale nell'analisi di campioni in riflessione si tende ad evitare di raccogliere la radiazione agli angoli in cui la riflessione speculare è maggiore. Il posizionamento delle fibre ottiche nella FORS, per esempio, è in una configurazione tale da minimizzare il contributo speculare, con le sorgenti a 45° e la fibra ottica per la rilevazione, perpendicolare alla superficie²⁰. La radiazione che viene riflessa specularmente, infatti, non interagendo con il bulk non manifesta i caratteristici picchi di assorbimento e quindi non porta informazioni strettamente connesse ai gruppi funzionali delle molecole (o ai modi vibrazionali degli ioni) presenti nel campione. Se si trattasse di una superficie ideale (e qua Leonardo si sbagliava...) il contributo speculare potrebbe essere facilmente rimosso operando con una configurazione delle ottiche come quella esposta in precedenza tuttavia con superfici scabre parte della radiazione incontra sempre piani di superficie capaci di rifletterla specularmente nelle ottiche.

L'indice di rifrazione è uno dei parametri più importanti per un'interpretazione adeguata delle immagini e degli spettri raccolti. Ci sono molte procedure e diversi tipi di strumenti che sono in grado di fornire misure dell'indice di rifrazione, che spesso tuttavia operano a poche lunghezze d'onda: molti rifrattometri od interferometri, infatti, utilizzano le lunghezze d'onda dei laser disponibili in commercio. Ottenere l'indice di rifrazione in funzione della lunghezza d'onda è più complicato. Si possono trovare in rete alcune procedure per ottenerlo attraverso spettrometri FT-IR²¹. Avere l'indice di rifrazione in funzione della lunghezza d'onda permetterebbe di calcolarsi teoricamente le riflettività del materiale a diverse lunghezze d'onda. Per un raggio incidente perpendicolarmente alla superficie del materiale il calcolo per una precisa lunghezza d'onda può essere espresso dalla seguente formula:

$$R = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2}$$

In un caso ideale possiamo quindi avere uno spettro composto da sola riflessione superficiale, modulato in intensità dalla variazione del valore dell'indice di riflessione. In realtà, ciò è vero, solo per un materiale trasparente nella porzione di spettro indagata. Per un materiale che assorbe la radiazione si deve utilizzare l'indice di rifrazione complesso di cui (K) è la parte immaginaria. L'equazione che ne deriva è la seguente:

$$R = \frac{((n_1 - n_2)^2 + K^2)}{((n_1 + n_2)^2 + K^2)}$$

²⁰ <http://fors.ifac.cnr.it/info.php> Ultima consultazione 29/09/2012

²¹ www.tau.ac.il/~applphys/research_refract_index_msr.htm

Il calcolo dovrebbe poi essere esteso a tutte le lunghezze d'onda, la relazione sembra applicabile facilmente qualora le interfacce siano ben definite come nei casi A e B della Fig. 1. Le applicazioni su casi reali (vedi caso D della stessa Fig.) sono più complicate e molto spesso richiedono numerose approssimazioni.

1.2 EFFETTO E BANDE RESTSTRAHLEN

E' strettamente connesso con l'indice di rifrazione è l'*effetto reststrahlen*²², fenomeno che da origine a delle bande molto strette di solito in concomitanza con bande di assorbimento. Alle lunghezze d'onda in cui si verifica, la radiazione è impossibilitata a penetrare all'interno del campione e viene riflessa con picchi di riflettanza anche superiori al 90%. Ciò di solito è dovuto ad un drastico cambiamento dell'indice di rifrazione che può essere molto comune nelle bande del infrarosso. Di solito si fa riferimento a questo tipo di fenomeno per i solidi cristallini, ma studi recenti²³ hanno dimostrato come questo avvenga anche per altri materiali come i polimeri. I parametri che influenzano l'andamento della bande di reststrahlen sono molteplici e molti di questi sono correlati alle proprietà macroscopiche del solido come la grandezza dei grani di cui è formato o la loro strutturazione. Emblematico sotto questo aspetto è, in campo militare, l'utilizzo della banda di reststrahlen caratteristica del quarzo per discriminare terreni recentemente “dissodati” e quindi identificare mine²⁴. E' stato dimostrato²⁵ come queste bande siano sensibili a modificazioni superficiali come depositi polverulenti causati dall'inquinamento atmosferico e come ciò comporti una variazione dell'emissività nella regione in cui avvengono. L'utilizzo di sistemi di imaging che operino in queste bande può portare, in linea di principio, informazioni di grande valore diagnostico sullo stato di conservazione dell'opera e sui materiali utilizzati.

1.3 SCATTERING SUB-SUPERFICIALE

“Quel corpo più dimostrerà il suo vero colore, del quale la superficie sarà men pulita e piana. Questo si vede ne' pannilini e nelle foglie delle erbe ed alberi che sono pelose, nelle quali alcun lustro si può generare, onde per necessità, non potendo specchiare gli obietti, solo rendono all'occhio il loro vero colore e naturale, non essendo quello corrotto da alcun corpo che li illumini con un colore opposto, come quello del rossore del sole quando tramonta e tinge i nuvoli del suo proprio colore. ”

*Leonardo Da Vinci, Trattato della pittura
220. Qual corpo ti mostrerà più
il suo vero colore.*

Cominciando a prendere in considerazione le disomogeneità all'interno di un medium a bassa assorbanza, trasparente (o semi trasparente), lo scattering all'interno dello strato assume un ruolo fondamentale nella frazione di radiazione che viene riflessa e che quindi può essere percepita o rilevata. Lo studio e l'implementazione di modelli che rappresentino adeguatamente lo scattering sub-superficiale (SSS)²⁶ oltre ad avere molta importanza nei modelli sviluppati in campo biomedico

22 In alcuni testi e pubblicazioni è possibile trovare anche il termine *reststrahlen* (complicando molte volte la ricerca delle fonti), in questa tesi si è deciso di utilizzare il termine originale che deriva dall'unione di due parole tedesche *rest* (residua) *strahlen* (radiazione). Viz. <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/499789/reststrahlen>

23 Ernst Heiner Korte, Arnulf Roseler, *Infrared reststrahlen revisited: commonly disregarded optical details related to n <I*, Anal Bioanal Chem (2005) 382: 1987–1992 DOI 10.1007/s00216-005-3407-x

24 Arnold Goldberg, Parvez N. Uppal, Michael Winn, *Detection of buried land mines using a dual-band LWIR/LWIR QWIP focal plane array*, Infrared Physics & Technology 44 (2003) 427–437

25 Teddy Chibuye, Carl G. Ribbing, Ewa WackelgArd, *Reststrahlen band studies of polycrystalline beryllium oxide*, APPLIED OPTICS, Vol. 33, No. 25 (1994)

26 La voce di Wikipedia è molto ben scritta: http://it.wikipedia.org/wiki/Riflessione_diffusa Ult.Cons. 12/07/2012

ha da tempo acquisito un ruolo fondamentale in quella branca della modellazione 3D che studia l'interazione tra la luce e la materia: il *ray tracing*. Se il pittore murale aveva una certa difficoltà a riprodurre materiali metallici (che hanno un comportamento quasi ideale: omogenei, superficie liscia, alta riflettanza...) in un supporto complesso come quello murale, dove non è possibile raggiungere alti valori di riflettanza, il “pittore” digitale si trova nella posizione opposta: le astrazioni su cui sono fondati i suoi modelli più arcaici, non permettono di riprodurre i materiali più complessi come il marmo, le foglie o la pelle umana, in cui la radiazione segue cammini complessi e interagisce con le varie componenti del sistema. Sarebbe importante sia per il chimico che per il conservatore avere coscienza di quali materiali e per quali condizioni lo scattering sub-superficiale si verifica. Per farci un'idea di quali materiali abbiano una componente di scattering sub-superficiale possiamo seguire il seguente ragionamento: se un materiale che non assorbe la radiazione può essere levigato, levigandolo con degli appositi strumenti possiamo arrivare ad avere una superficie ideale, se nonostante il raggiungimento di una superficie completamente piana non otteniamo una superficie completamente specchiante, possiamo dedurre che nel materiale si verificano dei fenomeni di scattering sub-superficiale. Il classico esempio che viene adottato è il marmo: anche se lucidissimo il marmo fino ad arrivare ad una superficie ideale, cosa che la sua microstruttura ci permette di fare, non potremmo mai specchiarvi come in uno specchio metallico, questo perché parte della radiazione verrà sempre diffusa da uno spessore al di sotto della superficie.

L'SSS aumenta con il diminuire della riflessione di Fresnel²⁷: l'angolo di incidenza a seconda dell'indice di rifrazione ha quindi un ruolo fondamentale per determinare quale delle due componenti prevale. Il segnale registrato in un'analisi di un materiale che presenta un alto scattering sub-superficiale ci può dare delle importanti informazioni sulle sostanze contenute all'interno dello strato. Questo avviene perché, a differenza dello scattering di superficie alla cui base c'è la riflessione di Fresnel, lo scattering sub-superficiale, è il frutto delle più complesse interazioni tra lo strato e le discontinuità al suo interno.

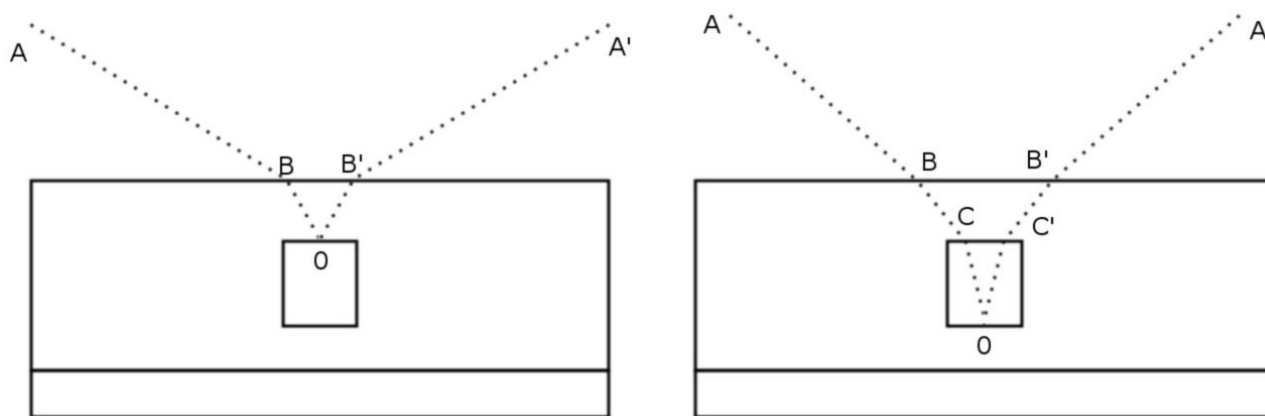


Fig. 6: Due tra i tanti possibili percorsi di un fotone e la sua interazione con un pigmento, all'interno di uno strato pittorico.

Nella figura sono schematizzati due possibili percorsi di un fotone all'interno di uno strato pittorico e l'interazione con un pigmento (□). Nel caso a sinistra, il fotone attraversa il medium e viene riflesso dal pigmento per poi riemergere ed essere eventualmente rilevato. La distribuzione variegata, inducono la diffusione della radiazione o scattering. In questo caso il segnale che registriamo a diverse lunghezze d'onda può essere scomposto in due contributi: (1) l'assorbimento del medium nel tratto B-0-B' (2) lo spettro di riflessione di Fresnel del pigmento. Durante il percorso illustrato nel caso a sinistra il contributo del legante ha un ruolo predominante, il risultato

27 P.Hanrahan W.Krueger, *Reflection from layered surfaces due to subsurface scattering*. In SIGGRAPH '93 Proceedings, J. T. Kajiya, Ed., vol. 27, pp. 165-174 (1993)

è praticamente uno spettro in transflettanza (cfr. SPETTROSCOPIA IN RIFLESSIONE) del legante con il contributo del indice di rifrazione del materiale riflettente. Il caso a destra della Fig. 6, invece, rappresenta un possibile percorso di un fotone che viene rifratto all'interno del pigmento, nel tratto C-0-C' il fotone può essere assorbito dal pigmento e quindi non riemergere. Per l'identificazione del pigmento sarebbe auspicabile che si verificasse il secondo caso ed in genere è proprio la rifrazione del fotone all'interno del pigmento (con il conseguente assorbimento selettivo) che ne determina il colore. Qui sono stati illustrati solo due casi esemplificativi, in realtà in ogni punto segnato in figura c'è la possibilità che il fotone venga rifratto o riflesso (anche totalmente se il raggio ha una traiettoria con un'inclinazione maggiore dell'angolo critico). Intuitivamente possiamo pensare che se dividiamo il pigmento in più parti la possibilità che il fotone venga assorbito diminuisca e che questo sia dovuto principalmente al fatto che il cammino del fotone all'interno del pigmento è minore, questo non solo implica l'abbassamento della probabilità che il fotone venga assorbito, ma allo stesso tempo, aumentando la superficie della disomogeneità, comporta la possibilità che si verifichi un evento di riflessione di Fresnel.

Il fotone può riemergere, come mostrato in figura, solo se l'angolo che forma con la superficie esterna (OB'A' o C'B'A') è minore dell'angolo critico(θ_c) che è anch'esso in funzione dell'indice di rifrazione (n_1 materiale meno denso, n_2 materiale più denso):

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_1}{n_2}\right)$$

All'aumentare delle traiettorie in cui il fotone raggiunge la superficie con angoli che non permettono il passaggio (cioè quelle oltre il limite dell'angolo critico) aumenta lo scattering subsuperficiale. Questo ovviamente vale sia per l'interfaccia medium(n_2) → atmosfera(n_1) che per quella pigmento(n_2) → medium(n_1). L'effetto complessivo è una sorta di confinamento del fotone all'interno dello strato pittorico che amplifica il cammino del fotone all'interno del pigmento e all'interno del medium. Aumentando il cammino aumenta di conseguenza la probabilità che il fotone venga assorbito e quindi l'assorbanza. In un campione formato da un medium in cui è contenuto un materiale assorbente anche se l'assorbanza del materiale o la concentrazione di un eventuale materiale assorbente disperso all'interno è molto bassa. A questo punto è facile razionalizzare alcuni casi empirici, che ci danno un'idea di quanto sia importante lo scattering subsuperficiale: i pittori sono consapevoli che sono sufficienti irrisorie quantità di pigmento nero per abbassare notevolmente la brillantezza di un colore, allo stesso modo creare una tonalità di un colore per mezzo della sintesi sottrattiva, utilizzando più pigmenti che assorbono in bande spettrali differenti, provoca una drastica diminuzione della brillantezza della tinta sintetizzata²⁸, casi analoghi sono stati descritti più dettagliatamente per diverse miscele con materiali altamente assorbenti²⁹. Lo stesso fenomeno potrebbe accadere in determinate bande se la superficie del pigmento è alterata da sostanze assorbenti (cfr. PIGMENTI: VERSO IL PIGMENTO REALE) la possibilità di questa eventualità dovrebbe essere fugata attraverso degli studi specifici. Nel visibile e nel NIR con l'aumentare delle dimensioni della discontinuità aumenta anche la riflettanza. Nel MIR l'andamento è invece molto più complesso e ci possono essere delle inversioni di tendenza rispetto al comportamento nella bande a lunghezze d'onda più corte³⁰.

28 In molti manuali per artisti è sconsigliato di utilizzare più di due pigmenti per creare una tonalità. Anche i produttori di materiali artistici raramente utilizzano miscele con più pigmenti e non giungono mai a mescolarne più di due.

29 Clark, R.N., *Spectral Properties of Mixtures of Montmorillonite and Dark Carbon Grains: Implications for Remote Sensing Minerals Containing Chemically and Physically Adsorbed Water*, *J. Geophys. Res.* **88**, 10635-10644 (1983)

30 Clark, R. N., Chapter 1: Spectroscopy of Rocks and Minerals, and Principles of Spectroscopy, in *Manual of Remote Sensing, Volume 3, Remote Sensing for the Earth Sciences*, (A.N. Rencz, ed.) John Wiley and Sons, New York, p 3- 58, 1999. § 6.2 (<http://speclab.cr.usgs.gov/PAPERS.refl-mrs/refl4.html>)

La capacità di diffondere la luce, attraverso lo scattering, e principalmente connessa a tre parametri: dimensione delle particelle, la loro distribuzione (più il pigmento tende alla monodispersione più è alta la sua riflettanza), gli indici di rifrazione del medium e della discontinuità (per esempio legante e pigmento). Burri et al.¹⁵ utilizzano la formula introdotta da Weber³¹ che è una derivazione del modello di Mie e ci dà un valido modello per l'analisi di sistemi nel visibile e nel NIR:

$$2r = \frac{\lambda}{f(n_{pig.} - n_{med.})}$$

2r = diametro della centro di scattering;
 f = fattore di scattering;
 n_{pig.} = indice di rifrazione del pigmento;
 n_{med.} = indice di rifrazione del medium
 λ = lunghezza d'onda

1.4 L'INTERAZIONE RADIAZIONE-MATERIA: ALCUNI PARAMENTRI FONDAMENTALI

Il fotone durante il cammino all'interno del campione, può essere assorbito o riflesso. Per quantificare questi due fenomeni si usano due coefficienti: il coefficiente di scattering (μ_s), al cui aumentare diminuisce la probabilità che un fotone possa viaggiare senza cambiare direzione e/o fase, e il coefficiente di assorbimento (μ_a) che determina la probabilità che il fotone venga assorbito. Dei parametri equiparabili sono la *scattering cross section* (σ_s) e l'*absorption cross section* (σ_a) entrambe hanno come unità di misura [mm^{-1}] ed indicano la probabilità (questa volta per unità di lunghezza) che il fotone sia rispettivamente diffuso o assorbito.

Nell'acquisizione di uno spettro può variare la quantità di segnale che raggiunge il sensore e l'intensità dei picchi. L'intensità di radiazione che raggiunge il detector è in funzione di una molteplicità di parametri sia strutturali che strumentali. Se immaginiamo che il nostro campione sia per un istante totalmente trasparente e che quindi nel nostro spettro non ci siano contributi dovuti alle bande di assorbimento, per un determinato *set-up* (superficie del campione, spessore, distanza, obiettivo, messa a fuoco etc.) possiamo misurare uno spettro con un andamento lineare (R_c). Se il materiale ritornasse ad assorbire a tale spettro verrebbero a sovrapporsi i picchi dovuti all'assorbimento (con riflettanza R_B). Può essere utile calcolarsi la profondità della banda di assorbimento (*depth of an absorption band*) come ha proposto Clark³²:

$$D = 1 - \frac{R_b}{R_c}$$

Se in un materiale c'è una predominanza della diffusione speculare la profondità di banda è molto ridotta. In questo caso la radiazione speculare tende a predominare sugli effetti dell'assorbimento dei gruppi funzionali. Misurando il campione in trasmittanza o rilevando solo la componente di luce diffusa attraverso lo scattering sub-superficiale invece eliminiamo il contributo speculare e si aumenta di conseguenza la profondità di banda.

1.5 L'INTERAZIONE RADIAZIONE MATERIA NEL NIR E NEL MIR

La spettroscopia nel NIR non ha avuto un'ampia diffusione (come quella nel MIR e nel FAR) a causa principalmente della sua bassa sensibilità, d'altra parte i sistemi di imaging nel vicino infrarosso si sono largamente diffusi nel campo dei beni culturali per le indagini riflettografiche. Gli oscillatori che assorbono nel NIR sono molto spesso gli *overtones* delle bande nel MIR, la

31 Weber, H. H., Kolloid-Zeitschrift 174:66(1981), Weber, H.H. and Gerhards, J., Farbe und Lack 67: 434(1961)

32 Clark, R.N., and Roush, T.L., *Reflectance spectroscopy: Quantitative analysis techniques for remote sensing applications*, J. Geophys. Res., **89**, 6329- 6340 (1984)

radiazione nel NIR in molti casi riesce quindi ad attraversare lo strato pittorico, essere riflessa dalla preparazione e ritornare al detector. Il motivo per cui ciò è possibile è principalmente dovuto al fatto che le bande in questa regione hanno una bassa assorbanza da 10 a 1000 volte minore rispetto a quella delle bande nel MIR³³ e in concomitanza si verificano probabilmente altri tipi di fenomeni come un abbassamento dello scattering³⁴. La radiazione nel NIR può essere usata nella diagnostica dei beni culturali più per una analisi strutturale dei dipinti che per un'analisi qualitativa dei materiali utilizzati. Come abbiamo esposto nei precedenti paragrafi, l'interazione con il sistema legante pigmento ha una componente di scattering difficilmente scindibile dalla proprietà morfologiche dei costituenti il dato non è quindi molto spesso univoco. Nel caso dell'imaging nel MIR il coefficiente di scattering (μ_s) per molti materiali pittorici molto è più basso rispetto al coefficiente di assorbimento (μ_a)³⁵ e il fotone in genere è assorbito negli strati superficiali senza essere diffuso all'interno del materiale.

1.6 SPETTROSCOPIA IN RIFLESSIONE

Analizzare un campione in riflessione il più delle volte è l'unico approccio non invasivo alla sua caratterizzazione soprattutto quando la radiazione che si utilizza ha un basso potere di penetrazione in quanto l'oggetto è molto spesso o il materiale la assorbe. L'analisi spettroscopica dei solidi presenta, tuttavia, numerose complicazioni rispetto all'analisi dei gas e dei liquidi. Il contorno chimico della molecola influisce sui modi vibrazionali attivi, dando origine a degli spettri molto più complessi e a diversi spostamenti di banda (anche di 30 cm⁻¹)³⁶. Confrontando un picco isolato di uno spettro di un film in trasmissione con quello in riflettanza in genere in quest'ultimo si può riscontrare un minimo in corrispondenza dell'inizio del picco (numeri d'onda più alti) dello spettro in trasmittanza ed un massimo in corrispondenza della coda del picco a numeri d'onda più bassi³⁷ (cfr. EFFETTO E BANDE RESTSTRAHLEN). In questo caso applicando le trasformazioni di Kramers-Kronig si può ottenere lo "spettro in trasmittanza"; nel caso in cui si analizzi invece una polvere o comunque un materiale eterogeneo in cui la radiazione può subire fenomeni di scattering e riemergere dopo aver percorso un tratto all'interno del campione ed essere stata soggetta all'assorbimento da parte del materiale lo spettro che si registra (chiamato spettro di riflessione diffusa, da cui prende il nome la tecnica che lo sfrutta più ampiamente: DRIFT) è molto più simile a quello in trasmissione, attraverso le equazioni di Kubelka-Munk è possibile operare anche in questi spettri per raggiungere uno spettro pressoché uguale a quello registrabile in trasmissione. Alcune indicazioni sui fenomeni coinvolti ci possono essere fornite dallo studio della tecnica DRIFT, il suo ampio utilizzo per lo studio di fenomeni di adsorbimento su solidi in polvere³⁸, soprattutto nei casi di chemiadsorbimento dove lo spettro subisce notevoli variazioni (per adsorbimenti che coinvolgono forze di Van der Waals non si riportano invece variazioni rilevanti) può essere spiegato con il fatto che in un materiale con alta area superficiale (come una polvere) il contributo dell'interfaccia sia maggiore rispetto ad un materiale in bulk.

33 Pradyot, Patnaik, *Dean's Analytical Chemistry Handbook*, Irwin/Mcgraw Hill; II° ed. (2004) § 7.1.1

34 Molto spesso per spiegare l'abbassamento dello scattering si ricorre all'equazione di Reyleigh, tuttavia le particelle di pigmento il più delle volte hanno un diametro maggiore della lunghezza d'onda utilizzata; il modello non è quindi valido e si dovrebbe ricorrere a quello proposto da Mie. Una possibile spiegazione potrebbe essere, a mio avviso, un progressivo avvicinamento dei valori degli indici di rifrazione del legante e del pigmento.

35 Bujin Guo, Y. Wang, C. Peng, H. L. Zhang, G. P. Luo, and H. Q. Le, C. Gmachl, D. L. Sivco, M. L. Peabody, A.Y. Cho, *Laser-based mid-infrared reflectance imaging of biological tissues*, Vol. 12, No. 1 / OPTICS EXPRESS 208 (2004)

36 Patrick Hendra, *Infrared & Raman Spectra of solids Why are they different from solutions?* Int.J.Vibr.Spec., [www.ijvs.com] 6, 3, 3 (2002)

37 *Int.J. Vib. Spect.*, [www.ijvs.com] 1, 5, 17-30 (1998)

38 *Handbook of Spectroscopy* Edited by Günter Gauglitz and Tuan Vo-Dinh WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2003) pp. 519-520

Se il materiale in esame è composto da strati di cui quello più interno è riflettente il segnale può attraversare il primo strato essere riflesso dall'ultimo e riemergere dal primo, eliminando il contributo di riflessione lo spettro che si registra è comparabile con lo spettro in trasmissione in questo caso si parla di transflettanza (*transflectance*)³⁹. I concetti esposti nei paragrafi precedenti trovano in questi ambiti un'ampia applicazione: lo spettro che si acquisisce rilevando la riflessione di Fresnel non contiene informazioni facilmente correlabili con gli oscillatori attivi in quella regione ma è semplicemente modulato dalla variazione di indice di rifrazione del materiale a quelle lunghezze d'onda.

1.7 TERMOGRAFIA STATICA

La termografia statica è probabilmente la tecnica più diffusa nel campo delle analisi non distruttive, in questo tipo di termografia la sorgente è il campione stesso; il modello del corpo nero può essere utilizzata per calcolare la curva della potenza emessa per unità di superficie (*emittanza*) in funzione della lunghezza d'onda. Rimando alla letteratura per una più completa trattazione teorica del fenomeno, per lo scopo di questa tesi è importante comunque capire che ciò che si misura con la termocamera non è la temperatura del corpo bensì l'irraggiamento. Utilizzando la termografia statica è comunque possibile misurare la temperatura approssimativa dell'oggetto dalla curva di corpo nero grazie alla legge di Stefan-Boltzman $q = \sigma T^4$, purtroppo se misurassimo la temperatura del corpo con un termometro a contatto molto spesso il valore discosterà notevolmente, ciò è dovuto al fatto che la legge di Stefan-Boltzmann è un'idealizzazione che rappresenta l'irraggiamento massimo raggiungibile da un corpo ad una data temperatura. Il valore calcolato deve quindi essere corretto utilizzando un coefficiente (ϵ) che denota l'emissività del materiale. Moltiplicando il secondo termine dell'equazione per il coefficiente relativo al materiale che stiamo utilizzando, $q = \epsilon(\sigma T^4)$, otteniamo un valore più preciso. Esaminando un termogramma, è quindi molto spesso un rischio assumere che un materiale sia ad una temperatura più alta di un altro non conoscendo l'emissività dei materiali interessati.

1.8 L'UTILIZZO DEL IMAGING IR PER LA DIAGNOSTICA DEI BENI CULTURALI

L'imaging IR nel NIR è da tempo utilizzato nella routine della campagna diagnostica su opere di interesse storico artistico, invece, la termografia solo negli ultimi decenni sta acquisendo un ruolo analogo e probabilmente, con il diminuire dei costi della strumentazione, questo trend verrà mantenuto. Parlare di termografia è tuttavia sempre molto vago se non si specifica quale banda spettrale si sta utilizzando ed il metodo utilizzato per acquisire il segnale. Si può operare un prima suddivisione in termografia nel MIR e nel FAR. La termografia tra i 6 e i 14 μm (\approx LWIR) è sicuramente quella più utilizzata nel campo dei beni culturali. Con questa banda si riesce ad identificare con successo discontinuità strutturali nei dipinti murali^{40,41} (bolle, fratture, strutture sottostanti), umidità strutturale negli intonaci⁴², ed alcuni tentativi sono stati fatti per identificare le dorature soggiacenti a ridipinture a calce⁴³. L'imaging tra i 2 e i 6 μm (\approx SWIR) è molto meno

39 *Int.J. Vib. Spect.*, [www.ijvs.com] 1, 4, 14-25 (1997)

40 G. Schirripa Spagnolo, G. Guattari, E. Grinzato, P.G. Bison, D. Paoletti, D. Ambrosini, *Frescoes diagnostics by electro-optic holography and infrared thermography*, ndt.net - january (2000), vol. 5 No. 1

41 B. Więcek, M. Poksińska, A. Wyrwa, *Thermovision investigation of frescos in Cistercian monastery in Ląd (Poland)*, 9th International Conference on Quantitative InfraRed Thermography July 2-5, (2008), Krakow - Poland

42 N.P. Avdelidis, A. Moropoulou, P. Theoulakis, *Detection of water deposits and movement in porous materials by infrared imaging*, *Infrared Physics & Technology* 44 (2003) 183-190

43 M. Poksińska, A. Cupa and S. Socha-Bystron *Thermography in the Investigation of Gilding on Historical Wall*

diffuso e studiato: è stato testato in emissione su provini per l'identificazione di discontinuità sub-superficiali⁴⁴ ma solo studi recenti⁴⁵ hanno messo in evidenza le importanti informazioni che si possono ricavare da questa banda in riflessione. Il segnale registrato sembra provenire dagli strati superficiali e quindi si riescono a determinare facilmente integrazioni, lacune⁴¹ ed alcuni materiali altamente riflettenti.

Specificare la banda spettrale molto spesso non basta per descrivere la tecnica utilizzata, ci sono diverse tecniche che variando in modo controllato l'illuminazione o utilizzando tecniche di post-processing riescono ad amplificare il valore informativo dell'analisi. In letteratura sono inoltre disponibili alcuni studi⁴⁶ che indicano quali tra le diverse tecniche sia più appropriata per analizzare i dipinti murali in determinate condizioni.

1.9 IMAGING MULTI SPETTRALE

L'imaging multi-spettrale è l'acquisizione di immagini in diverse bande spettrali. Anche una normale fotocamera digitale è, in pratica, un sistema di imaging multi-spettrale, nella fattispecie si tratta di un sistema normalmente a tre canali (R,G,B) corrispondenti a tre diversi filtri passa banda con bande passanti nel visibile ed in parte del NIR. Vari sistemi di imaging multi-spettrale sono stati costruiti alcuni con molte decine di canali in varie bande spettrali. Sono già state sperimentate con successo applicazioni di imaging multispettrale per lo studio di dipinti murali utilizzando diverse termocamere ognuna operante in una regione di spettro infrarosso diversa (NIR-MIR-FIR)⁴⁷ ed è stato messo in evidenza come queste bande spettrali contengano informazioni complementari. Le bande utilizzate nello studio citato hanno un'ampiezza di diversi micron, un approccio analogo può essere utilizzato per studiare una singola porzione di spettro con una risoluzione spettrale maggiore. In letteratura sono disponibili diversi studi⁴⁸ che permettono attraverso alcuni metodi statistici di scegliere le bande spettrali con maggior contenuto informativo e ridurre così i costi (e l'ingombro) di un sistema di imaging multi-spettrale. In questo lavoro di tesi tuttavia utilizzando dei sistemi di imaging ancora in fase di progettazione gli artefatti nelle acquisizioni non permettono un approccio di questo tipo. Metodi normalmente utilizzati (e.g. analisi multivariata) non possono distinguere gli artefatti delle acquisizioni e finirebbero per scambiare immagini disturbate per acquisizioni molto informative. La comparazione che abbiamo fatto in questo studio si è quindi basata sull'analisi diretta delle immagini acquisite.

1.10 STANDARD DI RIFLETTANZA

Uno strumento fondamentale per un imaging quantitativo è lo standard di riflettanza. Un buon standard di riflettanza ha una riflettanza costante in tutta la regione dello spettro indagata. Nel MIR e nel FAR normalmente vengono utilizzati standard in oro che è uno dei pochi materiali ad avere una risposta lineare in un range così vasto di lunghezze d'onda. Gli standard di riflettanza possono

Paintings, 9th International Conference on Quantitative InfraRed Thermography July 2-5, (2008), Krakow - Poland
44 S. Scrascia, *Tecniche Termografiche e di Imaging IR per lo Studio di Film Pittorici su Muratura*, Tesi di laurea, Università Ca' Foscari, 2009/2010

45 C. Daffara, D. Ambrosini, L. Pezzati, D. Paoletti, *Thermal quasi-reflectography: a new imaging tool in art conservation*, Vol. 20, No. 13 / OPTICS EXPRESS 14746 (2012)

46 G. M. Carlomagno, C. Meola, *Comparison between thermographic techniques for frescoes NDT*, NDT&E International 35 (2002) 559-565

47 C. Daffara, L. Pezzati, D. Ambrosini, D. Paoletti, R. Di Biase, P.I. Mariotti, C. Frosinini, *Wide-band IR imaging in the NIR-MIR-FIR regions for in situ analysis of frescoes*, Proc. of SPIE Vol. 8084 808406-1 (2011)

48 John C. Price, *Band selection procedure for multispectral scanners*, APPLIED OPTICS, (1994) Vol. 33, No. 15

essere suddivisi principalmente di due tipi: speculari (*specular reflectance standard*) e diffusivi (*diffuse reflectance standard*).

Uno **standard di riflettanza speculare** riflette la luce ad un preciso angolo, secondo le leggi di riflessione. Osservando uno standard speculare con un rivestimento d'oro (viz. Fig.41), possiamo notare che lo standard per determinati angoli appare praticamente nero, questo avviene in quanto nonostante lo standard di riflettanza in oro abbia una riflettanza che di norma supera il 95 %, la radiazione viene riflessa ad un angolo tale da non poter essere rilevata dal sistema di imaging. Inclinando lo standard (o la sorgente) ad angoli diversi possiamo deviare la radiazione in modo che raggiunga il detector. Teoricamente deviando la radiazione rispettivamente nel sistema di rilevazione od al di fuori da esso è possibile utilizzare uno standard speculare ad alta riflettanza sia come standard per calibrare i valori di riflettanza elevati, sia come standard per calibrare lo zero di riflettanza. Utilizzando uno standard di questo tipo si va incontro di solito a due limitazioni: 1) le sorgenti utilizzate normalmente nei sistemi di imaging non sono collimate quindi in realtà ci possono essere sempre alcuni raggi che vengono riflessi ad angoli tali da raggiungere il sistema di rilevamento, in definitiva questo comporta che materiali con assorbanza molto alta in questi casi possono trovarsi al di sotto dello zero dello standard 2) spesso non è conveniente utilizzare uno standard di alta riflettanza nell'imaging nell'infrarosso: la regione nel medio e nel lontano infrarosso ha molti oscillatori capaci di assorbire la radiazione e annichilire i fotoni attraverso fenomeni non (o scarsamente) radiativi, in genere c'è quindi un alto assorbimento con conseguente abbattimento del segnale; calibrando il sistema di imaging in modo che possa raggiungere valori di riflettanza molto alti si comprimono i valori a bassa riflettanza su pochi livelli di grigio perdendo capacità discriminativa⁴⁹.

In uno **standard di riflettanza diffusa** la radiazione è riflessa a tutti gli angoli eccetto all'angolo di riflessione speculare⁵⁰. Standard di questo tipo sono molto più difficili da costruire soprattutto se si vuole avere una superficie lambertiana. Per ottenere una superficie scabra di solito si ricorre a tecniche di sabbiatura. La superficie così ottenuta viene sgrassata per poi eventualmente essere applicato un rivestimento altamente riflettente⁵¹. Nel medio infrarosso uno standard in alluminio potrebbe andare bene, tuttavia affinché abbia una riflettanza costante deve essere rimosso lo strato di allumina che si forma a seguito dell'ossidazione. Un rivestimento in MgF_2 potrebbe garantire una riflettanza costante e durabilità allo standard.

49 Ovviamente nel caso ci fossero delle dorature o comunque materiali capaci di raggiungere , in queste regioni dello spettro, valori molto alti di riflettanza(cfr. Bande reststrahlen), sarà invece opportuno calibrare il sistema di imaging comprendendo anche i valori di riflettanza molto alti.

50 P.Yvonne Bearnese, E.A. Early,A.C.Parr, *NIST MESURAMEMENT SERVICES: Spectral Reflectance*, NIST Special Publicationion 250-48,(1998) p.1

51 Labsphere®, *A Guide to Reflectance Coating and Materials*, <http://www.dfisica.ubi.pt/~hgil/FotoMetria/PDF%27s-DOC%27s/Labsphere/Coating-20-20Material-20Guide.pdf>, Ultima Consultazione 1 Ottobre 2012

- PARTE SPERIMENTALE:STRUMENTAZIONE

1 - IMPLEMENTAZIONE DELLO STRUMENTO DI IMAGING

Lo strumento utilizzato in questa tesi nel suo *set-up* complessivo (sorgenti, ottiche, filtri esterni) è stato messo a punto appositamente per l'analisi nel medio infrarosso attraverso la progettazione e l'aggiunta di alcuni componenti nell'arco del lavoro di tesi triennale e specialistica. Per interpretare i dati ottenuti è quindi di fondamentale importanza riservare uno spazio alla sua caratterizzazione.

2 - COMPONENTI

Per l'indagine multi-spettrale abbiamo utilizzato la termocamera IR-M700 (S/N M700825) prodotta dalla Mitsubishi che è dotata di un sensore al siliciuro di platino (PtSi) con sensitività spettrale tra 1,2 e 5 μm , risoluzione di 801x512 pixel (0,41 MP) ed un NETD di meno di 0,08 $^{\circ}\text{C}$. Per le analisi nel medio infrarosso è stato montato l'obiettivo al Germanio IR-L50D della Mitsubishi con focale di 50 mm, 9 aperture di diaframma (1,2-1,4-2-2,8-4-5,6-8-11-16) e finestra spettrale da 1,8 a 8,5 μm , caratterizzato nel precedente lavoro di tesi. Utilizzando un serie di filtri interferenziali della Spettragon™ (con bande di circa 200 nm) da un pollice ed un adattatore per l'obiettivo al Germanio abbiamo potuto raccogliere i dati in nove bande differenti tra 3050 e 4775 nm.

3 - UN CALCOLO TEORICO DELL'EFFICIENZA DEL SISTEMA DI IMAGING

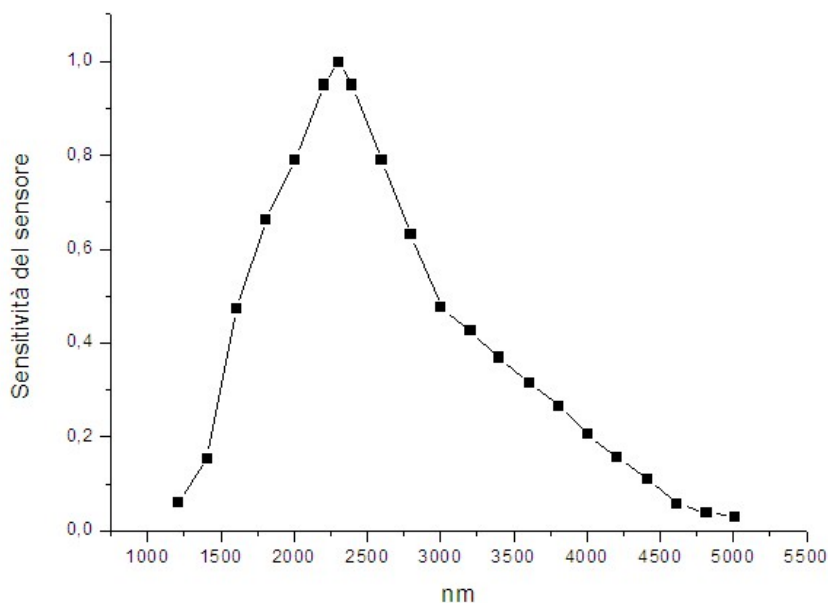


Fig. 7: Sensitività spettrale (Spectral responsivity) del sensore al siliciuro di platino (PtSi) estraopolata attraverso WebPlotDigitizer dalla pubblicazione della Walmsley (1994)

Il sistema di imaging che si utilizza dovrebbe essere caratterizzato in ogni suo componente, ignorandone alcune caratteristiche è possibile utilizzare un sistema di imaging scientificamente utilizzando degli standard di riflettanza con cui correggere la risposta dei vari componenti, tuttavia una completa e sicura interpretazione del dato può essere fatta solo dopo una caratterizzazione di ogni componente della catena ottica. Essenzialmente il sistema di imaging è formato dalla camera e dalle sorgenti. Per quanto riguarda la caratterizzazione del corpo macchina quella proposta

T.Bradley e J.Hendrixson⁵² può essere un buon riferimento per caratterizzare il proprio strumento. In genere questa comprende la determinazione della responsività del sensore e la caratterizzazione delle ottiche e degli eventuali filtri interni ed esterni. Alla caratterizzazione dello strumento di acquisizione dovrebbe seguire quella delle sorgenti, tuttavia, non sempre è possibile avere accesso alle strumentazioni necessarie per la caratterizzazione dei componenti del sistema. In questo caso è possibile eseguire una caratterizzazione utilizzando i dati riportati in letteratura o certificati dal costruttore. Ogni componente ha una sua risposta alla radiazione descrivibile per mezzo di una funzione. Qui di seguito viene riportata la sensitività spettrale del sensore al siliciuro di platino, il dato è stato estrapolato in formato .CSV da una scannerizzazione di una pubblicazione cartacea⁵³ attraverso WebPlotDigitizer⁵⁴ lo stesso software è stato utilizzato per estrapolare le curve di trasmittanza relativi ai filtri fornite dal costruttore.

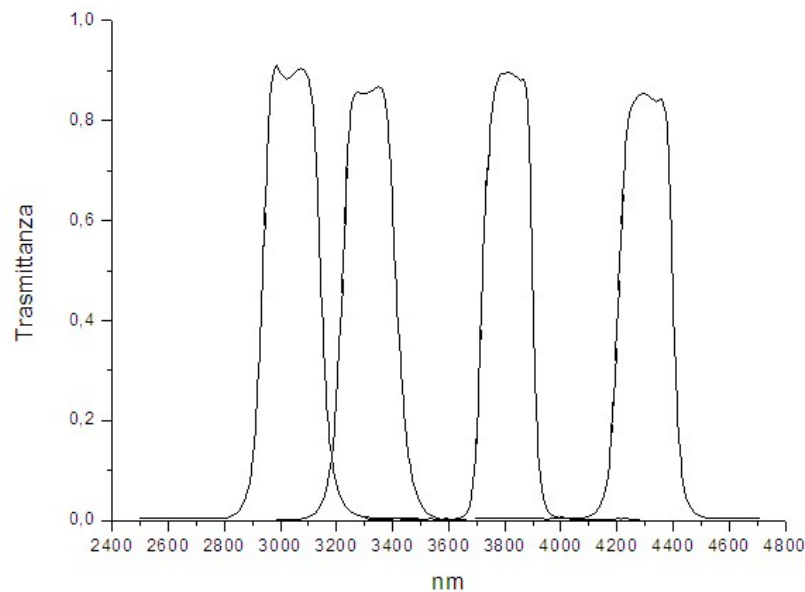


Fig. 8: Trasmittanza fornita dal costruttore di quattro dei nove filtri utilizzati per l'imaging multispettrale :BP3050,BP3317,BP3800,BP4300.

Ogni funzione viene normalizzata in modo che possa assumere valori da 0 a 1. A questo punto è possibile calcolare teoricamente l'efficienza, $E(\lambda)$, del sistema di imaging moltiplicando le relative funzioni normalizzate dei componenti che lo costituiscono.

$$E(\lambda) = f(\lambda) \cdot g(\lambda) \cdot h(\lambda) \dots n(\lambda) \quad 55$$

52 T.Bradley,J. Hendrixson,**CHARACTERIZATION AND CALIBRATION OF THE AGEMA 880+ IMAGING RADIOMETER**, Ordnance Engineering Directorate Crane Division, Naval Surface Warfare Center,NSWCCR/RDTR-93/040,(1993)

53 E. Walmsley, C. Metzger,J.K. Delaney,C. Fletcher, **Improved Visualization of Underdrawings with Solid-State Detectors Operating in the Infrared**, Studies in Conservation 39 (1994) pp. 217-231

54 <http://arohatgi.info/WebPlotDigitizer/app/> ultimo utilizzo 13/09/2012

55 L'ordine delle funzioni è matematicamente indifferente, questo è facilmente dimostrabile se si pensa che per ogni λ esiste per ogni funzione un valore ($k_f, k_g, k_h, \dots, k_n$) e che quindi $E(\lambda) = k_f \cdot k_g \cdot k_h \dots k_n$ per la proprietà commutativa, l'ordine dei fattori non cambia il risultato. Nella pratica, tuttavia, se due funzioni hanno risoluzione differente, non c'è una corrispondenza biunivoca tra le due funzioni ed il software la crea in due modi: 1) eliminando i valori per cui non c'è una corrispondenza (di solito questo avviene se si moltiplica la funzione a risoluzione minore

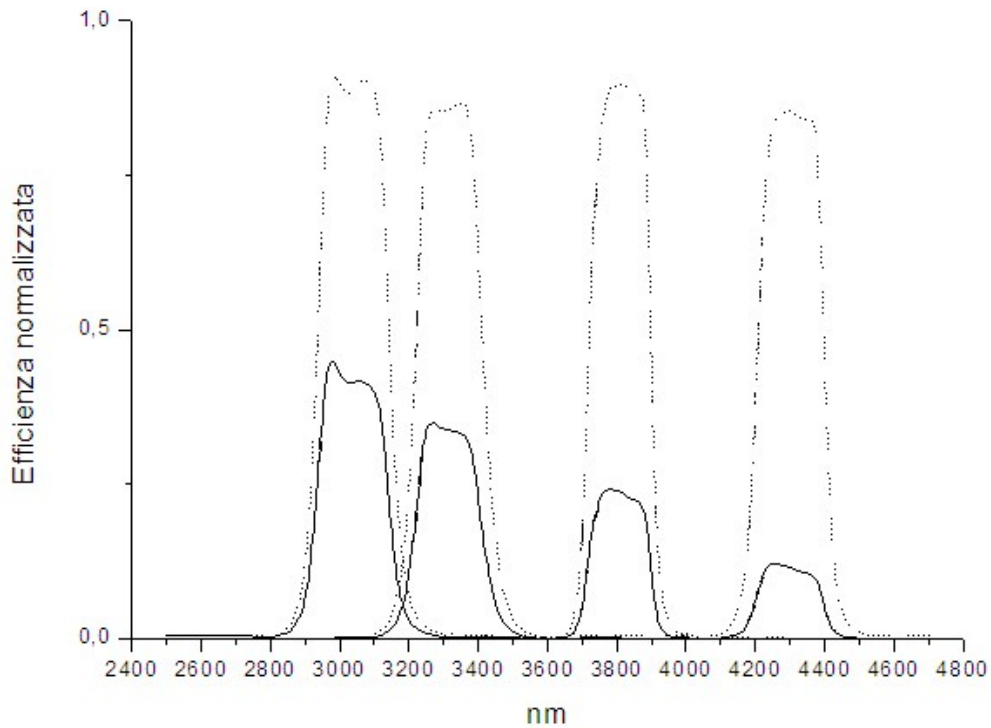


Fig. 9: La trasmittanza dei filtri prima (puntini tratteggiati) e dopo (linea continua) la moltiplicazione con la funzione di sensibilità del detector al silicuro di platino.

Se per esempio chiamiamo la curva che descrive la sensibilità del sensore $f(\lambda)$, e $g(\lambda)$ la funzione che rappresenta la trasmittanza di un filtro, moltiplicando⁵⁶ $f(\lambda)$ per $g(\lambda)$ relative ai vari filtri otteniamo il seguente risultato.

per quella a risoluzione maggiore) 2) interpolando i valori per cui non c'è una corrispondenza (questo invece avviene se si moltiplica la funzione a risoluzione maggiore per quella a risoluzione minore). E' senza dubbio preferibile far avvenire il secondo caso.

56 Il procedimento dettagliato utilizzando OriginPro8 è descritto in Appendice D

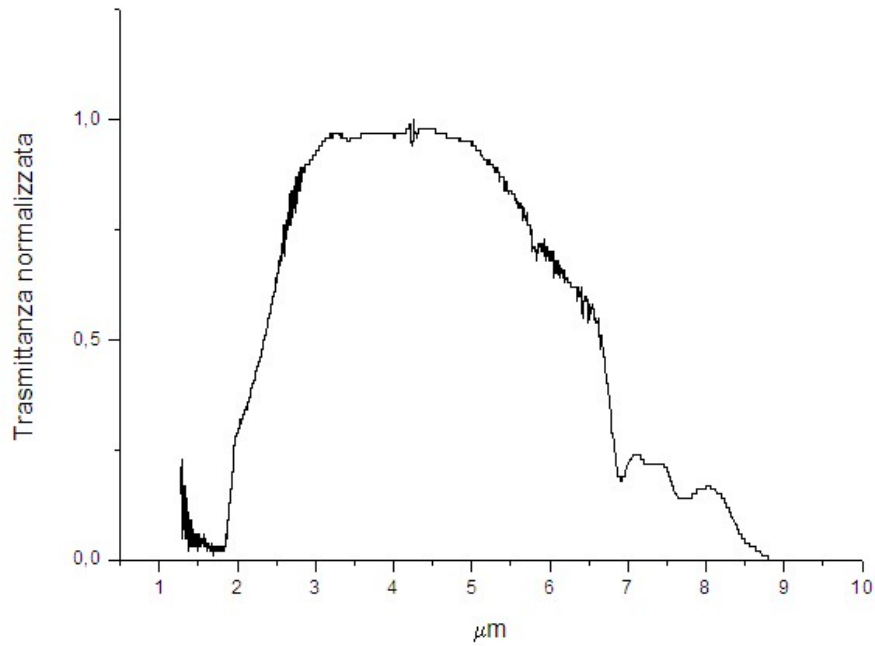


Fig. 10: Trasmittanza obiettivo al germanio acquisita utilizzando uno spettrometro FT-IR.

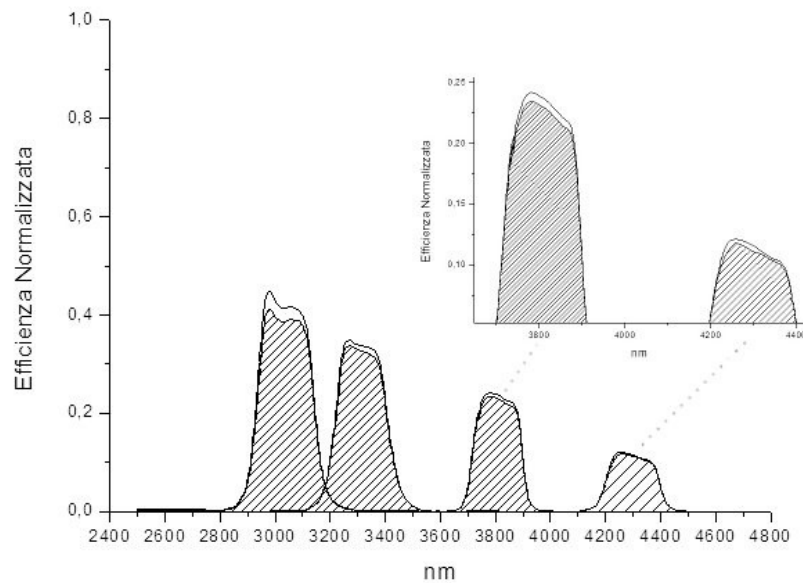


Figura 11: Efficienza normalizzata dopo (curve tratteggiate) la moltiplicazione con la funzione della trasmittanza del germanio. La riduzione della banda passante interessa prevalentemente il filtro BP3050

Come si può notare dalla figura l'efficienza del sistema di imaging è sensibilmente attenuata nella banda in cui opera il filtro interferenziale BP4300. La causa di questa attenuazione è la diminuzione della sensibilità del sensore a lunghezze d'onda maggiori di 2200 nm.

Un altro contributo che influisce sulla banda spettrale registrata è dovuto all'obiettivo. Anche in questo caso basterà moltiplicare le curve ottenute (le curve continue nella Fig. 9) per la funzione

relativa alla trasmittanza dell'obiettivo (Fig. 10). L'attenuazione della banda passante questa volta si verifica prevalentemente per il filtro a 3050 nm mentre le altre bande sono rimaste pressoché inalterate.

Almeno altre due funzioni dovrebbero essere prese in considerazione: la trasmittanza delle ottiche interne e lo spettro di emissione della sorgente entrambe le funzioni purtroppo non sono facilmente calcolabili né reperibili. Anche la trasmittanza dell'atmosfera potrebbe influire nella risposta, C.Host⁵⁷, tuttavia, afferma che qualora il cammino ottico della radiazione non superi i dieci metri questa è trascurabile.

3.1 INTEGRAZIONE DELLA BANDA PASSANTE

Il sensore in definitiva integra il segnale nella banda passante per ogni pixel e lo trasforma in un livello di grigio, integrando la banda passante possiamo quindi confrontare facilmente l'efficienza di ogni configurazione utilizzata. Dai dati riportati nella Fig. 12 il sistema di imaging con tutti i suoi componenti ha una progressiva diminuzione della sua efficienza a lunghezze d'onda maggiori di circa 2 μm . A causa, principalmente, della scarsa efficienza del sensore, l'intensità del segnale registrato utilizzando un filtro BP a 4300 nm è approssimativamente quattro (3,87) volte inferiore rispetto all'intensità del segnale che si registra utilizzando un filtro BP a 3050 nm.

E' importante notare che l'efficienza del sistema di imaging così calcolata è adimensionale e che non può essere facilmente correlata con la quantità di radiazione che raggiunge il sensore. Per ottenere un dato radiometrico, convertibile a livello di grigio, ogni funzione dovrebbe essere moltiplicata per un proprio coefficiente che è determinato dalle caratteristiche ottiche o elettroniche dello stesso (e.g. capacità di raccogliere la luce per le ottiche, efficienza quantica e tipo di amplificazione, gain, per il sensore) senza conoscere questi coefficienti è possibile comparare la risposta di due differenti configurazioni (per esempio lo stesso sistema di imaging ma con un filtro diverso) soltanto se si utilizzano le stesse funzioni e se le funzioni analoghe hanno lo stesso coefficiente (i due filtri devono avere lo stesso diametro altrimenti le funzioni avrebbero un coefficiente diverso e non sarebbe più possibile confrontarle in quanto varierebbe la capacità di raccolta luce).

Una limitazione relativa ai dati utilizzati e l'assunzione che tutti i componenti abbiano una risposta lineare all'interazione con la radiazione: con le intensità di radiazione a cui si opera normalmente è lecito presumere che ciò sia vero per tutte le ottiche, il sensore, invece, probabilmente ha una risposta meno lineare soprattutto per intensità molto alte o molto basse; l'utilizzo di un laser, a potenza regolabile, nel medio infrarosso potrebbe chiarire le dinamiche di questo andamento.

57 G.C.Host, **Common Sense Approach to Thermal Imaging**, JCD Publishing, (2000) p.79

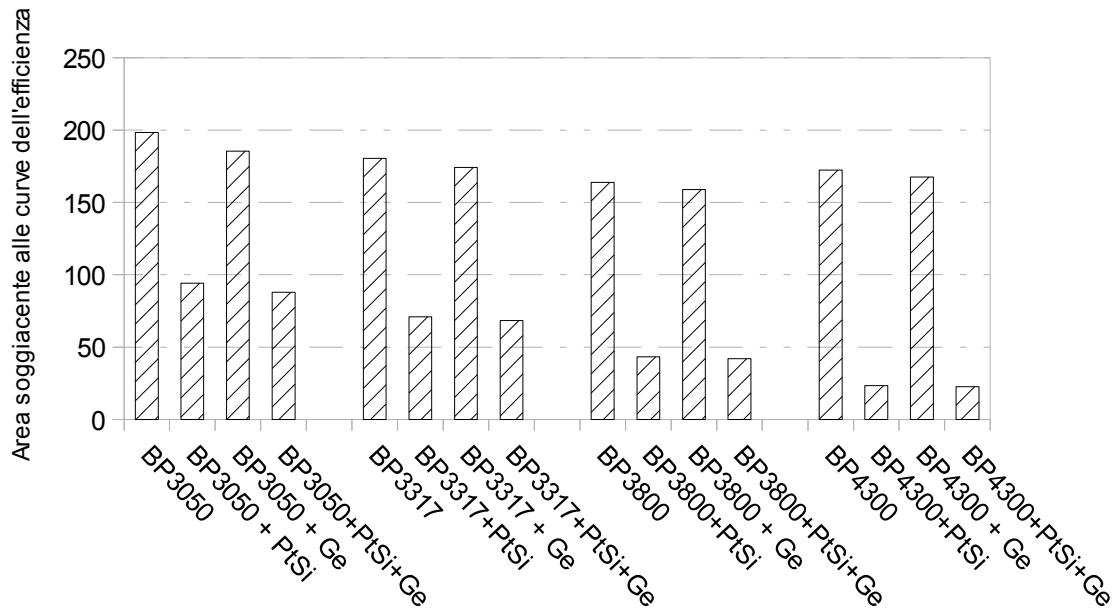


Fig. 12: Valori delle aree sottostanti alle curve di efficienza per le varie bande spettrali. Il valore in ordinata è il frutto dell'integrazioni di funzioni normalizzate integrate in un intervallo determinato dalla banda passante del filtro è quindi adimensionale e valido come confronto solo tra sistemi di imaging con componenti con le stesse funzioni.

3.1.1.1 LA METODOLOGIA UTILIZZATA

I campioni sono stati illuminati con sorgenti alogene da 500 W, con angolazione differente: perpendicolarmente alla superficie oppure con un'inclinazione di 45°. Per acquisire una serie di immagini a diverse bande spettrali nell'infrarosso, imaging multi-spettrale, conviene cominciare con il filtro che opera a lunghezze d'onda maggiori e andare via via a lunghezze d'onda minori. Infatti, sebbene nel medio infrarosso il contributo emissivo del corpo nero a temperatura ambiente sia limitato, con il procedere dell'analisi il campione tende a scaldarsi e ad emettere radiazione al lunghezze d'onda sempre minori. Ad un certo punto il contributo emissivo, soprattutto per le bande che operano a lunghezze d'onda più alte, può diventare predominante e mascherare il segnale della componente riflessa. Bisogna inoltre tenere in considerazione che anche una volta spenta, la lampada continua ad emettere radiazione nel medio infrarosso, la lampada non può essere spostata in quanto riposizionarla precisamente (per permettere di acquisire tutte le immagini con la stessa illuminazione) sarebbe molto difficile. Per ovviare a questo problema è possibile schermare la sorgente con un foglio di alluminio mantenendo la sorgente nella stessa posizione. Per ogni provino è stato acquisito il *background* (la risposta dello strumento con le ottiche oscurate) l'acquisizione in riflessione, ed il contributo emissivo (la risposta del provino a sorgenti spente e schermate) a vari tempi di raffreddamento.

Ogni acquisizione è il frutto della media di dieci immagini ottenute utilizzando un Gain molto alto per aumentarne il contrasto.



Fig. 13: Acquisizione nel visibile (in scala di grigi) acquisizione nel medio infrarosso con IR-M700 e filtro BP a 4300 nm del provino 06 B.

Ogni campione è stato acquisito in cinque bande diverse dal NIR al medio infrarosso.

Tutte le acquisizioni sono state fatte mantenendo lo stesso set-up (posizione delle sorgenti, distanza dall'oggetto) degli standard relativi sono stati utilizzati per assicurarsi che le condizioni di illuminazione fossero identiche. Una volta acquisito il termogramma è stata selezionata una ROI (*Region Of Interest*) ed è stata calcolata con ImageJ la media e la deviazione standard di più di seimila pixel per ogni immagine.

4 - LA CARATTERIZZAZIONE DELLA SUPERFICIE ATTRAVERSO LA MICROPROFILOMETRIA LASER

La superficie è forse il parametro strutturale più importante nel determinare la riflettanza di un materiale. La microprofilometria laser sfrutta un cristallo birifrangente per far interferire il raggio laser riflesso dal materiale con il raggio straordinario prodotto con l'interazione del cristallo birifrangente, la radiazione laser essendo coerente mantiene una fase costante per tutto il tragitto, la lunghezza del tragitto è l'unica variante che determina la differenza di fase, dal pattern di interferenza che la radiazione forma interagendo con il raggio straordinario prodotto dal cristallo birifrangente è quindi possibile calcolarsi la distanza dell'oggetto.

4.1.1 STRUMENTAZIONE

In questo lavoro abbiamo utilizzato un profilometro laser ConoProbe Mark 3.0 con una lente da 50 mm che lavora a circa 42 mm dalla superficie da analizzare con una precisione di 6 μm e una risoluzione laterale di 15 μm . Il laser illumina uno spot di 26 μm ad una lunghezza d'onda di 655 nm con potenza variabile mentre il sensore CCD (Si) ha una frequenza di campionamento variabile fino a 3000 Hz anch'essa selezionabile dall'operatore e quindi possibile utilizzare i parametri che meglio si prestano all'analisi del campione.

Il microprofilometro è stato montato su due slitte micrometriche automatizzate che possono spostarlo lungo un piano (approssimativamente) parallelo alla superficie; il tutto è stato posizionato sopra un banco ottico stabilizzato ad aria compressa in modo da minimizzare le vibrazioni. Bisogna infatti tenere in considerazione che nonostante abbiamo qui riportato la risoluzione fornita dal produttore per il microprofilometro laser in se, la risoluzione reale dello strumento è il prodotto delle interferenze (vibrazioni e spostamenti imprecisi) del sistema di microprofilometrico, anche in

questo caso una corretta caratterizzazione dello strumento necessiterebbe di appositi standard esterni.

4.1.2 I PARAMETRI UTILIZZATI PER CARATTERIZZARE IL CAMPIONE

Per caratterizzare la superficie del campione sono stati calcolati alcuni parametri di rugosità sulla matrice di superficie dopo aver sottratto la forma euclidea, cioè “l'andamento generale” della superficie. Su una ROI di $n_p=200 \times 200$ punti si è stimata la rugosità utilizzando i parametri statistici: deviazione standard S_q e rugosità media S_a che danno una stima dell'altezza dei picchi e delle valli.

Si definisce:

$$S_{q\ dev} = \sum (zz_{data})^2$$

La deviazione standard S_q è descritta dalla seguente formula:

$$S_q = \sqrt{\frac{S_{q\ dev}}{(n_p - 1)}}$$

Dove n_p è il numero dei dati, nel caso della matrice.

La rugosità media S_a è invece è definita come:

$$S_a = \sum \left(\frac{|zz_{data}|}{n_p} \right)$$

4.2 LA CARATTERIZZAZIONE MICRO-STRUTTURALE DEL MATERIALE

La microstruttura del materiale ha un influsso predominante sulla superficie, anche se ci trovassimo in una condizione di superficie ideale in un materiale in cui la radiazione ha una certa profondità di penetrazione probabilmente le microstrutture diverse, in alcune bande, influenzerebbero la risposta in riflettanza ed in emissione. Per avere informazioni sulla microstruttura e quindi sulle proprietà della superficie il chimico dispone di alcune tecniche in grado di fornire importanti informazioni. La porosimetria è senza dubbio una di queste.

4.2.1 POROSIMETRIA AD INTRUSIONE DI MERCURIO

4.2.1.1 TEORIA ALLA BASE DEL METODO

Per determinare le dimensioni e la distribuzione dei pori abbiamo utilizzato la porosimetria a mercurio. Il porosimetro a mercurio sfrutta la capacità non bagnante di questo metallo per misurare la distribuzione ed il volume della porosità aperta. Il campione viene inserito in un recipiente (dilatometro) dentro al quale viene prima fatto il vuoto e poi riempito di mercurio se non viene applicata nessuna pressione il mercurio non entra nei pori a causa della sua alta tensione superficiale, aumentando via via la pressione il mercurio comincerà ad essere intruso prima nei pori più grandi e poi nei pori più piccoli, dove la pressione capillare è maggiore. Lo strumento misura per ogni pressione la quantità complessiva di mercurio intruso nel campione (volume cumulativo) ottenendo dei dati molto riproducibili. Per ricavarsi il raggio e la distribuzione dei pori si utilizza invece un'astrazione che si basa sull'equazione di Washburn⁵⁸, tale equazione mette in

58 $P = (2\gamma \cos\theta)/r$ dove P = pressione assoluta esercitata [N/m²] γ tensione superficiale del mercurio [N/m], θ angolo di

correlazione il raggio dei pori con la pressione esercitata dalla pompa dello strumento al momento in cui si registra l'intrusione del mercurio. In realtà tale equazione si fonda sull'assunzione che i pori del sistema abbiano forma cilindrica, assunzione che in molti casi non rappresenta la realtà dei fatti⁵⁹.

4.2.1.2 STRUMENTAZIONE

Per la determinazione dei macropori è stato utilizzato il prosimetro a mercurio PASCAL 140 operante in un range di pressioni da 0.1 kPa a 400 kPa, accuratezza di circa 0,25% e con un range di volume di macropori misurabili compreso tra 0.1 a 500 mm³. Per la determinazione dei micropori è invece stato utilizzato il porosimetro PASCAL 240, capace di misurare pori con raggio compreso tra 3,7 e 7500 nm. Il porosimetro può operare in un range di pressioni da 0,1 e 200 MPa con risoluzione di 0,1MPa fino a 100 MPa e risoluzione di 0,1 MPa da 100 a 200 MPa. Con il dilatometro CD3, da noi utilizzato, ha una risoluzione volumetrica di 0,1 mm³. Le distribuzioni dei pori sono state riportate secondo la normativa relativa⁶⁰.

4.2.1.3 CAMPIONAMENTO E METODI DI ANALISI

Sono state prelevate porzioni di gesso di circa 100 mm² dalla porzione di campione superficiale; per i campioni a bassa densità, sono stati utilizzati volumi minori, in quanto l'alta porosità esauriva il mercurio nel cono del dilatometro, compromettendo irreversibilmente l'analisi.

Vengono qui riportati i dati relativi ai campioni più significativi della classi di densità omologhe: 02 A, 03A, 04D, 05A, 06A. Dalla Fig. 14 si evince come il campione 04A abbia una densità apparente anomala rispetto all'andamento del gruppo, i dati porosimetrici (non riportati) hanno confermato l'anomalia del campione, per il confronto dei gruppi viene quindi riportato il campione 04D.

4.2.2 UTILIZZO COMBINATO DELLA SPETTROSCOPIA IR CON LA TERMOGRAFIA ATTIVA

La maggior parte delle tecniche di imaging pongono all'operatore numerose incertezze nell'interpretazione delle acquisizioni raccolte, d'altra parte anche l'utilizzo della spettroscopia infrarossa come tecnica di riferimento per la costruzione di sistemi di imaging nel infrarosso deve essere preceduta da un'attenta analisi dei fattori che determinano le caratteristiche dell'acquisizione per scegliere la tecnica e le condizioni migliori.

Riuscire a correlare la risposta registrata con le tecniche spettroscopiche, con quella registrata con l'imaging multi-spettrale è di fondamentale importanza in quanto non solo permetterebbe di correlare ai vari valori di riflettanza registrati nelle bande utilizzate, ad un determinato fenomeno (assorbimento da parte di un gruppo funzionale, riflessione superficiale, effetto Reststrahlen...) ma anche di progettare il sistema di imaging consapevolmente optando per delle bande con il maggior contenuto informativo. La tecnica che più si avvicina all'analisi multi-spettrale è probabilmente la spettroscopia non invasiva in riflettanza nelle sue due varianti principali, microscopia (μ FT-IR) e con fibre ottiche (IR-FORS). Ultimamente sono stati messi in commercio alcuni spettrometri FT-IR portatili⁶¹ con dei moduli per l'analisi *in situ* in riflettanza⁶², probabilmente la risposta che si registra

contatto del sistema mercurio/aria r =raggio del poro [Angstrom] cfr. Giovanni G. Amoroso, **Trattato della scienza della conservazione dei monumenti**, Alinea Editrice, Firenze (2002)

59 Sidney Diamond, *Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials*, Cement and Concrete Research 30 (2000) 1517-1525

60 ICR-CNR Rocc. NORMAL-4/80 distribuzione del volume dei pori in funzione del loro diametro, Roma, (1980)

61 Bruker Optics, *Contactless analysis of mural paintings with a new portable FT-IR analyzer*, Application Note AN # 77, © (2009)

62 Bruker Optics, *A241/D QuickSnap™ Reflection module for contactless measurements in front of the instrument*, Product Note M116-08/10

con questi strumenti dovrebbe essere, in termini di tipo di interazione, comparabile con quella registrata con la microscopia IR.

La spettroscopia in trasmissione, utilizzando le pastiglie di KBr resta comunque il miglior metodo per l'identificazione degli assorbimenti dovuti ai gruppi funzionali. Possiamo correlare i picchi registrati in trasmittanza dello spettrometro a degli assorbimenti, in quanto i fenomeni di attenuazione della radiazione dovuti allo scattering (superficiale e sub-superficiale) sono trascurabili. Questo si verifica per due principali motivi: 1) la pressione della pressa crea una superficie molto liscia 2) la calibrazione dello strumento viene eseguita utilizzando un bianco con una pastiglia di KBr senza analita. Con quest'ultimo accorgimento, ammettendo che le due pastiglie abbiano la stessa superficie il contributo diffusivo viene praticamente azzerato. Nell'analisi in riflettanza normalmente si utilizza uno standard di riflettanza in oro che ha una superficie differente rispetto a quella del campione, gli effetti diffusivi dovuti alla morfologia della superficie non vengono mai completamente compensati ed anzi probabilmente, in molti casi, vengono distorti in quanto la calibrazione su una superficie (quella dello standard in oro) morfologicamente differente impedisce una completa eliminazione della componente speculare.

4.2.3 UNA PROPOSTA METODOLOGICA PER L'ANALISI DI CAMPIONI IN RIFLETTANZA

Per identificare il contributo diffusivo di una certa superficie si potrebbero ricavare diverse informazioni utilizzando la stessa superficie come standard su cui registrare il background diffusivo. Per far questo l'utilizzazione di tecniche di sputtering su un campione prelevato della superficie da indagare, potrebbe creare delle superfici morfologicamente molto simile ma con assorbanza nulla (in questo caso l'oro sarebbe il materiale più indicato). Il contributo speculare potrebbe quindi essere facilmente identificato ed eventualmente soppresso. In un futuro sarà forse possibile creare una banca dati con dei "bianchi" relativi a diverse superfici, utilizzabili *in situ* una volta riconosciuta la tipologia di superficie attraverso analisi non invasive.

4.2.4 LA SPETTROSCOPIA INFRAROSSA A TRASFORMATA DI FOURIER COME TECNICA PER OTTENERE INFORMAZIONI AD UNA RISOLUZIONE SPETTRALE MAGGIORE

La costruzione di sistemi di imaging può necessitare di uno studio propedeutico con tecniche con risoluzioni spettrali più elevate: attraverso queste tecniche è possibile scegliere le bande spettrali dei diversi canali del sistema di imaging in regioni dello spettro con maggiori informazioni diagnostiche, oppure interpretare l'andamento della riflettanza secondo le bande di assorbimento del materiale. Il motivo più immediato per volere integrare queste due tecniche è quindi lo sfruttamento dell'alta risoluzione spettrale della spettroscopia per confrontare il segnale registrato dal sistema di imaging nelle relative bande spettrali. In questo caso ciò che ci si auspica è che la tecnica spettroscopica registri lo stesso segnale della tecnica di imaging con l'unica variante di una risoluzione maggiore. Per scegliere quale tecnica esegua questo compito nel migliore dei modi, basterebbe confrontare le risposte delle diverse tecniche spettroscopiche con quelle registrate dal sistema di imaging (opportunamente caratterizzato) attraverso l'utilizzo di specifici standard di riflettanza. Tra le tecniche menzionate probabilmente la spettroscopia in diffusione è quella che più si avvicina alla metodologia della termografia.

		IMAGING IR (parametri del nostro set-up)	MICRO FT-IR SPETTROSCOPIA IN RIFLESSIONE
SORGENTI	Collimazione	Non collimate	Focheggiate

	Tipo di sorgente	Alogena	Global
	Modulazione	Segnale non modulato	Segnale modulato
ATENA OTTICA	Disposizione componenti	Sorgente perpendicolare alla superficie.	Fascio singolo perpendicolare, "obbiettivo in asse"
	Cammino ottico	Diversi metri	Andata alcuni metri ritorno minore di un metro
Profondità di campo		Da diverse decine di centimetri a diversi metri.	Alcuni millimetri.

Le due tecniche possono essere confrontate efficacemente anche se l'andamento dello spettro di emissione della sorgente (come tutti i componenti della catena ottica filtranti) non sono uguali, anche in questo caso l'uso di standard di riflettanza può risolvere il problema.

L'irraggiamento della superficie è invece un parametro fondamentale che deve essere mantenuto pressoché identico per entrambe le tecniche, come abbiamo visto nella parte introduttiva, difficilmente ci troviamo di fronte a superfici lambertiane e tutti i fenomeni connessi con lo scattering sub-superficiale o con le bande reststrahlen dipendono dal angolo di incidenza. La collimazione del raggio può quindi avere un ruolo fondamentale nel distinguere le differenze che si verificano variando l'angolo di incidenza, possiamo immaginare che il segnale registrato utilizzando una sorgente non collimata (come una comune lampada alogena) contenga informazioni relative all'interazione della radiazione con il campione a diversi angoli, mentre un raggio collimato ci dà delle informazioni relative ad un solo angolo (in questo caso si intende angolo con il piano immaginario di superficie del campione) . La conseguente disposizione degli altri componenti della catena ottica ha quindi ugual importanza in quanto, in definitiva, è la posizione dell'obbiettivo o del sistema ottico e le loro caratteristiche a determinare quali raggi raggiungeranno il sensore. Allo stesso modo la profondità di campo ha un ruolo analogo nel determinare da che profondità del campione giunge prevalentemente il segnale. Nelle tecniche di imaging macroscopiche, anche con aperture di diaframma molto elevate, è difficile che questo parametro possa essere determinante nelle tecniche di microscopia, invece, può avere un ruolo fondamentale.

La risoluzione spaziale può avere un ruolo fondamentale soprattutto se il materiale è eterogeneo, in questo caso facendo un'analisi puntuale in due aree adiacenti con il μ FT- IR posso ottenere due spettri completamente differenti che un sistema di imaging con bassa risoluzione può fondere nello stesso pixel.

4.2.4.1 STRUMENTAZIONE

Lo spettrometro Vertex 70 della Bruker è uno spettrometro progettato per la ricerca e per le applicazioni analitiche in cui sono richieste performance elevate. Ha una risoluzione standard di $0,5 \text{ cm}^{-1}$ anche se questa può essere migliorata fino a $0,16 \text{ cm}^{-1}$. Cambiando alcuni componenti ottici (beam splitter e sorgente) può coprire un range da 30 cm^{-1} fino a 25000 cm^{-1} permettendo un'analisi su tutto lo spettro infrarosso. Lo spettrometro offre la possibilità di essere interfacciato facilmente con altri componenti: in questo lavoro di tesi è stato utilizzato insieme al microscopio Hyperion™ 3000, un microscopio dotato di un detector FPA in grado di raccogliere con risoluzione laterale di $2,7 \mu\text{m}$, più di 16384 spettri simultaneamente in un'area fino a $340 \times 340 \mu\text{m}$. Scegliendo obbiettivi con aperture più grandi (20x, 36x) è anche possibile raggiungere risoluzioni laterali maggiori; le limitazioni in cui ci si imbatte sono più che altro dovute ai limiti derivanti dalla natura della luce infrarossa che, avendo lunghezze d'onda maggiori, è soggetta a fenomeni di diffrazione molto prima della luce visibile.

- MATERIALI

1 - LA SCELTA DEL MATERIALE PER LA COSTRUZIONE DEI PROVINI

Per cominciare a studiare i vari contributi rilevabili in un sistema complesso come quello murale abbiamo scelto di creare dei provini utilizzando il gesso emi-idrato ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) comunemente detto scagliola, che è un materiale molto più facile da manipolare rispetto al grassello ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e presenta diversi vantaggi per la produzione di provini rappresentativi di un determinato fenomeno. Il gesso essendo un legante idraulico ha una maturazione molto più rapida, mentre per i provini in grassello è possibile che parti del provino restino non carbonatate anche per diversi decenni a causa delle cinetiche del processo di carbonatazione che implica che l'anidride carbonica presente nell'atmosfera si combini con l'acqua per formare l'acido carbonico che dissociandosi da origine all'anione carbonato $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ quest'ultimo reagisce con il grassello $\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ per formare il carbonato di calcio. Per spessori ingenti di materiale, è possibile che in porzioni dello stesso, il processo di carbonatazione non sia portato a termine e che il provino risulti quindi disomogeneo. Inoltre la maggior parte dei grasselli, se usati senza inerti (aggiungere una carica inerte complicherebbe notevolmente la trattazione delle proprietà del materiale), non permettono di superare un determinato spessore, di solito inferiore ad alcuni millimetri, senza cretarsi., in quanto l'inerte formerebbe una miscela con caratteristiche spettroscopiche derivanti da tutti i suoi componenti.

1.1 GESSO CON DIVERSO RAPPORTO GESSO/ACQUA

La microstruttura del materiale è legata ad una molteplicità di fattori, lo stesso materiale può trovarsi con una quantità e distribuzione della porosità molto diversa a causa di diversi parametri di messa in opera. Con questo studio si è voluto indagare quanto possa variare la risposta di un materiale con la stessa composizione ma strutturato diversamente. I parametri di messa in opera sono inoltre molto spesso legati alla tecnica dell'esecutore: riuscire a discriminare differenze nella risposta di materiali, creati con procedimenti diversi, può essere quindi un valido aiuto per identificare, di conseguenza, anche diversi interventi.

Per creare dei provini in gesso con diversa microstruttura è stato variato il rapporto gesso/acqua. Per la preparazione dei provini è stato usato "Gesso scagliola rapido" della Locatelli intonaci s.r.l. Il rapporto consigliato dal fornitore è di 100 kg di gesso emi-idrato per 75 litri di acqua. I rapporti gesso/acqua utilizzati per ottenere le diverse tipologie sono invece stati i seguenti:

[1 (gesso):1,2 (acqua)];[1:1];[1:0,8];[1:0,6];[1:0,4]. Per ogni rapporto sono stati creati 4 provini per un totale di 20 campioni. I provini B,C,D sono stati creati suddividendo un unico impasto in tre aliquote utilizzando le seguenti dosi 0,5 kg di gesso con -0,6L,-0,5L,-0,4L,-0,3L,-0,2L di acqua questa metodologia presenta tuttavia alcuni inconvenienti: soprattutto per gli apporti elevati di acqua è impossibile avere una miscela omogenea in quanto il gesso tende a depositarsi ed i primi campioni sono sempre meno densi rispetto ai successivi. Si è notato che con un contenuto d'acqua di 0,6 L il gesso si deposita nel fondo lasciando in superficie uno strato di acqua limpida.

I campioni contrassegnati con la lettera A sono stati costruiti creando un impasto per ogni campione (con 1/4 delle quantità precedentemente indicate) in questo modo è possibile evitare l'inconveniente sopraindicato. Per quanto riguarda la lavorazione (miscelazione e messa in opera) il gesso è stato lavorato manualmente con una cazzuola di ridotte dimensioni cercando di mantenere i tempi di lavorazione costanti. Lasciati idratare in un ambiente asciutto per 15 giorni, i campioni sono stati levigati utilizzando carte abrasive di diversa granulometria fino a 320. Il processo di rifinitura è stato eseguito allo stesso modo per tutti i provini per mettere in evidenza il contributo microstrutturale nella determinazione della superficie. I provini sono stati quindi misurati e pesati, ne è poi stata calcolata la densità.

IDENTIFICATIVO	PESO(g)	SPESSORE (cm)	LATO (cm)	VOLUME(mL)	DENSITA' (g/cm ³)
0,2A	182,18	2,50	8,20	110,0	1,66
0,2B	175,11	2,13	8,70	110,5	1,58
0,2C	178,23	2,10	8,04	116,0	1,54
0,2D	181,08	2,30	7,95	117,0	1,55
0,3A	135,23	2,03	7,84	114,0	1,19
0,3B	131,13	2,20	8,84	115,0	1,14
0,3C	132,79	2,20	8,00	108,0	1,23
0,3D	122,81	2,05	8,50	106,0	1,16
0,4A	88,11	2,10	7,80	107,0	0,82
0,4B	110,03	2,09	7,86	108,0	1,02
0,4C	116,35	2,32	7,81	110,0	1,06
0,4D	110,34	2,15	7,92	110,5	1,00
0,5A	92,81	2,20	7,92	114,0	0,81
0,5B	90,81	2,05	7,83	110,0	0,83
0,5C	62,58	1,85	7,80	98,0	0,64
0,5D	67,93	1,92	7,83	110,0	0,62
0,6A	79,04	2,12	7,91	114,0	0,69
0,6B	47,94	1,40	7,63	78,0	0,61
0,6C	38,56	1,40	7,58	65,0	0,59
0,6D	35,76	1,17	7,6	62,0	0,58

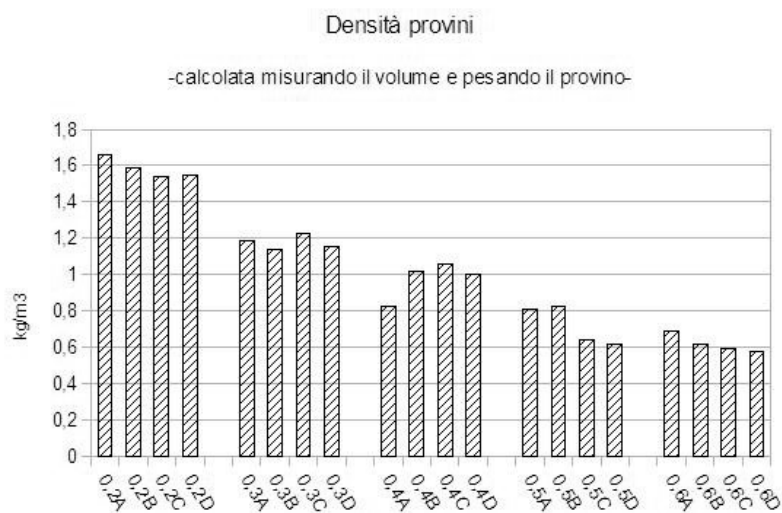


Fig. 14: densità apparente dei provini calcolata misurando il volume e pesando i campioni

Dal grafico si può notare come per le prime quattro classi ci sia una variazione netta di densità. Il campione 0,4A presenta una densità anomala rispetto agli altri campioni della classe, le ultime due

classi, invece, hanno densità molto più costante. Evidentemente si è raggiunto un limite di rapporto gesso/acqua oltre al quale una successiva aggiunta di acqua non comporta un'ulteriore abbassamento della densità del materiale.

1.2 CAMPIONI A BASE DI GRASSELLO

Per formare dei provini con diverse superfici con il grassello abbiamo utilizzato grassello FassaBortolo aggiungendo diverse quantità di carbonato di calcio, il carbonato di calcio è stato ottenuto facendo carbonatare precedentemente parte dello stesso grassello utilizzato per la costruzione dei provini, in questo modo si è voluto minimizzare la possibilità di introdurre materiali con composizione differente. La superficie che si forma utilizzando questo metodo è totalmente priva di qualsiasi influsso antropico provocato dal processo di rifinitura ed è la diretta conseguenza di processi di ri-arrangiamento microstrutturale. Anche se è possibile che i diversi campioni abbiano diversi gradi di carbonatazione soprattutto nelle parti sottostanti, in superficie il processo di carbonatazione è avvenuto completamente (con la fenolftaleina è possibile prenderne atto). Nella tabella vengono riportati i rapporti utilizzati.

Campioni	Volume grassello (mL)	Grammi di carbonato di calcio
A,B,C	9	2
A,B,C	9	4
A,B,C	9	6

L'utilizzo del grassello per la produzione dei provini pone delle difficoltà nella determinazione delle dosi esatte in quanto il grassello è una pasta dalla consistenza cremosa con densità variabile, il valore densità del grassello utilizzato in questo studio è stato calcolato essere di 1,25 g/cm³.

- RISULTATI DELLE ANALISI

1 - CAMPIONI IN GESSO

1.1 ANALISI MULTI SPETRALE

Analizzando il grafico (Fig. 16) si può notare come le varie tipologie di provini preparati, presentino tutte gli stessi valori di livello di grigio. Un risultato analogo è ottenibile misurando la risposta con l'obbiettivo al Germanio ed un filtro BP a 3050 nm (Fig. 15) anche in questo caso non sono distinguibili i gruppi a causa di un segnale registrato troppo basso. Con il filtro LP 2500 nm (un filtro che riesce ad acquisire tutta la porzione di medio infrarosso permessa dal sensore) si riesce a discriminare che c'è un progressivo aumento della riflettanza per campioni con densità minore (rapporto gesso/acqua più alto). Lo stesso incremento si riscontra utilizzando un filtro LP 3000 nm. Possiamo dunque tentare di individuare la banda in cui viene massimizzata la capacità di distinguere le varie tipologie di superficie utilizzando i vari filtri *band pass*. Con il filtro BP 3800 il segnale registrato aumenta notevolmente, utilizzando invece il filtro BP a 4300 nm si può notare un drastico decremento

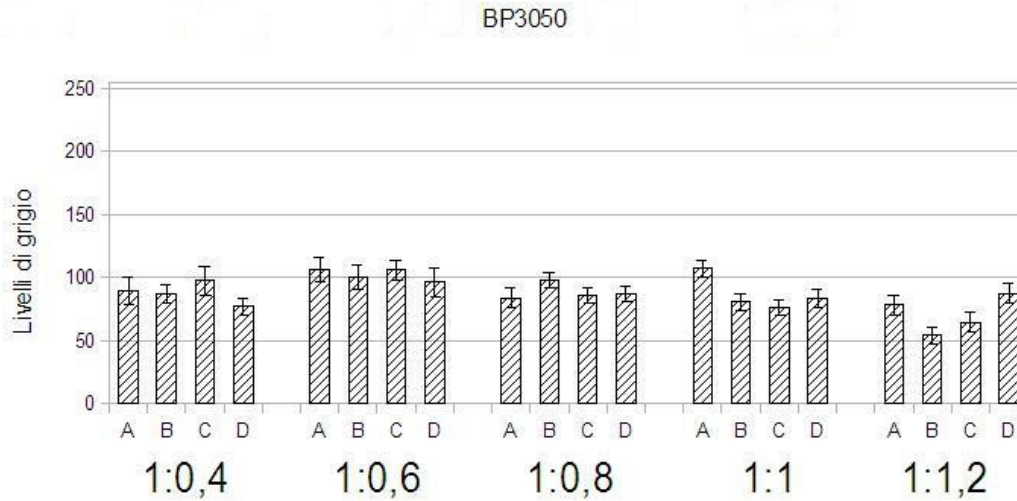


Fig. 15: Media dei livelli di grigio dei provini di gesso con diversi rapporti gesso/acqua calcolati sulle acquisizioni con l'obiettivo al Germanio ed il filtro BP 3040 nm.

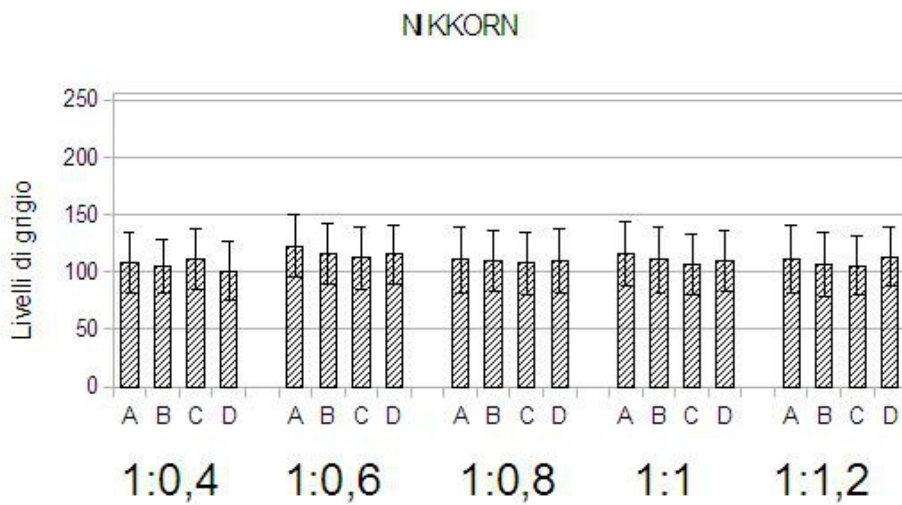


Fig. 16: Livelli di grigio per i vari provini a diversi rapporti di acqua gesso con l'obiettivo NIKKORN, con banda passante nel NIR.

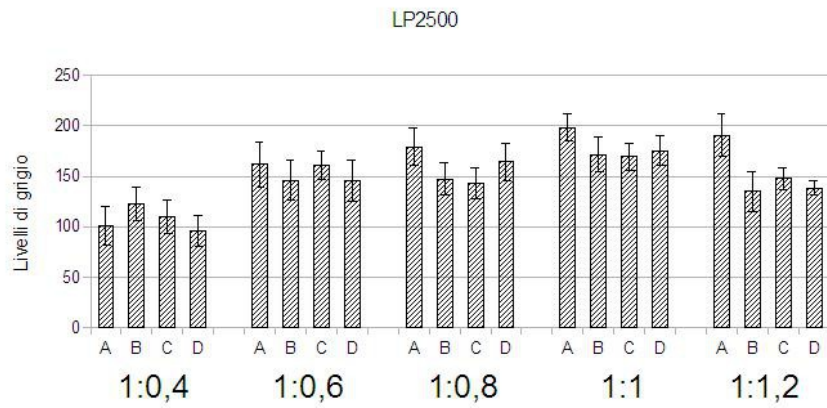


Fig. 17: Media dei livelli di grigio dei provini di gesso con diversi rapporti gesso/acqua calcolati sulle acquisizioni con l'obbiettivo al Germanio ed il filtro LP 2500 nm.

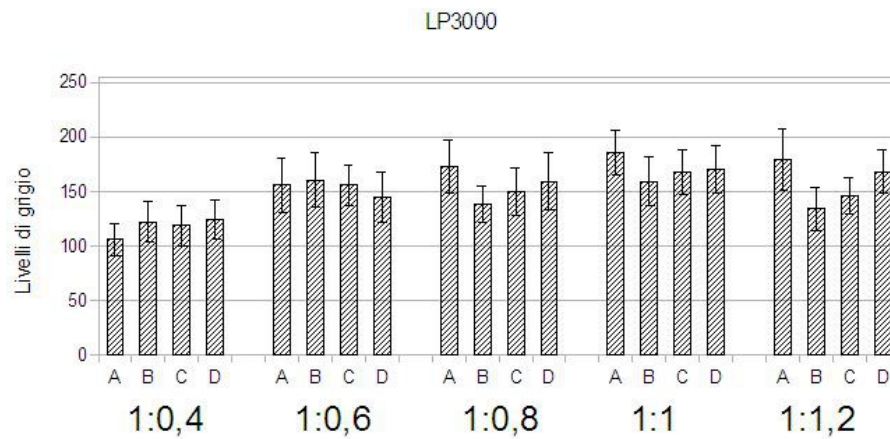


Fig. 18: Media dei livelli di grigio dei provini di gesso con diversi rapporti gesso/acqua calcolati sulle acquisizioni con l'obbiettivo al Germanio ed il filtro LP3000 nm.

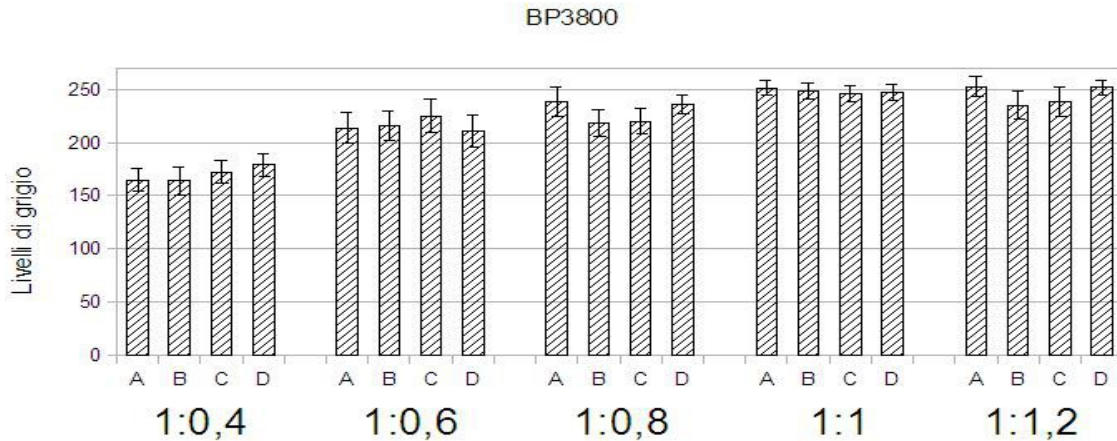


Fig. 19: Media dei livelli di grigio dei provini di gesso con diversi rapporti gesso/acqua calcolati sulle acquisizioni con l'obbiettivo al Germanio ed il filtro BP 3800 nm.

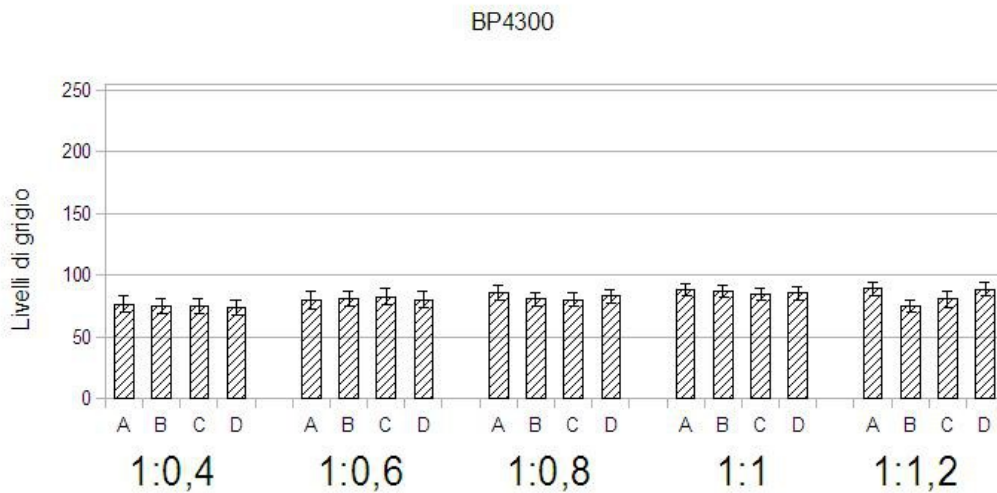


Fig. 20: Fig. 16: Media dei livelli di grigio dei provini di gesso con diversi rapporti gesso/acqua calcolati sulle acquisizioni con l'obbiettivo al Germanio ed il filtro BP4300 nm.

1.1.1 IL PASSAGGIO ALLA DEFINIZIONE DI UN RANGE DI RIFLETTANZA

Con degli opportuni standard di riflettanza è possibile associare al valore di livello di grigio registrato nella regione in cui è stato posizionato lo standard, un valore di riflettanza secondo la seguente formula:

$$\text{Livello di grigio calibrato} = \frac{255}{100} \times \text{Riflettanza certificata dello standard}$$

A questo punto è possibile definire per ogni banda spettrale un *range* di valori di riflettanza che lo stesso materiale può assumere variando la sua composizione microstrutturale o la morfologia della superficie come è stato dimostrato nei precedenti paragrafi. Dai dati raccolti si può notare come, già confrontando i livelli di grigio si possa dedurre che quando il materiale assorbe (BP3050, BP4300) il

range di riflettanza è molto ristretto, ricollegandoci al concetto di profondità della banda di assorbimento possiamo affermare che con il variare della composizione strutturale varia anche la profondità della banda di assorbimento, questo è probabilmente dovuto al fatto che l'alta assorbanza dei materiali in questa regione permette un completo assorbimento della radiazione a prescindere dalla morfologia strutturale, mentre a questa è strettamente connesso l'andamento della riflettanza, in cui c'è un contributo speculare.

1.2 I RISULTATI DELL'ANALISI MICROPROFILOMETRICA

	02A	03A	04A	05A	06B
S_q (μm)	11,8576	15,2844	17,75	10,1102	28,8356
S_a (μm)	6,0471	10,9779	14,4830	7,7054	22,7804

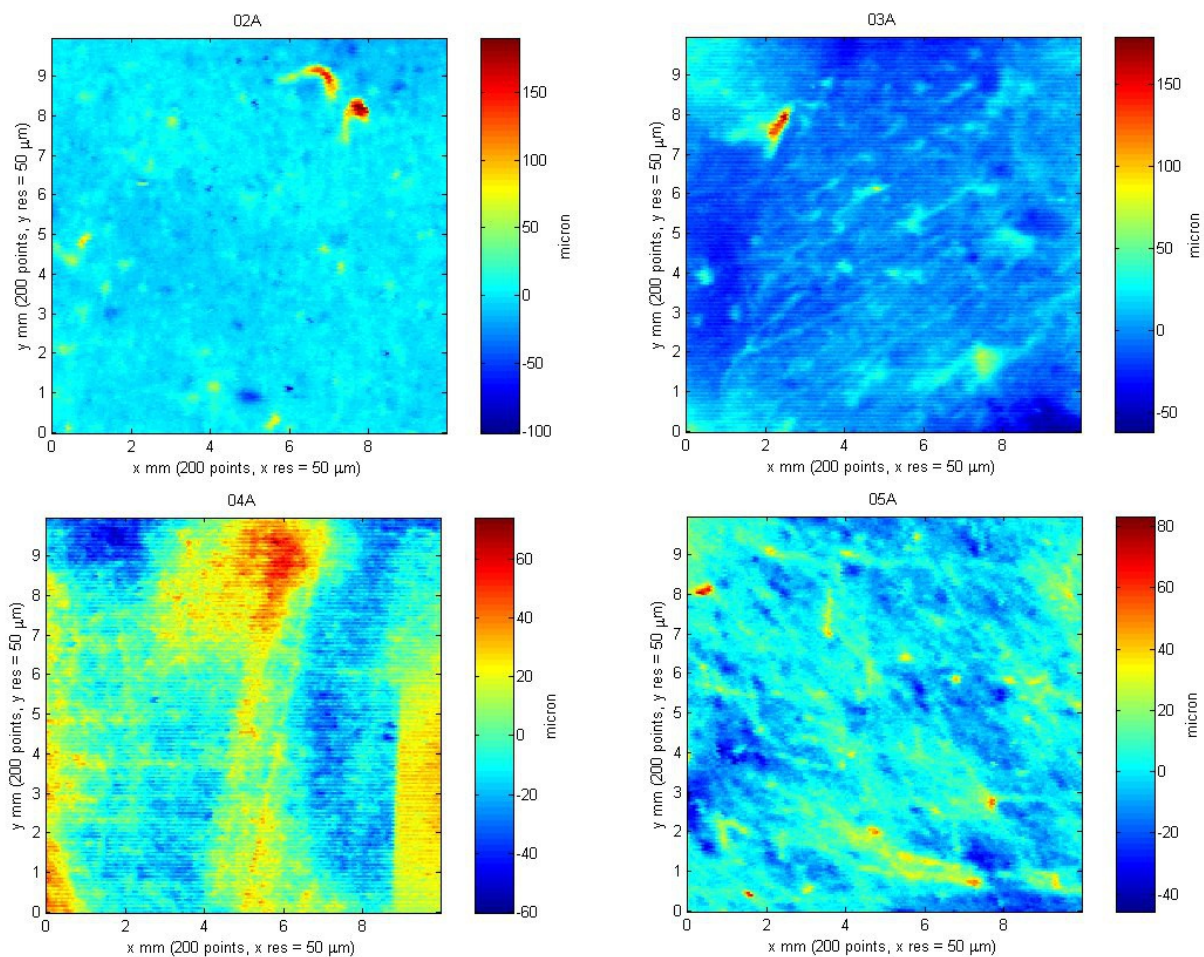


Fig. 21: le diverse superfici di quattro dei provini in gesso, si notino le diverse scale.

1.3 L'ANALISI POROSIMETRICA

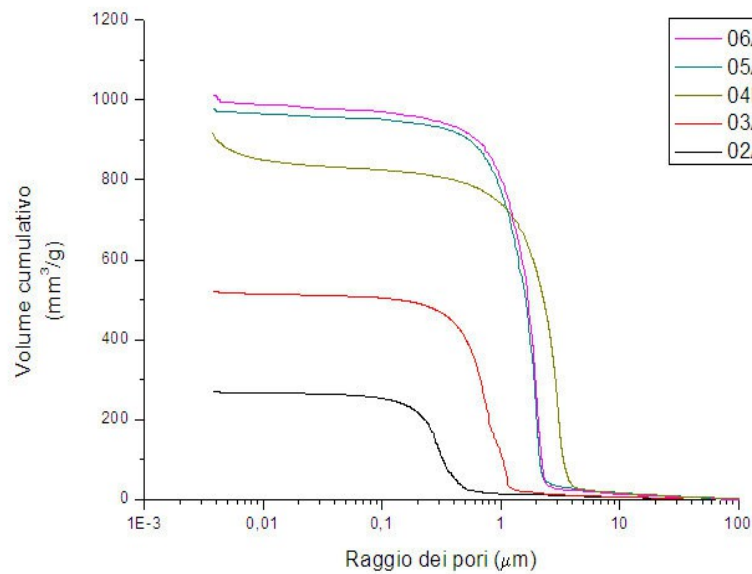


Fig. 22: Confronto tra i volumi cumulativi dei vari campioni di gesso.

Si può notare come il grafico rispecchi l'andamento determinato calcolandosi la densità apparente dei provini. La differenza di porosità è notevole per i primi quattro gruppi di campioni, mentre la porosità totale del gruppo 05 discosta di poco dalla porosità del gruppo 06. L'andamento della distribuzione dei pori non è invece così lineare, per illustrarlo sono state calcolate le derivate delle curve del grafico precedente.

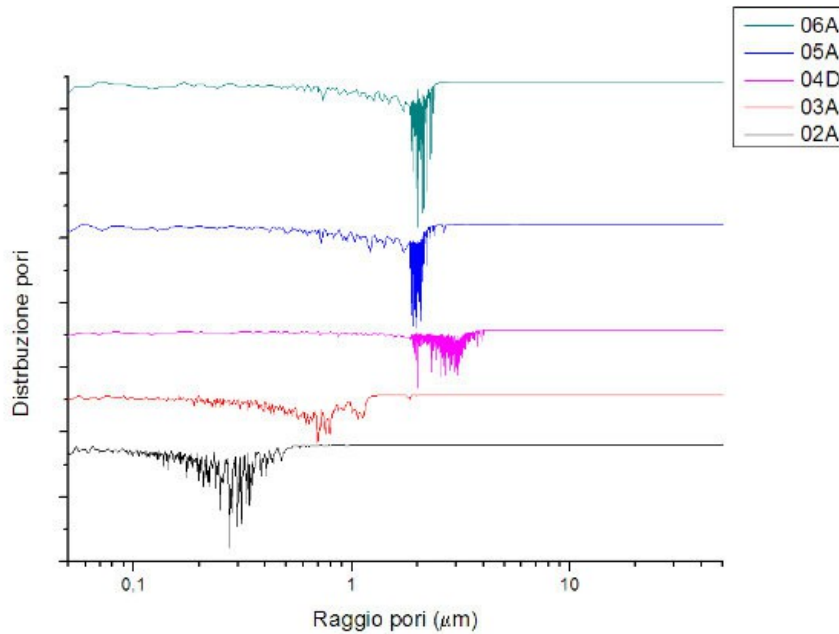


Fig. 23: Derivate del volume cumulativo rispetto al raggio dei pori. Quando il mercurio viene intruso nel materiale il valore della derivata ha un picco negativo, il valore della derivata per una certa pressione (corrispondente ad un determinato raggio) è quindi correlabile con la porosità complessiva per una certa regione di raggi dei pori.

Le differenze nella distribuzione dei pori rilevate dall'analisi anche in questo caso riguardano principalmente i primi quattro gruppi, il quarto ed il quinto gruppo hanno una distribuzione molto simile caratterizzata da una macro-porosità unimodale. I campioni più densi presentano una mesoporosità unimodale in una regione di raggi compresa tra 0,1 e 1 micron mentre il campione 04D ha un comportamento differente con una distribuzione bimodale, la prima moda può essere situata approssimativamente a valori di raggi di 3 μm mentre la seconda rispecchia il comportamento della moda delle distribuzioni del campione 06A e 06B. E' possibile che il gesso superato un certo limite di rapporto acqua/gesso assuma delle conformazioni micro-strutturali diverse rispetto a quelle assunte con rapporti acqua/gesso minori.

1.3.1 LA MODELIZZAZIONE DI UNA SUPERFICIE REALE: UN POSSIBILE USO DELLA POROSIMETRIA IN COMBINAZIONE CON LA MICROPORFILOMETRIA

Possiamo trattare tutti i lati del campione inserito nel dilatometro con lo stesso procedimento di levigatura utilizzato per la superficie in modo che il campione sia rappresentativo della struttura della superficie e non del bulk. Se assumessimo per valida l'equazione di Washburn la superficie del campione dovrebbe essere disseminata di pori cilindrici con raggi variabili. Il porosimetro ci da una distribuzione del volume dei pori e non il numero effettivo di pori di un determinato raggio, possiamo arrivare a calcolarci il numero dei pori, non ricorrendo ad altre tecniche analitiche, solo assumendo dei valori arbitrari per le altezze dei cilindri, ed eventualmente normalizzare il risultato per l'area del campione. E' importante capire che il poro è a tutti gli effetti una discontinuità che influisce sulla riflettanza: se il poro è più piccolo della lunghezza d'onda con cui si sta analizzando la superficie questo non può essere rilevato se invece il poro è abbastanza grande, la radiazione può penetrare al suo interno e non riemergere. La riflettanza del materiale dovrebbe dunque aumentare via via che la lunghezza d'onda utilizzata è maggiore rispetto al diametro medio dei pori. La

distribuzione di pori è a tutti gli effetti uno dei tanti parametri che determinano le proprietà ottiche di un materiale. La microprofilometria, nel descrivere questo aspetto del materiale, presenta notevoli limitazioni. La superficie ottenuta con il dato microprofilometrico difficilmente è correlabile con le proprietà ottiche del materiale a causa della scarsa risoluzione, la combinazione dei dati ottenuti con la porosimetria potrebbe incrementare la precisione con cui la superficie viene descritta. Uno dei pregi maggiori della microprofilometria è che ci fornisce una matrice di punti su un piano a tre dimensioni che è ciò che normalmente viene richiesto da molti modelli computazionali, di seguito verrà illustrato un metodo per poter aggiungere a questo modello i dati sulla porosità ottenuti attraverso altre tecniche.

Il dato fornito dallo strumento è la nuvola di punti (*points cloud*), un'insieme di punti con coordinate spaziali, dalla nuvola di punti è possibile ottenere una superficie attraverso degli algoritmi di ricostruzione, nel nostro caso abbiamo utilizzato il *Ball Pivoting Algorithm* un filtro di ricostruzione disponibile su MeshLab⁶³. Ottenuta la superficie l'abbiamo importata con Blender (Fig. 24 Fig.A) attraverso l'interfaccia Pyhon® (Fig. B) abbiamo compilato uno script che disponesse in modo random una serie di cilindri in un determinato range di diametri (Fig. C) attraverso un operatore booleano abbiamo sottratto al piano di superficie i cilindri precedentemente creati. Una metodologia di questo tipo potrebbe essere un'alternativa agli altri metodi⁶⁴ utilizzati normalmente in queste applicazioni.

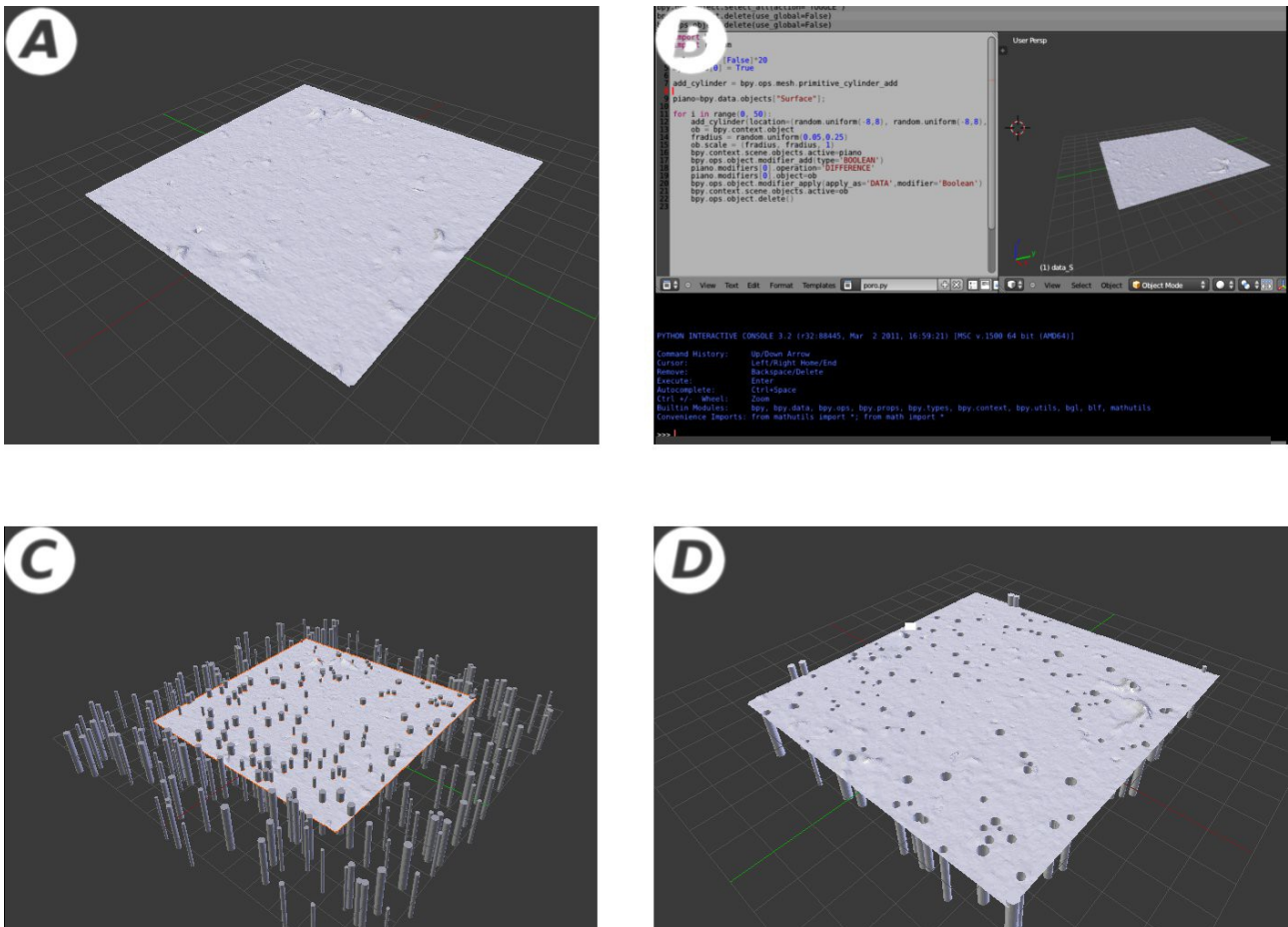


Fig. 24: procedimento proposto per aggiungere il dato porosimetrico alla superficie ottenuta con il microprofilometro.

63 MeshLab Visual Computing Lab -ISTI -CNR scaricabile al sito: <http://meshlab.sourceforge.net/>

64 A. G. Strozzi, J. Marquez, F. Trujillo, C. Duwig, B. Prado, P. Gamage, P. Delmas, **3D porous media liquid-solid interaction simulation using SPH modeling and Tomographic images**, MVA2009 IAPR Conference on Machine Vision Applications, May 20-22, 2009, Yokohama, JAPAN

1.4 CONSIDERAZIONI SULLA PREPARAZIONE DEI PROVINI: LA SCELTA DELLA METODOLOGIA MIGLIORE

La costruzione di provini dallo stesso materiale di partenza si è rivelato un utile strumento per studiare la risposta delle tecniche utilizzate al variare di un parametro strutturale. Capire che *range* di valori di riflettanza il materiale indagato possa assumere è un dato fondamentale per l'identificazione del materiale attraverso le tecniche di imaging. La morfologia della superficie è determinata principalmente da due contributi entrambi riconducibili alla tecnica utilizzata per prepararla: 1) le proporzioni dei costituenti del materiale, nel nostro caso acqua e gesso 2) la tecnica utilizzata per rifinire la superficie (nella fatti specie levigatura attraverso le carte vetrata). Tutte le combinazioni di questi due contributi dovrebbero essere esaminate per determinare il *range* di valori di riflettanza del materiale. Le proporzioni dei costituenti del materiale determinano la microstruttura del materiale, nel caso studiato si è visto che un intervallo di rapporti gesso/acqua compreso tra 1:0,4 e 1:1, può essere sufficiente per descrivere efficacemente le varie tipologie di campione, aumentare il rapporto gesso/acqua sopra 1:1 non comporta in genere un significativo cambiamento delle proprietà microstrutturali del materiale. A questo fatto bisogna aggiungere che già con rapporti 1:1 la lavorabilità del gesso è compromessa, allo stesso modo rapporti inferiori a 1:0,4 non permettono una stesura agevole, è quindi difficile, a meno che non siano stati commessi gravi errori nella messa in opera, trovare sul campo lo stesso materiale con caratteristiche al di fuori dal range proposto. Un parametro cruciale potrebbe essere l'uso degli additivi aspetto che per il momento abbiamo trascurato, tuttavia è probabile che la riflettanza rimanga comunque ristretta in questo campo di valori.

Per studiare il contributo della porosità interna di materiali con la stessa composizione chimica ma con differente porosità, la superficie non deve apportare nessun contributo all'analisi. Per far questo il metodo della levigatura non è efficace: la microstruttura del materiale, infatti, comporterà sempre una variazione morfologica della superficie nonostante si utilizzi lo stesso processo di levigatura per tutte le tipologie. Per studiare il contributo della porosità interna al materiale un buon metodo potrebbe essere quello di colare il gesso all'interno di uno stampo con la base liscia, ed utilizzare la parte a contatto con la base come superficie da esaminare. Per poter utilizzare questo metodo il materiale deve essere molto puro altrimenti, con il variare dei rapporti gesso/acqua, varieranno anche le quantità di additivi o inerti depositati sul fondo. Il lato superiore può invece essere levigato per studiare i contributi precedentemente esposti.

1.4.1 L'ANALISI SPETTROSCOPICA DEI CAMPIONI IN GESSO

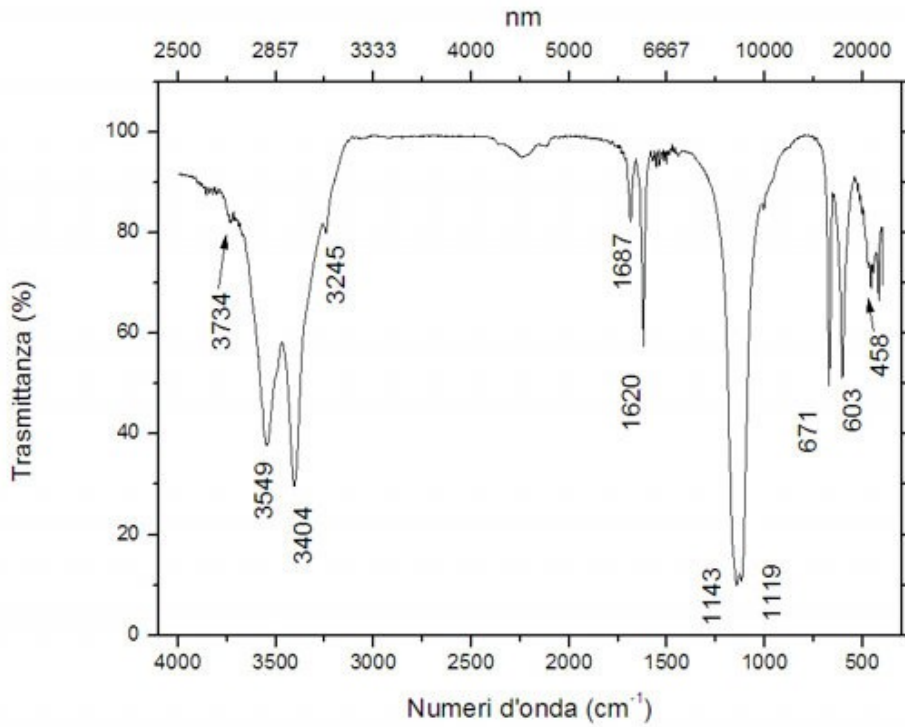
1.4.1.1 CONFRONTO TRASMITTANZA RIFLETTANZA

Come punto di partenza per analizzare l'interazione della radiazione con i campioni in gesso, abbiamo acquisito degli spettri in trasmittanza di alcuni campioni prelevati dai vari provini. L'attribuzione è stata eseguita consultando i riferimenti nelle note^{65,66}.

Si può notare da circa 3600 cm^{-1} a circa 3200 cm^{-1} la tipica banda di assorbimento dell'acqua relativa allo stretching simmetrico e antisimmetrico del gruppo -OH a cui è attribuibile anche la banda di assorbimento a 1640 cm^{-1} . I picchi a $1140, 1120, 1080\text{ cm}^{-1}$ sono riconducibili allo stretching asimmetrico del gruppo SO_4^{2-} mentre la relativa banda di bending si trova a circa 600 cm^{-1} .

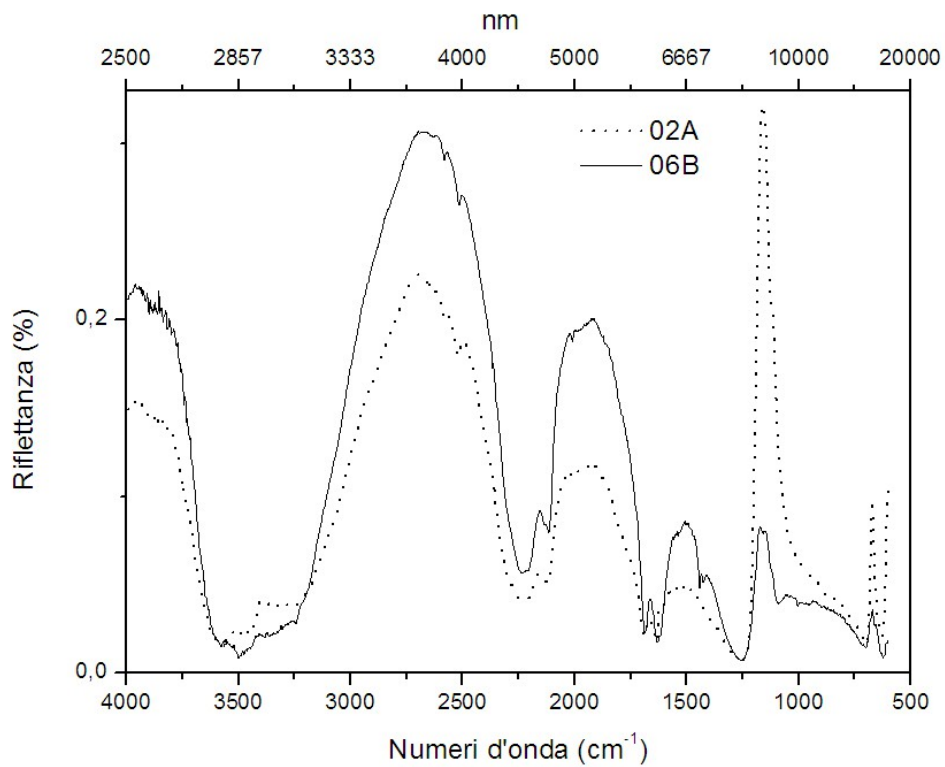
65 E.Knittle, W.Philips, Q.Williams, *An infrared and Raman spectroscopic study of gypsum at high pressures*, *Phys Chem Minerals* (2001) 28: 630-640

66 M.R. Derrick, S.Stulik, J.M.Landry, *Infrared spectroscopy in conservation science*, J. Paul Getty Trust (1999) p.194



Spettro 1: campione di polvere di gesso del campione 02A in pastiglia di KBr risoluzione 4 cm^{-1} , range da 4000 a 400 cm^{-1} .

Lo spettro in riflettanza è invece di più difficile interpretazione.



Spettro 2: Riflettanza del campione più denso 02A (linea tratteggiata) e del meno denso 06B (linea continua). Si noti intensificarsi del picco di riflettanza a 1157 cm^{-1} per il campione a densità maggiore.

Si può notare in generale un allargamento delle bande, la banda tra 2500 e 2000 cm^{-1} non è attribuibile direttamente al gesso sebbene si possa notare anche nello spettro in trasmittanza. Analizzando i campioni con diversi rapporti acqua/gesso si può notare come la posizione delle bande resti costante, tuttavia soprattutto per i campioni più densi (il gruppo 02) c'è un'intensificarsi del picco di riflettanza a 1157 cm^{-1} che supera la riflettanza della banda a 2700 cm^{-1} . La causa di questo aumento di riflettanza non è direttamente riconducibile ad un cambiamento della frequenza di risonanza di un gruppo funzionale, probabilmente l'origine di questo cambiamento è dovuto a dei fenomeni fisici correlati con la diversa diffusione che la radiazione presenta interagendo con la superficie dei materiali più densi.

1.4.2 L'ANALISI CHEMIOMETRICA DEGLI SPETTRI

Attraverso il pacchetto chemiometrico del software dello spettrometro, OPUS® 6.0 della Bruker Optik GmbH, è stata eseguita la PCA (*Principal Component Analysis*) e la *clustering* sugli spettri raccolti. Prima di eseguire l'analisi è stata fatta una normalizzazione degli spettri integrandoli a volume unitario. Questa procedura è stata eseguita sia sullo spettro in riflettanza tal quale, che sullo spettro elaborato con la trasformata di Kubelka-Munk. L'integrazione a volume unitario normalizza la riflettanza degli spettri, il microscopio ottico, infatti, avendo una profondità di campo molto limitata, registra valori di riflettanza più o meno bassi a seconda della distanza del campione per ogni misura si è quindi cercato di massimizzare il segnale, l'integrazione a volume unitario può correggere ulteriormente questo problema. Nell'imaging multi-spettrale, invece, avendo mantenuto sempre i parametri di acquisizione costanti non c'è stato bisogno di una normalizzazione per un confronto relativo.

1.4.2.1 L'ANALISI DELLE COMPONENTI PRINCIPALI

La PCA applicata all'analisi degli spettri permette di semplificare i dati mettendo in evidenza quali caratteristiche siano significative per descrivere adeguatamente l'intero gruppo di spettri raccolti^{67,68}. Per ottenere un dato utile è di fondamentale importanza che i campioni studiati presentino caratteristiche analoghe, e quindi abbiano una "diversità limitata"⁶⁹, l'utilizzo di questa tecnica per l'analisi di campioni dello stesso materiale ma con morfologia superficiale e microstruttura diversa ha quindi tutti i presupposti per permettere di ottenere dei buoni risultati.

67 L.Nørgaard, R. Bro, S. B. Engelsen, *Principal Component Analysis and Near Infrared Spectroscopy*, <http://www.foss.dk/~media/Files/Documents/IndustrySolution/Papers/CA/Principal%20Component%20Analysis%20and%20Near%20Infrared%20Spectroscopy.pdf.ashx> (Ultima consultazione 6/10/2012)

68 A. Daveri, G. Verri, F. Rosi, C. Miliani, P. Benedetti, F. Piqué, *Principal Component Analysis of Reflectance Medium Infrared Spectra for the Non-Invasive Identification of Organic Materials in Wall Paintings*, *Multivariate Analysis and Chemometry Applied to Environment and Cultural Heritage* 2nd ed., Ventotene Island, Italy, Europe, 1-4 June 2008

69 R. Piazza, *Chemiometria*, Dispense di lezione, A.A. 2008/2009

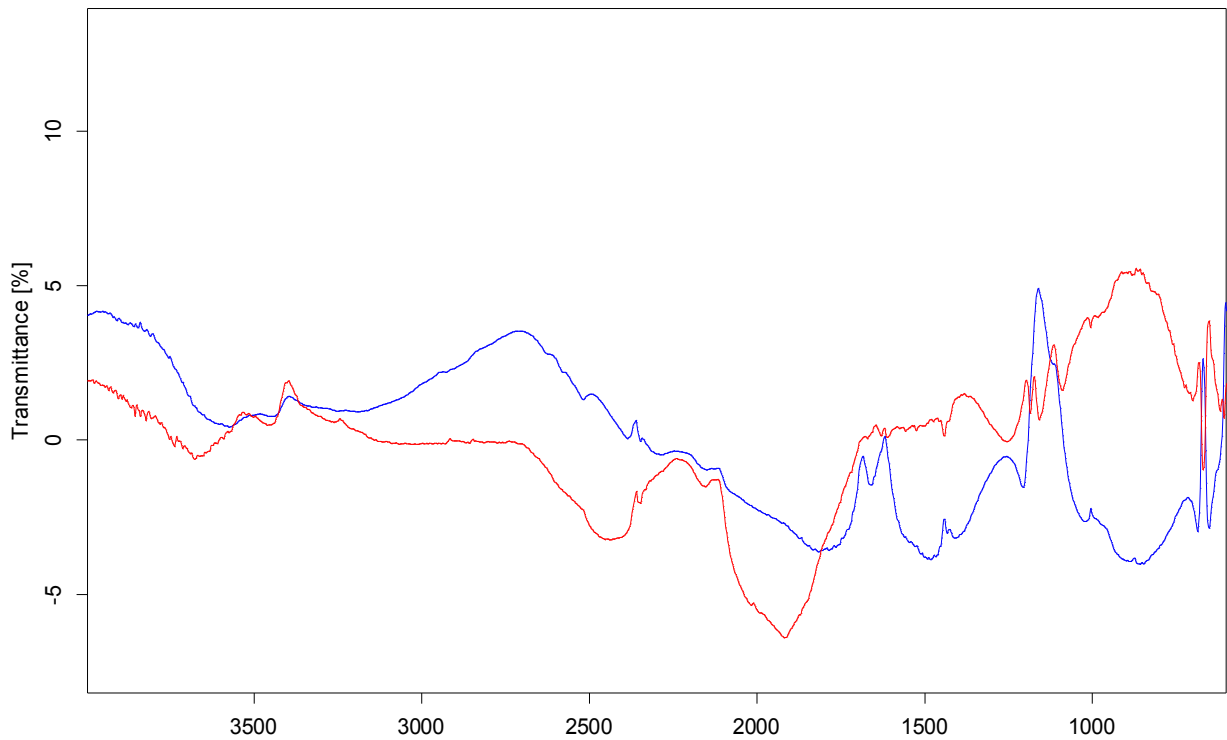


Grafico 1: Loading 1 (in blu) e loading 2 (in rosso)

I grafici dei loadings mettono in evidenza quali caratteristiche dello spettro predominano il picco a 1157 cm^{-1} e per esempio distintivo dei campioni più densi (cfr. Spettro 2) e viene riportato nel loading 1, si può infatti notare che il campioni più densi hanno un alto score per questa componente. Il grafico degli score mette in evidenza come ci sia un andamento non lineare per i campioni con diversa superficie, per il momento un'interpretazione dei risultati non è ancora possibile.

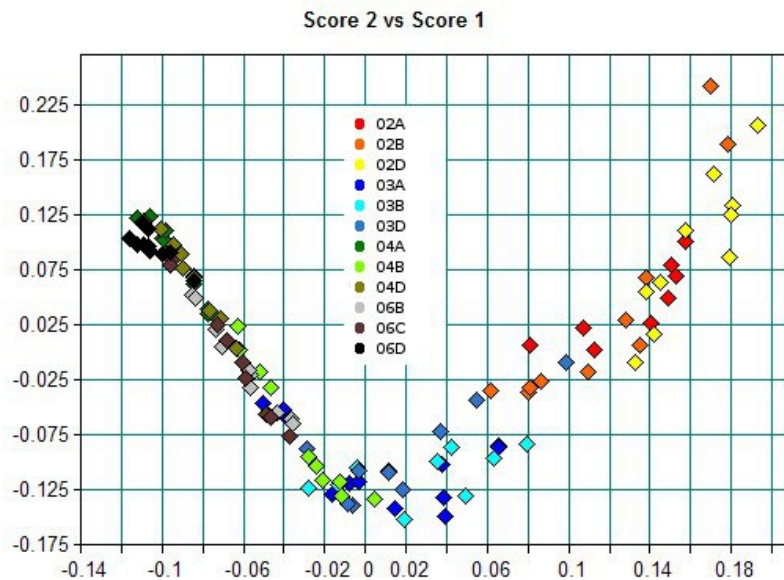


Fig. 25: Scores plot degli spettri in riflettanza dei provini a diverse densità (02 più denso, 06 meno denso)

1.4.2.2 L'ANALISI DELLE COMPONENTI PRINCIPALI SUGLI SPETTRI TRASFORMATI CON LA KUBELKA-MUNK

L'algoritmo di Kubelka-Munk permette di trasformare uno spettro in riflettanza in uno in assorbanza, questo tipo di algoritmo è applicabile quando l'interazione con la superficie è di tipo diffusivo e non ci sono fenomeni strettamente connessi con l'indice di rifrazione (es. bande reststrahlen) i campioni in gesso hanno nella maggior parte dei casi una superficie molto diffusiva abbiamo quindi provato ad applicare questo algoritmo per semplificare l'interpretazione dei risultati.

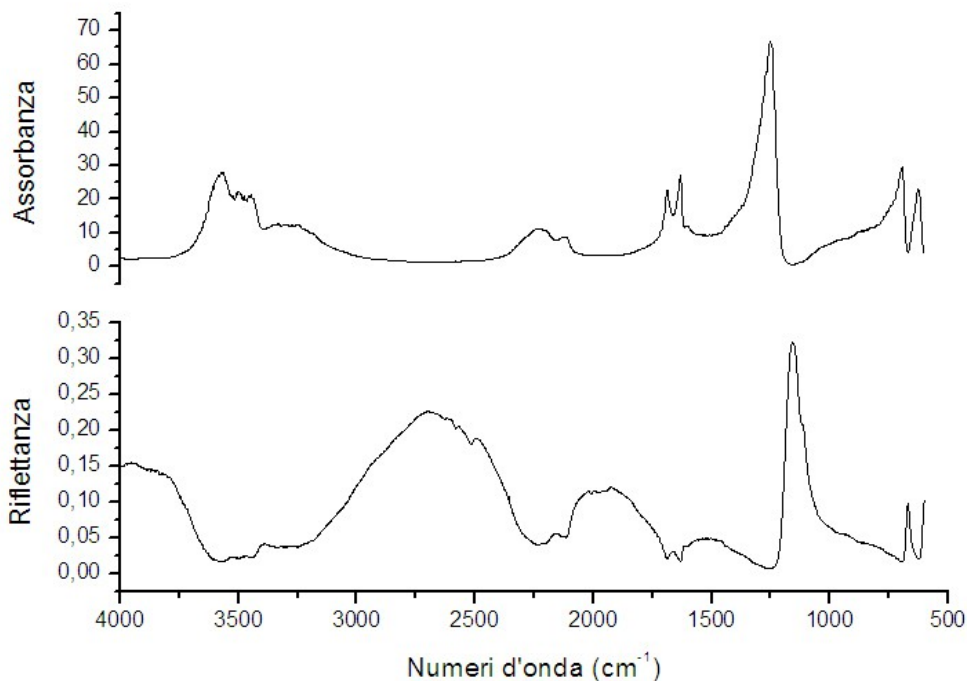


Fig. 26: Spettro in riflettanza del campione 02A prima (sotto) e dopo (sopra) l'algoritmo di Kubelka-Munk.

Anche in questo caso prima di svolgere la PCA gli spettri sono stati normalizzati a volume unitario.

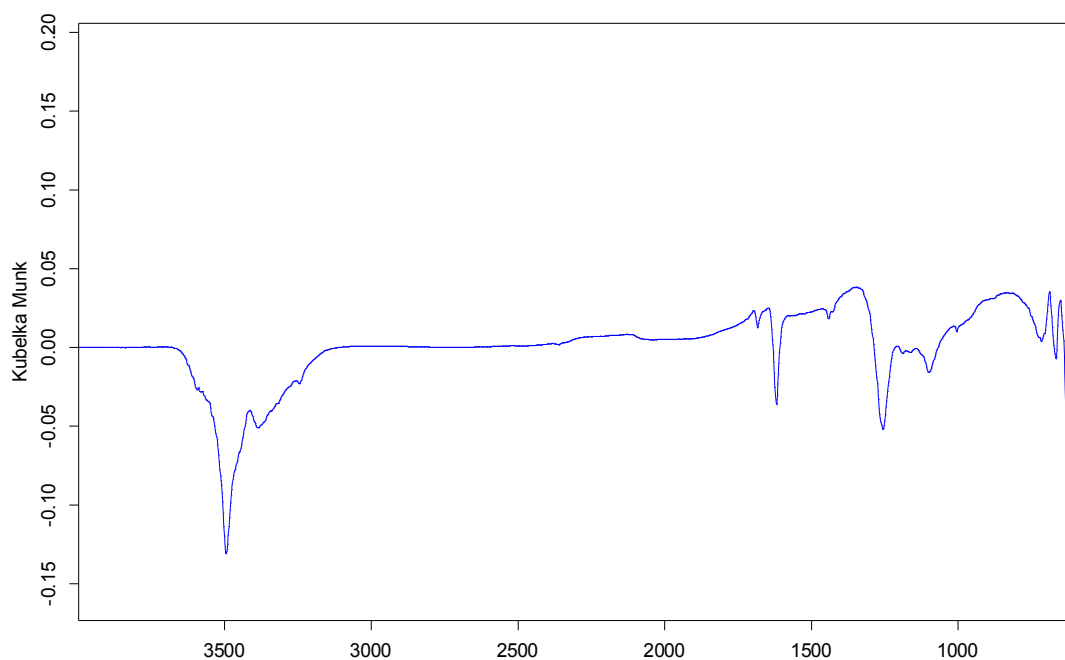


Fig. 27: Loading 1 della PCA svolta sugli spettri con trasformati con l' algoritmo di Kubelka-Munk

Il loading 1 in questo caso ha lo stesso andamento dello spettro in trasmissione (cfr. Spettro 1), sebbene la trasformata di Kubelka-Munk porti ad uno spettro in assorbanza la successiva analisi con la PCA eseguita dal software può portare indifferenziatamente a valori negativi o positivi per il loading⁷⁰, in questo caso possiamo leggere lo spettro come se fosse in trasmittanza, nonostante l'andamento sia molto simile a quello dello spettro in trasmissione, controllando i picchi si può notare come questi subiscano spostamenti anche oltre i 100 cm⁻¹.

Trasmittanza	Kubelka-Munk	Loading 1 KM
3549	3569	3495
3404	3502	3385
1620	1631	1619
1143	1251	1256
1119	/	1098
671	694	716
458	626	621

Tabella 1: confronto picchi registrati sullo spettro del gesso in trasmittanza sulla trasformazione dello spettro attraverso l'algoritmo di Kubelka-Munk e sul loading 1 degli spettri trasformati con questo algoritmo.

Si potrebbe ipotizzare che l'analisi delle componenti principali abbia identificato il contributo dovuto agli assorbimenti dei gruppo funzionali, che, trattandosi sempre dello stesso materiale dovrebbe essere identico per tutti i campioni, e che descriva l'influsso della superficie, che varia a seconda dei diversi rapporti gesso/acqua, attraverso le altre componenti principali. In realtà anche con la seconda componente principale sono identificabili dei picchi riconducibili allo spettro di assorbimento del materiale.

⁷⁰ questo perché uno spettro in assorbanza può essere descritto in egual modo da un loading con dei picchi positivi moltiplicato da uno score positivo oppure da un loading con dei picchi negativi moltiplicato per un score negativo

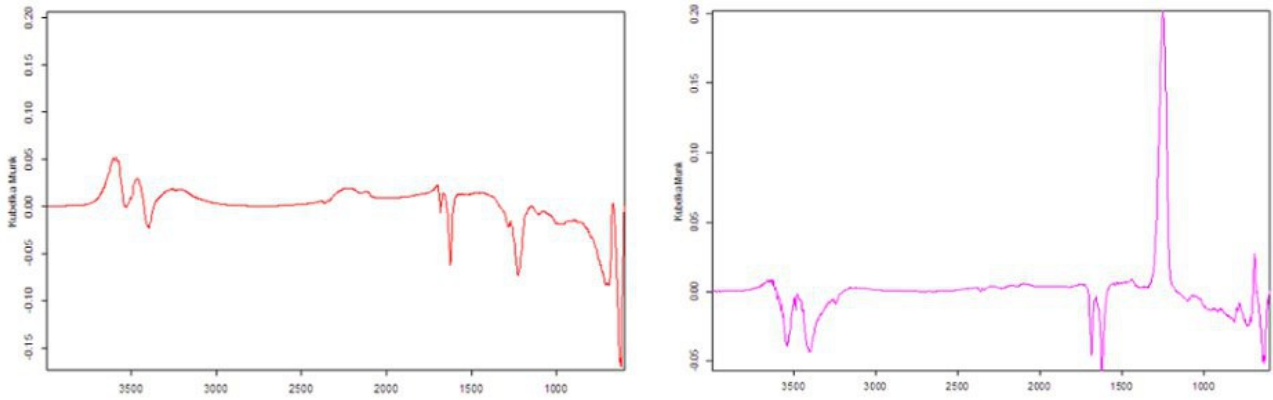


Fig. 28: Loading 2 e loading 3 degli spettri dopo l'elaborazione con le formule di Kubelka-Munk

Analizzando lo score plot si può notare come ci sia una discriminazione dei gruppi in particolare si può notare come siano facilmente distinguibili i gruppi relativi ai campioni con rapporto gesso/acqua maggiore (più densi) mentre i gruppi 04 e 06 (meno densi) si distinguono in minor misura. A differenza dello score plot degli spettri non elaborati si può notare una distinzione più marcata delle varie tipologie di campione.

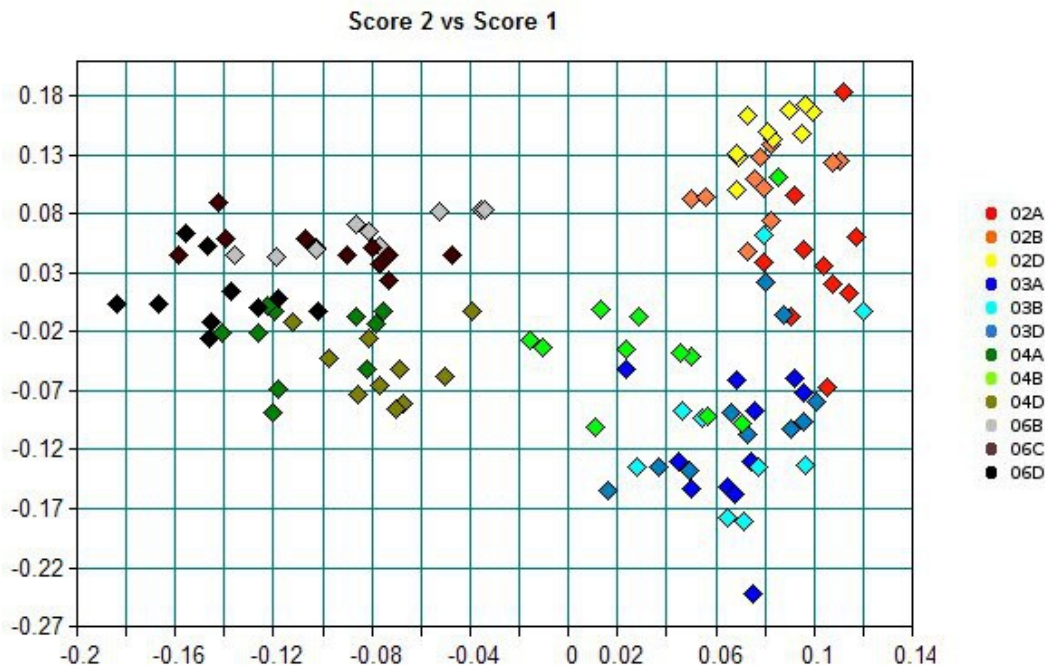


Fig. 29: Scores plot degli spettri dopo l'elaborazione con la formula di Kubelka-Munk

1.4.2.3 L'ANALISI DELLE COMPONENTI PRINCIPALI NELLE VARIE REGIONI DELL'INFRAROSSO

Abbiamo utilizzato la PCA degli spettri in riflettanza normalizzati in varie regioni dell'infrarosso per capire se c'è una variazione di potere discriminativo nelle diverse regioni spettrali.

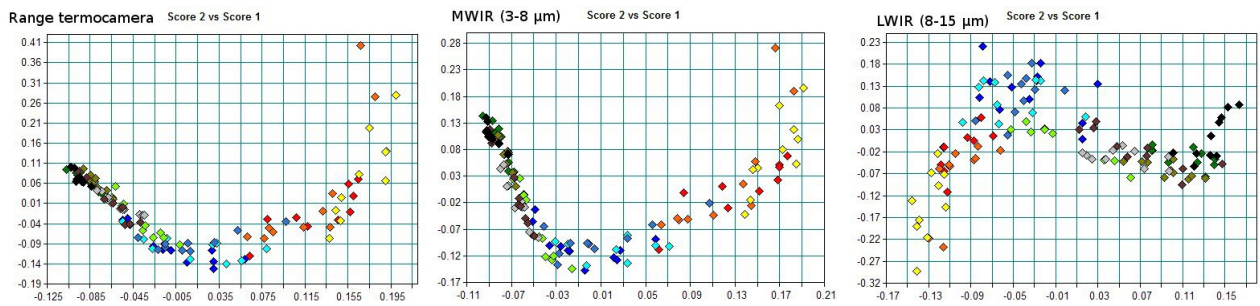


Fig. 30: Socres plot in diverse regioni dello spettro: nel range della termocamera da 2,5 a 5 micron, nel MWIR e nel LWIR.

Si può notare come la capacità discriminativa resti molto simile. Nella regione del LWIR, lo scores plot identifica con più precisione i due gruppi di campioni con rapporto gesso/acqua minore, questo probabilmente è dovuto all'aumentare della componente di luce riflessa, che si verifica nell'infrarosso, un fenomeno strettamente connesso con la microstruttura del materiale.

1.4.2.4 L'ANALISI CLUSTERING

Per determinare se fosse possibile discriminare le classi di appartenenza oltre allo score plot abbiamo utilizzato anche un algoritmo di clustering. Gli spettri precedentemente normalizzati a volume unitario sono stati mediati, le medie così ottenute sono state analizzate utilizzando l'algoritmo di Ward. Il risultato è analogo a quello ottenuto con con la PCA. L'algoritmo è in grado di distinguere le classi dei campioni più densi (02,03) ma non quelle dei campioni meno densi (04,06).

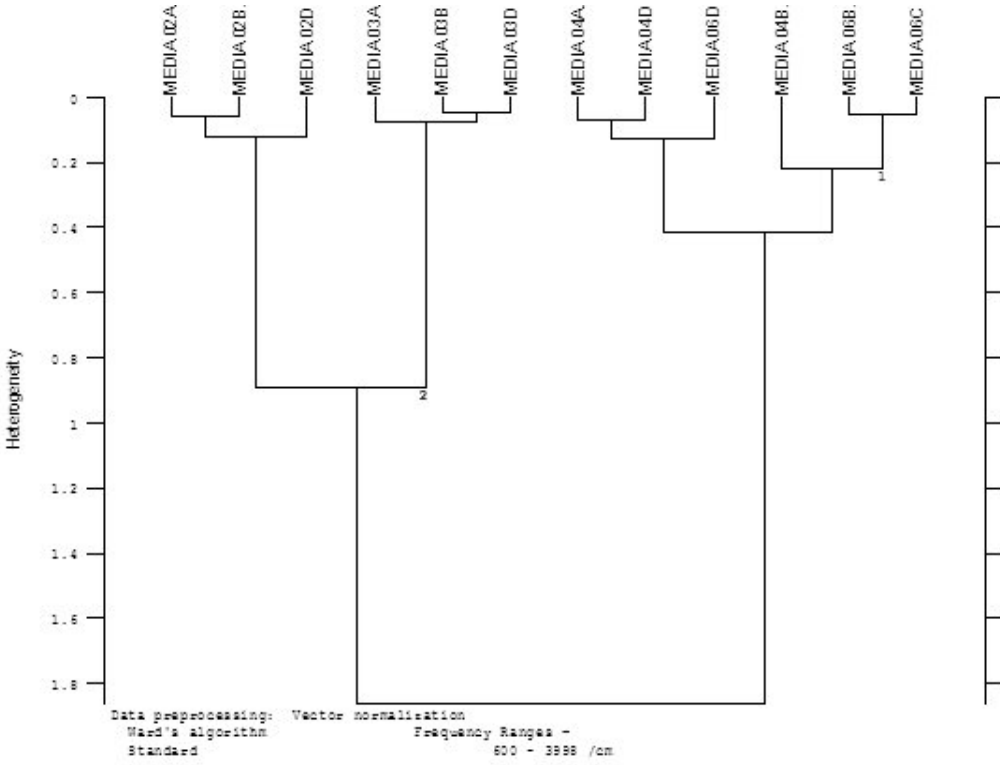


Fig. 31: Clustering con l'algoritmo di Ward sugli spettri mediati raccolti in riflettanza.

Abbiamo ripetuto il processo per il range in cui opera il sensore della termocamera.

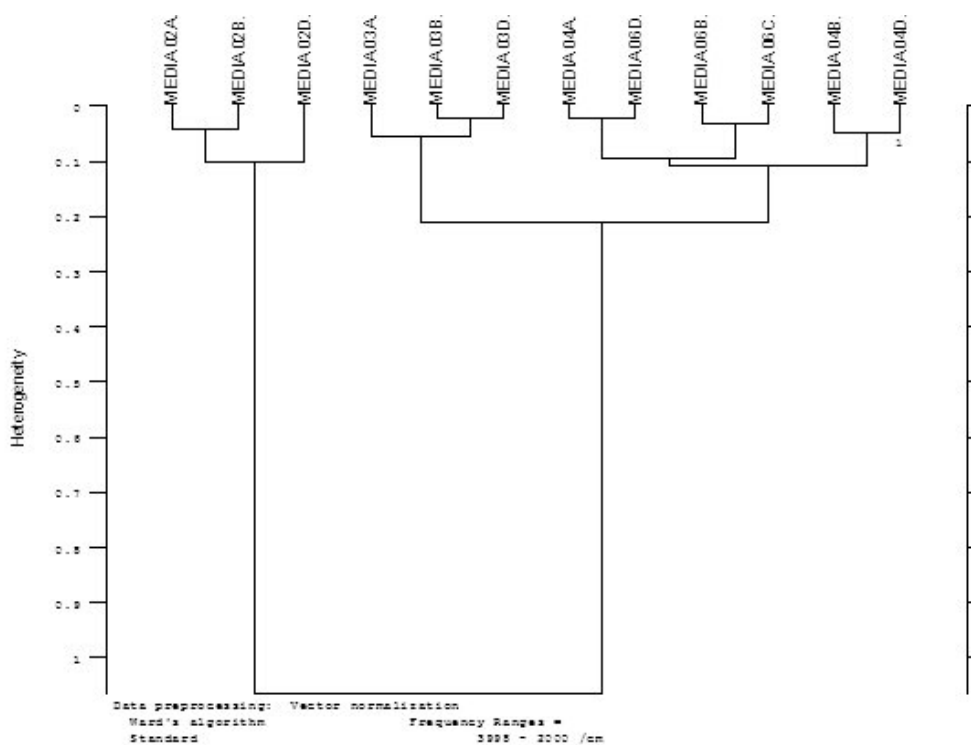


Fig. 32: Clustering con l'algoritmo di Ward sugli stessi spettri ma sulla banda spettrale in cui opera il sensore della termocara

In questo caso c'è una più marcata distinzione tra il gruppo a densità più alta (02) e le altre tipologie, apparentemente sembra che il picco a 1157 cm^{-1} distintivo del campione a densità più alta non sia in realtà determinante nel distinguere le varie tipologie di provino.

1.4.2.5 CONSIDERAZIONI SUI RISULTATI OTTENUTI

L'analisi chemiometrica ha messo in evidenza le diverse proprietà ottiche dei gruppi con rapporto acqua/gesso differente le differenze sono state messe in evidenza anche dall'analisi clustering che ha permesso di identificare con precisione il gruppo 02 e 03 il gruppi 04 e 06 hanno invece proprietà caratteristiche simili e non sono distinguibili. Per il momento non è stato possibile identificare i precisi aspetti chimico-fisici che permettono tale discriminazione. La metodologia migliore per analizzare questo tipo di campioni prevede un'ordine di campionamento casuale (è meglio per esempio non procedere in ordine, per esempio dai campioni più densi a quelli meno densi, ma analizzare in successione campioni appartenenti a gruppo diversi) la spettroscopia infrarossa in riflessione, infatti, lavora con quantità di segnale molto basse, la deriva strumentale potrebbe quindi portare ad degli andamenti degli spettri legati alle condizioni di misurazione (es. temperatura del sensore) e non ad una variazione di risposta ottica del materiale. E' fondamentale l'utilizzo del microscopio ottico per sapere cosa si sta campionando soprattutto per i campioni in cui sono presenti impurità.

1.5 L'ANALISI DEI CAMPIONI DI CARBONATO DI CALCIO

1.5.1 L'ANALISI MUTLI-SPETTRALE DEI PROVINI IN CARBONATO DI CALCIO

Seguendo la stessa metodologia utilizzata per analizzare i campioni in gesso, sono state acquisite

immagini relative a sei regioni spettrali nel medio infrarosso.

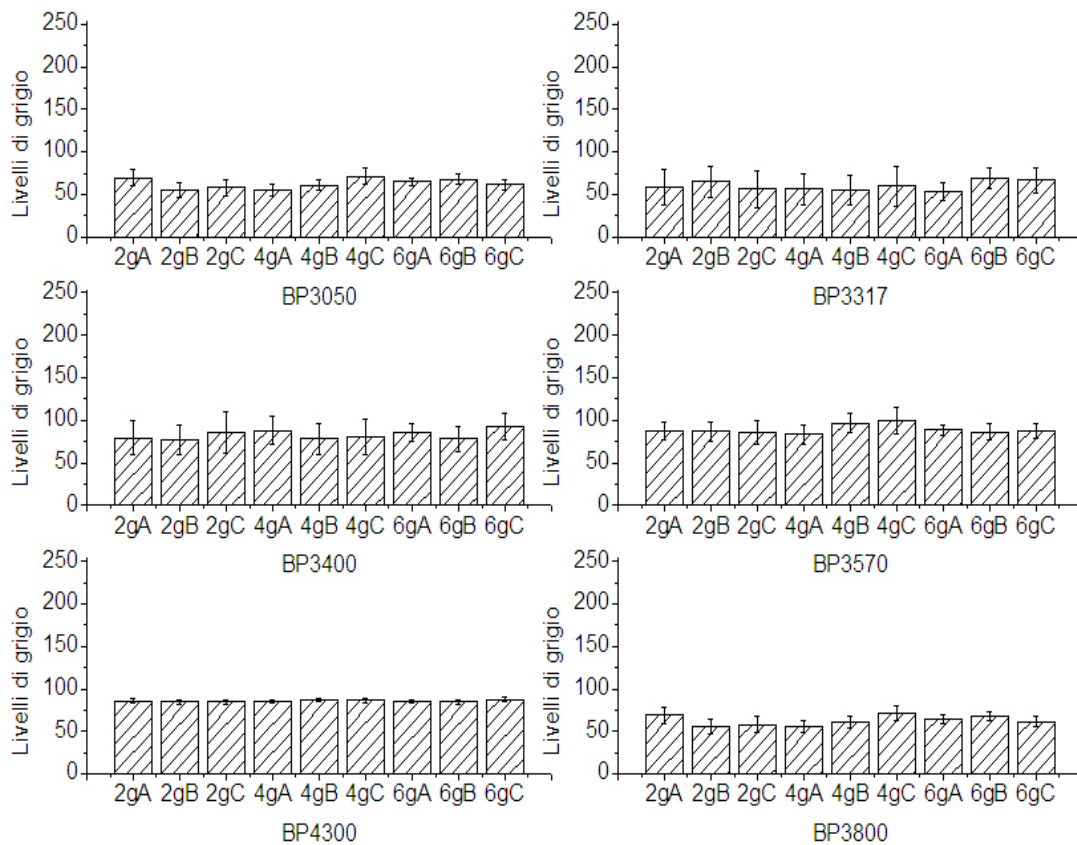


Fig. 33: Analisi multispettrale dei provini in carbonato con diverse morfologie strutturali.

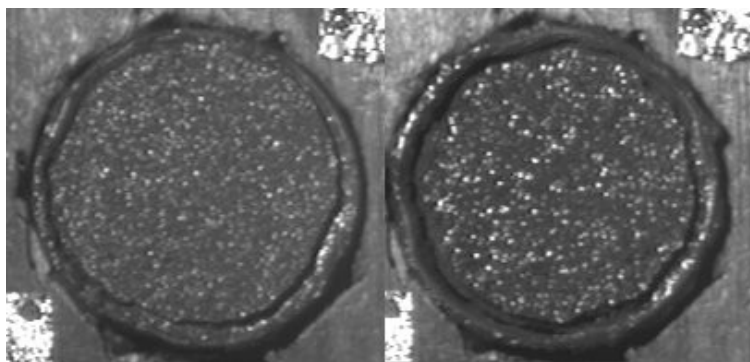


Fig. 34: Comparazione provino 6gC e 2gC con BP3800. Si può notare la riflessione speculare diversa sia in intensità che in distribuzione dei picchi.

Si può notare come la procedura utilizzata per acquisire il livello di grigio (una media di un'area di 14000 pixel) minimizza le differenze di riflettanza tra i vari campioni. In definitiva, nel caso in esame, mediando una area molto grande è possibile ottenere una stima di riflettanza (usando degli opportuni standard) indipendente dalla morfologia superficiale.

1.5.2 RISULTATI DELL'ANALISI MICROPROFILOMETRICA

	2gA	2gB	2gC	4gA	4gB	4gC	6gA	6gB	6gC
S _q		95			56		34	33	53
S _a		76			45		26	26	43

1.5.3 L'ANALISI CON IL MICRO FT-IR DEI PROVINI IN CARBONATO DI CALCIO

Analizzando lo spettro in riflettanza ottenuto con il microscopio FT-IR possiamo notare due picchi di riflettanza a 1407 e 871 cm^{-1} . Questi picchi sono probabilmente dovuti all'effetto reststrahlen e sono connessi con l'assorbimento causato dallo stretching del gruppo CO_3^{2-} a 1490-1370 cm^{-1} e con il bending del gruppo O-C-O a 910-850 cm^{-1} .

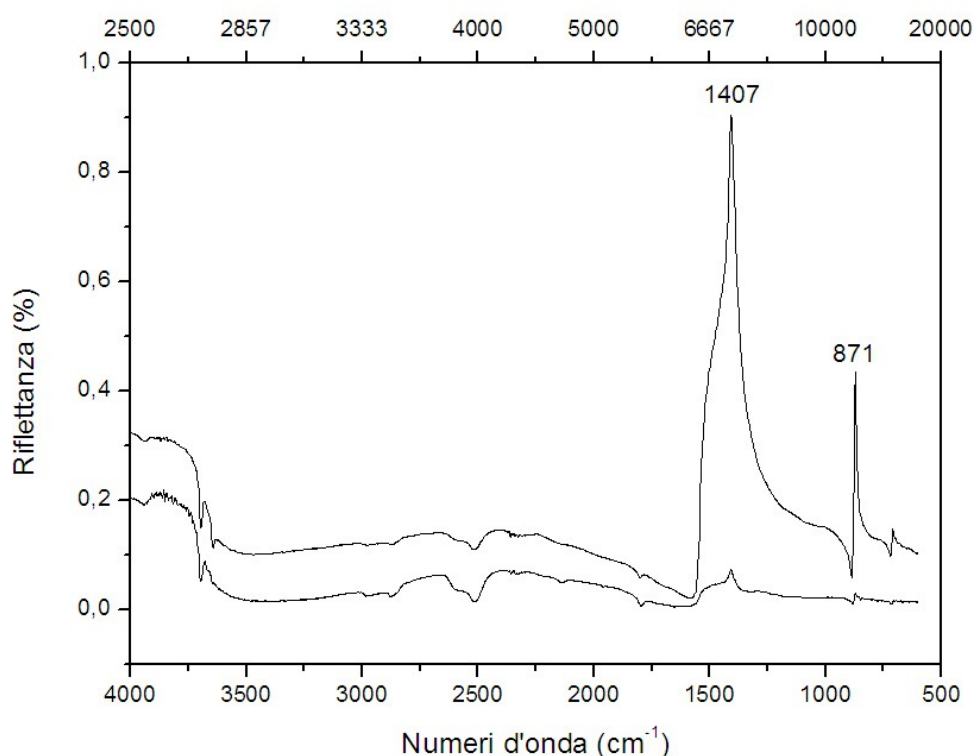


Fig. 35: Spettri in riflettanza del carbonato di calcio si notino le due bande di reststrahlen a 1471 e 871 cm^{-1} .

1.5.4 L'ANALISI CHEMIOMETRICA E CLUSTERING DEGLI SPETTRI RACCOLTI

Anche in questo caso prima di procedere con l'analisi chemiometrica abbiamo normalizzato gli spettri a volume unitario.

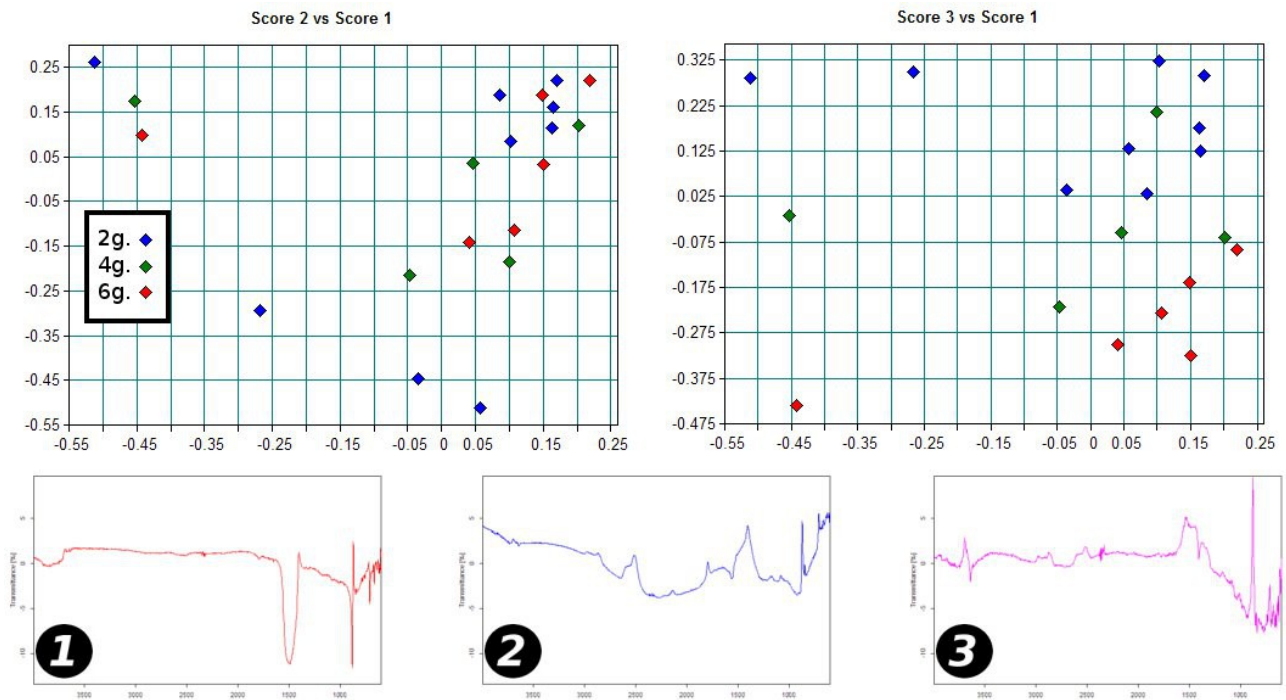


Fig. 36: Scores plots e componenti principali dell'analisi chimetrica svolta sui campioni di carbonato di calcio. Sugli stessi dati è stata fatta la clustering, utilizzando l'algoritmo di Ward.

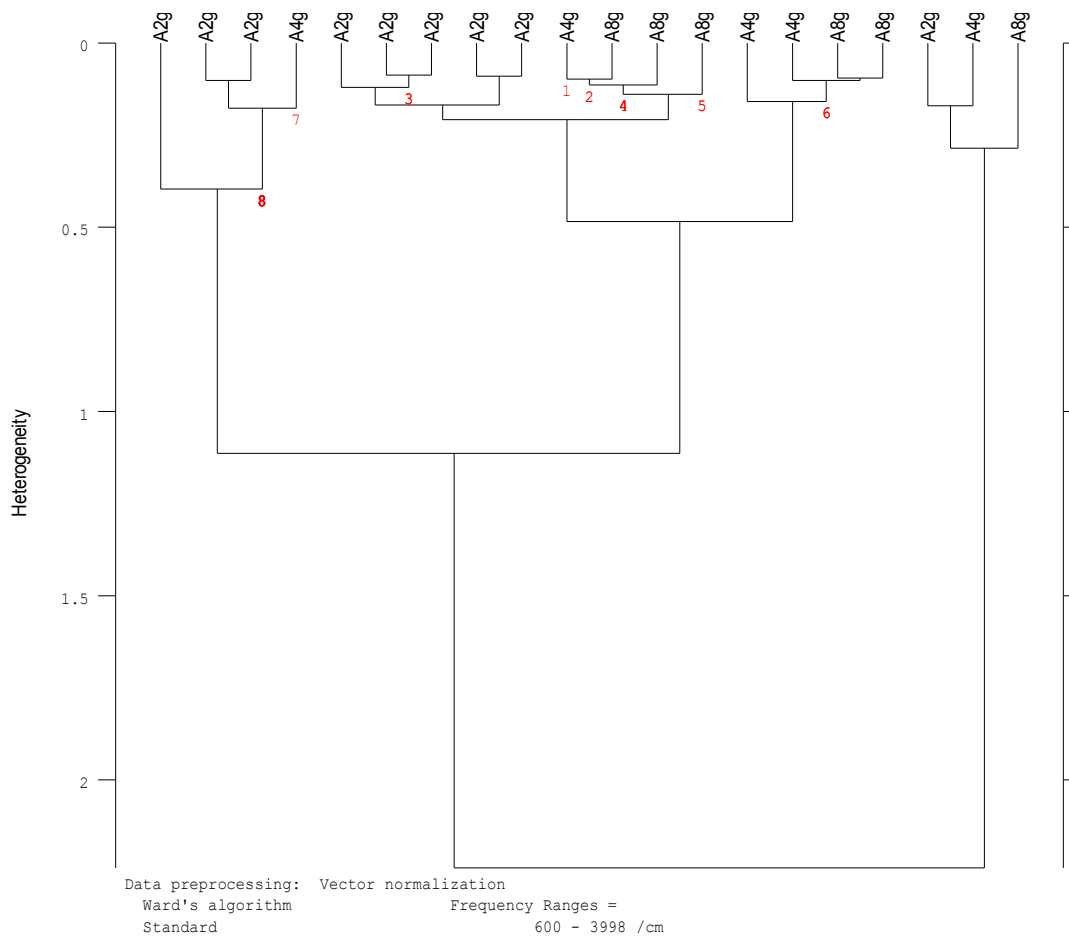


Fig. 37: Clustering degli spettri registrati sui provini in carbonato con diverse morfologie superficiali

1.5.4.1 CONSIDERAZIONE SUI RISULTATI OTTENUTI

Il microscopio FT-IR indaga uno spot molto ridotto di superficie, il risultato ottenuto è quindi rappresentativo di una porzione limitata di campione. L'analisi degli scores plots e della clustering ha messo in evidenza come per i campioni in carbonato di calcio non sia possibile correlare le caratteristiche dello spettro registrato ad una determinata classe. Tutti i campioni sembrano comunque presentare un'alta varianza, questa è dovuta principalmente alla variazione delle due bande reststrahlen a 1407 e 871 cm^{-1} . L'effetto reststrahlen ha una forte dipendenza con l'angolo di incidenza della radiazione, le variazioni potrebbero essere spiegate con il fatto che il profilo irregolare della superficie comporti un'interazione del raggio infrarosso dello spettrometro con diversi angoli di incidenza a seconda della zona di campione indagata. E' plausibile quindi che la variazione di intensità che si registra sia solamente dovuta ad diverso angolo di incidenza e dell'effetto che ha sulle proprietà ottiche del materiale.

- APPLICAZIONE DELL'IMAGING MULTISPETTRALE PER L'IDENTIFICAZIONE E LA MAPPATURA DEI SOLFATI

La solfatazione dei dipinti murali su intonaco carbonatico e in generale dei composti a matrice carbonatica è un processo di degrado molto diffuso. Il solfato di calcio emi-idrato o bi-idrato è un sale bianco solubile nel visibile difficilmente distinguibile dal carbonato di calcio ma con solubilità molto maggiore. Il solfato può quindi essere facilmente dilavato portando alla perdita di ingenti quantità di materiale.

Per questo motivo sono necessarie delle tecniche di analisi in grado allo stesso tempo di identificare il prodotto di degrado e di monitorare lo stato di conservazione mappando e controllando il processo degradativo e indirizzando l'intervento del restauratore. La mappatura della solfatazione, per il conseguente intervento desolfatante, è da sempre stata un problema per i diagnostici ed il più delle volte è stata trattata indifferenziatamente l'intera superficie con composti desolfatanti potenzialmente dannosi. Massa⁷¹ ha messo a punto un metodo che prevedeva l'utilizzo di impacchi di resine a scambio ionico da applicare sulle superfici in vari punti per poi analizzarne quantitativamente il contenuto di ioni solfato attraverso tecniche come l'XRF o di microanalisi elementari ed indirizzare dei trattamenti di desolfatazione mirati. Tale metodo per quanto ingegnoso è molto laborioso e porta all'acquisizione di dati relativi a pochi punti, con il conseguente problema della significatività del campionamento.

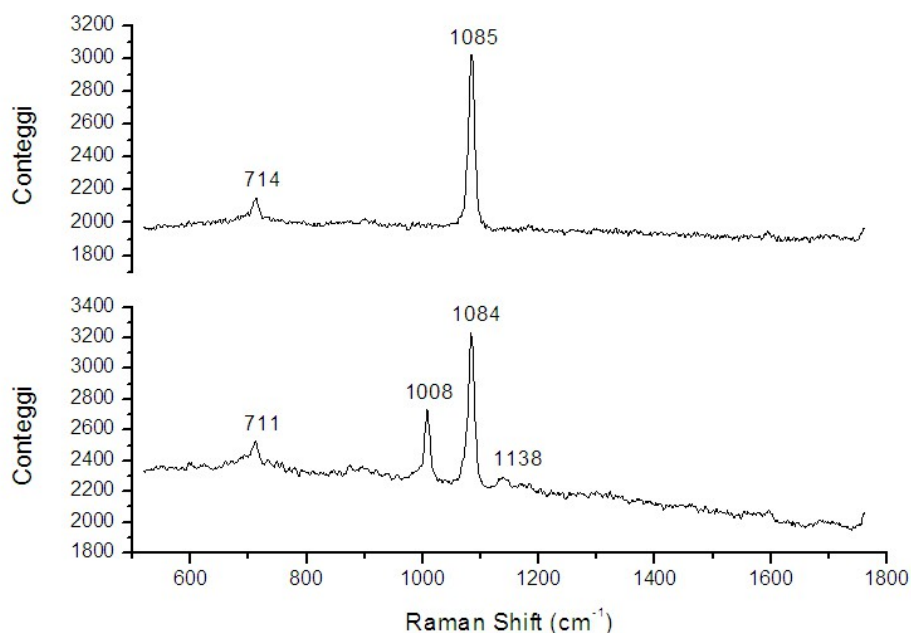
Dallo studio sulla risposta nel medio infrarosso del gesso e del carbonato di calcio è stato messo in evidenza che ci sono delle bande in cui i due composti hanno un comportamento molto diverso. Per testare la capacità di discriminare questi due materiali, che nel visibile si presentano entrambi come solidi bianchi, abbiamo solfato dei provini di intonaco stagionato, con dell'acido solforico diluito al 5 e al 2%. La soluzione acida è stata stesa a pennello in righe parallele su cinque provini rappresentativi di diverse tipologie di intonaco. I provini TP4 e TP7 sono provini con strato di intonaco, intonachino e strato di finitura in grassello, rappresentativi della superficie della tecnica del *graffito*. Il provino S2 e la tipologia di intonaco tradizionale con arriccio, intonaco e intonachino rifinito a spatola, il provino S3 è rappresentativo di un intonaco alterato senza strato superficiale mentre l'S4 riproduce un intonaco grezzo senza finitura.

71 V. Massa, A. Pasetti, G. Pizzigoni, *La pulitura desolfatante di superfici carbonatiche sviluppo di un procedimento innovativo*, SCIENZA E BENI CULTURALI Il Cantiere della Conoscenza - Il Cantiere del Restauro, BRESSANONE, 27 - 30 giugno (1989) SCHEDA 0107 1299

1 - L'ANALISI CON IL RAMAN HANDHELD

Per mettere a punto un approccio non invasivo la strumentazione per le analisi *in situ* deve essere portatile e facilmente utilizzabile, per questo motivo, per identificare i solfati, abbiamo utilizzato lo spettrometro Raman Xantus-1 della BaySpec, un Raman handheld dotato di un laser che opera a 785 nm con un potenza variabile da 70 a 500 mW. Un reticolo VP a trasmissione disperde la radiazione in un sensore CCD di 1024 elementi, termo-elettricamente raffreddato oltre $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lo spettrometro ha una risoluzione spettrale di circa $12\text{-}13\text{ cm}^{-1}$ ed è direttamente integrato con un tablet PC e quindi con un software per l'acquisizione e l'analisi degli spettri. L'analisi non è servita solo per confermare l'avvenuta solfatazione della superficie, ma anche per testare un approccio combinato di tecniche di mappatura (imaging nel medio infrarosso) e di analisi puntuale (spettroscopia Raman). Nel caso in esame abbiamo invertito l'ordine delle analisi: utilizzando la tecnica puntuale su una regione in cui ci aspettavamo di identificare il solfato, per poi analizzarla con la tecnica di imaging; nella prassi, ovviamente, si farà il contrario: si utilizzerà la tecnica di imaging per mappare il processo di degrado e l'analisi puntuale per identificare univocamente il materiale.

I campioni TP4 e TP7 sono strutturalmente più semplici, la rifinitura in grassello ha formato uno strato di carbonato di calcio omogeneo.



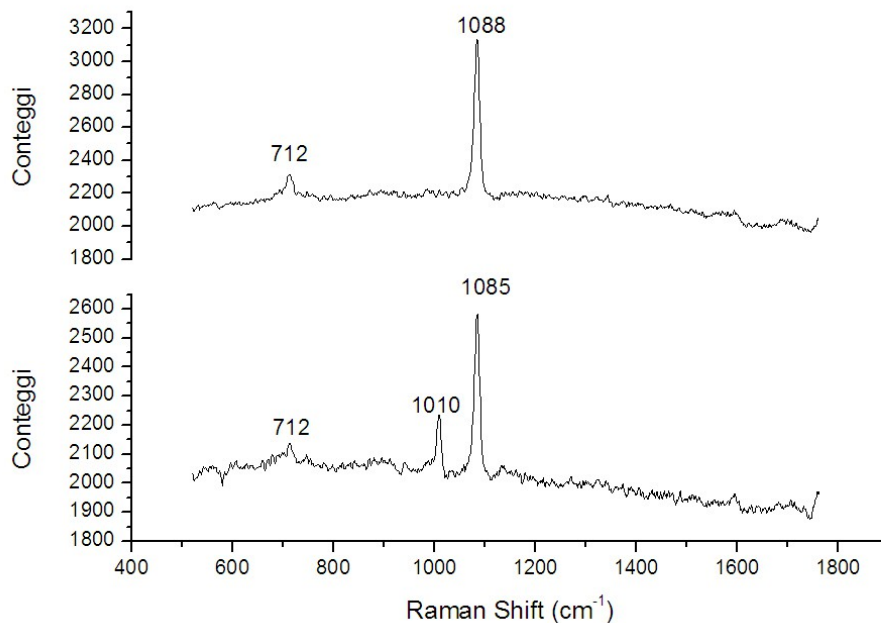
Spettro 3: Confronto parte non solfatata (spettro in alto) con due pennellate di acido solforico al 5% e non solfatata (spettro in basso) del campione TP4.

Nello spettro non solfatato si possono notare i due picchi: il primo è attribuibile⁷² allo stretching simmetrico ν_1 del gruppo CO_3 a 1088 cm^{-1} , il secondo (a 712 cm^{-1}) al bending simmetrico ν_4 relativo allo stesso gruppo. Acquisendo lo spettro nella parte del campione solfatata ai due picchi si

72 N.Buzgar, A. Ionuț Apopei, *The Raman Study Of Certain Carbonates*, Analele Științifice Ale Universității „AL. I. Cuza” Iași Geologie. Tomul Lv, Nr. 2, (2009)

aggiunge il picco del solfato a 1010 cm^{-1} , attribuibile^{73,74} allo stretching simmetrico del tetraedro del gruppo SO_4 . Il picco non ben definito a 1134 cm^{-1} potrebbe essere invece assegnato al bending asimmetrico ν_3 .

Un risultato analogo può essere ottenuto analizzando il campione TP7, anche in questo caso la parte in cui è avvenuto il processo di degrado è facilmente distinguibile.

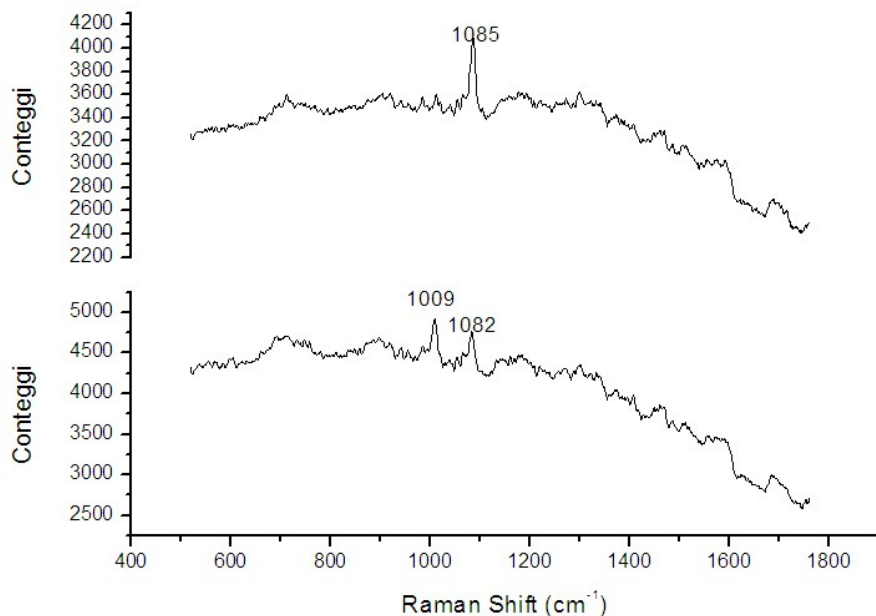


Spettro 4: Campione TP7 spettri relativi alla parte non solfatata (spettro in alto) e solfatata con cinque pennellate di acido solforico al 5% (spettro in basso).

I campioni di intonachino (campione S2) presentano dei profili di fluorescenza più accentuati, i picchi minori vengono quindi mascherati dal segnale della fluorescenza o dalla sovrapposizione con picchi relativi a componenti secondari presenti nella matrice complessa dell'intonaco.

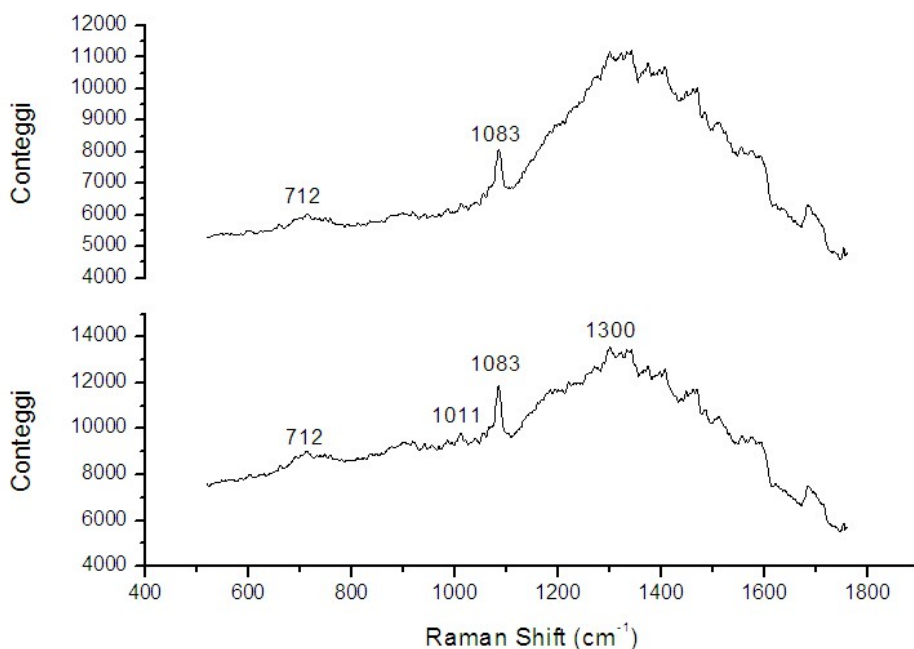
73 N.Buzgar, A.Buzatu, I. V. Sanislav, *The Raman Study On Certain Sulfates*, University of Iași, Department of Geology, School of Earth and Environmental Sciences, James Cook University, Townsville, Analele științifice ale universității „al. I. Cuza” Iași Geologie. Tomul LV, nr. 1, (2009)

74 Yang Liu, Alian Wang, John J. Freeman; Raman, *MIR, and NIR spectroscopic study of calcium sulfates: gypsum, bassanite, and anhydrite*. Department of Earth and Planetary Sciences and McDonnell Center for Space Sciences, Washington University, 40th Lunar and Planetary Science Conference (2009)



Spettro 5: Campione S2 parte non solfatata con due pennellate di acido solforico 5% (spettro in alto) e parte solfatata (spettro in basso).

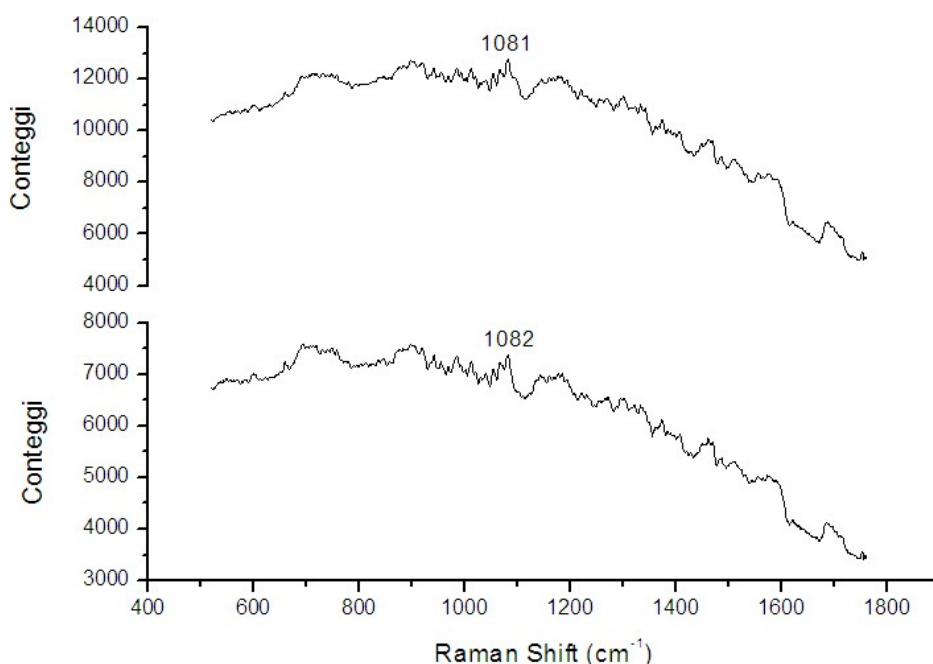
Il campione S3, intonaco con superficie abrasa presenta una risposta ancora più eterogenea, in questo caso gli spettri registrati nella superficie variavano molto sia per quanto riguarda i picchi dovuti allo scattering Raman che per il profilo di fluorescenza. Di seguito vengono riportati due spettri con profilo di fluorescenza simile.



Spettro 6: Spettri Raman del campione con superficie abrasa (S3) non solfatato (sopra) solfatato con due pennellate di acido solforico al 5% (sotto).

In questo caso l'unico picco attribuibile con sicurezza è quello a 1083 cm⁻¹ dello stretching ν_1 del carbonato. La difficoltà nell'identificare il gesso ed il carbonato è dovuta al fatto che, tolto il primo strato di intonachino, (cfr. STRATI STRUTTURALI E GRANITURA) la superficie diventa più

eterogenea e gli inerti cominciano ad avere un ruolo sostanziale nel segnale che viene registrato dallo strumento. Il segnale peggiora ulteriormente per il campione S4, provino di intonaco grezzo senza intonachino e rifinitura superficiale.



Spettro 7: Spettro Raman del campione S4 nella zona non solfatata (sopra) e nella zona solfatata con due pennellate di una soluzione di acido solforico al 2% (sotto).

Anche in questo caso il picco del solfato non è identificabile con sicurezza ed il segnale ha una componente di fluorescenza predominante.

2 - L'ANALISI MULTI-SPETTRALE DEI CAMPIONI CON FINITURA A GRASSELLO

Per analizzare i campioni solfatati sono state scelte sette bande spettrali nel MIR, più un'acquisizione nel NIR e nel visibile utilizzando la stessa metodologia utilizzata per l'analisi dei campioni in gesso. I risultati della acquisizioni sono riportati con il nome relativo al filtro della banda utilizzata. Per i campioni con finitura in grassello (TP4 e TP7), si può notare come nel visibile e nel NIR la parte solfatata non sia discriminabile a 3050 nm il solfato di calcio è molto più assorbente rispetto al carbonato con il BP a 3317 nm abbiamo un'inversione: il solfato di calcio comincia a riflettere mentre il carbonato assorbe. La differenza si massimizza con il filtro BP3800.

2.1 LA COMPARAZIONE CON LA RISPOSTA IN RIFLETTANZA DELLO FT-IR

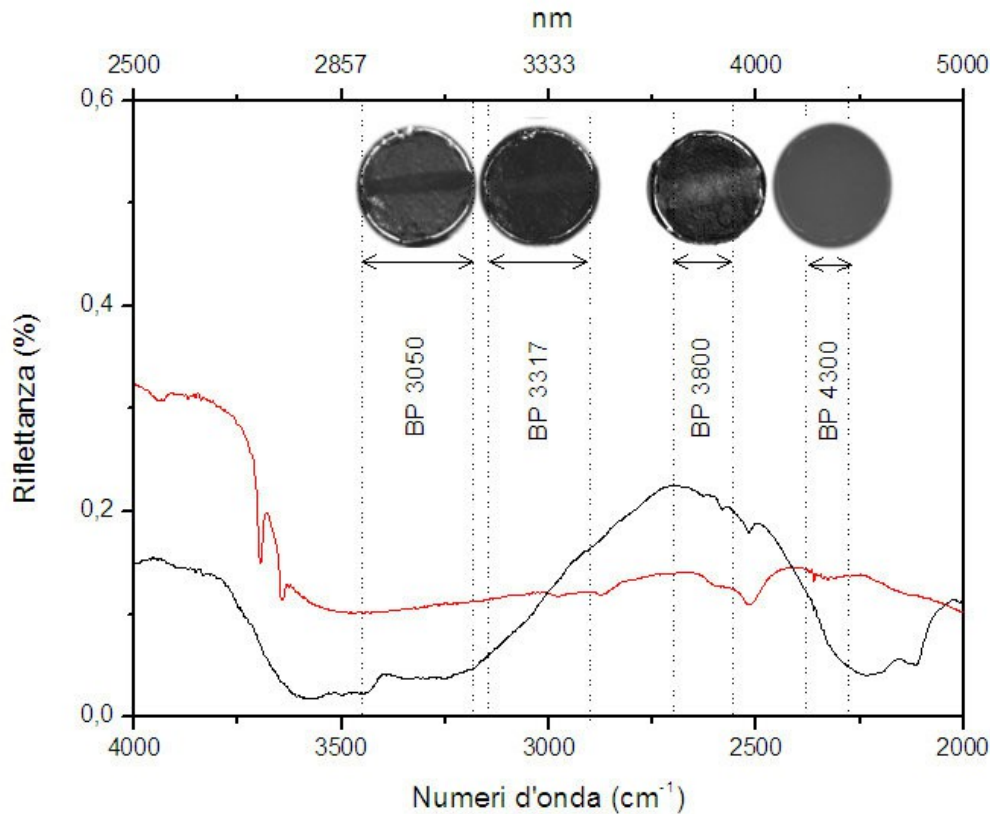


Fig. 38: Confronto tra la riflettanza del gesso (linea nera) con quella del carbonato di calcio (linea rossa) le regioni comprese tra le linee tratteggiate rappresentano le bande passanti dei filtri utilizzati per acquisire l'immagine riportata.

Comparando la risposta relativa dei due materiali con quella di due spettri corrispettivi registrati con lo FT-IR in riflettanza è possibile determinare se le due tecniche sono confrontabili. Di seguito viene riportata la regione compresa tra 2,5 e 5 μm di due spettri FT-IR acquisiti in riflettanza su un campione di gesso (spettro nero) e uno di carbonato di calcio (spettro rosso). Le regioni comprese tra le linee tratteggiate rappresentano le bande passanti di quattro dei sette dei filtri interferenziali con cui sono state acquisite le immagini. Come si può notare dalla figura la risposta relativa dei due materiali viene rispettata il gesso a 3050 ha una riflettanza minore rispetto al carbonato con il BP 3317 la riflettanze dei due materiali si eguagliano in quanto ci sono due contributi opposti che tendono a compensarsi.

2.2 LA RISPOSTA CON IL FILTRO BP4300

L'interpretazione della risposta dell'acquisizione con il filtro BP4300 è complicata dal fatto che in questa banda spettrale il sensore ha un drastico calo di efficienza quantica (cfr. UN CALCOLO TEORICO DELL'EFFICIENZA DEL SISTEMA DI IMAGING). Le acquisizioni mostrate fin'ora sono le immagini registrate dalla termocamera non elaborate per capire la risposta del materiale a 4300 può essere utile sottrarre il "background" cioè il segnale registrato dalla termocamera con le ottiche oscurate. Tale operazione può molte volte portare a perdite di informazione e comunque ad un immagine più rumorosa per tale motivo va utilizzata con cautela. Per sottrarre il relativo background ad un'acquisizione abbiamo utilizzato la funzione *Image calculator* di ImageJ.

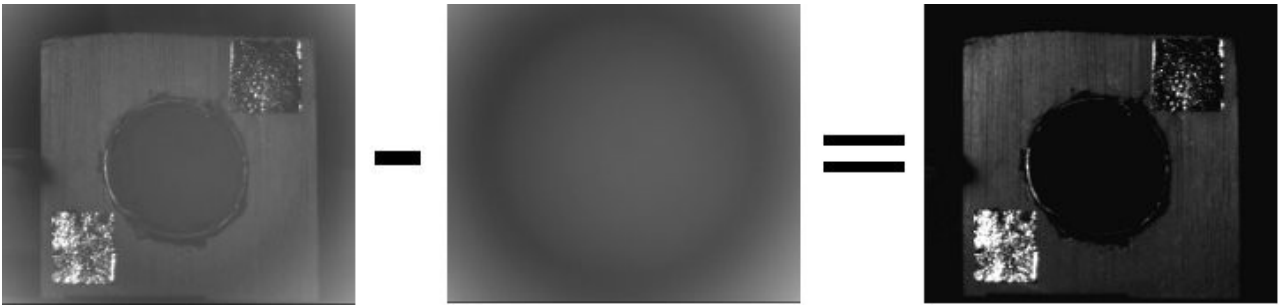


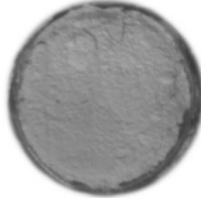
Fig. 39: All'immagine sulla sinistra viene sottratto il background, frutto della disomogeneità del sensore, il risultato è l'immagine mostrata sulla destra.

Sembra confermata l'importanza della banda tra 2500 e 2000 cm^{-1} che porterebbe il gesso a valori di riflettanza molto bassi. Il carbonato di calcio in questo caso ha un comportamento anomalo rispetto allo spettro in riflettanza secondo il quale dovrebbe riflettere di più rispetto al gesso, tuttavia, il contrasto relativo tra i due materiali potrebbe essere stato attenuato dalla rimozione del background o dal fatto che ci troviamo in una zona di transizione, in cui permane la coda del picco di riflettanza a 3700 nm del gesso. Il range di sensibilità del sensore ci impedisce, per il momento, di andare oltre questa soglia.

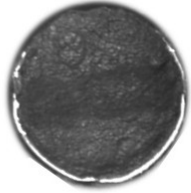
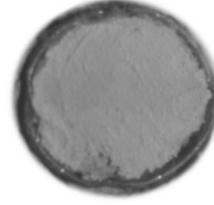
(Nella pagina seguente vengono riportati i provini solfatati TP7 sulla sinistra e TP4 sulla destra, nelle varie bande spettrali utilizzate)



VISIBILE



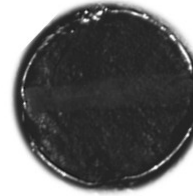
NIR



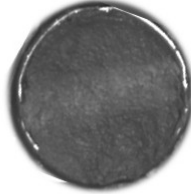
BP 3050



BP 3317



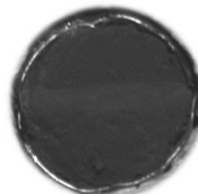
BP 3400



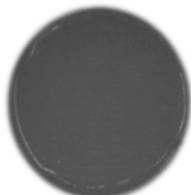
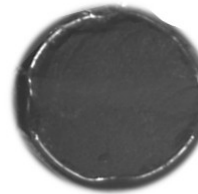
BP 3570



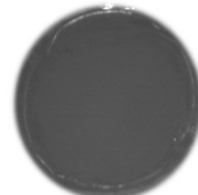
BP 3800



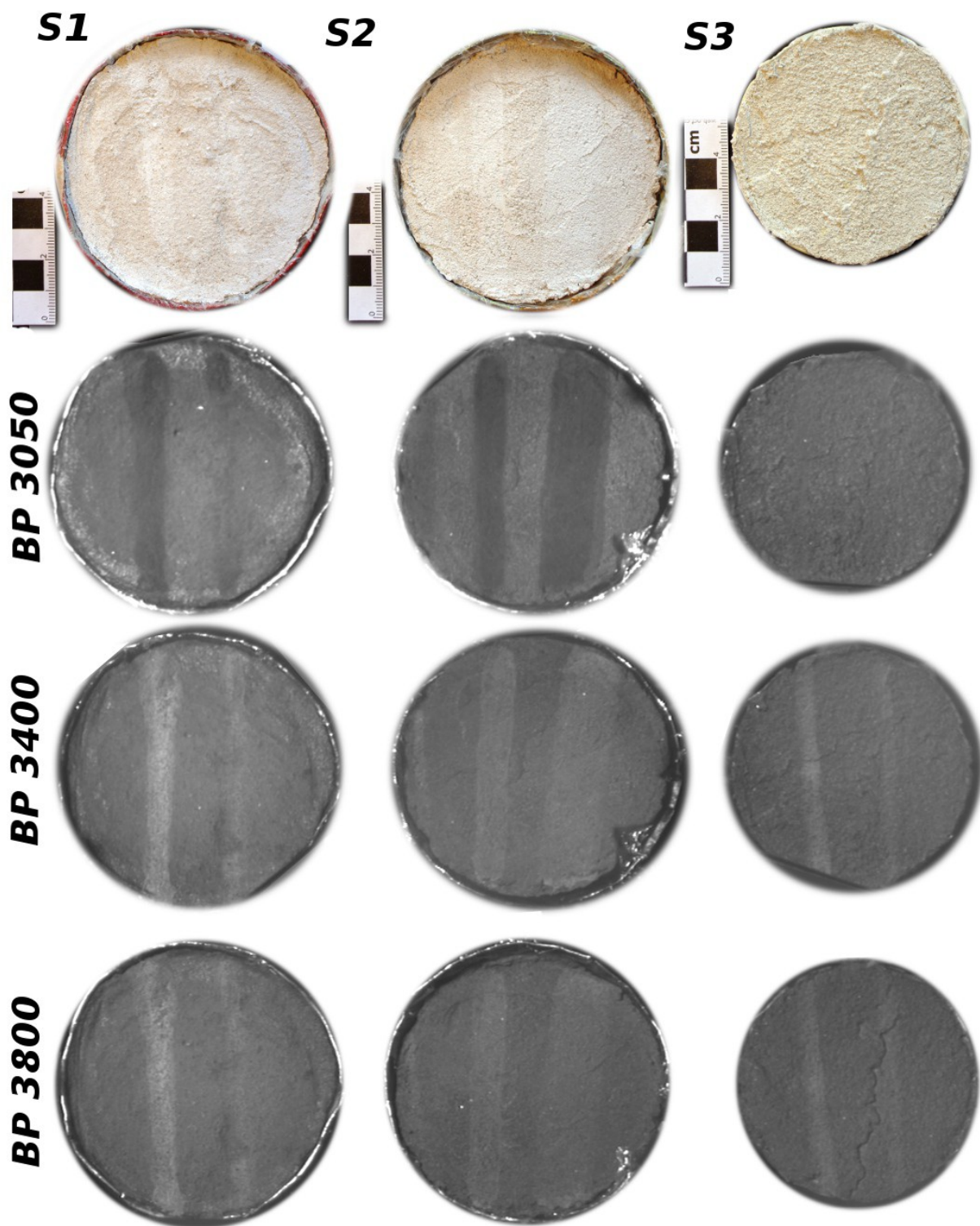
BP 3900



BP 4300



2.3 L'ANALISI MULTI-SPETTRALE DEI CAMPIONI DI INTONACO



La maggior parte degli intonaco comune ha una rifinitura con un alto tenore di grassello ma con anche sabbie ed inerti di vario tipo anche con un matrice complessa. Anche in questo caso l'analisi nel NIR (non riportata) non evidenzia differenze tra le parti solfatate e non. L'imaging nel MIR ha invece dimostrato di riuscire a In questo caso per i primi due campioni una tonalità di bianco più chiaro era distinguibile anche nel visibile, per il terzo campione invece l'acido solforico al 2% non

aveva lasciato tracce. Con il filtro BP 3050 non si notano assorbimenti da parte del solfato di calcio, solo con i filtri BP superiori si possono notare le parti solfatate grazie all'alta riflettanza che queste presentano, per il momento il motivo di questo comportamento non è stato ancora chiarito.

2.4 POSSIBILI SVILUPPI E COMPARAZIONE CON LA RISPOSTA REGISTRATA CON LA SPETTROSCOPIA RAMAN

L'imaging multi-spettrale ha dimostrato di riuscire a distinguere e a mappare provini solfatati con acido solforico diluito, l'applicazione su casi reali è il passaggio successivo. Analizzando lo spettro in riflettanza acquisito con lo FT-IR possiamo predire con un certo grado di sicurezza la risposta relativa dei due materiali: per identificare il solfato sembra plausibile che un filtro centrato a circa 3700 nm fornisca il miglior contrasto tra i due materiali, l'utilizzo di ulteriori filtri a 2600 nm e 2800 nm potrebbe aumentare ancora il potere discriminativo della tecnica. L'applicazione della tecnica per l'identificazione di solfatazioni su altri supporti di matrice calcarea (e.g. marmi) potrebbe portare a risultati analoghi.

Una procedura che preveda l'utilizzo di analisi non invasive supplementari come la spettroscopia Raman portatile (o l'utilizzo dei nuovi spettrometri infrarossi portatili) potrebbe essere una buona combinazione per abbinare al dato di mappatura un'ulteriore conferma per l'identificazione non invasiva del prodotto di degrado. L'imaging multi-spettrale nel medio infrarosso ha dimostrato non solo di riuscire ad identificare la solfatazione nei provini in cui veniva identificata con la spettroscopia Raman, ma anche di riuscire ad identificare la solfatazione in zone in cui la spettroscopia Raman portatile falliva (campione S3 e S4). La spettroscopia Raman ha dimostrato tuttavia di fornire un dato univoco per campioni con strati omogenei (TP4 e TP7), la presenza di entrambi i picchi (del solfato e del carbonato di calcio) può indicare che la superficie sperimentale della tecnica è superiore allo spessore di materiale solfatato, è quindi comprensibile che quando si analizzano materiali eterogenei la risposta dei diversi materiali contenuti nel volume dello strato si sommi alla fluorescenza di alcuni di questi portando ad uno spettro difficilmente interpretabile. L'analisi multi-variata ed in particolar modo la PCA, può fornire un valido strumento per estrarre le informazioni significative da diversi spettri raccolti, è stato già testato con successo su un gruppo di spettri Raman l'uso della PCA per estrarre i picchi dell'analita da un background rumoroso che simulava il profilo della fluorescenza⁷⁵.

75 T. Hasegawa, J. Nishijo, J. Umemura, *Separation of Raman spectra from fluorescence emission background by principal component analysis*, Chemical Physics Letters 317 2000 642–646

- Un'applicazione su una riproduzione di varie tipologie di dipinto murale

“The fact that an exact understanding of original technique not only serves academic knowledge, but is also necessary for the correct assessment of damage phenomena and optimal treatment, is often overlooked.”

*Prof. Dr. Karl Ludwig Dasser
(restauratore dipinti murali)*

1.1 LA COSTRUZIONE DI PROVINI RAPPRESENTATIVI

La costruzione di provini è un passaggio fondamentale per lo studio dei materiali e delle tecniche antiche. La possibilità di ottenere un materiale con le stesse caratteristiche del campione reale è tuttavia soggetta a delle importanti limitazioni di cui bisogna essere consapevoli.

La costruzione dei provini può seguire principalmente due linee:

- utilizzare gli stessi materiali e tecniche per riprodurre il materiale antico
- creare un campione “ideale” con materiali certificati per studiare un determinato aspetto chimico-fisico per poi generalizzarlo sul campione antico

Nella tabella sottostante sono state riportate le informazioni che di solito vengono richieste dal diagnosta e il modo in cui vengono acquisite, sulla base di questa tabella sono stati progettati le varie tipologie di campioni.

INFORMAZIONI NORMALMENTE RICHIESTE	MODALITA' UTILIZZATE PER ACQUISIRLE
tecnica e materiali utilizzati dall'artista	Identificazione e mappatura delle sostanze presenti
stato di conservazione dell'opera	Identificazione e mappatura dei prodotti di degrado e dei processi chimico-fisici connessi al degrado dell'opera (e.g. delaminazioni, distacchi, fratture...)
precedenti interventi di restauro	Identificazione e mappatura dei materiali utilizzati, lacune, integrazioni etc. etc.
efficacia dell'intervento (nel corso di un restauro, durante e dopo il restauro)	Conferma di avvenuta rimozione di determinate sostanze o sull'efficacia di un consolidamento

Tabella 2 Le analisi chimico-fisiche che si svolgono sulle opere di interesse artistico possono portare all'acquisizione di importanti informazioni sia per il restauratore che per lo storico dell'arte (e non) in tabella sono state riportate le informazioni che normalmente vengono richieste al diagnosta.

1.2 LIMITI CONCERNENTI LA CREAZIONE DI PROVINI DA MANUALI ANTICHI

L'utilizzo di ricette provenienti da manuali antichi per la fabbricazione di provini è una prassi utilizzata da molti autori. Ci sono comunque diversi limiti nel seguire questi manuali di cui è opportuno essere consapevoli. Un'introduzione generale sulle principali tematiche di questo dibattito può essere trovata in bibliografia⁷⁶, le posizioni principali possono essere riassunte come

⁷⁶ Francesca Tolaini, *Trattati e ricettari sui colori in Arti e tecniche del Medioevo* a cura di Fabrizio Crivello Piccola Biblioteca Einaudi pp.300-312 (2006) (anche se il testo fa riferimento al periodo medioevale le problematiche possono essere estese ai periodi successivi senza minare eccessivamente la loro veridicità)

segue:

1. *la modalità di trasmissione del sapere attraverso il testo scritto era del tutto secondaria rispetto alla trasmissione attraverso l'insegnamento partecipativo tra allievo e maestro, tipico della bottega (e più avanti delle accademie) quindi il manuale non aveva un'influenza diretta sul prodotto artistico coevo.*

Il manuale dunque non aveva un'ampia diffusione nel settore se non in certi casi nei secoli successivi, per esempio il manuale di Cennino Cennini fu scritto nel XIII° secolo ma ebbe un'ampia diffusione solo a partire dal XIX° secolo; bisogna tuttavia precisare che questo non vuol dire necessariamente che il manuale non descriva fedelmente i procedimenti utilizzati dall'artista o dalla scuola pittorica a cui fa riferimento.

2. *I manuali potevano seguire una tradizione letteraria indipendente, perdendo qualsiasi carattere pratico e connessione con la realtà operativa dell'epoca.*

Questa posizione, drastica, che Dodwell ha esposto nel suo studio⁷⁷ è sostenuta dal fatto che molti manuali venivano scritti da persone di elevata cultura che non esercitavano la professione e che non avevano mai sperimentato le tecniche utilizzate.

3. *l'antica merceologia è molto imprecisa raggruppa sostanze diverse con lo stesso nome e confonde i materiali utilizzati (leggere i trattati collegando ai termini utilizzati il significato moderno è il più delle volte fuorviante).*

Questo limite porta a due conseguenze principali:

- *lo stesso autore dell'opera molto spesso non era consapevole dei materiali utilizzati, sia che se li procurasse da solo o che li acquistasse. C'è infatti una forte connessione tra i materiali, il territorio ed il contesto storico in cui è stato scritto o utilizzato il manuale questo può indurre chi seguisse le fonti antiche, nel caso non se ne accorga, ad attuare un procedimento del tutto errato.* Ward nel suo trattato⁷⁸ dell'inizio del Novecento diffida il lettore da utilizzare l'ocra gialla dell'Inghilterra: “*Yellow ochre*” scrive “*is not to be depended upon when used in lime fresco in this country*” questo probabilmente perché ciò che veniva venduto in Inghilterra nel Novecento come ocra gialla non era ocra gialla ma giallo indiano, un composto organico che probabilmente viene degradato in ambiente basico e perciò non era utilizzabile negli affreschi.
- *riprodurre il procedimento può essere difficoltoso in quanto il lessico non è univoco e deve essere costantemente interpretato.*

Cennino Cennini utilizza il termine *calcina* per descrivere diversi materiali Maria Nimmo mette in evidenza come venga utilizzato sia per la calce che per la malta in generale⁷⁹ e credo che anche la calce viva (o spenta solo parzialmente) rientrino nell'accezione di questo termine infatti se analizziamo il seguente passo del trattato:

Quando vuoi lavorare in muro [...] prima abbi calcina e sabbione, tamigiata bene l'una e l'altra. E se la calcina è ben grassa e fresca, richiede le due parti sabbione, la terza parte calcina. E intridili bene insieme con acqua, e tanta ne intridi, che ti duri quindici di o venti. E lasciala riposare qualche di, tanto che n'esca il fuoco: ché quando è così focosa, scoppia poi lo 'ntonaco che fai. CAPITOLO LXVII.

Sebbene oggi per calcina si intenda la calce spenta⁸⁰ fino a poco tempo fa il

77 C.R. Dodwell, *Techniques of manuscript painting*, in *Artigiano e tecnica nella società dell'Alto Medioevo occidentale*. Settimane di studio del CISAM (Spoleto, 2-8 Aprile 1970), vol. XVIII, (1971)

78 J. Ward, *Fresco painting, its art and technique, with special reference to the buono and spirit fresco methods*; London: Chapman and Hall, Ltd. (1909) <http://www.archive.org>

79 Mara Nimmo - Il problema dei lessici tecnici storici per la pittura murale del Quattrocento **MATERIALI E TECNICHE NELLA PITTURA MURALE DEL QUATTROCENTO** Storia dell'arte, indagini diagnostiche e restauro verso una nuova prospettiva di ricerca Sapienza Università di Roma, 20-22 febbraio 2002 Vol. 1,

80 http://dizionari.corriere.it/dizionario_italiano/C/calcina.shtml

termine calcina aveva un significato generico⁸¹. La reazione esotermica che il Cennini descrive nell'ultima parte dell'estratto lascerebbe intendere che ci sia una componente di calcina viva cioè ossido di calcio e non solo idrossido di calcio come è invece il grassello stagionato. La calce verrebbe quindi spenta insieme alla sabbia e lasciata riposare alcuni giorni. Questo va contro il senso comune per cui la calce per avere delle proprietà reologiche ottimali deve essere spenta nell'arco di anni, in realtà ciò è vero solo per le calce moderne, sembrerebbe quindi che Cennino facesse riferimento ad una calce cotta ad alte temperature che come attestano gli studi può raggiungere proprietà reologiche ottimali nell'arco di pochi giorni. Un discorso analogo deve essere fatto per il bianco di San Giovanni, un pigmento fondamentale per la pittura murale, per cui si rimanda all'Appendice A.

1.3 LIMITI DERIVANTI DAL PROCESSO DI INVECCHIAMENTO

“Precisamente in questa forma tutto ciò che è mortale si conserva, non con il restare sempre assolutamente uguale, come avviene per ciò che è divino, ma in quanto ciò che invecchia e svanisce lascia qualcos'altro di nuovo simile a sé”
Platone

Se in qualche modo fossimo riusciti a riprodurre esattamente le tecnica ed i materiali antichi e creare un provino in tutto e per tutto uguale al materiale originale. Il materiale antico che ci troveremo ad indagare nel caso reale sarà comunque molto diverso da quello riprodotto in laboratorio. Questo perché dopo il suo completamento, il manufatto antico, ha subito una serie di fenomeni chimico-fisici originati dall'ambiente in cui è stato conservato o dalla natura stessa dei suoi materiali che hanno portato inevitabilmente ad un cambiamento delle sue caratteristiche. P. Ropret et al.⁸² hanno messo in evidenza come a seguito di cicli di invecchiamento artificiale molti leganti utilizzati nel restauro dei dipinti murali cambino sia la microstruttura (si formano superfici completamente differenti dalle originali) che il loro spettro di assorbimento nell'infrarosso (di solito si evidenzia un allargamento delle bande). I limiti dell'invecchiamento artificiale sono, tuttavia, ben noti al mondo scientifico, sappiamo che la cinetica di molti processi non può essere accelerata arbitrariamente allo stesso tempo i cicli di invecchiamento a cui è sottoposto il materiale sono il più delle volte una serie continua di uno stesso processo chimico-fisico (e.g. serie esposizioni ai raggi ultravioletti...) e non riproducono la realtà, in cui processi chimico-fisici differenti si alternano agendo sinergicamente. La camera di invecchiamento artificiale utilizzata da J.Bochen⁸³ riproduce più efficacemente i cicli di degrado naturali, in questi studi si è riscontrato come la porosità aperta di diversi tipi di intonaci in genere tenda ad aumentare in seguito a cicli di invecchiamento.

1.4 PREPARAZIONE DEL PROVINO

Su un supporto laterizio sono stati preparati arriccio, intonaco e intonachino seguendo le seguenti proporzioni: arriccio 3 parti di sabbia una di calce, intonaco 2 parti di sabbia una di grassello intonachino 1 parte di sabbia e una di grassello. Il supporto è stato poi diviso in dieci colonne in ogni colonna è stata tracciata una linea a pennello di ossido di ferro rosso sintetico 4024 (PR 101 e PY 42) della BRESCIANI s.r.l. ,Milano. Per ogni linea è stato utilizzato un legante (o un rapporto

81 G.Boerio, *Dizionario del dialetto veneziano*, G.Cecchini, (1856) p. 118

82 P. Ropret, R. Zoubek, A. Sever Škapin, P. Bukovec, *Effects of ageing on different binders for retouching and on some binder-pigment combinations used for restoration of wall paintings*, Materials characterization, Vol. 58, iss. 11/12 (2007), str. 1148-1159

83 J.Bochen, *Study on the microstructure of thin-layer facade plasters of thermal insulating system during artificial weathering*, Construction and Building Materials 23 (2009) 2559–2566

legnate-carica) diverso. Per le prime quattro colonne (stesura a fresco e a secco) sono state create anche diverse superfici, riproducendo, per quanto riguarda la prima e la terza colonna, la superficie tipica del dipinto murale "rinascimentale" (caratterizzata da una superficie molto liscia) mentre per le seconda e la terza colonna si è voluto riprodurre la superficie granita (cfr. Granitura) utilizzata nel periodo barocco. La tabella è poi stata suddivisa in sette righe. Sono state quindi tracciate delle linee orizzontali con la stessa composizione (legante pigmento) delle linee verticali relative alla colonna. Ad ogni colonna dunque corrisponde un piccolo tratto orizzontale con la stessa composizione di quello verticale. Abbiamo fatto riposare il provino per una settimana di modo che i leganti si stabilizzassero.

Ad ogni riga orizzontale abbiamo quindi fatto corrispondere un diverso protettivo.

PREPARAZIONE DEI PROTETTIVI:

PARALOID B72

La soluzione al 6% in peso di Paraloid B-72 della Bresciani s.r.l., Milano, è stata preparata in acetone Nuova Firpa s.r.l., Padova.

PRIMAL WS-24E

La soluzione al 3% di Primal WS-24E della Bresciani s.r.l. Milano.

GOMMA ARABICA

E' stata utilizzata la gomma arabica pura in dotazione del laboratorio non sono presenti etichette che ne specificano la composizione.

COLLETTA

Abbiamo utilizzato la colletta preparata precedentemente con un rapporto di acqua colla minore rispetto al normale rapporto 9:1.

VINAVIL

E' stata utilizzata Vinavil pura stesa a pennello.

1.5 STRATI STRUTTURALI E GRANITURA

Un altro fattore da tenere in considerazione è la possibilità che alcuni costituenti della malta si separino spontaneamente migrando verso la superficie e formando in questo modo dei veri e propri strati aggiuntivi di solito di spessore ridotto. Probabilmente alla modificazione di questo strato può essere ricondotta la procedura della granitura che caratterizza molti dipinti barocchi, qui di seguito viene riportato il passo relativo alla granitura come viene spiegato da Andrea Pozzo⁸⁴, pittore attivo nel settecento in particolare nel nord Italia e a Roma.

“Spianata che sia ugualmente l'intonacatura, farà bene con un pennello sollevare i minuti granelluzzi di arena, acciòché, più facilmente si attacchino i colori. Questo sollevare l'arena noi chiamiamo granire, e si fa nelle opere grandi, e rimote dall'occhio; si può ancora farlo nelle vicinanze, ma acciò non comparisca all'occhio la pittura rozza, si soprappone al fin dell'opera un foglio di carta, e con la cucchiara [spatola] mediocrementemente si premono le sovrachie prominente acciò si ritirino.”

[A.Pozzo Op. Cit. SEZIONE QUARTA. Granire]

Nella tavella preliminare abbiamo notato una forte differenza di risposta tra la zona granita e quella non granita. La differenza variava a seconda della configurazione delle sorgenti: posizionando la

⁸⁴ A.Pozzo, *Istruzione per dipingere a fresco d'Andrea Pozzo* in **Antologia dell'arte pittorica**, B.Orsini, A.R. Mengs (a cura di) (1784) <http://digi.ub.uni-heidelberg.de/diglit/orsini1784> Biblioteca Universität Heidelberg

sorgente perpendicolarmente al dipinto si verificava un drastico calo di riflettanza mentre con la sorgente a 45° la risposta era confrontabile con quella del visibile.

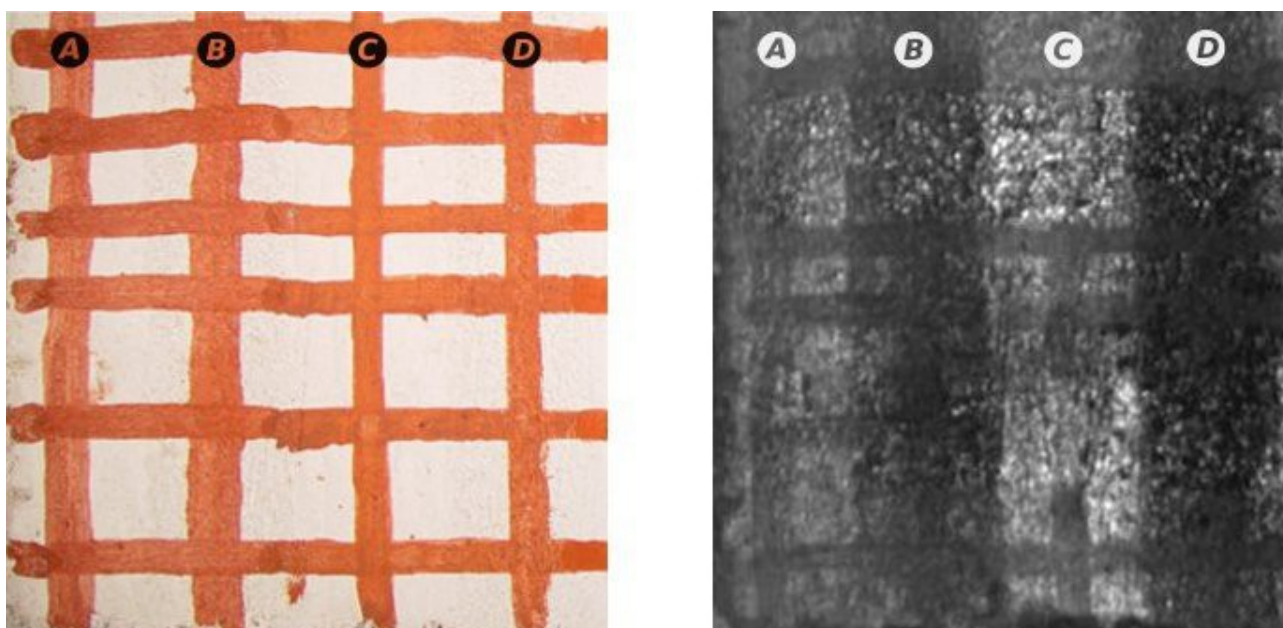


Figura 40: Superficie del provino a fresco non granita (A) a fresco granita (B) a secco non granita (C) a secco granita (D).

1.6 LA RISPOSTA DEI MATERIALI ORGANICI

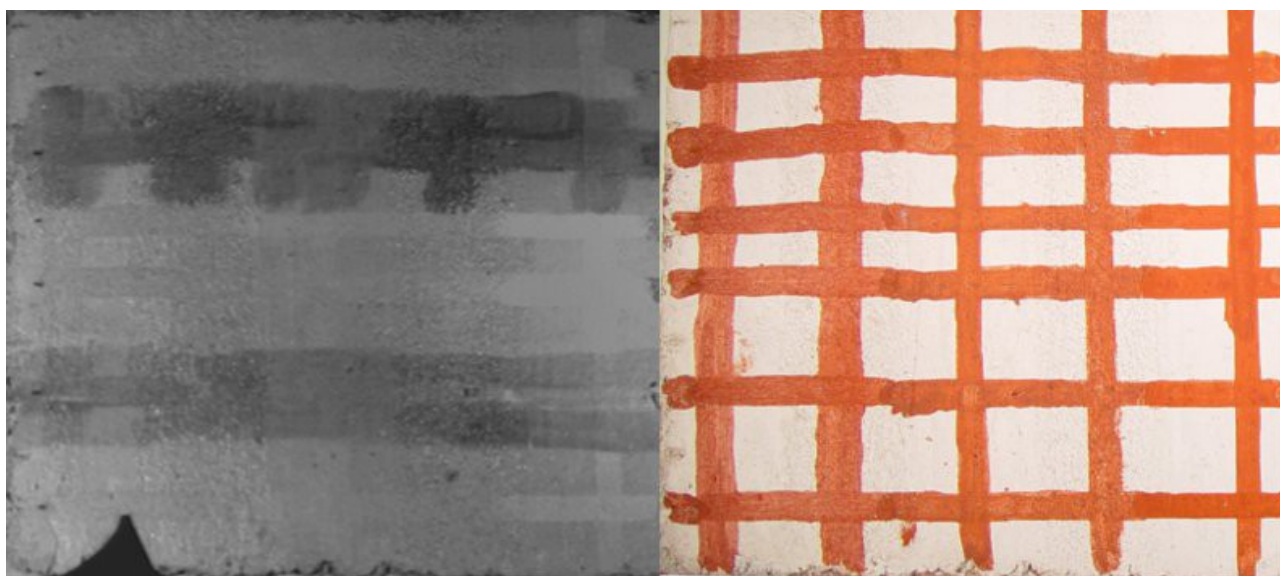


Fig. 41: Acquisizione della tavella preliminare nel medio infrarosso con sorgenti a 45° e nel visibile. Le bande scure sono colla di coniglio (in alto) e Vinavil in basso. Il triangolino nero è lo standard di riflettanza in oro.

Un'altra caratteristica che ha messo in evidenza lo studio sulla tavella preliminare è stata la forte assorbanza dei protettivi organici: in particolar modo la colla di coniglio e la Vinavil. Tale caratteristica è probabilmente dovuta all'assorbimento causato dallo stretching dei gruppi C-H a 3,4 μm e alla banda di combinazione a 2,3 μm .

- SCELTA DELLA STRUMENTAZIONE PER UNO STUDIO SPECIFICO NEL MIR

La termocamera utilizzata in questo studio è sicuramente un ottimo strumento che tuttavia presenta dei limiti derivanti dalle tecnologie disponibili quando è stato prodotto. Allo stato dell'arte sono disponibili detector che superano in performance quelle del sensore al PtSi della termocamera utilizzata: una buona scelta potrebbe ricadere su un detector InSb o MTC. Per il momento, i costi di sistemi di imaging nel medio-infrarosso sono ancora proibitivi ma lo sviluppo di nuove applicazioni potrebbe presto abbassarli notevolmente. Per permettere una facile acquisizione in diverse bande spettrali, una ruota porta filtri sarebbe sicuramente un'ottima scelta, sarebbe quindi opportuno acquistare un sistema di imaging con una ruota porta filtri integrata (come l'Onca-MWIR-InSb-640). Un altro fattore da prendere in considerazione è l'interfacciabilità con un computer. La gestione dell'acquisizione dovrebbe essere completamente controllabile in remoto attraverso un computer, in modo da permettere eventualmente l'uso della termografia lock-in o di altri metodi di elaborazione del segnale.

Alla termocamera dovrebbe essere abbinata anche un'adeguata sorgente con le seguenti caratteristiche: 1) un'alta emissione alle lunghezze d'onda d'interesse per potere operare con segnali elevati 2) una bassa emissione nelle altre regioni, in questo modo il contributo emissivo o dovuto ad altri fenomeni di rilassamento radiativo può essere minimizzato 3) capacità di illuminare omogeneamente l'area indagata, molte sorgenti presentano un pattern che disturba l'acquisizione. Tra le sorgenti i resistori elettrici in Kanthal (FeCrAl) e Nichrome (NiCr, (Fe)) hanno il pregio di emettere tra circa 2 e 5 μm ma il difetto di essere difficilmente manipolabili ad alti voltaggi (un prototipo in Kanthal che opera a 4 W è stato costruito per questo lavoro di tesi). I riscaldatori a cartuccia (*cartridge heater*) sono più sicuri e sono un'alternativa economica insieme ai resistori in ceramica, entrambi di solito emettono in una banda spettrale compresa tra 1 e 50 μm , la stessa banda spettrale in cui emettono le sorgenti al carburo di silicio (SiC). Le sorgenti SiC molto spesso chiamate con il nome commerciale, GlobalTM, sono normalmente utilizzate anche in spettroscopia molte di queste hanno quindi il pregio di essere costruite per fini spettroscopici e quindi di avere delle performance conosciute e certificate. Sebbene ci sia una componente FAR-IR che alla lunga potrebbe portare ad un riscaldamento eccessivo del campione, utilizzando la metodologia esposta nei precedenti paragrafi è possibile evitare l'inconveniente. Dovrebbe inoltre essere presa in considerazione l'eventualità di operare con corrente continua, in modo da minimizzare le interferenze, e l'uso di sistemi di collimazione del raggio per rendere molto più semplice mettere in evidenza le variazioni di risposta a seconda degli angoli di incidenza e minimizzare la riflessione speculare.

- CONCLUSIONI

Nella diagnostica sui beni culturali, a differenza di molte altre applicazioni della chimica analitica, il campione è un oggetto unico e di inestimabile valore; è quindi di fondamentale importanza riuscire ad ottenere il maggior numero di informazioni sull'opera prima di ricorrere al micro-prelievo.

La diagnostica sui beni culturali non può dunque limitarsi semplicemente ad applicare le metodologie utilizzate per le analisi chimiche di *routine* alle opere di interesse storico artistico, ma deve sviluppare delle proprie metodologie di analisi per soddisfare le più complesse esigenze del settore. L'analisi che compie il diagnosta è in molti casi in funzione del successivo intervento di restauro ma dovrebbe essere estesa al più complesso progetto manutentivo. Per far sì che ciò avvenga devono essere soddisfatti determinati requisiti. Nel rendere fattibile il monitoraggio di un'opera la non invasività è un aspetto fondamentale ma non sufficiente, l'analisi dovrebbe, non solo fornire un dato immediato, ma anche essere in grado di analizzare ampie superfici rapidamente. In questo lavoro è stato messo in evidenza come l'imaging nel medio infrarosso si presti a questo scopo ed è stata presentata una metodologia per poter confrontare ed interpretare il dato in combinazione con i dati ottenuti da altre tecniche di analisi. Capire quali parametri possono portare a una diversa riflettanza, che in definitiva è la proprietà fisica che si misura con le tecniche di imaging, è un passo fondamentale per poter definire un *range* di valori che lo stesso materiale può assumere a seguito di diverse condizioni e tecniche di messa in opera o di genesi. In questo lavoro sono stati studiati campioni in gesso e in carbonato di calcio creati partendo dalle stesse materie prime ma variando i parametri di messa in opera o di lavorazione, si è messo in evidenza come questi possano presentare riflettanze diverse e come per i campioni di gesso con diversi rapporti acqua/gesso attraverso l'analisi delle componenti principali sia possibile distinguere alcuni gruppi relativi a diverse tipologie di materiale. L'analisi di provini con diversa morfologia superficiale di carbonato non ha invece portato ad un'identificazione univoca delle tipologie di materiale, per ogni analisi sono state fornite delle possibili interpretazioni che tenessero conto degli aspetti chimico-fisici del campione.

In particolare si è constatato che la risposta registrata con la spettroscopia FT-IR in riflessione è comparabile con quella registrata con la termografia attiva nel medio infrarosso con sorgenti perpendicolari al piano da indagare. I risultati ottenuti dalle analisi hanno indirizzato la ricerca verso una possibile applicazione dell'imaging multispettrale nel medio infrarosso per la mappatura degli intonaci solfati. La tecnica ha dimostrato di riuscire a mappare e identificare le parti solfatate con acido solforico di vari provini di intonaco, prospettandosi come una valida tecnica per mappare e monitorare questo tipo di degrado. La combinazione con la spettroscopia Raman handheld ha inoltre permesso un'identificazione univoca del materiale nella maggior parte dei casi. La metodologia proposta potrà forse essere estesa alla mappatura di altri tipi di prodotti di degrado o all'identificazione non invasiva di materiali artistici.

- Appendice A- Il Bianco di San Giovanni

Il bianco di San Giovanni è un pigmento di origine carbonatica che ha un ruolo fondamentale nel ricettario di Cennini, oggi si tende a chiamare con questo nome la maggior parte dei pigmenti con formula chimica: CaCO_3 incuranti del processo con cui sono stati prodotti.

Denninger ha studiato le sue proprietà⁸⁵ rifacendosi alla ricetta tradotta da Thomson⁸⁶ cioè traducendo *calcina sfiorata* con “*air-slaked lime*”, calce spenta all'aria, l'autore utilizza come materiale di partenza un grassello (*slaked lime*) che è effettivamente la traduzione proposta all'epoca⁸⁷ in realtà il significato del termine sembra essere desunto proprio dal contesto del trattato di Cennino Cennini come dimostra il relativo lemma del dizionario riportato in letteratura⁸⁸. Il processo originale è senza dubbio complicato da ricostruire e le competenze di un etimologo si rivelerebbero fondamentali, di seguito viene proposta una possibilità che dovrebbe essere vagliata da ulteriori studi.

Il termine *sfiorata/o* può essere applicato a diverse sostanze per esempio la farina sfiorata era la parte della farina che conteneva la crusca ed altre sostanze non macinabili⁸⁹ oppure il latte sfiorato la parte grassa del latte che galleggia in superficie. Un altro passo del manuale ci riporta ad una definizione del processo è nel centosettantacinquesimo capitolo dove si menziona la “*calcina ben fresca di galla*” il termine galla fa di solito riferimento alla superficie dei liquidi oppure a delle bolle superficiali⁹⁰. La procedura potrebbe quindi essere la seguente, i calcari vengono cotti ad alte temperature questi possono o essere spenti stechiometricamente con dell'acqua e sgretolarsi spontaneamente oppure essere macinati direttamente (questo procedimento forse è più pericoloso); ottenuta la polvere questa veniva probabilmente setacciata e poi aggiunta all'acqua. Il procedimento contrario (l'aggiunta dell'acqua alla polvere) potrebbe essere altrettanto valido bisognerebbe provare con le dovute cautele ad eseguirli entrambi, certamente con il primo procedimento abbiamo già una separazione delle fasi ed effettivamente c'è una parte di calce che resterà a “galla”. La ragionevolezza di riuscire ad ottenere una classazione potrebbe avere la sua spiegazione nel tentativo di raggiungere la mono-dispersione e quindi un'alta lucentezza (cfr. *brightness* e DISOMOGENEITA' ALL'INTERNO DELLO STRATO) anche se i numerosi processi successivi e la macinazione farebbero presumere una difficile correlazione con la struttura finale, è possibile che nei passi successivi alla classazione si formino semplicemente degli agglomerati o dei flocculati (cfr. ALCUNE PROPRIETA' DEI PIGMENTI) che vengano poi riportati alla particelle originali a seguito della macinazione.

che probabilmente anche se rispecchiasse ciò che Cennino intende è quasi sicuramente un prodotto di un calcare cotto a temperature troppo basse per riprodurre le proprietà chimico-fisiche del Bianco di San Giovanni originale.

- Appendice B-Interfacciamento della termocamera

Nel seguente lavoro di tesi abbiamo utilizzato una termocamera IRM700 della Mitsubishi, la termocamera è stata interfacciata con un portatile grazie ad un grabber. Tuttavia il software in

85 E. Denninger, *What Is 'Bianco di San Giovanni' of Cennino Cennini?*, Studies in Conservation, 19 (1974), 185-187

86 CENNINI, CENNINO D'ANDREA, *The Craftsman's Handbook 'Il Libro dell'Arte'*, tradotto da D. V. Thompson Jr., Dover Publications Inc., New York 1960, p. 34. (non consultato)

87 Giuseppe Marco Antonio Baretta, *Dizionario Italiano, Ed Inglese, Volume 1*, G.P. Pozzolini, (1828)

88 Giovanni Gherardini, *Supplimento a'vocabolarj italiani, Volume 2*, Stamperia di G. Bernardoni di Gio, (1833)

89 *Giornale d'Italia: Spettante alla scienza naturale, e principalmente all' agricoltura, alle arti, ed al commercio, Volume 9* Milocco, (1773)

90 <http://www.etimo.it/?term=galla> (ultima consultazione 11/07/2012)

dotazione non permette l'acquisizione di immagini mediate od un'ulteriore elaborazione automatizzata. Accade molto spesso nel campo dell'imaging di dovere utilizzare in combinazione con degli algoritmi una periferica di acquisizione-video esterna, in questa appendice viene illustrato il procedimento utilizzato per questo lavoro di tesi, che è applicabile alla maggior parte dei sistemi di acquisizione collegabili attraverso la porta USB. Abbiamo scelto di interfacciare la termocamera con Python™ un linguaggio di programmazione con licenza open-source ad alto livello che si sta diffondendo in tutto l'ambiente scientifico grazie alla sua versatilità e compatibilità, per poter interfacciare il programma con la termocamera abbiamo installato i driver del grabber e utilizzato VideoCapture⁹¹ un'estensione di Python creata da Markus Gritsch insieme a PIL una libreria di Python per l'elaborazione delle immagini NumPy un'altra libreria per il calcolo numerico. I passi per la configurazione di VideoCapture e le funzioni possono essere trovati nel sito in bibliografia, il nostro obiettivo era quello di poter ottenere direttamente un'acquisizione mediata settando il numero di acquisizioni da mediare e l'intervallo tra un'acquisizione e l'altra. Qui di seguito viene riportato il codice per Python 2.7 di una versione progettata per un'acquisizione veloce che è stata utilizzata per la maggior parte delle acquisizioni. Per determinare il numero ottimale di acquisizioni e l'intervallo tra di esse in modo da acquisire l'immagine meno rumorosa possibile, utilizzando ImageJ 1.43u, abbiamo registrato la deviazione standard nella stessa ROI di diverse immagini acquisite con l'obiettivo oscurato. Il compromesso migliore (minor tempo di acquisizione con la minore deviazione standard possibile) è stato registrato per un numero di dieci acquisizioni con intervallo di 0,17 secondi. Nel codice riportato viene riportata anche la parte di codice relativa all'interfaccia grafica (GUI) che è stata fatta attraverso Visual Python™ in questo modo il codice, una volta copiato nell'IDLE di Python, è perfettamente funzionante.

```
import time, string #importo il modulo del tempo
from time import gmtime, strftime #importo il modulo del tempo
tempo=strftime("%Y-%m-%d %H%M%S", gmtime())
from VideoCapture import Device #importo il modulo per l'acquisizione attraverso VideoCapture
import Tkinter as Tk #importo il modulo Tkinter per l'interfaccia grafica come Tk affinché non ci siano conflitti con le altre librerie
from numpy import * #importo il modulo Python di elaborazione numerica
from GUIMIC_veloce_py import * #importo l'interfaccia grafica precedentemente sviluppata con VisualPython (il nome varia a
#seconda di come è stata salvata al momento della creazione
from tkMessageBox import * #altro modulo dell'interfaccia grafica
import PIL.Image #libreria di Python per l'elaborazione delle immagini

## funzioni del programma (ad ogni pulsante della GUI è associata una funzione)

def Acqimgmed():
    name=nom.get() #prende la stringa inserita nel campo di testo dell'interfaccia grafica
    perco='F:/'
    cam = Device(devnum=1, showVideoWindow=0) #cambiando il numero dopo devnum posso cambiare la periferica da utilizzare
#normalmente allo 0 è associata la WebCam del PC, se presente.
    print "press 'ctrl + c' to terminate"

    #acquisitore di immagini
    cam.saveSnapshot ("immaginevuota.jpg", timestamp=3, boldfont=1) # la prima immagine è sempre nera per qualche strano
motivo
    acqmed=0
    i = 0
    tot=0
    quant = 0.17 * .1 # l'intervallo tra un'acquisizione e l'altra è stato settato a 0.17
    starttime = time.time()
    while acqmed != 10: #si registrano 10 acquisizioni
        lasttime = now = int((time.time() - starttime) / 0.17) # l'intervallo tra un'acquisizione e l'altra è stato settato a 0.17
        print i
        cam.saveSnapshot(string.zfill(str(i), 4) + '.tiff')

    # questo è il sistema di acquisizione della somma della matrice somma di tutte le immagini
```

91 <http://videocapture.sourceforge.net/>

```

temp=PIL.Image.open(string.zfill(str(i), 4) + '.tiff')
im1arr = asarray(temp) #converto l'immagine in una matrice
im1arrF = im1arr.astype('float') # converto l'immagine in modo che possa assumere valori superiori a 254, in quanto di nomra
#dopo il 255 il programma ripartirebbe dallo 0 (es. 250+10 =6)
tot+= im1arrF

i += 1
acqmed= acqmed +1
while now == lasttime:
    now = int((time.time() - starttime) / 0.17)
    time.sleep(quant)
#mediatore vero e proprio la matrice somma di tutte le immagini viene mediata per il numero di
#acquisizioni impostato
tot/=10
imgfinale=tot.astype("uint8") #ora lo riconverto nuovamente per riformare la matrice
finale =PIL.Image.fromarray (imgfinale)
##print perco
finale.save ("F://" +name+".tiff")
finale.save("D://A//" +name+".tiff") # in questo modo è possibile salvare i file direttamente in un percorso specificato, in questo
#caso veniva salvata una copia nella pendrive (F://) e una nel disco fisso (in modo da avere una copia di sicurezza) bisogna fare
#molta attenzione perché Python sovrascrive i file con lo stesso nome senza chiedere l'autorizzazione all'utente.

##-----QUESTA E' LA GUI-----
# -- Do not change. You may experience problems with the design file. #
form1=Tk()
form1.title('Acquisizione veloce')
form1.resizable(width=FALSE, height=FALSE)
form1.geometry('292x266+100+100')
# -- Do not change. You may experience problems with the design file. #

# -- Do not change. You may experience problems with the design file. -- #
checkBox1=Checkbutton(text='Salva con data e ora', command=checkBox1Click)
checkBox1.place(relx=0.06, rely=0.75, relwidth=0.87, relheight=0.10)

# -- Do not change. You may experience problems with the design file. -- #
nom=StringVar()
textBox1=Entry(textvariable=nom, font = '{MS Sans Serif} 10')
textBox1.place(relx=0.06, rely=0.59, relwidth=0.86, relheight=0.07)

# -- Do not change. You may experience problems with the design file. -- #
label1=Label(text='Salva nella chiavetta-> E:\\')
label1.place(relx=0.05, rely=0.43, relwidth=0.87, relheight=0.11)

# -- Do not change. You may experience problems with the design file. -- #
button1=Button(text='ACQUISISCI E MEDIA', command=Acqimgmed)
button1.place(relx=0.05, rely=0.11, relwidth=0.88, relheight=0.25)

form1.mainloop()

```

- APPENDICE D-Moltiplicare le funzioni con OriginPro8™

Per moltiplicare due funzioni con OriginPro8™ si seleziona *Analysis* → *Mathematics* → *Simple Math* → *Open Dialog...* nella finestra Input 1 si seleziona attraverso il triangolino nero *Reselect All data from Graph* a questo punto si seleziona il grafico con maggiore risoluzione cliccando sulla lista sulla sinistra dello schermo (è importante selezionare o risSelected il grafico utilizzando la tendina sulla sinistra in modo che il cursore si abiliti a selezionare interi grafici e non solo aree di questi). Una volta che il cursore è tornato ad avere la sua classica conformazione si clicca una volta sul grafico che si vuole moltiplicare e poi sul pulsante con la piccola freccia rossa della finestra “*Select data in graph*” che rimanda alla schermata per la selezione dei parametri alla voce *Operator* si seleziona *Multiply* e quindi come *Operand Reference Data* ed il grafico che si vuole moltiplicare con la stessa procedura precedentemente descritta cliccando sul triangolino nero della voce *Reference Data*.

- APPENDICE E-UN RIASSUNTO DELLE FONTI BIBLIOGRAFICHE

Autore	Anno (Rif.Bibl.)	Strumenti >sorgenti(distanza) #risoluzione	Tecnica utilizzata >Image Processing	Banda spettrale	Materiale indagato	Risultati
G.SchirripaSpagnolo(&al.)	2000	Agema 900 LW >IR tube 3,5 kW per 50 sec	Thermal Tomography (time domain, amplitude domain)	6- 13 µm	provino in cemento portland, con pezzi di laterizio, buchi artificiali e spugne all'interno	Identificazione difetti strutturali .
E.Grinzato(&al.)	2002(b)	N.D.	Quasi-stationary >CFD	N. D.	Cappella degli Scrovegni XIV°	Identificazione difetti strutturali .
N.P.Avdelidis(&al.)	2003	N.D.	Emissione (?)	8- 12 µm	Pietre porose trattate e non trattate, città medioevale di Rodi in Grecia	Viene identificata l' umidità strutturale , essendo questa correlata con l'utilizzo di protettivi o consolidanti si notano differenze tra mattone consolidato e non.
N..Ludwig(&al.)	2004	N.D. >250 W (1m)	Termografia in riflessione (attiva) e in emissione (passiva)	3-5 µm	Mattoni,pietre , vari tipi di legno.	L' umidità strutturale aumenta la capacità termica del materiale. La termografia attiva va meglio per il legno bagnato mentre quella passiva per i mattoni e la pietra.
		Microbolometer IR > 50 area=[5 · 0.2 cm]		8- 12 µm	Provino di legno di pino.	
J. Rogózet(&al.)	2008	N.D.	Dynamic Thermography, Synchronic Thermography (lock- in) > Fourier image analysis	7,5- 14 µm	Pitture murali basilica XII- XV° sec St. John the Baptist and in Toruń	Identificazione difetti strutturali, bolle .
	2008	Reytheon Controll IR 2000B >1000W alogene (1m) #240-320	Static Dynamic Thermography, (Heat wave) >Thermoscope Software	7- 14 µm	Provini gotici con dorature nascoste da strati di intonaco/pittu ra sovrastanti.	Identificazione dorature , le tecniche utilizzate mettono in evidenza come sia possibile solo se sono nascoste da strati molto fini di intonaco.

M.Pokinska(&al.)						
P. Wiecek(&al.)	2008	Inframetrics PM 290 >375W x4	Static Dynamic Thermography, (Heat wave) >Thermoscope Software	3-5 µm	Affreschi dal XII° al XV° secolo	Si notano le lacune e le integrazioni dovute ai precedenti interventi di restauro.
		Cannon 350D >4000W		870 nm filter		La pittura sottostante si intravede forse con più chiarezza
S. Scarscia	2010	Nikon Thermal Vision LAIRD-S270 #475x442	Passiva >Applicazione creata con Matlab	3-5 µm	Provini con scoch telato, stesure con leganti moderni e prove su pitture murali contemporane e con delaminazioni .	Nei provini utilizzati .
S. Sfrarra(&al.)	2011	?	Termografia (?) PCT PPT	?	Provino di legno con buchi di tarlo, crepe, nodi, accumulazioni di resina.	Con la PCT e soprattutto con la PPT si identificano dettagli che la termografia non riesce a rilevare.
		Camera InGaAs	Riflessione	0,9- 1,7		Rileva pochi difetti, alcuni nodi e accumulazioni di resina.
C. Daffara(&al.)	2011	Cannon 40 D (mod)	Riflessione	380 - 115 0 nm	Affreschi tecnica tradizionale ricreati nel '900, La rissurrezione Piero della Francesca (1460)	Viene usata come riferimento (poche differenze con il visibile).
		Vision Laird S-270 (PtSi Schottky-Barrier IRCCD)	Riflessione	3-5 µm		Strati superficiali, pigmenti ad alta riflettanza del cinabro, glauconite
		FLIR ThermaCAM S65	Emissione/ riflessione > DAC	7.5 -13 µm		Vuoti, struttura sottostante
J.L. Bodnar(&al.)	2012	Agema Thermovision 782	“Stimulated Thermography”-> Pulse Thermography	N.D .		
		CEDIP Jade 2		N.D .		

		FLIR A20		[7-13 μm]	
--	--	----------	--	-----------	--

Bibliografia

Tutti gli studi già citati durante il lavoro di tesi non vengono qui riportati.

E. Grinzato, C. Bressan, S. Marinetti, P.G. Bison, C. Bonacina, *Monitoring of the Scrovegni Chapel by IR thermography: Giotto at infrared*, *Infrared Physics & Technology* 43 (2002)(b) 165–169

J.L. Bodnar, J.C. Candore', J.L. Nicolas, G. Szatanik, V. Detalle, J.M. Vallet, *Stimulated infrared thermography applied to help restoring mural paintings*, *NDT&E International* 49 (2012) 40–46

Autore	Anno(Rif.Bibl.)	Strumenti >sorgenti(distanza) #risoluzione +sensibilità	Tecnica utilizzata >Image Processing	Banda spettrale	Materiale indagato	Risultati
C.Xie Z.Chen(&al.)	2005	AGEMA-880 CEDIP	Passiva		Legno di pino e di altre essenze.	Visualizza i punti in cui il legno sottoposto a carichi sta per fratturarsi prima che si verifichi la frattura vera e propria.
	2011	FLIR i5 +0,1 °C FLIR i7 Fluke (TiS)	Passiva		Liquidi, carta, soluzioni.	Visualizza le variazioni di temperatura associate all' evaporazione alla condensazione ed e a processi di dissoluzione .
G.Myr(&al.)	2011	FLIR ThermaCAM PM695 >6kJ (40ms)	Pulsed thermography	8-12	Fibra di carbonio	Visualizza materiali con diversa porosità .

RINGRAZIAMENTI

Un dovuto ringraziamento va ai miei genitori e a tutta la mia famiglia per avermi sempre supportato in questi anni di studio.

Ringrazio caldamente la Dott.ssa Daffara per la fiducia e le possibilità che mi ha dato in questi anni e sono veramente grato alla Prof.ssa Zendri per il supporto e la disponibilità (fino all'ultimo momento) oltre che per i provvidenziali interventi di salvataggio ed esperienza. Ringrazio inoltre la Prof.ssa Monti per le analisi spettroscopiche e la Dott.ssa Salvadori per la disponibilità dello strumento.

Un ringraziamento particolare deve essere fatto a Laura Falchi, non solo per l'aiuto concreto nell'analisi porosimetrica ma anche per la pazienza, la competenza e la disponibilità nell'insegnarmi i principi della tecnica. Al ringraziamento aggiungo l'augurio che presto sarà fatta una tesi triennale sull'utilizzo delle tecniche di elaborazione di immagine per l'analisi delle macroporosità. Meritano senza dubbio un elogio altri due professionisti: Marco Carletti, alla cui competenza e disponibilità debbo rendere merito per le analisi profilometriche e mio fratello Giuseppe per l'implementazione del codice per unire i dati porosimetrici alla superficie tridimensionale.

Molto poco di questo lavoro sarebbe stato fatto (e ancora meno avrei imparato) se molte persone e istituzioni non avessero reso pubblica e libera la conoscenza e i risultati del loro lavoro e delle loro ricerche. Devo dunque ringraziare *in primis* chi non era tenuto a farlo: NiktorTheNat per i tutorial di Python e Markus Gritsch per le librerie Python che mi hanno permesso di interfacciare la termocamera, oltre a tutti i programmatori di ImageJ, OpenOffice, Gimp. Alcune istituzioni come la Biblioteca Universität Heidelberg per la consultazione dei testi originali, il M.I.T. e l'NPTEL per le lezioni su YouTube.

Altre persone mi hanno supportato ed aiutato durante questo lavoro molte delle quali mi sarò sicuramente dimenticato di ringraziare, intanto ringrazio: per il supporto tecnico e morale mia Zia Emma e Laura Bellinaso, per la fornitura di fenolftaleina mio fratello Giovanni, devono essere citati lo staff del laboratorio di via Torino, in particolare Eleonora Baliana e Francesca Izzo e della Soprintendenza e i restauratori Giulio Bono, Erika Bianchini e Sandra Pesso.