



**Dipartimento di Scienze Agrarie e Forestali
(DAFNE)**

Dottorato di ricerca (XXVIII CICLO)

“Scienze e tecnologie per la gestione forestale e ambientale”

Titolo della tesi di Dottorato di ricerca:

**Studio degli effetti di protettivi del legno dalla fotodegradazione
mediante misure di colore e spettroscopia FTIR**

Tutor

Prof.ssa Angela Lo Monaco

Dottoranda

Federica Balletti

RIASSUNTO

In questo lavoro è stata monitorata l'azione della radiazione luminosa sul legno di pioppo (*Populus L. sp.*), materiale utilizzato sia nel campo industriale che in quello dei beni culturali.

È stata studiata l'alterazione superficiale di campioni di legno di pioppo esposti a luce solare simulata in ambiente controllato per un tempo di esposizione totale di 1008 ore. Poiché la radiazione luminosa comporta una ossidazione fotochimica degli strati superficiali del legno, con una conseguente alterazione del colore, sono state studiate sia le modificazioni del colore con metodo CIELAB sia le variazioni della composizione chimica del legno di pioppo mediante analisi FT-IR. Lo studio in particolar modo ha avuto lo scopo di effettuare un confronto tra le variazioni superficiali di campioni di legno sui quali non è stato applicato nessun trattamento e campioni sui quali sono stati posizionati vetrini trattati con due sostanze di origine naturale (cera d'api e gomma lacca) e con una sostanza preservante (Linfoil®). Le variazioni di colore e la degradazione delle componenti chimiche hanno dato origine a delle funzioni di regressione statisticamente significative. Nella seconda parte della sperimentazione, è stato studiato l'effetto dell'irraggiamento laser sul legno di pioppo (*Populus L. sp.*) tal quale e trattato con gommalacca e cera d'api. I campioni legnosi sono stati sottoposti all'invecchiamento con radiazione luminosa artificiale in ambiente controllato attraverso il Solar Box. Successivamente sono stati trattati con irraggiamento laser. Per capire come è cambiato il colore del legno e se ci sono modificazioni nel contenuto di elementi chimici sono state effettuate la misura del colore con metodo CIELAB parametri $L^*a^*b^*$ e ΔE^* e l'analisi delle intensità dei picchi degli spettri FT-IR a lunghezze d'onda che identificano componenti chimici che interessano il nostro studio. L'analisi statistica delle differenze nello stato di colore prima del trattamento e dopo i diversi trattamenti laser effettuati ha mostrato che tutti i trattamenti sono statisticamente diversi e ha anche evidenziato che dopo l'irraggiamento il legno trattato con gommalacca e cera d'api ha subito cambiamenti nel colore ma non è stato ripristinato lo stato "legno tal quale" e lo stato "trattamento con gommalacca e cera iniziale". Dall'analisi degli spettri FT-IR è stato osservato che dopo l'irraggiamento laser lignina ha subito il degrado.

Parole chiave: legno, *Populus L. sp.*, radiazione luminosa, alterazione del colore, alterazione chimica irraggiamento laser, colorimetria, FT-IR

ABSTRACT

During the present study we monitored the light radiation effects on poplar (*Populus L. sp.*) wood, an important material both in industrial and in cultural heritage field.

We studied the superficial alteration of poplar wood samples exposed to artificial irradiation in a controlled environment for a total exposure time of 1008 hours. Light radiation causes photochemical oxidation of the surface layers of wood, with a consequent alteration of the colour, so both the wood colour changes and its chemical composition changes has been studied.

Peculiar aim of the study has been the comparison between changes in the surface of non-treated wood samples with changes recorded on samples which have been covered by slides treated with two natural origin substances (beeswax and shellac) and with a preservative substance (Linfoil®).

Colour changes and chemical degradation have originated statistically significant regression functions. In the second part of the experiment, it was investigated the effect of laser irradiation on poplar wood (*Populus sp. L.*) natural and treated with shellac and beeswax. The wood samples treated with shellac and beeswax were subjected to aging with artificial light radiation in a controlled environment through the Solar Box. Subsequently they were treated with laser irradiation. To understand the color variation of the wood, and the changes in the content of chemical elements were performed color measurement with CIELAB (parameters $L^* a^* b^*$) method, and analysis of peak intensities of spectrums FT-IR wavelengths that identify the chemical components on the wood surface. Statistical analysis of the differences in the state of color before treatment and after various laser treatments showed that all treatments are statistically different and also showed that after irradiation treated wood with shellac has undergone changes in color but was not restored the "natural wood" condition and the state "initial treatment with shellac and wax" condition. FT-IR highlighted that after the laser irradiation lignin has undergone degradation.

Keywords: wood, *Populus L. Sp.*, light radiation, colour changes, chemical changes, laser irradiation, colorimetry, FT-IR.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare tutti coloro che a vario titolo hanno contribuito alla realizzazione di quanto esposto nel presente lavoro.

Un sentito ringraziamento va alla prof.ssa Angela Lo Monaco, tutor di questo percorso, per la grande disponibilità e cortesia dimostratemi, e per tutto l'aiuto fornito durante la stesura.

Desidero inoltre ringraziare il prof. Rodolfo Picchio e la dott.ssa Claudia Pelosi, per la preziosa collaborazione e per quanto messo a completa disposizione;

ed infine, ma non ultimi per importanza, ringrazio la dott.ssa Giorgia Agresti ed il dott. Luca Calienno per il supporto e i consigli che hanno saputo darmi.

INDICE

1 LA SCIENZA DEL LEGNO PER LA CONSERVAZIONE DEI BENI CULTURALI.....	8
1.1 La conservazione dei manufatti lignei	8
1.2 Principi per la valutazione tecnologia	8
1.3 Scopo del lavoro	11
2 PANORAMICA SUI PROCESSI FOTODEGRADATIVI DEL LEGNO.....	12
2.1 I principali costituenti del legno.....	13
2.2 Alterazioni da fattori abiotici.....	21
2.2.1 La natura della luce ed il processo di fotodegradazione del legno.....	21
2.3 Il colore del legno.....	23
2.4 Invecchiamento naturale del legno.....	24
2.5 Cambiamento di colore del legno durante invecchiamento naturale.....	26
2.6 Trattamenti per prevenire l'invecchiamento ed il cambiamento di colore del legno.....	30
3 IL LASER NELLA CONSERVAZIONE DEI BENI CULTURALI.....	34
3.1 Breve storia dell'utilizzo del laser nella conservazione dei beni culturali.....	34
3.2 Principi di funzionamento del laser	35
3.3 Caratteristiche della luce Laser.....	37
3.4 Componenti fondamentali di un laser	39
3.5 Aspetti fisici della pulitura laser: interazione radiazione/materia.....	41
3.6 Scelta dei parametri operativi ottimali.....	43
3.7 Descrizione dei processi indotti dal laser.....	44
3.8 Panoramica sui processi di rimozione laser.....	48
3.9 Il laser per la rimozione dei rivestimenti polimerici.....	51
3.10 Influenza dei parametri.....	53
3.11 La pulitura laser su materiali organici.....	56
3.12 Applicazioni laser nel restauro del legno.....	64
4 IL RUOLO DELLA DIAGNOSTICA NELLA CONSERVAZIONE DEI BENI CULTURALI.....	66
4.1 Analisi invasive e non invasive.....	67
4.2 Le tecniche di indagine colorimetriche: un'applicazione e una prospettiva di ricerca..	70

4.3 Cenni sul colore e sulla colorimetria (Oleari, 2008)	72
4.3.1 La luce.....	72
4.3.2 Struttura e funzionamento dell'occhio umano.....	73
4.3.3 Teoria del tristimolo	75
4.3.4 Colorimetria.....	77
4.3.5 Strumenti per la misura del colore.....	84
4.4 Applicazioni delle tecniche colorimetriche per lo studio delle modifiche superficiali del legno.....	86
4.5 Spettroscopia FTIR.....	89
4.5.1 La composizione chimica del legno e la spettroscopia.....	91
4.5.2 Applicazioni della tecnica FTIR allo studio del legno	93
5 BACKGROUND DELLA RICERCA.....	96
5.1 Il legno di pioppo: caratteristiche tecnologiche e possibili impieghi.....	96
5.2 Trattamenti eseguiti.....	99
5.2.1 Cera d'api.....	99
5.2.2 Linfoil®.....	101
5.2.3 Gomma lacca.....	102
5.3 Esposizione alla radiazione luminosa in ambiente controllato.....	104
5.4 Misurazione del colore	105
5.5 Analisi della composizione chimica mediante spettroscopia FTIR.....	106
5.6 Metodologie statistiche applicate.....	107
6 MONITORAGGIO DELLA VARIAZIONE SUPERFICIALE DEL LEGNO DI PIOPPO ESPOSTO A LUCE SOLARE SIMULATA.....	109
6.1 Obiettivi.....	109
7 MATERIALI E METODI.....	110
7.1 Preparazione dei campioni.....	110
7.2 Applicazione dei trattamenti.....	112
7.3 Misurazione del colore e analisi della composizione chimica	114
8 RISULTATI.....	115

8.1 Cambiamento di colore del legno trattato e non trattato a seguito di invecchiamento artificiale- risultati delle misure di colore.....	115
8.2 Cambiamenti chimici del legno trattato e non trattato a seguito di invecchiamento artificiale - risultati delle misure FTIR.....	123
8.2.1 Legno senza alcun trattamento.....	124
8.2.2 Legno con vetrini senza alcun trattamento.....	127
8.2.3 Legno con vetrini trattati con cera d'api.....	130
8.2.4 Legno con vetrini trattati con Linfoil®.....	133
8.2.5 Legno con vetrini trattati con gomma lacca.....	136
8.3 Analisi della regressione	139
8.3.1 Analisi della regressione delle coordinate colorimetriche $L^*a^*b^*$	140
8.3.1.2 Media delle coordinate colorimetriche $L^*a^*b^*$	150
8.3.2 Analisi della regressione dei rapporti tra i picchi.....	163
8.3.2.1 Media dei rapporti tra i picchi.....	173
9 DISCUSSIONI	185
9.1 Risultati sul colore.....	185
9.2 Risultati FT-IR.....	197
10 CONCLUSIONI	201
11 L'EFFETTO DELL'IRRAGGIAMENTO LASER SUL LEGNO DI PIOPPO TRATTATO.....	205
11.1 Premessa.....	205
11.2 Obiettivi	205
12 MATERIALI E METODI.....	207
12.1 Preparazione dei campioni.....	207
12.2 Invecchiamento artificiale.....	207
12.3 Misurazione del colore.....	208
12.4 Analisi della composizione chimica.....	208
12.5 Test laser.....	209
12.6 Osservazioni al SEM.....	209
12.7 Analisi statistica.....	210

13 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	211
13.1 Misura del colore durante l'invecchiamento artificiale dei campioni tal quali e con trattamento superficiale.....	211
13.1.1 Legno non trattato.....	211
13.1.2 Cambiamenti chimici del legno non trattato.....	214
13.2 Misura del colore durante l'invecchiamento artificiale dei campioni con trattamento superficiale.....	220
13.2.1 Legno trattato con gomma lacca	220
13.2.2 Test laser su gomma lacca.....	222
13.2.3 Legno trattato con cera d'api	226
13.2.4 Test laser su cera d'api.....	228
13.3 Prove distruttive.....	231
13.4 Osservazioni al SEM.....	232
 14 CONCLUSIONI.....	 233
15 BIBLIOGRAFIA.....	237

1 LA SCIENZA DEL LEGNO PER LA CONSERVAZIONE DEI BENI CULTURALI

1.1 La conservazione dei manufatti lignei

Il legno è uno dei materiali più utilizzati nella storia dell'umanità per la produzione di manufatti artistici. Questo materiale ha caratteristiche estremamente efficienti dal punto di vista sia meccanico sia della longevità e se non è oggetto di attacchi biologici (per funghi, agenti di marciume e/o insetti xilofagi) e non è sottoposto a carichi eccessivi che ne provochino cedimenti strutturali permanenti, esso è in grado di attraversare i secoli pressoché inalterato. Nell'esaminare in senso lato i rapporti tra le componenti materiali e l'esecuzione di una serie di diversi tipi di opere d'arte lignee, ci si può rendere conto come la "materia prima legno" vada ad assumere funzioni e partecipazioni differenti:

- Da un lato può rappresentare un materiale impiegato direttamente con finalità strutturali, il legno infatti può svolgere una funzione strutturale meccanica, più o meno connessa quella artistica ad es. colonne, pilastri, travature, oppure può avere una funzione di riempimento e di finitura legata a quella artistica o di arredamento ad es. pannelli, riquadri, soffitti, pavimenti.
- Può rappresentare una materia prima più o meno lavorata e trasformata con funzione meccanica ed estetica congiunte ad es. componenti scolpite: colonne, pilastri, travi cornici oppure con funzioni prevalentemente artistiche ad es. sculture, altorilievi
- Può inoltre rappresentare il supporto fisico di un'opera d'arte, come materiale in tavole singole o congiunte, ad es. tavole con superficie coperta da pellicola pittorica (Arrighetti, 1990).

1.2 Principi per la valutazione tecnologia

La conservazione di qualsiasi tipologia di manufatto storico artistico ligneo, non può prescindere dalla valutazione tecnologica dello stesso al fine di fornire indicazioni utili su tutti gli aspetti essenziali per l'eventuale intervento di restauro. In particolare occorre eseguire:

- valutazione della qualità originaria dell'elemento ligneo comprendenti i difetti e le anomalie che già erano presenti nel tronco da cui il legno è stato ottenuto;
- valutazione delle eventuali alterazioni presenti, causate principalmente da agenti biologici, subite successivamente alla sua messa in opera.
- Valutazione dei danni di tipo meccanico originari o sopraggiunti nel tempo (principalmente a causa di sollecitazioni eccessive istantanee o protratte nel tempo).
- Valutazione di alcune caratteristiche fisico-meccaniche (umidità e modulo di elasticità).

Nella valutazione tecnologica, è ovviamente necessaria una buona conoscenza della specie che si sta esaminando, sia dal punto di vista teorico (studio delle caratteristiche come riportato in letteratura), sia dal punto di vista pratico per il riconoscimento dei difetti, delle alterazioni causate da agenti fungini e delle caratteristiche fisiche-meccaniche. In particolar modo l'indagine diagnostica deve portare ad ottenere le seguenti informazioni:

- posizione e caratteristiche dell'elemento: dimensioni, forma, segni di interventi e riparazioni;
- caratteristiche originarie dell'elemento ligneo: attraverso l'osservazione della superficie degli elementi lignei si possono identificare e rilevare, localizzandoli e quantificandoli, i difetti presenti, che derivano direttamente dalle caratteristiche originarie del legno tondo sulla base dei seguenti aspetti:

NODI: va rilevato il diametro (minimo e massimo) e la posizione nell'elemento ligneo

MIDOLLO: va rilevata la posizione all'interno della sezione lignea. Essa faciliterà la ricostruzione ideale tridimensionale dell'andamento dei nodi (ad es. nel castagno nella gran parte dei casi si originano dal midollo) e consentirà di comprendere l'andamento di eventuali altri difetti, nonché per evidenziare l'eventuale presenza di alborno

FESSURAZIONI: occorre rilevare le fessurazioni radiali da ritiro ed eventuali altre fessurazioni. E' necessario saper distinguere l'origine delle fessure dato che possono avere anche effetti importanti sulle proprietà meccaniche, in particolar modo per gli elementi strutturali.

DIFETTI DI FORMA: dalle caratteristiche del tronco d'albero originario possono essere individuati: curvature e biforcazioni, midollo più o meno eccentrico.

DEVIAZIONI DELLA FIBRATURA RISPETTO ALL'ASSE LONGITUDINALE DEL SEGATO: andamento generale degli elementi cellulari longitudinali, riconoscibile dalla venatura sulle superfici radiali o sub radiali.

- Eventuali alterazioni biologiche: attacchi subiti a carico di funghi e/o insetti, posizione, estensione e profondità della degradata, stato di avanzamento dell'attacco (incipiente, avanzato, esaurito), cause che lo hanno reso possibile. Il rischio di attacco da parte dei funghi agenti della carie, si ha quando il legno si trova a una umidità maggiore del 20% circa. L'umidità elevata negli elementi lignei si può avere per risalita capillare di umidità, per condensa, per scarsa ventilazione di ambienti umidi. Nel caso si sia verificata la presenza di zone di legno alterate da funghi, è necessario stimare l'integrità del legno: con strumenti da falegname come un punteruolo o un cacciavite a taglio si può saggiare la consistenza del legno; strumenti più sofisticati come il trapano

strumentato, consistono di tracciare un diagramma della densità del legno e indirettamente dello stato di degradamento.

- Per quanto riguarda gli attacchi da insetti xilofagi, generalmente la porzione del legno potenzialmente oggetto di tali attacchi è solo l'alburno, che generalmente è presente in misura assai ridotta soprattutto su elementi lignei strutturali di importanti dimensioni. Allo scopo di riconoscere il tipo di attacco si può far riferimento alla dimensione, alla forma dei fori di sfarfallamento, alla presenza/assenza del rosone, alla presenza/assenza di macchie colorate in presenza dei fori di sfarfallamento.
- Individuazione di fenomeni di invecchiamento del legno; con il tempo, si instaurano fenomeni di alterazione del colore causati dall'esposizione alla luce, tanto più rapidi ed evidenti tanto più diretto è l'assorbimento di raggi ultravioletti: questi infatti provocano il cosiddetto processo di foto ossidazione. In prima fase si ha per i legni chiari un ingiallimento che tende poi al giallo bruno, mentre per i legni scuri si verifica una decolorazione; gli uni e gli altri tendono in seguito ad assumere una colorazione grigia uniforme. Se il manufatto è collocato all'esterno, l'effetto di foto ossidazione è più sensibile e porta successivamente alla demolizione più o meno superficiale del tessuto primario del legno che appare così, a seconda della sezione come graffiato a solchi
- In manufatti esposti alle intemperie e a sbalzi termici, si possono talvolta verificare dei danni più o meno superficiali, in seguito all'alternarsi di fenomeni di rigonfiamento per assorbimento di umidità, con fenomeni di ritiro per perdita di umidità: il risultato è una serie di micro fenditure per il distacco di intere strati di fibre (Romagnoli, 2013).

Oltre a ciò occorre considerare che nel caso di materiali naturali biodegradabili come il legno risulta di fondamentale importanza valutare anche con attenzione gli interventi di restauro intendendo questa valutazione prima di tutto come osservazione di interventi progressi, rintracciabili su manufatti antichi come operazioni svolte in tempi recenti (ad es. negli ultimi 50 anni) oppure in periodi storici lontani dalla messa in opera o negli anni immediatamente successivi o ancora con operazioni nel corso della messa in opera o negli anni immediatamente successivi per risolvere qualche problema imprevisto che si è verificato da subito. Ancora di maggior rilievo è la valutazione di interventi di restauro programmabili nel futuro al fine di garantire una durata dell'intervento di entità comparabile con l'età del manufatto (Romagnoli, 2013).

1.3 Scopo del lavoro

Il legno rappresenta un materiale dall'inestimabile importanza sia dal punto di vista economico che ecologico. Attraverso la sua lavorazione è possibile ottenere manufatti di grande pregio estetico e strutturale. Ma al tempo stesso, il legno è un materiale delicato, in quanto se esposto all'azione di agenti chimico-fisici e biologici, può essere modificato nelle sue caratteristiche colorimetriche e chimiche.

Lo scopo di questo lavoro è stato proprio quello di studiare l'azione di un agente abiotico come la radiazione luminosa, sulla superficie del legno di *Populus L. sp.*, materiale utilizzato sia nel campo industriale che in quello dei beni culturali. E' stata studiata l'alterazione superficiale di campioni di legno di pioppo esposti a luce solare simulata in ambiente controllato, per un tempo di esposizione totale di 1008 ore. In particolar modo è stata valutata l'azione preservante di tre prodotti applicati su vetrini posizionati sul legno; infatti lo studio ha riguardato il confronto tra campioni di legno sui quali non è stato utilizzato alcun trattamento e campioni protetti da vetrini trattati rispettivamente con una sostanza largamente utilizzata per la conservazione dei manufatti artistici lignei (Linfoil®) e con due sostanze di origine naturale (cera d'api e gomma lacca). Il fine è stato quello di valutare la risposta dei campioni in esame a seguito dell'esposizione alla radiazione simulata nei tempi di esposizione prestabiliti e in relazione ai trattamenti applicati su vetrini posti sul legno, per dare origine a funzioni di regressione significative dal punto di vista statistico.

Nella seconda parte della sperimentazione, è stato studiato l'effetto dell'irraggiamento laser sul legno di pioppo tal quale e trattato con gommalacca e cera d'api. I campioni di legno di pioppo trattati sono stati sottoposti all'invecchiamento con radiazione luminosa artificiale in ambiente controllato attraverso la Solar Box. Successivamente sono stati trattati con laser.

Per capire come è cambiato il colore del legno e se ci sono state modificazioni nel contenuto di elementi chimici sono state effettuate la misura del colore con metodo CIELAB parametri $L^*a^*b^*$ e ΔE^* e l'analisi delle intensità dei picchi degli spettri FT-IR a lunghezze d'onda che identificano componenti chimici di nostro interesse. Gli obiettivi di questa ricerca sono stati quello di comprendere l'effetto del trattamento laser su legno di pioppo tal quale; di individuare soglie di intervento minimo utili per i conservatori, sperimentando su campioni di legno trattati con gommalacca diverse condizioni di irraggiamento laser. Lo scopo ultimo è stato quello di raccogliere dati utili alla creazione di modelli descrittivi e previsionali che colleghino trasformazione chimica della superficie del legno alla variazione di colore della superficie.

2 PANORAMICA SUI PROCESSI FOTODEGRADATIVI DEL LEGNO

E' noto da tempo che il legno esposto alla radiazione solare è soggetto a degrado superficiale e soprattutto a cambiamenti di colore. Nonostante questo comportamento e le crescenti pressioni di materiali concorrenti, il legno rimane un materiale ricercato per la costruzione e per scopi decorativi come mobili, parquet e rivestimenti. Per garantire la sua durevolezza, a lungo termine, il legno è solitamente ricoperto con rivestimenti protettivi e decorativi come vernici opache e coloranti semitrasparenti, nonché finiture penetranti o pellicole di vernici trasparenti (George et al., 2005).

Gli studi sull'invecchiamento accelerato di superfici lignee rivestite, hanno dimostrato che la protezione dipende non solo dalle caratteristiche del rivestimento superficiale, ma anche dal substrato, in particolare dall'interfaccia legno/rivestimento (George et al., 2005). Al riguardo va ricordato che la degradazione della luce è un fenomeno superficiale in quanto questa non penetra oltre i 200 μm (Pandey et al. 2002).

In condizioni ambientali esterne, il legno non rivestito, è sottoposto a due diversi tipi di degrado che variano in funzione del tempo: nel breve periodo, si osservano principalmente modifiche di colore, più scure nella regione giallo-rosso del sistema CIE lab, per i legni a durame differenziato, come la quercia, i cambiamenti di colore sono più complessi. In particolare si può osservare un aumento delle differenze di colore tra alburno e durame. Questo risultato, spiega perché è importante eliminare l'alburno dal legname che ad esempio viene utilizzato per il parquet (George et al., 2005). Alcuni studi effettuati sulla fotodegradazione del legno di Castagno, hanno evidenziato che i maggiori cambiamenti di colore della superficie, si verificano entro le prime 24 ore e sono dovute principalmente ad una diminuzione della coordinata L^* ed un aumento della coordinata b^* (Calienzo et al., 2015).

Nel lungo periodo l'esposizione determina modifiche delle proprietà viscoelastiche del legno sottoposto ad irradiazione, determinando dopo diversi anni di esposizione la rottura meccanica degli strati, il degrado si registra più a carico del legno primaticcio rispetto a quello tardivo.

Il legno protetto da rivestimenti ed esposto all'esterno, è soggetto a variazioni di umidità dovuto all'assorbimento ed al rilascio di acqua, che causa modifiche dimensionali e a seconda delle caratteristiche del rivestimento, difetti superficiali come fessurazioni e desquamazioni. Per tanto al fine di poter svolgere la sua funzione protettiva, un rivestimento superficiale dovrebbe essere in grado seguire le variazioni dimensionali del supporto senza fessurazioni e distacchi. La degradazione è principalmente correlata alle modifiche superficiali che il legno subisce all'interfaccia con la finitura, tali modificazioni aumentano mano mano che si attenua la coesione del rivestimento superficiale. La degradazione diminuisce mediante l'aggiunta di

assorbitori UV, agenti antiossidanti e stabilizzatori (George et al., 2005). Negli ultimi anni c'è stato un aumento della domanda per sistemi filmogeni trasparenti per uso esterno poiché mantengono l'aspetto naturale del legno come il colore e la tessitura tuttavia tali prodotti presentano maggiori difficoltà a fornire prestazioni a lungo termine. La ragione principale di tale cedimento prematuro del rivestimento è la trasparenza alla luce UV e quindi alla reattività del legno sottostante, in particolare della lignina estremamente sensibile alle radiazioni UV causando degradazione (George et. al., 2005). La ricerca ha evidenziato l'importanza delle lunghezze d'onda più corte del visibile nel causare la degradazione della lignina. Al fine di proteggere il legno dagli effetti della luce, è necessario comprendere i meccanismi che sono alla base della degradazione e quindi di tutte le modifiche chimiche che avvengono a livello dei principali costituenti del legno.

2.1 I principali costituenti del legno

Il legno è composto da cellule che assumono forma, dimensioni e ruoli diversi. Possono essere divise in 3 gruppi in base alla funzione che svolgono: conduzione, sostegno o accumulo di sostanza di riserva (Arrigoni, 1983; Bosetto e Lozzi, 2008, Hon e Shiraishi, 2001; Rowell, 2005).

Quelle che svolgono funzione di supporto e di conduzione sono cellule morte che contengono cavità. Nelle latifoglie sono presenti vasi, tracheidi e fibre con ruoli rispettivamente diversi, mentre nelle conifere si osserva la presenza di tracheidi. Altri tipi di cellule formano strutture con funzioni diverse: i raggi parenchimatici, le cellule epiteliali, il parenchima assiale (Arrigoni, 1983; Bosetto e Lozzi, 2008, Hon e Shiraishi, 2001; Rowell, 2005).

La composizione chimica elementare del legno non mostra differenze significative tra le varie specie, sia conifere che latifoglie. Gli elementi chimici principali sono carbonio, idrogeno, ossigeno ed in piccole percentuali azoto. Inoltre nelle ceneri del legno è possibile riscontrare piccole quantità di elementi minerali come calcio, potassio e magnesio; la loro presenza e quantità varia da specie a specie (Giordano, 1981).

Gli elementi chimici elementari si combinano per formare i principali composti organici del legno, ovvero cellulosa, emicellulose, lignina e sostanze pectiche. Le loro percentuali espresse sul peso del legno anidro variano tra conifere e latifoglie. Il legno delle conifere è composto da circa il 40-50% di cellulosa, il 20% di emicellulose, il 25- 35% di lignina e da ridotte quantità di sostanze pectiche. Il legno delle latifoglie ha una percentuale circa uguale di cellulosa, ma è composto da una quantità maggiormente variabile di emicellulose (15-35%) e da una minor quantità di lignina che può variare dal 17% al 25%, le sostanze pectiche rimangono presenti in

piccole quantità. Le diverse percentuali di lignina tra conifere e latifoglie permettono la loro discriminazione. Inoltre la lignina delle conifere è chimicamente diversa da quella delle latifoglie (Browning, 1963; Giordano, 1971; Walker, 1993). La cellulosa è il composto maggiormente presente nel legno. Essa deriva dal glucosio ed in particolare è un omopolimero del β -glucosio, il quale polimerizza con formazione di legami β 1-4. Questi legami sono molto forti ed insolubili in acqua, l'azione della luce e dell'ossigeno può determinarne la loro scissione con conseguente degradazione della cellulosa. Quest'ultima è una molecola lineare sulla quale possono legarsi delle molecole d'acqua. I singoli nastri di cellulosa, grazie a legami idrogeno, si legano tra loro a formare le microfibrille. A loro volta, le microfibrille si uniscono a formare le macrofibrille le quali vanno a costituire la parete cellulare. Le microfibrille sono tenute insieme da una matrice composta da emicellulose e sostanze pectiche (Giordano, 1981; Walker, 1993; Bowyer et al., 2003).

La lignina è un polimero aromatico tridimensionale ad elevato peso molecolare. La sua struttura è complessa ed è costituita da monomeri collegati tra loro mediante una gran varietà di legami chimici C-O-C e C-C. Nonostante la sua complessità, i vari polimeri sono costituiti dalla ripetizione di un monomero di base detto idrossifenilpropano (fig. 2.1).

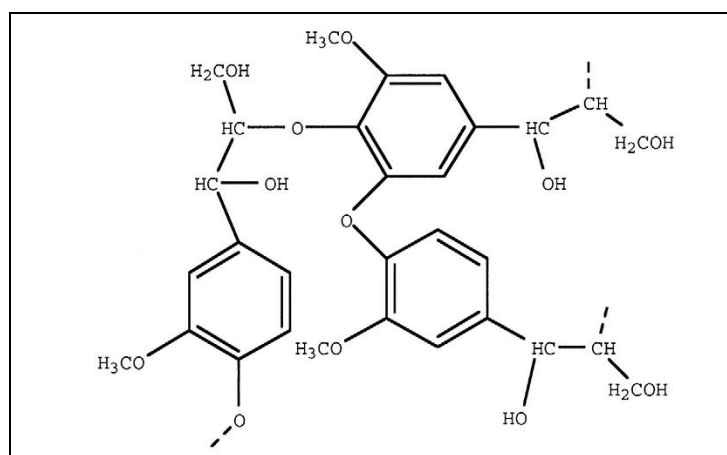


Figura 2.1 Struttura della lignina (fonte Popescu et al.2013)

La composizione della lignina del legno delle conifere (detta di tipo guaicilico) si differenzia da quella delle latifoglie (detta di tipo guaiacil-siringilico) e varia all'interno delle diverse specie. La lignina, diversamente da altri biopolimeri, contiene legami di varia natura difficilmente idrolizzabili; queste caratteristiche unite ad una struttura tridimensionale non cristallina e ad un'elevata idrofobicità, spiegano la sua grande resistenza meccanica e reattività chimica. Dal punto di vista biosintetico, la lignina, deriva da tre precursori alcolici a struttura aromatica: l'alcol coniferilico (fig. 2.2a), l'alcol p-cumarilico (fig.2.2b) e l'alcol sinapilico

(fig.2.2c), che possono considerarsi i monomeri della struttura polimerica della lignina e che differiscono fra loro per la presenza o meno di gruppi metossilici.

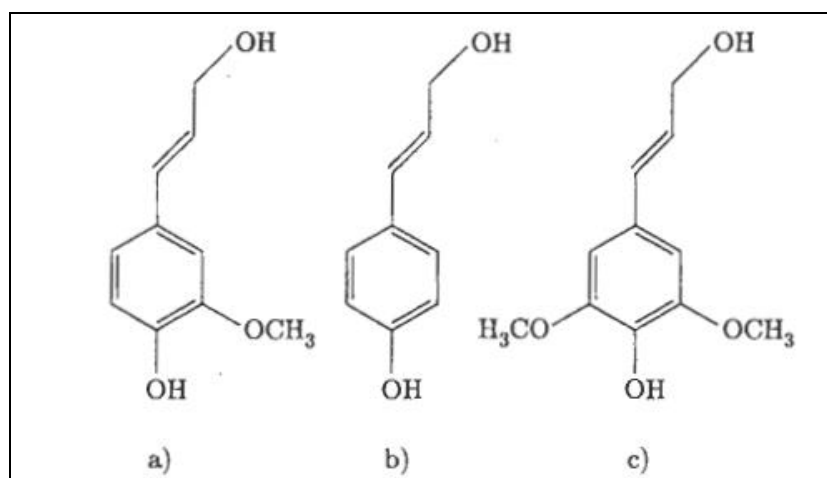


Figura 2.2 Monomeri della lignina (fonte Campanella, 2007)

Generalmente la lignina delle Angiosperme si forma prevalentemente dalla polimerizzazione degli alcoli coniferilico e sinapilico, mentre nelle gimnosperme da alcol coniferilico. La lignina è rigida, idrofobica, termoplastica ed ha un'elevata resistenza alla compressione, determina quindi un aumento dell'impermeabilità, della resistenza meccanica e della rigidità della parete cellulare. Essa viene deposta maggiormente nelle pareti radiali e negli angoli e meno nelle pareti tangenziali. La lignificazione, ovvero la deposizione di lignina all'interno delle pareti, avviene al termine della distensione cellulare e al suo termine le cellule degradano e muoiono (Hägglund, 1942; Giordano 1971; Bowyer et al., 2003). La reattività della lignina è dovuta sia alle varie funzioni (gruppi ossidrilici benzilici, gruppi carbonilici e carbossilici) presenti sulle catene propanoidiche, sia alla funzione fenolica e al nucleo aromatico. Essa è soggetta, pertanto, soprattutto a reazioni di sostituzione, ossidazione e idrolisi. La presenza di gruppi fenolici e di gruppi carbossilici rende la lignina più soggetta a reazioni di ossidazione, probabilmente attraverso la formazione di specie chinonoidi non aromatiche. L'ossidante più comune è l'ossigeno molecolare, che però non attacca la lignina a meno che il processo non sia catalizzato dalla luce.

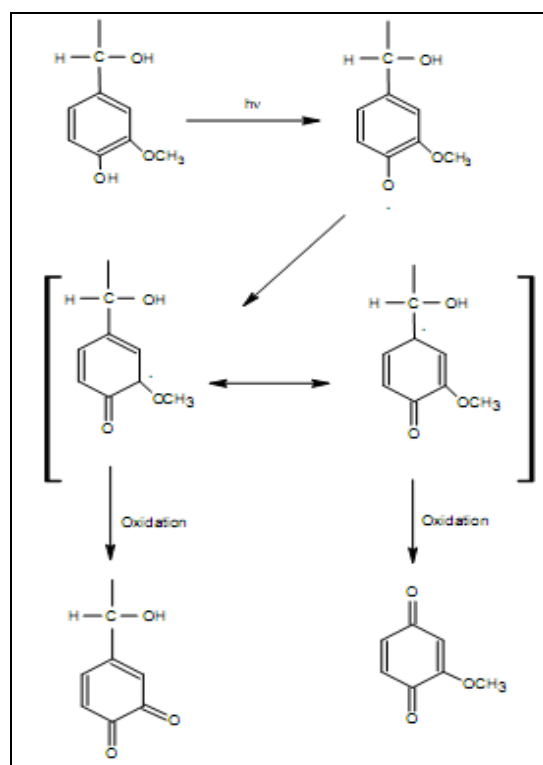


Figura 2.3 Schema della degradazione fotochimica della lignina (fonte Pandey K. Vuorinen T., 2008)

Altre condizioni ossidanti, portano alla formazione di aldeidi aromatiche a partire dai monomeri e sono quindi in grado di degradare la lignina agendo sulle catene laterali dei nuclei aromatici.

Come si può vedere dallo schema riportato in figura 2.3 la degradazione è avviata dall'assorbimento della radiazione UV da parte della lignina che è costituita da diverse strutture cromoforiche. Il processo porta alla formazione di radicali liberi che determinano la scissione della catena. Il risultato finale della fotodegradazione è la formazione di strutture orto e para chinone, che sono all'origine dell'ingiallimento delle superfici lignee. La degradazione dipende dall'intensità e dalla lunghezza d'onda della sorgente luminosa (Pandey K. Vuorinen T., 2008).

Dal punto di vista analitico, lo studio della molecola lignina, presenta problemi ed ostacoli. La composizione eterogenea, la variabilità nelle dimensioni e nei legami coinvolti, la difficoltà di isolare la molecola naturale integra hanno limitato la caratterizzazione della struttura del polimero. E' solo di questi ultimi anni l'approfondimento degli studi con tecniche di risonanza magnetica nucleare bi- e tridimensionale in fase solida. Questi metodi analitici riescono a stabilire con elevata precisione la stereochimica e le diverse tipologie di legame presenti nei vari tipi di legno. Tra le tecniche microinvasive, che comportano cioè l'asportazione di piccole

quantità di materiale, la spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR), permette di studiare lo stato di degrado del legno. Ciò viene fatto valutando il rapporto tra le assorbanze di cellulosa e lignina che aumenta durante l'invecchiamento del legno (Campanella, 2007).

A seguito dell'allontanamento della lignina dal legno, effettuata mediante estrazione delle sostanze volatili seguita da una blanda ossidazione che rende la lignina solubile nell'ambiente di reazione, si ottiene come residuo la frazione totale polisaccaridica (olocellulosa), costituita da cellulosa ed emicellulose.

La cellulosa è il componente più abbondante nel legno. È un polisaccaride omogeneo, non è solubile in acqua ma si idrata facilmente. Conferisce la resistenza a trazione alla parete cellulare, grazie al suo grado di linearità e cristallinità. È costituita essenzialmente da cellobiosio polimerizzato. Il cellobiosio è formato da due molecole di glucosio legate attraverso un legame β -1,4 glicosidico. La polimerizzazione del cellobiosio origina catene regolarmente ordinate nello spazio, in modo tale da formare un reticolo cristallino. Le catene di unità di cellobiosio sono affiancate fra loro e formano fasci filiformi, detti microfibrille le quali, a loro volta formano le fibrille che si organizzano in fibre di cellulosa.

La struttura della cellulosa (Fig. 4.2) è sufficientemente compatta da rendere difficile l'attacco dei reagenti chimici, per cui solo le zone amorfe sono inizialmente suscettibili di reattività. Un rigonfiamento con acqua e solventi polari rende comunque più semplice un attacco chimico attraverso l'allentamento dei legami non covalenti nella micro fibrilla (Campanella, 2007).

Le funzionalità più soggette ai processi ossidativi sono l'estremità riducente delle catene, un gruppo aldeidico che può essere ossidato ad acido carbossilico; i gruppi ossidrilici secondari che possono essere ossidati a chetone, e il gruppo ossidrilico primario, che può essere ossidato ad aldeide ed eventualmente ad acido carbossilico. In generale, estesi fenomeni ossidativi sulla cellulosa, possono portare a degradazione della struttura trasformandola in ossicellulosa, termine che descrive genericamente una vasta serie di sostanze che differiscono chimicamente fra loro (Campanella, 2007). Una via ossidativa da non trascurare è quella fotoindotta. L'esposizione, sia alla luce ultravioletta sia a quella solare, è in grado di provocare per scissione ossidativa un aumento del numero di gruppi carbonilici e carbossilici, anche se la degradazione è più lenta per esposizione alla luce solare; la reazione ossidativa procede probabilmente per via radicalica (Campanella, 2007).

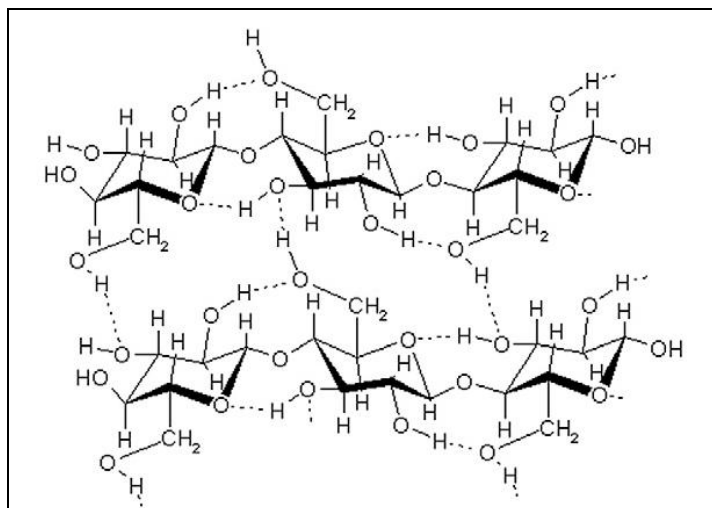


Figura 2.4 Struttura della cellulosa (fonte Popescu et al.2013)

Le emicellulose sono polisaccaridi non strutturali eterogenei a basso peso molecolare, derivanti dall'aggregazione di zuccheri (in particolare: mannosio, xilosio, arabinosio, glucosio, galattosio e ramnosio) ed alcuni acidi. Hanno un grado di polimerizzazione inferiore a quello della cellulosa e sono presenti nelle pareti cellulari delle piante dove sono strettamente associate, per lo più tramite legami idrogeno, con la cellulosa ; alla lignina sono legate tramite legami covalenti (Campanella, 2007). La composizione chimica delle emicellulose risulta variabile non solo fra diverse specie, ma anche nella stessa specie durante il differenziamento cellulare. I singoli monosaccaridi formano casualmente catene ramificate unite con diversi tipi di legame, formando sostanzialmente strutture amorfe (Fig.2.5). I vari polimeri prendono il nome proprio dai monomeri che li originano e la loro composizione cambia fra conifere e latifoglie, ma anche tra specie diverse. I polimeri più abbondanti nei legni duri hanno una catena costituita da unità xilopiranosidiche unite con legami glucosidici, mentre nei legni teneri, da una catena costituita da unità di glucopiranosio e mannopiranosio. A causa della minore lunghezza delle catene, della presenza di ramificazioni e delle caratteristiche non cristalline, le emicellulose risultano molto più solubili e rigonfiabili in acqua della cellulosa. La presenza dei gruppi carbossilici conferisce inoltre alle emicellulose una discreta solubilità in ambiente alcalino. Esse risultano globalmente più reattive della cellulosa, più velocemente idrolizzabili e in generale più facilmente attaccabili dagli stessi microrganismi che attaccano la cellulosa causandone la degradazione (Campanella, 2007).

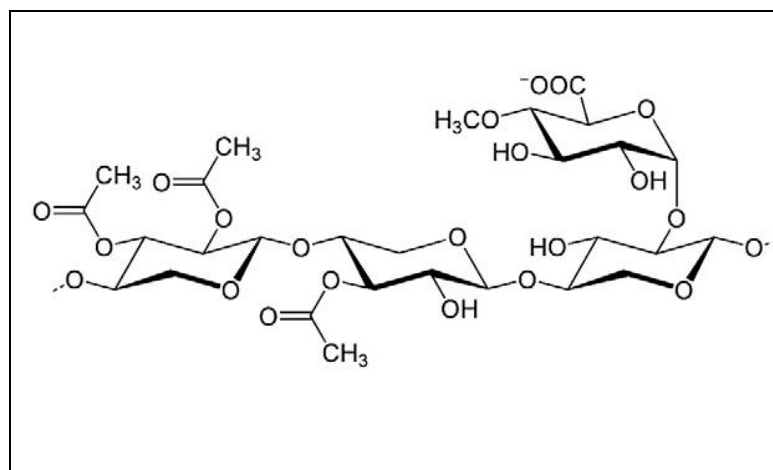


Figura 2. 5 Struttura delle emicellulose (fonte Popescu et al.2013)

Un'altra famiglia di sostanze presenti nel legno sono gli estrattivi. Quest'ultimi sono sostanze extraparietali che vengono deposte nel lume cellulare e negli spazi esistenti all'interno delle pareti. Generalmente sono sostanze che possono essere solubilizzate in acqua, etere, benzene o altri solventi che non reagiscono chimicamente con i componenti del legno. Gli estrattivi includono diverse sostanze tra cui le principali sono: polifenoli (tannini, flavoni, chinoni, antociani, ecc.), i quali conferiscono al legno variabilità cromatica e durabilità naturale, terpeni, che costituiscono la parte volatile e gli acidi grassi delle resine del legno (si trovano in abbondanza in molte specie del genere *Pinus*), tropoloni, che si trovano tipicamente nelle Cupressacee e aumentano la durabilità naturale del legno, ed altri prodotti e sostanze di riserva (glucosidi, grassi, oli, ecc.). In particolare per estrattivi si indicano tutti quei composti inorganici non facenti parte della struttura cellulare del legno. Questa famiglia di sostanze viene deposta durante il processo di duramificazione e conferisce al legno una grande variabilità di colore, durabilità, odore, sapore ed altre caratteristiche (Giordano, 1981; Walker, 1993).

Queste componenti si strutturano in modo diverso all'interno dei vari strati della parete cellulare (Fig. 2.6) (Arrigoni, 1983; Bosetto e Lozzi, 2008, Hon e Shiraishi, 2001; Rowell, 2005). In maniera molto semplificata è possibile assumere che la cellulosa rappresenta uno scheletro di microfibrille circondato da una matrice di emicellulose e lignina (Bosetto e Lozzi, 2008, Hon e Shiraishi, 2001; Rowell, 2005).

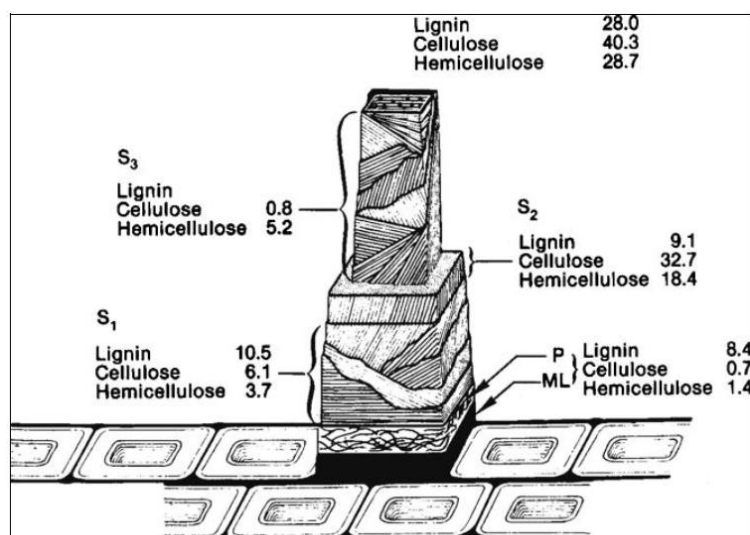


Figura 2.6.Distribuzione delle principali componenti chimiche all'interno della parete cellulare in *Pinus Sylvestris* L. (fonte Rowel, 2005)

Il legno maturo è costituito da cellule allungate longitudinalmente dette genericamente fibre, la cui caratteristica peculiare è la presenza di una parete, dalla struttura complessa e soggetta a variazioni di composizione durante le fasi di crescita e differenziamento delle cellule. Esse risultano quindi formate da una cavità centrale (lumen) attorno a cui sono disposte le pareti cellulari concentriche, indicate normalmente come P (primaria, la più esterna), S1(strato esterno della parete secondaria), S2 (strato mediano della parete secondaria) e S3 (strato interno della parete secondaria); le cellule adiacenti sono cementate dalle sostanze intercellulari chiamate nel loro insieme lamella mediana (Fig.2.6).

Nello specifico, la lamella mediana è formata da pectine, ossia un insieme di polisaccaridi acidi o neutri ramificati, che costituiscono la porzione più solubile della parete cellulare. Prima della morte definitiva della cellula, subisce una forte lignificazione.

La parete primaria è sottile (0,1-0,2 μm) ed è formata di cellulosa, emicellulose, pectine e proteine totalmente circondate da lignina.

La parete secondaria è suddivisibile in 3 strati: uno strato più esterno (S1), vicino alla parete primaria, ed uno più interno (S3) che racchiudono uno spesso strato intermedio (S2).

Lo strato S1 (0,2-0,3 μm) è formato da 3-4 piani di microfibrille di cellulosa che si incrociano tra di loro secondo un angolo che varia tra i 50° ed i 70° rispetto all'asse della cellula. Lo strato S2 (1-5 μm) è formato da numerosi piani di cellulosa che formano angoli tra i 10° ed i 30° in base alla specie ed all'età fisiologica della pianta. Lo strato S3 (0,1 μm) risulta analogo allo strato S1 (Giordano, 1981).

I tannini non sono presenti nella parete cellulare delle cellule giovani, ma si trovano all'interno dei vacuoli. Con l'invecchiamento dei tessuti, prima della lignificazione che causa la morte delle cellule, si diffondono nel protoplasma e vengono assorbiti dalla parete cellulare

2.2 Alterazioni da fattori abiotici

Grazie a questa sua struttura, il legno presenta buone caratteristiche di resistenza agli agenti abiotici, alle condizioni ed alle intensità normalmente riscontrabili in natura. I principali agenti sono la temperatura, l'umidità la radiazione luminosa e le intemperie in generale. A questi vanno aggiunte le sostanze chimiche e gli agenti che sottopongono il materiale legnoso ad azione meccanica come ad esempio il vento (Bonamini *et al.*, 2001).

L'esposizione a temperature superiori a 80°-100° C, specialmente se ripetute, possono dare il via a fenomeni degradativi (Bonamini *et al.*, 2001; Forest Products Laboratory, 2010; Giordano, 1981; Tsoumis, 1991). Inoltre, se il legno rimane esposto ad alte temperature in carenza di ossigeno può verificarsi il fenomeno della carbonizzazione. Questo è il fenomeno che si osserva, talvolta, nei giacimenti lignei di altre epoche geologiche che si trovano a grandi profondità a causa di cataclismi naturali. In questi casi il legno è trasformato in carbone attraverso la successione di varie fasi: torba, lignite, litantrace e antracite (Giordano, 1981).

L'umidità, in tutte le sue forme, provoca fessurazioni in seguito a ripetuti rigonfiamenti e ritiri ed è determinante per lo sviluppo di molteplici agenti patogeni di origine biotica. Quando il legno persiste in ambiente umido in condizioni di carenza o assenza di ossigeno, è possibile osservare fenomeni di infradiciamento e di carbonizzazione (Giordano, 1981; Bonamini *et al.*, 2001). La distruzione del legno avviene in modo più lento e con un'intensità più bassa ed il risultato è una sostanza polverulenta di color bruno ricca di sostanze umiche.

La radiazione luminosa, in ambiente areato, causa una ossidazione fotochimica degli strati superficiali del legno con una conseguente alterazione del colore. Tale alterazione chimica interessa specialmente la componente fenolica del legno (Bonamini *et al.*, 2001; Giordano, 1981; Tsoumis, 1991).

2.2.1 La natura della luce ed il processo di fotodegradazione del legno

La luce è una forma di radiazione elettromagnetica che si propaga nello spazio e nel tempo, sia attraverso il vuoto che attraverso la materia. Si propaga a velocità variabile in base alla natura del mezzo attraversato e, nel caso del vuoto, in maniera indipendente dall'osservatore (Oleari, 2008; Napoli *et al.*, 2010). La radiazione luminosa ha una natura ondulatoria e una natura corpuscolare: ad esempio l'assorbimento viene spiegato con la presenza di particelle, dette

fotoni, mentre la propagazione nello spazio è giustificata da un comportamento ondulatorio (Oleari, 2008; Napoli *et al.*, 2010). Quando la radiazione luminosa incontra una superficie, si osserva che una parte di essa viene assorbita, una parte viene rifratta e una parte viene riflessa. Si definisce riflessione il fenomeno per cui la luce, a seguito dell'incontro con una superficie, viene riflessa propagandosi nello stesso mezzo dal quale proviene. La rifrazione invece è la deviazione del percorso della luce nell'oltrepassare la superficie e l'assorbimento avviene con la sottrazione, in modo selettivo, di lunghezza d'onda (Oleari, 2008; Napoli *et al.*, 2010). Questi fenomeni sono quantificati tramite alcune grandezze: la trasmittanza è la frazione di luce che oltrepassa un mezzo ed è espressa come il rapporto tra la radiazione luminosa incidente e quella riflessa; l'assorbanza è il logaritmo naturale o in base 10 della trasmittanza; la riflettanza è la porzione di luce riflessa ed è il rapporto adimensionale tra l'intensità del flusso radiante riflesso e l'intensità del flusso radiante incidente (Oleari, 2008; Napoli *et al.*, 2010). Il legno è un materiale composito che annovera tra le sue caratteristiche estetiche quella del colore dovuta principalmente ai gruppi funzionali, presenti nei principali costituenti. Questi gruppi ricoprono un ruolo fondamentale nelle fotoreazioni alterandosi a seguito di assorbimento o emissione di energia (Hon e Shiraishi, 2001). Infatti, quando il legno è esposto all'aria aperta, una complessa combinazione di fattori fisici e chimici provoca la sua alterazione. Il processo di invecchiamento inizia con l'esposizione di legno a luce solare e si sviluppa con la presenza dell'umidità, dell'ossigeno e dell'inquinanti che sono abbondantemente presenti nel ambiente esterno. Il tasso di degradazione dipende anche dalle proprietà del legno, presenza di estrattivi e dal tipo di legno. L'interazione di energia fotonica con i composti polimerici distribuiti sulle superfici del legno implica reazioni chimiche e fisiche. La degradazione, innescata dalla radiazione UV, porta alla formazione di radicali liberi. Tutti le componenti chimiche del legno sono suscettibili alla degradazione da luce solare. Le energie quantum associate con la luce alla regione UV sono sufficienti per rompere molti dei legami chimici presenti nei costituenti del legno (Pandey, 2005a). L'analisi chimica della superficie di legno alterato indica il degrado della lignina e emicellulosa e la depolimerizzazione della cellulosa.

Le conseguenze delle reazioni fotochimiche sulla superficie del legno sono la perdita del metossile della lignina, fotodissociazioni dei legami carbonio e la formazione di gruppi cromofori di base del carbonile. Tra i polimeri costituenti del legno la lignina è il più sensibile alla luce. Le reazioni fotochimiche iniziano dall'assorbimento della luce visibile UV principalmente da lignina, che porta alla formazione di radicali liberi. Questi radicali liberi possono causare il degrado di lignina e la foto-ossidazione di cellulosa e emicellulosa. Questo

provoca la formazione di composti carbonilici insaturi colorati con conseguente modificazioni di colore e ingiallimento delle superfici di legno (Pandey, 2005a). La degradazione fotochimica del legno dovuta alla luce solare, avviene abbastanza velocemente sulla superficie a essa esposto. L'iniziale cambiamento di colore del legno verso il giallo o il marrone scuro precede il grigio finale. Questi cambiamenti di colore sono collegati alla decomposizione della lignina nelle cellule legnose della superficie, e sono un fenomeno strettamente superficiale e sono il risultato della parte ultravioletta (UV) della luce solare che innesca la fotodegradazione. Quando gli agenti atmosferici asportano i residui della decomposizione della lignina, appare uno strato grigio argenteo spesso tra gli 0,08 ed i 0,2 mm, formato dai costituenti più resistenti della cellulosa, disordinatamente arrangiati in fibre debolmente interconnesse .

2.3 Il colore del legno

Il legno possiede particolari caratteristiche estetiche che sono determinate da diversi fattori tra cui il colore è uno dei più importanti. Il colore, come descritto in precedenza, non è una proprietà intrinseca della materia ma è l'effetto di un fenomeno percettivo provocato da uno stimolo oggettivo, la luce, che arriva agli occhi, i quali elaborano un'informazione che viene interpretata soggettivamente dal cervello dell'osservatore. La percezione del colore dipende oggettivamente dalla luce diretta o riflessa dall'oggetto e soggettivamente dall'osservatore e dal suo contesto percettivo. Considerando costanti le variabili dovute all'osservatore (ovvero adottando un osservatore standard) e all'illuminante, il colore del legno dipende essenzialmente da tre fattori: il colore delle pareti cellulari, il colore degli estrattivi e la quantità d'acqua presente sulla superficie (Giordano, 1981). L'acqua si lega alle pareti cellulari grazie alla presenza di gruppi idrossilici (Giordano, 1981), essa ha un indice di rifrazione diverso da quello del legno e quindi modifica la quantità di luce assorbita e riflessa. Quindi al variare della quantità di acqua presente sulle pareti cellulari varia il colore del legno. Queste considerazioni sono vere se si osserva una limitata area del legno tale da apparire colorimetricamente omogenea. Tuttavia, un generico pezzo di legno di forma definita non appare mai colorimetricamente omogeneo, sono sempre riconoscibili differenze di colore tra aree contigue. Il colore del legno dipende quindi, oltre che dalla parete cellulare, estrattivi e acqua, da altri fattori che ne determinano il disegno e l'aspetto. In particolare la sezione di taglio e la fibratura fanno variare la tipologia di cellule superficiali osservate. Una sezione radiale è caratterizzata da una maggior quantità di superficie occupata dalle cellule dei raggi e da un'alternanza parallela tra legno primaticcio e legno tardivo. Al contrario, in sezione tangenziale l'influenza delle cellule dei raggi è minore, e l'alternanza tra legno primaticcio e

tardivo è meno regolare con formazione delle fiammature che possono dar luogo ad ampie zone di un solo tipo di legno (Giordano, 1981). La sensazione di colore delle pareti cellulari è generalmente vicina al bianco o ad un giallo poco saturo. Gli estrattivi, che si depositano nel durame del legno con la duramificazione, possono essere incolori o colorati. In quest'ultimo caso gli estrattivi conferiscono al legno la grande variabilità di colori riscontrabili tra un specie l'altra (Giordano, 1981).

Il colore del legno può essere alterato dall'attacco di funghi, i quali possono avere un'azione solo cromogena o alterare progressivamente le pareti cellulari. L'azione cromogena è data dall'estendersi sulla superficie e nell'interno del legno di micelio intensamente colorato che dà luogo a colorazioni verdi, azzurre o nerastre. I funghi che alterano le pareti cellulari causano un cambiamento del colore in quanto consumano selettivamente la cellulosa o la lignina facendo virare il colore rispettivamente al bruno (carie bruna) o al biancastro (carie bianca) (Giordano, 1988).

2.4 Invecchiamento naturale del legno

Per invecchiamento naturale si intende la lenta degradazione dei materiali esposti all'azione degli agenti atmosferici. I meccanismi di degradazione dipendono sia dalle caratteristiche dei materiali che da una combinazione di fattori abiotici quali acqua, luce, vento e temperatura (Williams, 2005). L'invecchiamento naturale del legno non va confuso con l'attacco di funghi cariogeni. Quest'ultimi possiedono enzimi capaci di digerire uno o più costituenti della parete cellulare e possono completamente degradare il legno nell'arco di un limitato periodo di tempo. Al contrario l'invecchiamento naturale è dovuto a fotodegradazione, dilavamento ed abrasione delle componenti cellulari ed è molto più lento della degradazione operata dai funghi cariogeni (Williams, 2005). Il legno durante l'invecchiamento naturale subisce cambiamento di colore, fessurazioni, cambiamenti nella composizione chimica delle pareti cellulari, loro degradazione e scomparsa con conseguente perdita di superficie e aumento della scabrezza superficiale. I processi di degradazione della superficie del legno iniziano immediatamente dopo la sua esposizione agli agenti atmosferici. Inizialmente i raggi ultravioletti (UV) della luce solare determinano un processo di ossidazione fotochimica che porta ad un rapido cambiamento del colore del legno, successivamente l'azione combinata di tutti gli agenti atmosferici determina, oltre al cambiamento di colore, fessurazioni, aumento della scabrezza e una lenta erosione della superficie del legno (Giordano, 1981; Bowyer et al., 2003; Williams, 2005). I processi di degradazione del legno avvengono a causa dell'assorbimento dei raggi solari che porta alla formazione di radicali liberi ed all'azione dell'acqua, dell'ossigeno e degli

idroperossidi che si formano sulla superficie. I radicali liberi e gli idroperossidi causano una serie di reazioni chimiche che degradano i polimeri delle pareti cellulari tramite meccanismi non ancora del tutto chiariti (Williams, 2005). La lignina è il costituente della parete cellulare che viene maggiormente degradato (Moore e Owen, 2001), essa possiede particolari cromofori capaci di assorbire la radiazione UV (George et al. 2005). Diversi studi hanno dimostrato come la perdita di lignina inizia subito dopo l'esposizione ai raggi ultravioletti (Pandey e Pitman, 2002; Pandey, 2005a) e viene amplificata dalla lisciviazione dovuta all'azione delle precipitazioni sulla superficie del legno (Horn et al., 1992). Mitsui (2004) ha verificato che le lunghezze d'onda della luce solare pari a 400-500 nm causano la fotodegradazione degli estrattivi del legno e in generale un'elevata umidità determina una degradazione accelerata. L'effetto della degradazione, misurato attraverso il cambiamento di colore, interessa uno spessore limitato della superficie del legno. Tale spessore è influenzato dalla densità del legno e dalla distribuzione delle lunghezze d'onda della luce visibile e ultravioletta, e può variare da 75 nm a 900 nm (Horn et al., 1992; Kataoka et al., 2007). La maggiore sensibilità della lignina alla fotodegradazione è verificabile al microscopio osservando le superfici esposte ad invecchiamento naturale. In particolare è possibile osservare che la lamella mediana si degrada prima delle pareti cellulari in quanto ha una percentuale di lignina maggiore (Williams, 2005). Williams ed altri autori (2005) hanno effettuato una serie di studi al fine di misurare l'erosione dovuta ad invecchiamento naturale. Una prima serie di studi effettuata in America su *Thuja plicata* Donn, *Sequoia sempervirens* (D. Don) Endl. e *Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco e *Pinus sp.*, durata 16 anni, ha dimostrato che i legni a maggiore densità hanno un'erosione minore rispetto a quelli a minore densità, ciò è osservabile anche attraverso la diversa erosione tra legno primaticcio e tardivo all'interno di un anello di accrescimento (Figura 2.7). Inoltre è stata misurata l'erosione sulle superfici radiali esposte verticalmente, la quale varia da 4,5 mm/100 anni per *Pinus sp.* a 9,5 mm/100 anni per *T. plicata*. Un'altra serie di studi su diverse specie di conifere e latifoglie americane è stata condotta al fine di verificare l'influenza dell'angolo di esposizione sull'erosione. In particolare è stata misurata l'erosione di campioni esposti a 0°, 45° e 90° rispetto all'orizzontale dopo 6 anni di esposizione. I risultati dimostrano che l'erosione a 90° è sensibilmente minore rispetto all'erosione a 45° mentre non vi è una grande differenza tra l'erosione a 45° e a 0° benché quest'ultima sia comunque maggiore. Gli autori ipotizzano che anche se la radiazione UV è maggiore a 0° la riduzione dell'effetto di dilavamento delle precipitazioni e il ristagnare dei prodotti di degradazione sulla superficie determinano una decelerazione dell'erosione.

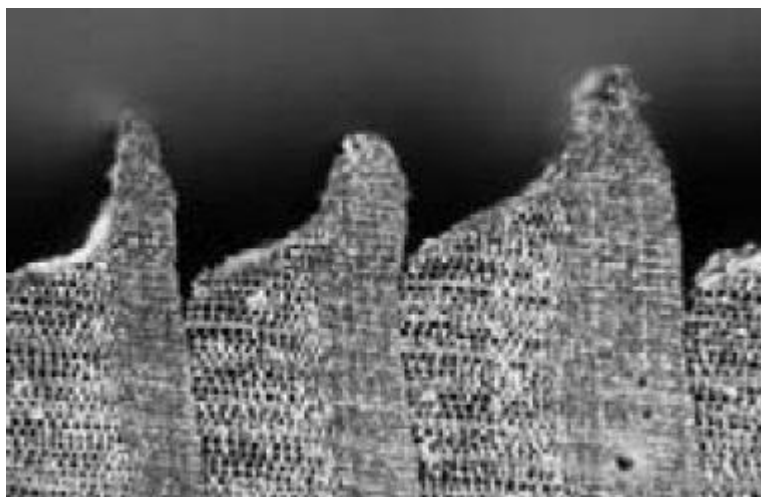


Figura 2.7 Differenza di erosione tra legno primaticcio e tradivo su Douglasia dopo 10 anni di invecchiamento naturale (Williams, 2005)

Sandberg (1999) ha verificato l'influenza della sezione sull'erosione. In un suo studio su pino silvestre (*Pinus sylvestris* L.) ed abete rosso (*Picea abies* L.) ha verificato che l'erosione è maggiore sulle sezioni tangenziali rispetto alle radiali. L'effetto dei cicli di variazione di umidità determinato dalle precipitazioni causano la formazione di tensioni interne al legno che provocano la formazione di finissime fessurazioni longitudinali a livello della lamella mediana o nella parete. Queste fessurazioni rendono il legno più suscettibile alla disgregazione (Giordano, 1981). L'erosione dipende quindi dall'anatomia del legno, dalla sezione e dall'angolo di esposizione oltre che alle variabili ambientali legate al sito di esposizione. In media l'erosione è pari a circa 6 mm/100 anni per le conifere e 3 mm/100 anni per le latifoglie. L'acqua ha un ruolo fondamentale nell'accelerare i processi degradativi determinati principalmente dai raggi UV. Le precipitazioni hanno un'azione abrasiva sulla superficie del legno, dilavano i prodotti di degradazione e le variazioni di umidità creano fessurazioni superficiali (Williams, 2005).

2.5 Cambiamento di colore del legno durante invecchiamento naturale

Il colore del legno subisce una serie di variazioni durante l'invecchiamento naturale (Williams, 2005). I costituenti delle pareti cellulari e gli estrattivi vengono degradati dalla luce solare attraverso modificazioni chimiche con conseguente variazione della quantità di luce assorbita e riflessa. Il primo costituente della parete cellulare che viene degradato, a causa dei raggi ultravioletti, è la lignina (Hon et al., 2001). I legni chiari esposti alla luce solare subiscono inizialmente un rapido ingiallimento che può verificarsi anche solo dopo tre giorni di esposizione mentre nei legni scuri si ha scolorimento. Successivamente a causa dell'avanzare

dei fenomeni degradativi che portano alla modificazione chimica dei componenti cellulari e degli estrattivi il legno subisce imbrunimento per poi tendere con il tempo a raggiungere un colore grigio (Giordano, 1981; Tolvaj e Faix, 1995; Teaca et al., 2013). Le lunghezze d'onda dello spettro della luce solare che determinano l'ingiallimento del legno appartengono ai raggi ultravioletti ed in particolare risultano maggiormente attive le lunghezze d'onda tra 305 e 385 nm.. La degradazione della lignina causata dai raggi UV e la fotossidazione dei gruppi CH_2 in gruppi $\text{CH}(\text{OH})$ causano l'ingiallimento del legno di abete rosso (Muller et al., 2003). Zahri et al. (2007) hanno verificato la sensibilità di alcuni estrattivi di rovere e farnia ai raggi UV. Oltre alla lignina anche alcuni ellagitannini come acido ellagico, castalagina, acido gallico e vescalagina subiscono una rapida degradazione ad opera dei raggi UV e contribuiscono allo scolorimento del durame delle querce. Pandey (2005) durante una prova di esposizione ai raggi UV su *Pinus roxburghii* e *Hevea brasiliensis*, ha verificato che i valori L^* , a^* e b^* del sistema CIELab diminuiscono nel tempo mentre la differenza di colore ΔE^* aumenta all'aumentare del tempo di esposizione e che l'incremento della differenza di colore è maggiore nel primo periodo di esposizione. Inoltre il ΔE^* è relazionata con la velocità di formazione dei gruppi carbonilici e con la degradazione della lignina che avviene durante la fotodegradazione del legno. La fig. 2.8 mostra la correlazione tra la differenza di colore ΔE^* e l'intensità del carbonile.

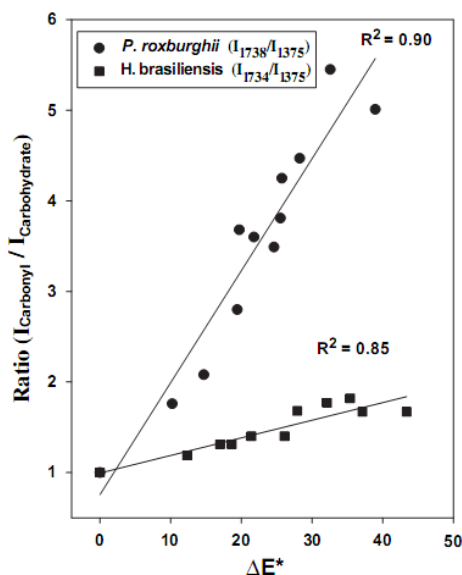


Figura 2.8 Correlazione tra i cambiamenti di colore ΔE^* e la formazione dei gruppi carbonile durante la fotodegradazione di *P. roxburghii* (●) e *H. brasiliensis* (■) durante la fotodegradazione (fonte Pandey et al. 2005).

Come si può vedere il cambiamento di colore ΔE^* è linearmente correlato con la formazione di gruppi carbonilici. Allo stesso modo la correlazione tra il cambiamento di colore ΔE^* e la

degradazione della lignina segue la relazione inversa fig. 2.9. Ciò suggerisce che la degradazione della lignina e la conseguente formazione dei gruppi carbonilici, sono correlate alle variazioni cromatiche indotte dalla fotodegradazione.

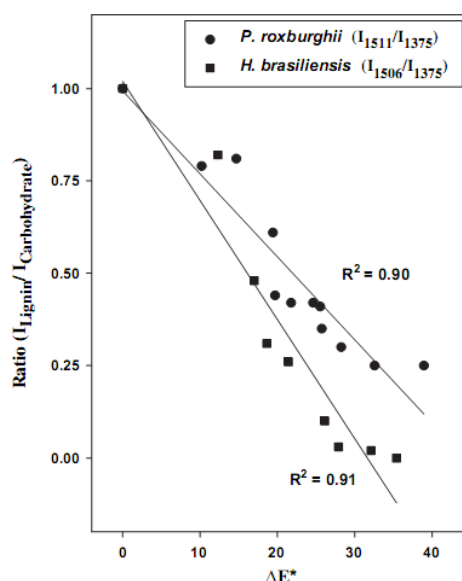


Figura 2.9 Correlazione tra i cambiamenti di colore ΔE^* e la degradazione della lignina durante la fotodegradazione di *P. roxburghii* (●) e *H. brasiliensis* (■) durante la fotodegradazione (fonte Pandey et al. 2005).

Anche la luce visibile è responsabile della modificazione chimica delle cellule del legno, in particolare è responsabile della degradazione di molti estrattivi (Mitsui, 2004). riporta che il 30% del cambiamento di colore di pino silvestre e abete rosso (ΔE^*) è dovuto alle lunghezze d'onda comprese tra 400 e 750 nm. Il legno durante l' invecchiamento naturale subisce una perdita di luminosità e di saturazione, che sono condizionati dal tempo e dal luogo di esposizione in quanto al variare della latitudine e dell'altitudine varia l'intensità della luce solare e il clima.

Schnabel et al. (2009) hanno verificato la differenza di variazione di colore tra due diverse località europee su campioni di abete bianco (*Abies alba* Mill.) e larice (*Larix decidua* Mill.) durante una prova di invecchiamento naturale di un anno. I campioni sono stati esposti a sud con un' angolazione di 45° rispetto all'orizzontale. Per entrambe le specie e località hanno osservato un decremento del valore di luminosità (L^*) con una velocità maggiore nel primo periodo e successivamente sempre minore fino ad essere trascurabile nell'ultimo periodo. Al contrario i valori di a^* e b^* aumentano in un primo periodo di circa 50 giorni con conseguente aumento della saturazione, mentre diminuiscono successivamente con un massimo di velocità nel primo periodo di diminuzione, segue un calo della velocità che diviene quasi pari a 0

nell'ultimo periodo di osservazione (Figura 2.10). Inoltre affermano che la variazione di colore tra la stessa specie esposta in località diverse è differente e che gli effetti dell'invecchiamento naturale non possono essere comparati tra due diverse località.

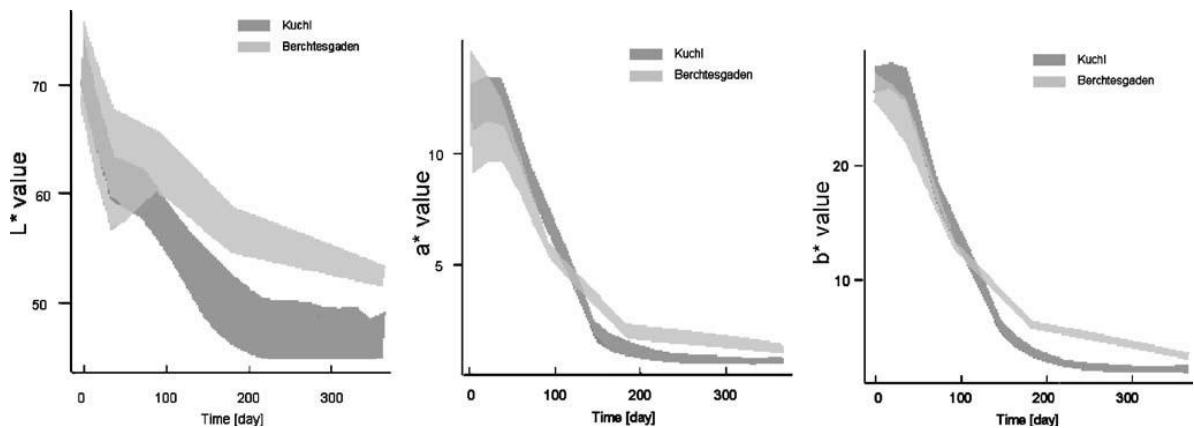


Figura 2.10 Andamento dei valori L^* , a^* , b^* di campioni di larice durante una prova di invecchiamento naturale di un anno in due diverse località (Schnabel et al. 2009)

Rüther e Jelle (2013) hanno voluto verificare l'influenza dell'esposizione sul cambiamento di colore e cercare una correlazione tra radiazione solare e direzione del vento durante le piogge e cambiamento di colore del legno. Il periodo di esposizione è stato di 1244 giorni, il luogo di esposizione è situato in Norvegia e sono stati utilizzati campioni di diverse specie sia trattati con vernici che non trattati. Su campioni di pino silvestre non trattato l'andamento dei parametri colorimetrici L^* , a^* , b^* è simile a quello descritto da Schnabel et al. (2009) su abete bianco e larice ma più dilazionato nel tempo. In particolare il valore L^* subisce un rapido decremento nei primi 100 giorni di esposizione per poi continuare a diminuire ma con una velocità minore, i valori a^* e b^* aumentano nel primo periodo per poi diminuire con una velocità sempre minore. Questo andamento dei valori a^* e b^* è compatibile con l'ingiallimento che subiscono le conifere nel primo periodo di esposizione seguito da imbrunimento e ingrigimento, durante l'ingiallimento la saturazione del legno aumenta sino a raggiungere un massimo per poi diminuire ed arrivare sempre più ad una colorazione meno satura e tendente al grigio. I risultati della prova per differenti esposizioni mostrano un cambiamento di colore (ΔE^*) maggiore sui campioni esposti a sud e con un angolo di 30° rispetto all'orizzontale (tutti gli altri campioni sono stati esposti con un angolo di 90°) e quelli esposti ad est, mentre i campioni esposti a sud, ovest e nord hanno avuto una variazione minore rispetto ai precedenti ma simile tra loro (Tabella 1.2). Gli autori spiegano che il maggior ΔE^* dei campioni esposti a sud con un'inclinazione di 30° ed esposti a est è dovuta nel primo caso alla maggior radiazione solare incidente sulla superficie, e nel secondo caso alle precipitazioni in quanto l'est è la direzione prevalente del vento. Quest'ultimo risultato lega l'azione di dilavamento della

pioggia di estrattivi e composti parzialmente degradati al cambiamento di colore. Inoltre gli autori riportano che non è stata trovata nessuna relazione diretta tra fattori ambientali ed entità del cambiamento di colore del legno.

Tabella 1.2 Valori colorimetrici iniziali e finali di campioni di pino silvestre dopo invecchiamento naturale di 1244 giorni, differenze tra diverse esposizioni (Rüther e Jelle, 2013)

		Exposure direction				
		North	South	East	West	Rack
Initial color values	L^*	78.4 ± 4.0	78.2 ± 4.7	75.9 ± 4.4	74.9 ± 4.0	75.6 ± 4.6
	a^*	8.0 ± 1.8	8.1 ± 1.8	9.9 ± 2.2	11.0 ± 1.7	10.2 ± 1.9
	b^*	26.2 ± 3.3	26.7 ± 3.4	28.6 ± 3.2	31.7 ± 3.0	29.1 ± 3.0
	C^*	27.4	27.9	30.3	33.5	30.8
Final color values	L^*	66.3 ± 6.3	66.1 ± 6.9	65.7 ± 6.7	54.2 ± 7.2	49.6 ± 6.7
	a^*	0.9 ± 1.4	1.3 ± 1.8	3.1 ± 1.9	-2.0 ± 1.1	-2.5 ± 0.9
	b^*	7.2 ± 2.8	10.5 ± 3.4	13.2 ± 3.4	3.8 ± 2.1	4.6 ± 1.5
	C^*	7.2	10.6	13.6	4.2	5.3
Color differences	ΔE	23.6	21.3	19.7	37.1	37.9
	$\Sigma \Delta E$	53.5	55.3	52.4	61.5	63.5
	ΔC^*	20.1	17.3	16.7	29.3	25.6

Dalle considerazione generali su tutti i campioni utilizzati nella prova, gli autori descrivono una diminuzione dei valori L^* nel tempo per tutti i campioni non trattati mentre descrivono un aumento degli stessi valori per quelli trattati con prodotti vernicianti. Mentre i valori di a^* e di b^* diminuiscono nel tempo e per quanto riguarda i valori di a^* passano da valori del rosso a valori del verde in tutte le specie e trattamenti esaminati.

2.6 Trattamenti per prevenire l'invecchiamento ed il cambiamento di colore del legno

L'invecchiamento, e di conseguenza il cambiamento di colore, può essere ritardato utilizzando dei trattamenti che proteggono il legno dalla luce e dall'acqua. Questi si dividono in trattamenti chimici, termici ed applicazione di vernici (Bowyer et al., 2003; Bulian, 2004; George et al., 2005).

I trattamenti chimici prevedono la formazione di legami covalenti tra legno e semplici reagenti, ciò li differenzia dai processi di impregnazione ed altre tipologie di prodotti vernicianti utilizzati per il legno (Rowell, 2005). Il metodo più efficace prevede la sostituzione dei gruppi OH della lignina tramite acetilazione. Attraverso l'uso di anidride acetilica o ketene gli ossidrili vengono sostituiti da gruppi acetilici. Il legno acetilato risulta essere meno sensibile alla fotodegradazione e meno igroscopico limitando i movimenti dimensionali dovuti a variazioni di umidità. In seguito al trattamento di acetilazione il colore del legno subisce un leggero imbrunimento (Rowell, 2005; George et al. 2005). Tramite esposizione ad alte temperature (180-250°) e in atmosfera controllata è possibile aumentare la stabilità

dimensionale e la durabilità del legno. Di contro, le alte temperature causano uno scadimento delle caratteristiche meccaniche, per questo motivo i trattamenti termici non possono essere eseguiti su legno strutturale ma solo su manufatti che non devono essere progettati per resistere a determinate sollecitazioni. Il trattamento termico causa inoltre imbrunimento e aumento della stabilità del colore nel tempo (Yildiz et al., 2011; Srinivas e Pandey, 2012). Tale stabilità dipende molto dalle specie, George et al. (2005) riportano risultati positivi sulla stabilità del colore delle conifere e negativi per le latifoglie. Al fine di ritardare l'effetto dell'invecchiamento naturale, sulla superficie dei manufatti in legno possono essere applicati dei rivestimenti in grado di fungere da schermo protettivo. Le vernici per legno sono prodotti liquidi che a seguito di essiccazione formano una pellicola solida sulla superficie, detta film. I prodotti vernicianti sono costituiti da un legante che crea lo strato filmogeno e da additivi e coloranti (Bulian, 2004). I leganti devono avere un'adesione perfetta al supporto, una flessibilità tale da poter seguire i movimenti dimensionali del legno, una durezza sufficiente a sopportare gli attriti e le azioni abrasive ed una durezza nei confronti degli agenti biotici ed abiotici. Essi sono macromolecole organiche, spesso polimeri solidi o sostanze più semplici, solitamente solubili in un solvente (Giordano, 1983). Oli e resine di origine vegetale costituiscono la più antica classe di leganti, attualmente vengono raramente utilizzati in quanto sono stati sostituiti dalle resine sintetiche. Le due tipologie di resine naturali che ancora oggi hanno un loro uso nella formulazione di prodotti vernicianti sono la gommalacca, una secrezione animale dell'insetto *Tachardia lacca* Kerr, e la colofonia che si ricava dalla resina delle conifere (Bulian, 2004).

I leganti sintetici si ottengono da derivati del petrolio o oli di catrame, ne esistono di diversi tipi tra cui i principali sono: resine alchidiche, resine poliuretaniche, resine poliesteri, resine acriliche, resine ureiche e melamminiche e resine viniliche. Le varie tipologie si differenziano, oltre che per la loro composizione chimica, per le caratteristiche di durabilità, elasticità, applicabilità, velocità di essiccazione ecc., alcuni tipi di resine, come le ureiche e melamminiche, vengono attualmente poco utilizzate in quanto molto inquinanti. I solventi che vengono utilizzati per produrre le resine sintetiche possono essere di origine organica, o acqua. Quest'ultima tipologia, in cui l'acqua rappresenta il componente liquido più abbondante, prende il nome di prodotti vernicianti all'acqua i quali hanno una minore emissione di sostanze organiche volatili e un minor rischio di incendi (Giordano, 1983; Bulian, 2004). Gli additivi dei prodotti vernicianti sono dei componenti che, aggiunti in piccole quantità, conferiscono particolari caratteristiche al prodotto o ne migliorano la sua durabilità ed applicabilità. Tra questi, gli assorbitori di raggi UV sono sostanze che assorbono la radiazione ultravioletta e

proteggono dalla degradazione sia il film di prodotto verniciante sia il legno. Spesso sono utilizzati dei derivati del benzofenone, del benzotriazolo o della feniltiazina. Gli assorbitori UV si distinguono soprattutto in base allo spettro di assorbimento e dalla stabilità nel tempo. Un'altra importante categoria di additivi che proteggono dalla fotodegradazione operata principalmente dai raggi UV sono i captatori di radicali. Queste sostanze vengono aggiunte ai prodotti vernicianti per esterno per impedire che la formazione di radicali degradino il film verniciante; sono detti ammine stericamente impedito (HALS) e si legano ai radicali che si formano sulla superficie formando composti stabili (Bulian, 2004; George, 2005). I biocidi sono additivi che vengono aggiunti in piccole quantità agli impregnati destinati ad uso esterno. Queste sostanze tossiche impediscono o comunque limitano l'attacco di organismi che degradano il legno quali funghi ed insetti. Tra i biocidi più utilizzati vi è lo iodo propil butil carbammato (IPBC). Leggi specifiche ed autorizzazioni sanitarie regolano l'utilizzo di questi prodotti (Bulian, 2004). I coloranti vengono aggiunti ai prodotti vernicianti con lo scopo di modificarne le loro caratteristiche estetiche, inoltre svolgono un'azione di schermo nei confronti dei raggi solari proteggendo il legno dall'invecchiamento (Bulian, 2004). Negli ultimi anni sono aumentati i consumatori che richiedono prodotti vernicianti trasparenti o semitrasparenti al fine di valorizzare il colore naturale, il disegno e la figura del legno. Le vernici trasparenti hanno una minore efficacia nei confronti della protezione del legno dalla fotodegradazione a causa della ridotta presenza di molecole capaci di assorbire o schermare i raggi ultravioletti (George, 2005). In base alle proprie caratteristiche e funzioni i prodotti vernicianti possono essere raggruppati in categorie. Una suddivisione prevede di raggrupparli in base alla caratteristica di creare o no un film sulla superficie. I prodotti non filmati si dividono in tinte, mordenti ed impregnanti. Alle prime due categorie appartengono una serie di prodotti che conferiscono una particolare colorazione al legno. Gli impregnati, invece, sono una categoria di prodotti che vengono utilizzati come primo trattamento per il legno destinato ad ambienti esterni. Hanno la funzione di tingere il legno, al fine di preservarlo dai raggi solari, e di proteggerlo dall'aggressione di agenti biotici. Esistono anche impregnanti trasparenti che non proteggono dalla radiazione solare ma conservano la funzione biocida. Non formando un vero e proprio film non proteggono il legno dalle variazioni di umidità, possono essere usati come trattamento unico in quei casi in cui i movimenti dimensionali non sono importanti. I prodotti filmanti si dividono in fondi, stucchi e finiture. I fondi hanno la funzione di aderire adeguatamente al legno al fine di creare una superficie liscia e regolare adatta all'applicazione della finitura. Gli stucchi sono una classe particolare di prodotti vernicianti di fondo per interni, hanno la caratteristica di avere un alto potere riempitivo costituendo un film di elevato

spessore. Le finiture rappresentano l'ultima mano di un ciclo di verniciatura, devono conferire le caratteristiche estetiche finali al manufatto ed essere sufficientemente elastiche per poter seguire adeguatamente i movimenti dimensionali del legno o degli strati sottostanti. Si dividono in finiture per interni ed esterni: mentre nella prima categoria sono maggiormente importanti le caratteristiche estetiche, nella finiture per esterni è molto importante la resistenza agli agenti atmosferici. Nelle finiture per esterni sono presenti filtri UV, captatori di radicali e particolari pigmenti inorganici come ossidi di ferro e biossidi di titanio che, nel caso di vernici semitrasparenti sono aggiunti allo scopo di proteggere il manufatto dalla fotodegradazione. Le varie specie legnose possono reagire in modo diverso alle varie tipologie di prodotti vernicianti in quanto differenze di estrattivi e della composizione della parete cellulare possono influenzare le loro prestazioni. Alcuni autori, (Turkulin et al. 1997) hanno esposto ad invecchiamento naturale campioni verniciati di abete rosso e pino silvestre. Per la prova sono stati impiegati sia vernici colorate che semitrasparenti. Gli autori riportano che la degradazione fra le due specie è comparabile ma l'abete rosso ha subito meno cambiamenti strutturali.

3 IL LASER NELLA CONSERVAZIONE DEI BENI CULTURALI

In questi ultimi anni si è andato sempre più affermando l'utilizzo della strumentazione laser nel campo dei beni culturali sia come tecnica diagnostica (*LIBS laser induced break down spectroscopy*) che come tecnica utilizzata per la pulitura di superfici di opere d'arte. In questo contesto il laser acquista una notevole importanza grazie alla sua capacità di rimuovere in modo selettivo il materiale estraneo rispetto alla superficie originale. In particolare, la pulitura con irraggiamento laser, consiste nell'emissione ad impulsi di un fascio di luce laser perpendicolarmente al deposito superficiale da rimuovere. Gli strati superficiali del deposito, una volta colpiti dal fascio di luce laser, vaporizzano all'istante, in seguito al rapido aumento della loro temperatura superficiale e al raggiungimento del valore critico di vaporizzazione. Questi danno origine a un gas caldo che, dilatandosi rapidamente, produce un'onda che per shock meccanico distacca il deposito. Incontrando la superficie pulita sottostante, il raggio laser, altamente selettivo, si esaurisce istantaneamente senza provocare aloni e scalfitture del materiale.

3.1 Breve storia dell'utilizzo del laser nella conservazione dei beni culturali

Il principio di funzionamento del laser è stato teorizzato nel 1917 da Albert Einstein, ma è solo nel 1960 ad opera di T.H. Maiman che fu presentato il primo laser. Durante il decennio degli anni '60 le scoperte laser si sono susseguite a ritmo incalzante, mentre negli anni '70 nonostante scoperte come il laser ad eccimeri e ad elettroni liberi, si assiste all'industrializzazione della metodologia con l'individuazione di sorgenti diverse e relativi sistemi applicativi. I primi esperimenti di applicazione della tecnologia laser alla conservazione dei beni culturali, risalgono agli inizi degli anni sessanta, quando un fisico americano J. Asmus, ricercatore della *Southern University of California* applicò il laser su alcune superfici marmoree della cattedrale di San Marco e della Cà d'Oro a Venezia. Asmus e i suoi collaboratori scoprirono che l'elevato potere degli impulsi laser potevano essere utilizzati per la pulitura di vetrate, affreschi, cuoio ed altri materiali, vedendo nel laser una soluzione praticabile nelle applicazioni di conservazione. In seguito all'applicazione di Asmus, numerosi enti ed istituti di ricerca si associarono per sviluppare e sfruttare al meglio questo incredibile raggio di luce, da dedicare specificatamente al campo dei beni artistici. L'interesse verso questa nuova tecnologia è stata tale da organizzare congressi internazionali dedicati esclusivamente all'applicazione della strumentazione laser per la pulitura di superfici di interesse artistico. Nel Centro per la conservazione di *Liverpool*, da poco inaugurato in un edificio di inizio secolo, è attualmente in funzione un laboratorio specificatamente equipaggiato per le operazioni di

pulitura laser, dove vengono eseguite le puliture degli oggetti appartenenti alle vaste collezioni del *National Museum of Merseyside*. Un gruppo di ricercatori italiani: Salimbeni, Siano e Pini del CNR hanno intrapreso dei casi studio con laser Nd:YAG ed hanno dimostrato l'importanza di ottimizzare la durata dell'impulso laser per le applicazioni di pulitura. Sulla base del loro lavoro, la compagnia italiana El.En ha prodotto un sistema commerciale di pulitura laser capace di emettere impulsi laser più lunghi di quelli usualmente applicati. In parallelo Calcagni sempre in Italia, ha sviluppato dei metodi pratici per la pulitura laser di monumenti in pietra impiegando un laser costruito dalla *Big Sky Laser Technologies* in the U.S. per la compagnia italiana Altech. A seguito di questi studi il gruppo di Fostakis e Zafirolopoulos in Grecia, hanno indagato i dettagli dei meccanismi di funzionamento della pulitura laser su pietra definendo i parametri laser ideali per limitare le conseguenze indesiderabili che possono verificarsi in alcuni casi come il così detto effetto ingiallimento (Fotakis et al. 2007) Questa è un'alterazione del colore che sembra apparire occasionalmente in alcuni tipi di pietra a seguito di pulitura mediante il laser Nd:YAG a 1064 nm. A seconda del tipo di incrostazioni, questo effetto, può essere eliminato usando un sistema a doppia lunghezza d'onda emettendo simultaneamente a 1064 nm e 355 nm. Grazie a questi nuovi passi avanti, negli ultimi 10 anni si è assistito ad un costante incremento, tutt'ora evidente, dell'uso dei laser nei cantieri di restauro. Parallelamente, continua la ricerca sull'interazione laser-materiali, sulle lunghezze d'onda, tipi di impulso e valori di fluensa in funzione della natura organica o meno del supporto e del tipo di intervento da eseguire. La pulitura con il laser, ancora più degli altri sistemi chimici o meccanici, deve risultare selettiva e stratigrafica, senza indurre effetti collaterali quali alterazioni cromatiche o tessiturali della superficie. Nello stesso tempo, lo sforzo dei produttori è quello di fornire ai restauratori strumenti affidabili, maneggevoli e relativamente poco ingombranti. Anche il tentativo di contenere il costo per l'utente finale corrisponde alle peculiarità di questo settore, nel quale le imprese di dimensioni medio piccole sono la maggioranza.

3.2 Principi di funzionamento del laser

Il funzionamento di un laser *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (amplificazione della luce mediante emissione stimolata di radiazione) si basa sui principi della meccanica quantistica, secondo la quale ci sono tre possibili tipi di interazione tra la radiazione elettromagnetica e la materia: assorbimento, emissione spontanea ed emissione stimolata.

1. Assorbimento se una luce (fotoni) di frequenza ν_0 passa attraverso un gruppo di atomi che si trovano sullo stato fondamentale (stato di minima energia possibile), esiste la possibilità che la radiazione venga assorbita dagli stessi, causando la transizione su uno stato energetico eccitato. La probabilità di assorbimento è proporzionale a due fattori: l'intensità della radiazione e la popolazione dello stato fondamentale N_1 .
2. Emissione spontanea se un certo numero di atomi si trovano nello stato eccitato, può avvenire un decadimento spontaneo allo stato fondamentale con una probabilità proporzionale al numero di atomi dello stato eccitato: N_2 . La differenza in energia tra i due stati ΔE viene emessa dagli atomi sotto forma di fotoni di frequenza ν_0 . I fotoni che si creano per emissione spontanea, hanno direzioni di propagazione aleatorie e si ricombinano con relazioni arbitrarie fornendo una emissione incoerente cioè caratterizzata da uno spettro di emissione ampio. Queste proprietà sono ad esempio quelle di una lampada ad incandescenza.
3. Emissione stimolata Se un atomo si trova già nello stato eccitato, potrebbe essere perturbato dal passaggio di un fotone dotato di una frequenza ν_2-1 corrispondente al gap energetico di transizione tra lo stato eccitato e lo stato fondamentale. In questo caso l'atomo eccitato collassa allo stato fondamentale inducendo la produzione di un secondo fotone di frequenza ν_21 . Il fotone originale non è assorbito dall'atomo, e così il risultato complessivo sono due fotoni di medesima frequenza. Questo processo è noto come emissione stimolata, e la sua rate è proporzionale al numero di atomi N_2 nello stato eccitato e alla densità di radiazione della luce. La caratteristica principale dell'emissione stimolata è che il fotone secondario ha la stessa energia e la stessa direzione (quantità di moto) del fotone primario. Al campo elettromagnetico, dovuto ai fotoni primari, si aggiungono i contributi dei fotoni secondari, che per quanto detto, possono considerarsi in fase con i fotoni primari, dando luogo all'emissione coerente, caratterizzata da un'unica frequenza di emissione. L'emissione stimolata, viene amplificata e convogliata all'esterno nelle sorgenti laser, ottenendo un alto grado di coerenza temporale ovvero un raggio monocromatico.

Durante l'intera fase di laseraggio, avvengono tutti e tre i tipi di interazione luce-materia sopra descritti avvengono. Inizialmente gli atomi vengono portati allo stato eccitato mediante un processo detto di pompaggio che descriveremo poi. Alcuni di questi atomi decadono per emissione spontanea, rilasciando luce incoerente sotto forma di fotoni di frequenza ν . Alcuni di questi fotoni verranno assorbiti dagli atomi dello stato fondamentale e andranno persi nel fenomeno del laseraggio. Altri fotoni andranno a causare emissione

stimolata negli atomi eccitati, che reagiranno rilasciando un ulteriore fotone coerente dando origine all'amplificazione ottica e quindi al sistema laser. La probabilità che si verifichi un processo di assorbimento o di emissione, è proporzionale al numero di atomi sullo stato fondamentale N_1 e su quello eccitato N_2 . Se lo stato fondamentale ha una popolazione più elevata rispetto a quella di quello eccitato ($N_1 \geq N_2$) il processo di assorbimento dominerà e ci sarà una attenuazione nel numero di fotoni. Se la popolazione dei due stati sarà la medesima ($N_1 = N_2$) la probabilità di assorbimento della luce bilancerà esattamente la probabilità di emissione; il materiale matrice del laser diviene otticamente trasparente. Se invece il livello ad energia più elevata ha una popolazione maggiore rispetto a quello ad energia più bassa ($N_1 \leq N_2$) il processo di emissione dominerà e la luce nel sistema andrà aumentando. E' chiaro quindi che per produrre una maggiore probabilità di emissione stimolata piuttosto che di assorbimento è richiesto che il rapporto di popolazione tra i due stati sia $N_2/N_1 \geq 1$ ossia per il fenomeno laser è richiesta una inversione di popolazione vale a dire rendere $N_2 \geq N_1$. Ottenere un'inversione di popolazione a temperatura ambiente è impossibile se non si altera l'equilibrio termodinamico del sistema con una fonte di energia esterna. È ugualmente impossibile raggiungere una condizione di inversione di popolazione in un sistema di atomi che abbiano soltanto due stati energetici possibili: poiché la probabilità di salto energetico da uno stato all'altro è la stessa nei due sensi, il massimo che potremmo ottenere sarebbe un "pareggio": lo stesso numero di atomi in tutti e due gli stati. Per ottenere il risultato che cerchiamo ci servono degli atomi che possano assumere (almeno) tre stati energetici diversi. Nel caso dei laser, i dispositivi che più di tutti sfruttano il fenomeno dell'inversione di popolazione, si usano (quasi) solo sistemi atomici a tre o a quattro livelli energetici.

3.3 Caratteristiche della luce Laser

Nello specifico il laser è un dispositivo in grado di emettere un fascio di luce coerente, monocromatica e, con alcune eccezioni, concentrata in un raggio rettilineo estremamente collimato attraverso il processo di emissione stimolata. Inoltre la luminosità (brillanza) delle sorgenti laser è elevatissima a paragone di quella delle sorgenti luminose tradizionali. Queste tre proprietà (coerenza, monocromaticità e alta brillantezza) sono alla base del vasto ventaglio di applicazioni che i dispositivi laser hanno avuto e continuano ad avere nei campi più disparati: l'elevatissima brillantezza, data dal concentrare una grande potenza in un'area molto piccola, permette ai laser il taglio, l'incisione e la saldatura di metalli; la monocromaticità e coerenza li rende ottimi strumenti di misura di distanze, spostamenti e velocità anche piccolissimi,

dell'ordine del millesimo di millimetro; sempre la monocromaticità li rende adatti a trasportare informazioni nelle fibre ottiche o nello spazio libero anche per lunghe distanze come avviene nelle comunicazioni ottiche.

Riassumendo le proprietà della radiazione laser sono:

- ✓ Direzionalità: al contrario delle sorgenti elettromagnetiche tradizionali il laser permette di emettere la radiazione in un'unica direzione.
- ✓ Monocromaticità: l'allargamento della banda di emissione è dato dalla larghezza naturale e dall'effetto Doppler (che può essere eliminato o comunque contenuto parecchio). In spettroscopia si sfrutta questa caratteristica per ottenere spettri ad alta risoluzione. Sarebbe molto difficoltoso ottenere gli spettri Raman senza questa caratteristica dei laser.
- ✓ Brillanza: nei laser la quantità di energia emessa per unità di angolo solido è incomparabilmente più elevata rispetto alle sorgenti tradizionali. In particolare è elevato il numero di fotoni per unità di frequenza. Questa caratteristica è diretta conseguenza delle due precedentemente citate. Grazie a questa caratteristica si ha la possibilità di osservare fenomeni particolari, come per esempio l'assorbimento a molti fotoni. L'elevata intensità ha trovato anche diverse applicazioni tecnologiche, per esempio nel taglio dei metalli.
- ✓ Coerenza: mentre nell'emissione spontanea ogni fotone viene emesso in maniera casuale rispetto agli altri, nell'emissione stimolata ogni fotone ha la stessa fase del fotone che ha indotto l'emissione. La fase viene quindi mantenuta nel tempo e nello spazio.
- ✓ Impulsi ultra-brevi: con diverse tecniche è possibile costruire laser che emettano pacchetti di onde estremamente stretti nel dominio del tempo, attualmente si è giunti allo sviluppo di impulsi dell'ordine del femtosecondo. Questi laser hanno trovato impieghi in diversi ambiti di ricerca, hanno per esempio permesso la nascita di una nuova disciplina, che è stata chiamata femtochimica.

3.4 Componenti fondamentali di un laser

Un sistema laser è costituito da tre elementi fondamentali:

CAVITA' RISONANTI: detto anche risonatore ottico o cavità risonante è un componente importante di un laser. Questo è in genere composto da una coppia di specchi contrapposti, nel cui interno viene posto il cosiddetto “mezzo attivo”, cioè il materiale (gas, liquido o solido) i cui atomi sono utilizzati per il processo di emissione stimolata. In tale modo la radiazione generata viene riflessa avanti ed indietro tra i due specchi e ad ogni passaggio attraverso il mezzo attivo viene amplificata. In generale uno dei due specchi è completamente riflettente ($R=100\%$), mentre l'altro, detto specchio di uscita è solo parzialmente riflettente (con valori di riflettività che vanno dall'80 al 99%). Questo permette di estrarre una parte della radiazione che si accumula nella cavità risonante. La cavità risonante, produce inoltre un effetto di “selezione” sulla lunghezza d'onda di emissione del laser. Infatti all'interno di una cavità risonante di questo tipo possono oscillare solamente le lunghezze d'onda tali che la lunghezza della cavità sia pari ad un numero intero di mezze lunghezze d'onda, cioè quelle per cui vale la relazione $L = n\lambda/2$ dove L è la lunghezza della cavità risonante (distanza tra i due specchi) n è un numero intero e λ indica la lunghezza d'onda. Quindi solo le lunghezze d'onda $\lambda = 2L/n$ potranno oscillare nella cavità senza attenuarsi rapidamente dopo qualche passaggio. Il risonatore ottico, produce inoltre una selezione sulla direzione di propagazione della radiazione infatti i fotoni emessi con un angolo troppo grande rispetto alla normale agli specchi, verranno “persi” dopo poche riflessioni all'interno della cavità risonante.

MEZZO ATTIVO: All'interno della cavità risonante è confinato il mezzo attivo l'elemento più importante di un laser. A seconda dei tipi di laser, la sostanza che costituisce il mezzo attivo può essere un liquido, un gas, un solido. La luce proveniente da una sorgente esterna viene assorbita dagli atomi del mezzo attivo e sposta gli elettroni dell'atomo in stati energetici più elevati.

SISTEMA DI POMPAGGIO: L'ultimo componente di un laser è il sistema di pompaggio: la fonte di energia necessaria per eccitare gli atomi del mezzo attivo. L'energia di pompaggio, eccita l'atomo che da un livello di energia (e_1) passa ad uno più elevato (e_3). Gli elettroni decadono spontaneamente ad un livello intermedio (e_2) emettendo un fotone la cui energia è pari alla differenza di energia fra i due livelli. L'operazione di pompaggio, può essere realizzata in uno dei seguenti modi:

- Mediante l'ausilio di una sorgente di luce noto come “pompaggio ottico” un sistema di pompaggio molto selettivo poiché eccita solo la transizione desiderata. E' necessario, utilizzare almeno tre livelli energetici, perché in presenza di due soli livelli, anche fornendo al sistema molti fotoni di energia tale da innalzare la popolazione di quello eccitato, la massima inversione raggiungibile è $N_2=N_1$, equilibrio in cui ad ogni assorbimento segue un'emissione spontanea che riequilibra le popolazioni. Nella sua forma originaria utilizzavano lampade allo xenon, cripton o mercurio ed oggi questo sistema non viene quasi più utilizzato (presenta, infatti, notevoli difficoltà realizzative e richiede spazi notevoli; lo si menziona soprattutto per ragioni storiche); un processo analogo viene oggi usato per pompare ad esempio laser a coloranti o laser YAG ed impiega come sorgente un altro laser, a semiconduttori o ad azoto.
- mediante l'uso di una scarica elettrica: tale sistema è noto come pompaggio elettrico e trova larga applicazione nei laser a gas (e a semiconduttori) e viene prodotto facendo passare nel gas una corrente (continua o alternata) di opportuno valore. Al passaggio di tale corrente, si producono nel gas elettroni liberi e ioni; queste cariche, accelerate dal campo elettrico, acquistano energia cinetica a spese della potenza elettrica immessa nella scarica. Il movimento degli ioni è di solito poco importante in quanto solo gli elettroni liberi riescono a produrre eccitazione per urti con gli atomi. L'eccitazione di un gas pompato può avvenire secondo due processi: collisione elettrone atomo eccitato, in cui l'atomo cede la sua energia all'elettrone, oppure collisione tra atomi per gas di specie diversa.
- mediante l'uso di una reazione chimica: tale sistema viene usato nei cosiddetti laser chimici;
- mediante un processo di rapida espansione di un gas, sistema impiegato nei laser gas-dinamici.

La figura 3.11 mostra una rappresentazione schematica dei componenti principali di un laser: il mezzo attivo o amplificazione, il meccanismo di pompaggio per realizzare l'inversione di popolazione ed il risonatore ottico composto da due specchi riflettenti (riflettori).

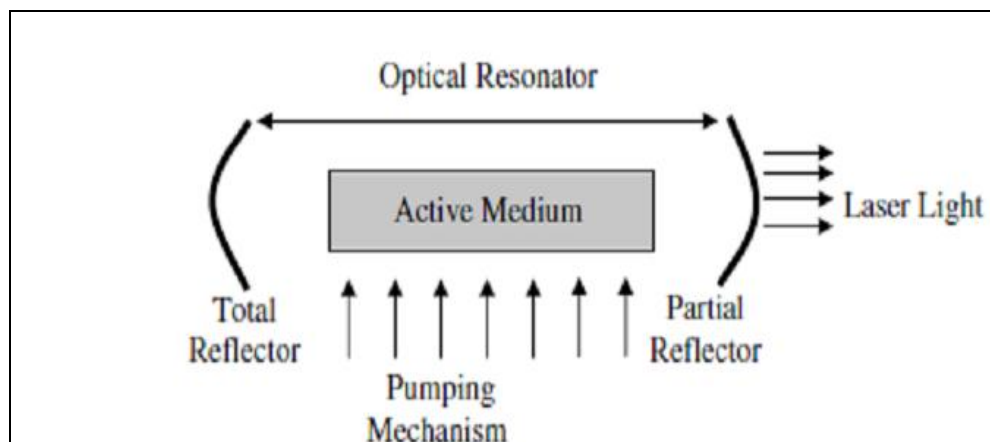


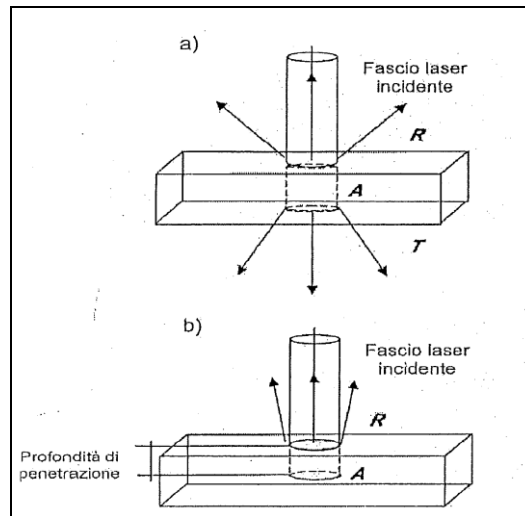
Figura 3.11 Componenti principali di un laser (fonte: Fotakis et al., 2007)

3.5 Aspetti fisici della pulitura laser: interazione radiazione/materia

La radiazione che colpisce una superficie, viene in parte riflessa in parte assorbita all'interno del materiale e in parte trasmessa oltre il bersaglio irraggiato. Il rapporto tra l'energia di queste componenti e l'energia totale incidente definisce rispettivamente:

- 2 La riflettenza R : definita dal rapporto tra energia riflessa ed energia incidente
- 3 L'Assorbanza A : definita dal rapporto tra energia assorbita ed energia incidente
- 4 La Trasmittanza T : definita dal rapporto tra energia trasmessa ed energia incidente

Che caratterizzano otticamente il campione. Qualunque effetto indotto nel materiale irraggiato è determinato dall'energia assorbita, mentre le frazioni riflessa e trasmessa non danno contributi significativi. L'assorbimento può avvenire lungo tutto lo spessore del bersaglio ($T \neq 0$ mezzo semitrasparente o traslucido fig. 3.12 a) o può essere confinato all'interno di esso ($T=0$ mezzo opaco fig. 3.12 b) e dipende dal tipo di materia, dalla lunghezza d'onda e dalle dimensioni del campione. Nelle operazioni di restauro ci si trova spesso nel caso di mezzo opaco, dove la profondità di penetrazione ottica efficace dipende dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente, poiché ogni materiale esibisce un suo caratteristico spettro di assorbimento.



**Figura 3.12 a) assorbimento nel mezzo semitrasparente
b) assorbimento nel mezzo opaco (fonte Reale, 2006)**

Il risultato finale dell'interazione laser con la materia dipende da tre fattori fondamentali:

- 1) I parametri del laser: lunghezza d'onda, fluensa (energia per unità di superficie), intensità, durata d'impulso, frequenza di ripetizione degli impulsi, modalità di funzionamento (continuo o ad impulsi), qualità del fascio e fase di coerenza.
- 2) I parametri del materiale: coefficiente di assorbimento, capacità termica, conducibilità termica e altre proprietà fisiche.
- 3) L'ambiente: aria, atmosfera inerte o sotto vuoto. Questo è importante per la presenza di effetti secondari a seguito dell'interazione, per esempio, processi di ossidazione che possono influenzare il risultato finale. (Fotakis et al., 2007).

La combinazione appropriata di questi parametri è fondamentale per il successo di qualsiasi applicazione basata sul laser. Inoltre nella pulitura laser dei manufatti, è importante avere informazioni circa la natura del materiale da rimuovere (ad esempio, incrostazioni nere, materiali organici come vernice ossidata o polimerizzata) e dell'origine della superficie sottostante (ad esempio, in pietra, pellicola pittorica), al fine di poter definire i parametri laser ottimali per rimuovere in maniera efficace lo sporco o gli inquinanti (Fotakis et al., 2007).

3.6 Scelta dei parametri operativi ottimali.

L'interazione laser- bersaglio produce come effetto finale la rimozione di parte del volume irraggiato. In realtà si tratta di un insieme di fenomeni termici, meccanici e chimici legati ai parametri d'irraggiamento e alle proprietà ottiche del substrato, che vengono definiti normalmente come ablazione laser. I diversi tipi di ablazione che si generano sono in relazione al tipo di impulso utilizzato. Nell'ambito dei beni culturali, generalmente il laser Nd:YAG, risulta essere quello più comunemente utilizzato. A tal proposito occorre specificare che, date le caratteristiche di questo cristallo come mezzo attivo del laser sono possibili essenzialmente due regimi di tipo pulsato, dato che come è noto, un irraggiamento cosiddetto "in continua" darebbe luogo ad un riscaldamento lento con fenomeni di fusione locale. I due regimi sono:

- Il *Normal Mode* oppure *Free Running* (F-R) che emette impulsi delle centinaia di microsecondi con energia complessiva dell'impulso dell'ordine di 1-10 J.
- Il Q-Switch (Q-S) caratterizzato da impulsi dell'ordine dei nanosecondi ed energia fino a 1J.

Si ottengono in questo modo due tipi di interazioni con effetti fotofisici differenti (fig 3.13 a,b)

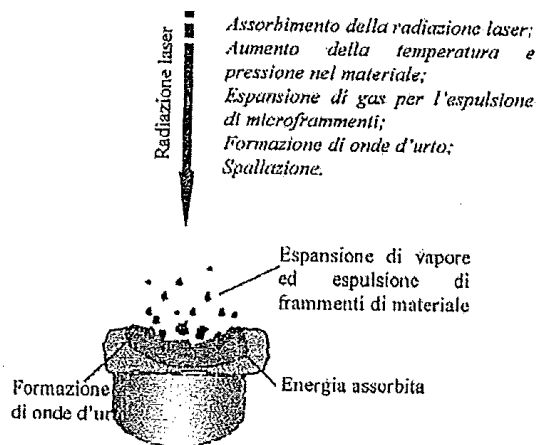


Fig 3.13 a): interazione laser materia nel regime F-R (fonte Reale, 2006)

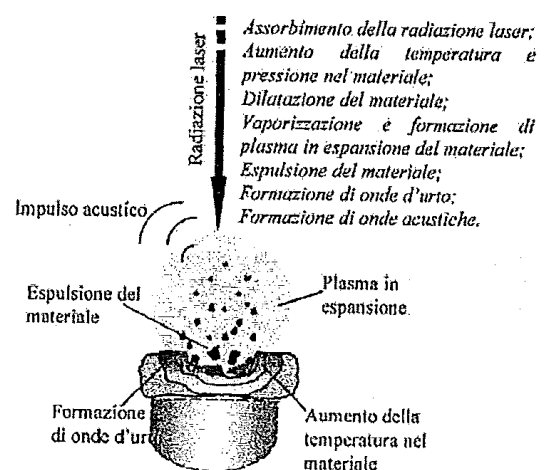


Fig 3.13 b): interazione laser materia nel regime Q-S

Nel caso di impulsi molto lunghi tipo F-R si ha un primo assorbimento ottico, accompagnato da un rapido aumento della temperatura e della pressione sull'incrostazione. Successivamente

avviene l'espansione di gas per espulsione di microframmenti di materiale che viaggiano a velocità supersonica. I forti gradienti di pressioni sulla superficie di contatto determinati dall'espansione termica del materiale espulso danno origine ad onde d'urto. Queste si propagano nel materiale dove possono determinare il distacco di strati. Questo fenomeno detto anche spallazione, si verifica quando l'onda d'urto che incide sulla superficie di separazione di due strati (ad esempio lo sporco ed il substrato dell'opera d'arte) con proprietà ottiche e meccaniche diverse, viene in parte trasmessa ed in parte riflessa. Si produce così un forte gradiente di pressione che può determinare il parziale o totale distacco dello strato. Per impulsi corti come nel Q-S, i problemi di tipo termico sono praticamente assenti, perché la durata limitata (inferiore al microsecondo) restringe il processo di conduzione ad uno strato infinitesimo e trascurabile. Si verifica quindi una ablazione fotomeccanica, dove la maggior parte di calore trasferito al materiale se ne va con la frazione di materia rimossa. Data la notevole potenza istantanea esiste però il rischio di formazione di plasma. Se ciò accade, i fenomeni di assorbimento di radiazione da parte della nube di plasma, seguito da rapido riscaldamento ed espansione di questa, producono onde d'urto che possono mettere a rischio l'integrità dell'opera (Reale, 2006). Recenti indagini effettuate presso l'Istituto Centrale del Restauro di Roma, hanno evidenziato un danneggiamento del substrato lapideo associato al trattamento con sorgenti QS rappresentato da una variazione della bagnabilità della superficie trattata. Un tale effetto rende l'opera più vulnerabile all'attacco di tutti quei processi dannosi veicolati dall'acqua. Da questo punto di vista il confronto favorisce le sorgenti F-R che non provocano aumento della bagnabilità. Presso l'Istituto di Elettronica Quantistica di Firenze è stata realizzata una sorgente F-R con una durata d'impulso di 20 μsec . (*Short Free Running SF R*).

3.7 Descrizione dei processi indotti dal laser

Dopo l'assorbimento della luce e dell'eccitazione delle molecole del substrato, l'energia assorbita provoca una serie di processi termici, fotomeccanici e fotochimici.

EFFETTI TERMICI quando la luce viene assorbita, una parte dell'energia decade in calore. Di conseguenza gli effetti collaterali termici sono di grande importanza per l'ottimizzazione delle applicazioni laser in quanto i pigmenti del substrato sono molto sensibili al riscaldamento. In assenza di meccanismi che possono "consumare" l'energia laser (ad es. processo di foto dissociazione dei legami) la temperatura raggiunta alla profondità z all'interno del substrato alla fine dell'impulso laser può essere stimata dall'equazione:

$$\Delta T(z) = \frac{\alpha F_{\text{LASER}}}{\rho c_p} e^{-\alpha z}$$

Dove il numeratore rappresenta l'energia assorbita per unità di volume alla profondità z . invece i valori del denominatore dipendono dalle caratteristiche del materiale in particolare modo la conducibilità termica. Quando vengono applicati impulsi multipli è importante assicurare che la frequenza di ripetizione sia sufficientemente bassa per evitare l'accumulo di calore progressivo che si tradurrà in una zona più ampia di danneggiamento termico. Così il tempo tra gli impulsi deve essere sufficiente per la completa diffusione del calore. Se il sistema laser disponibile non consente questa condizione, una strategia alternativa prevede la scansione del fascio laser sul substrato in modo da aumentare l'intervallo di tempo tra le esposizioni successive in ogni postazione (Fotakis et al., 2007). Le temperature raggiunte dall'irraggiamento laser ad impulsi possono essere abbastanza elevate da causare la fusione del substrato di transizione. La fusione indotta può avere effetti deleteri sull'aspetto e l'integrità del substrato irradiato, tutto ciò può comportare modifiche alla morfologia e alla struttura della superficie nonché una successiva risolidificazione del materiale superficiale. Questi cambiamenti possono essere provocati dall'alta fluensa laser alla quale avviene l'espulsione del materiale. Così essi costituiscono fattore limitante importante per i metodi di lavorazione con laser. Inoltre, tali caratteristiche morfologiche sono largamente utilizzate come strumento diagnostico del meccanismo della interazione laser (Fotakis et al., 2007).

EFFETTI FOTOMECCANICI: Le temperature elevate, provocano un'elevata dilatazione termica che determina un aumento della pressione come descritto dalla seguente equazione:

$$\Delta P = \frac{\beta \alpha F_{\text{LASER}}}{\rho \kappa_T c_v} \left(\frac{1 - e^{-\theta}}{\theta} \right)$$

dove β è il coefficiente di espansione termica, c_v è la capacità termica a volume costante, κ_T è la compressibilità isoterma, $\theta = \tau_{\text{pulse}} / \tau_{\text{ac}}$, dove $\tau_{\text{ac}} = 1/C_s \alpha$ (C_s è la velocità del suono) è il tempo richiesto per un'onda acustica per attraversare lo spessore irradiato. Il fattore tra parentesi è il correttore per la riduzione dell'ampiezza dello stress dovuto dalla propagazione dell'onda fuori dal volume irradiato durante l'impulso laser (Fotakis et al., 2007). Questo aumento di pressione si traduce in tre onde che si propagano attraverso il materiale: un'onda cilindrica di propagazione radiale, che di solito può essere trascurata per diametri di fascio

sostanzialmente più ampi rispetto alla profondità di penetrazione della luce (in genere pochi micrometri), e due onde piane che si propagano lungo l'asse del fascio (una verso la superficie e l'altra nel campione). Generalmente l'espansione termica all'interno del mezzo genera stress da compressione mentre l'espansione che si verifica all'esterno del materiale genera trazione. In tal modo l'onda assiale, (lungo l'asse del fascio laser), è bipolare come è stato evidenziato nelle misure di trasduttori piezoelettrici attaccati al substrato. Se l'ampiezza dell'onda di pressione supera la resistenza a trazione del substrato (la tensione minima necessaria a provocare frattura), allora si può verificare espulsione del materiale essenzialmente tramite frattura. Questo è uno dei meccanismi (il cosiddetto meccanismo foto-meccanico) sfruttati nel prevedere l'espulsione di materiale durante le procedure di conservazione con il laser. Nel caso di sostanze organiche, un'altra importante fonte di onde di stress deriva dall'espansione del gas che può essere prodotto dalla decomposizione termica o fotochimica all'interno del substrato (Fotakis et al., 2007). Diversi studi, basati sull'uso di cristalli piezoelettrici collegati ai substrati, hanno dimostrato lo sviluppo di onde di stress con ampiezze diverse centinaia bar nell'irradiazione di tessuti mediante il laser ad eccimeri (Fotakis et al., 2007). All'interno di questo contesto va evidenziato che gli ultrasuoni (cioè, onda acustica di frequenze superiori a 20 MHz) forniscono un importante strumento diagnostico delle proprietà strutturali dei substrati poiché possono propagare nelle grandi distanze in sostanze solide e liquide. Così essi possono essere utilizzati per visualizzare la struttura e difetti nascosti entro substrati opachi. Il più noto esempio di questa capacità è fornito dalle applicazioni mediche, dove gli ultrasuoni sono impiegati per visualizzare gli organi interni. A causa della facilità di implementazione, i metodi di ultrasuoni indotti da laser sono ampiamente utilizzata nel settore per finalità di controllo. Difetti superficiali vengono rilevati in una vasta gamma di materiali, inclusi metalli, cemento, ceramiche, e compositi. Così la tecnica degli ultrasuoni indotti da laser può essere un metodo potente nella diagnostica strutturale di opere d'arte (Fotakis et al., 2007).

EFFETTI CHIMICI E FOTOCHIMICI: L'effetto più importante dell'irraggiamento laser riguarda la natura e la portata delle modifiche chimiche che potrebbero essere apportate al substrato. Soprattutto per substrati organici che includono un'ampia varietà di cromofori, i quali, al momento dell'eccitazione delle molecole del substrato provocato dai raggi UV, possono dissociarsi in frammenti altamente reattivi. Altri frammenti possono essere formati dalla rottura termica o indotti dallo stress di legami deboli. Questi possono formare in breve o in lungo termine sottoprodotti con effetti negativi per l'integrità del substrato. La minimizzazione delle modifiche chimiche indotte al substrato costituisce pertanto un fattore cruciale per l'ottimizzazione della diagnostica laser e delle applicazioni di restauro (Fotakis et al., 2007).

Generalmente gli effetti di scolorimento e foto invecchiamento provocate da irradiazione prolungata su substrati organici si riferiscono a processi fotochimici come foto dissociazione dei legami, che determinano la formazione di radicali reattivi, indotto sulle unità assorbenti del substrato (cromofori). Il risultato finale può essere una modificazione chimica piuttosto complessa. Reazioni fotochimiche vengono avviate mediante l'attivazione di una molecola ad uno stato elettronico eccitato per l'assorbimento di un fotone, i processi successivi coinvolgono stati elettronici eccitati e le reazioni secondarie delle specie chimiche prodotte dai processi primari (Fotakis et al., 2007). Dopo irradiazione laser, se i cromofori assorbenti nel substrato subiscono foto frammentazione o altre reazioni di foto eccitazione con efficienza quantica q_d , il numero di molecole foto modificate vien bilanciato con la profondità z nel substrato

$$N_D(z) = q_d \frac{\sigma N F_{\text{LASER}} e^{-az}}{h\nu}$$

dove σ è la sezione trasversale di assorbimento, N è la densità dei cromofori, e $h\nu$ è l'energia del fotone. La fotodissociazione di un legame semplice sigma provoca una scissione omolitica (risultato due radicali) o una eterolitica (risultato una coppia ionica).

I legami più deboli (singoli) in molecole organiche hanno una energia di legame di 145 kJ/mol (ad esempio, O-O legame singolo), mentre i legami forti (singoli), come C-H. sono di 420 kJ/mol. Si noti che queste energie di legame sono paragonabili o addirittura inferiori alla energia del fotone di UV (eccimeri) laser comunemente usati nella conservazione dell'opere d'arte. Tuttavia, anche se l'energia del fotone supera l'energia di legame, per energie sufficientemente elevate dei fotoni, i legami non saranno suddivisi selettivamente, a causa della localizzazione dell'eccitazione su specifici gruppi di molecole. Così la natura dell'attivazione fotochimica si differenzia dall'attivazione termica. Al contrario, l'attivazione termica dello stesso legame può essere ottenuta solo per un aumento dell'energia molecolare complessiva dell'ambiente (Fotakis et al., 2007).

3.8 Panoramica sui processi di rimozione laser

Il restauro di opere d'arte si basa sulla rimozione di materiale che viene effettuata mediante irradiazione di substrati con impulsi laser intensi. A seconda dei parametri laser e delle proprietà dei materiali, lo spessore dello strato rimosso può variare da decine di nanometri a molti micrometri. All'aumentare della fluenza laser, la quantità di materiale rimosso generalmente aumenta. Il tasso di materiale rimosso o profondità di incisione per impulso laser è illustrato nella fig. 3.14 a) e b), dove viene illustrata la cosiddetta curva dei tassi di incisione. Il fenomeno, dando luogo ad eiezione del materiale è chiamato ablazione laser. La fluenza alla quale la profondità di incisione aumenta rapidamente è di solito considerata per definire la soglia della fluenza di ablazione (F_{thr}).

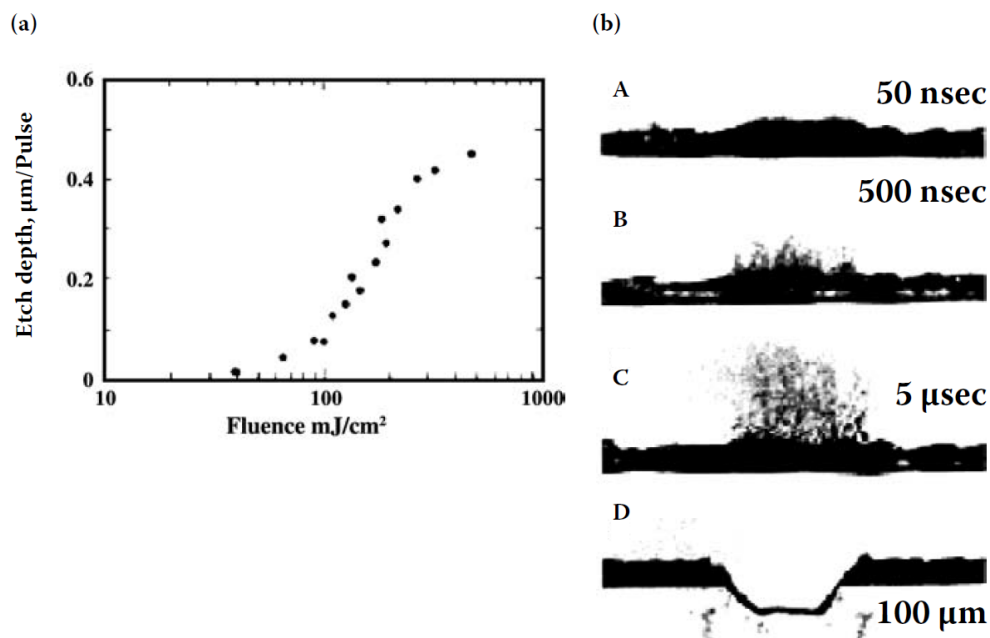


Figura 3.14 (a) Schema della profondità di incisione in funzione della fluenza laser incidente, (b) fotografia risolta nel tempo del processo di espulsione di materiale con irradiazione di un polimero ((L'esatta natura del materiale espulso e la scala di tempo può variare a seconda del subordinato fluenza laser e proprietà del materiale.) L'immagine finale illustra una sezione trasversale di una incisione di superficie polimerica dopo l'ablazione laser. (Da Srinivasan e Braren, Chem. Rev., 89, 1303, 1989.) (fonte Fotakis et al., 2007).

In gran parte della letteratura, l'ablazione viene semplicemente identificata come asportazione di materiale. Tuttavia, per i professionisti l'ablazione viene considerata come asportazione selettiva di materiali e pertanto non può essere effettuata con irradiazione ad alte fluenze. Occorre tuttavia precisare che la transizione dalla semplice fotochimica a basse fluenze al

regime ablativo non è brusco, nella maggior parte dei casi, fluenze al di sotto della soglia di ablazione possono comportare cambiamenti morfologici e anche una certa perdita di massa. In particolare, per irradiazione di polimeri a lunghezze d'onda debolmente assorbite si potrebbero riscontrare fenomeni di rigonfiamenti superficiali. Questo gonfiore è solitamente attribuito alla formazione di sottoprodotti gassosi che si accumulano sulla superficie. Almeno per sistemi molecolari semplici, vi è una forte evidenza che a queste fluenze intermedie operano processi di desorbimento ed evaporazione termica. In altri termini in questo range di fluenze l'espulsione dei composti di un substrato è correlata con la loro energia di legame al substrato. Al contrario il regime ablativo comporta l'espulsione di materiale non selettivo ad elevate fluenze. In questo caso, le intensità di espulsione non possono essere correlate con specifiche energie molecolari. Questo fattore va considerato quando si opera su substrati organici. Almeno dal punto di vista pratico, il primo aspetto da considerare riguarda l'efficienza e la precisione di asportazione del materiale che può essere raggiunta con l'irradiazione laser. Questa questione può essere visualizzata mediante le curve di incisione riportate nella figura 3.15.

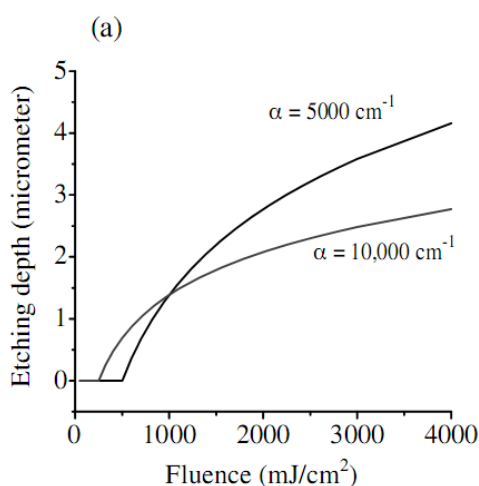


Figura 3.15 illustrazione della dipendenza della profondità di incisione sulla fluenza secondo due differenti coefficienti di assorbimento. Per un elevato valore di α la penetrazione superficiale della radiazione laser, determina una piccola profondità d'incisione che aumenta lentamente con la fluenza; mentre per valori più bassi di α la profondità di incisione aumenta velocemente all'aumentare della fluenza. (fonte Fotakis et al., 2007).

Vari modelli fenomenologici sono stati sviluppati per descrivere le caratteristiche delle curve di incisione. Due modelli hanno trovato più uso in letteratura e cioè il cosiddetto modello *steady state* (stato stazionario) e il modello *blow-off*. Si può assumere che la rimozione del materiale avviene per densità (per unità di massa), quando il valore di soglia di fluenza (F_{thr})

viene superato. Questa ipotesi comporta il modello di stato stazionario. In questo caso, la profondità di incisione δ aumenta linearmente con la fluensa (F_{LASER}):

$$\delta = \frac{F_{\text{LASER}} - F_{\text{thr}}}{\rho E_{\text{cr}}} \text{ for } F_{\text{LASER}} \geq F_{\text{thr}}$$

dove E_{cr} rappresenta l'energia critica per unità di massa (talvolta indicato come entalpia di ablazione) e ρ è la densità. La formula presuppone che il tasso di deposizione di trasferimento di energia è bilanciato dalla velocità di rimozione a causa dell'espulsione di materiale (che rappresenta la natura di stato stazionario del modello). Per raggiungere questo equilibrio, l'espulsione deve avvenire nella fase iniziale dell'impulso. Quindi a rigor di termini, questo modello è applicabile per impulsi laser di microsecondi (Fotakis et al., 2007). Per impulsi di nanosecondi, l'equilibrio implicato dall'equazione di profondità di incisione (δ), non può essere raggiunto. In questo caso, si può sostenere che l'espulsione di materiale è determinata principalmente dalla distribuzione spaziale dell'energia assorbita. La premessa di base è che per una fluensa incidente, tutto il materiale di una certa profondità esposto ad una fluensa al di sopra di un valore di soglia (F_{thr}) viene rimosso. Questa ipotesi si traduce nel cosiddetto modello *blow-off* per impulsi laser di nanosecondi. Supponendo la legge di Beer per il processo di assorbimento, la dipendenza della profondità di incisione (δ) della fluensa incidente è data dall'equazione:

$$F_{\text{tr}} = F_{\text{LASER}} e^{-\alpha_{\text{eff}} \delta} \geq F_{\text{thr}} \Rightarrow \delta = \frac{1}{\alpha_{\text{eff}}} \ln \left(\frac{F_{\text{LASER}}}{F_{\text{thr}}} \right) \text{ for } F_{\text{LASER}} \geq F_{\text{thr}}$$

dove F_{thr} è la fluensa trasmessa in profondità δ , α_{eff} è il coefficiente di assorbimento effettivo e F_{LASER} rappresenta la fluensa laser incidente sul substrato, assumendo nessuna riflessione. In tal modo lo spessore del materiale espulso aumenta progressivamente all'aumentare di F_{LASER} per questo motivo, si è indicato anche come il modello di rimozione *layer- by-layer*. Secondo questo modello, ciò che conta è la fluensa assorbita in profondità δ , mentre l'energia assorbita negli strati espulsi è sostanzialmente persa, in gran parte trasformata in energia cinetica del materiale espulso. Secondo l'equazione, per elevati valori di coefficiente di assorbimento effettivo α_{eff} una quantità sufficiente di energia viene assorbita ad una profondità superficiale per ottenere la rimozione di materiale, mentre l'ulteriore penetrazione di luce è molto ridotta con conseguente limitazione degli effetti termici e chimici. Come risultato, il materiale viene rimosso con minima variazione morfologica o altri effetti collaterali ottenendo in tal modo una

superficie liscia; questo processo viene definito con il termine “incisione pulita”. Secondo entrambe le equazioni, il parametro fondamentale che caratterizza i processi di rimozione è la soglia di ablazione, che corrisponde alla fluensa minima richiesta per ottenere espulsione non selettiva di un certo volume di materiale. Generalmente la soglia di ablazione F_{thr} , è estremamente correlata al fattore E_{cr} quindi alla capacità di assorbimento del substrato, mentre E_{cr} riflette la dipendenza da altre proprietà del substrato come l’energia coesiva.

3.9 Il laser per la rimozione dei rivestimenti polimerici

Il regime di pulizia più tipico riguarda la rimozione di rivestimenti relativamente spessi, degradati o indesiderati, ad esempio, un rivestimento polimerico da un substrato. Nel restauro di opere con laser i substrati da trattare sono molto più complessi, sono mezzi stratificati di varia composizione (con l’aumento di profondità dalla superficie), come indicato schematicamente in Figura 3.16 a) e b).

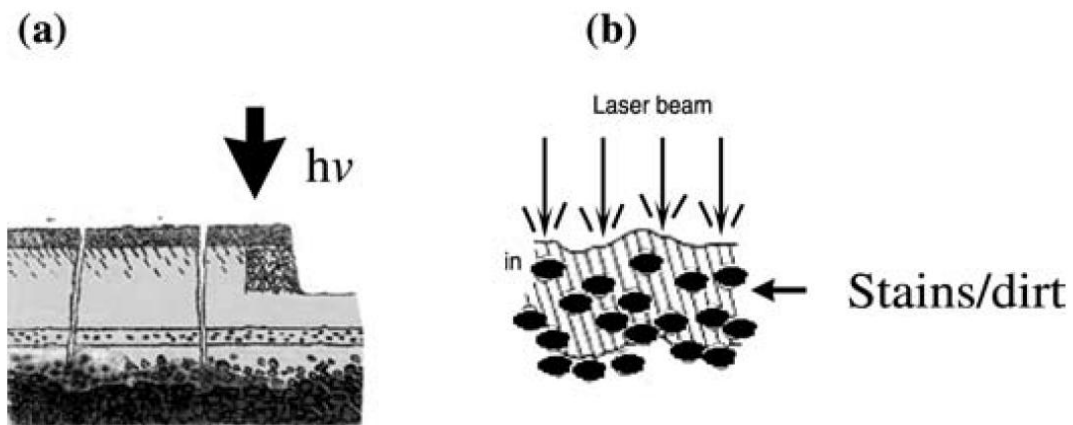


Figura 3.16 (a) rimozione del rivestimento degradato da un materiale dipinto (b) assorbimento isolato d’impurità / macchie di un substrato (fonte: Fotakis et al., 2007).

In questi casi, la rimozione del materiale si basa sul fenomeno dell’ablazione che viene effettuata ad elevate fluense laser. L’uso di una lunghezza d’onda che è fortemente assorbita dal rivestimento polimerico è necessaria al fine di ottenere un buon tasso di rimozione del materiale. La rimozione di rivestimenti polimerici, è stata tentata con un’ampia varietà di sistemi laser comprendenti: il laser alla CO_2 , Nd: YAG (1064 nm e sue armoniche), laser ad eccimeri e diodi, laser ad alta potenza. I laser ad eccimeri sono stati i più popolari, poiché le vernici ed i rivestimenti polimerici commerciali generalmente assorbono bene i raggi UV (Fotakis et al., 2007). A causa della elevata variabilità nella natura dei materiali impiegati nelle

opere, i parametri laser ottimali possono essere definiti attraverso lo studio preliminare di un campione rappresentativo dell'oggetto. Generalmente, le fluenze ottimali per l'eliminazione degli strati di vernice superficiale sono compresi tra 200 - 600 mJ/cm², mentre l'eliminazione di sovradipinture richiede circa due o tre volte fluenze superiori (Fotakis et al., 2007). Il punto più importante, è quello di ottenere la rimozione dello strato superficiale indesiderato riducendo al minimo gli eventuali effetti collaterali che si possono verificare sul substrato sottostante. Nel caso di rimozione di strati superficiali da opere dipinte, questo criterio può essere soddisfatto se comunque viene mantenuto un sottile strato di vernice (generalmente da 5 a 10 micron di spessore) che funge da filtro di blocco, impedendo alla luce laser di raggiungere i pigmenti sottostanti (Fotakis et al., 2007). Se il materiale degradato che si vuole eliminare ha uno spessore inferiore alla profondità di incisione o consiste di particelle isolate sulla superficie del substrato, allora deve essere utilizzato un approccio differente per effettuare la sua rimozione, senza provocare danni al substrato (Fotakis et al., 2007). La rimozione selettiva di impurità può essere effettuata sfruttando il processo di evaporazione termica indotta da irradiazione a fluenze moderate. Per garantire un certo grado di efficienza di questo tipo di approccio, i contaminanti dovrebbero essere altamente assorbenti e avere una bassa entalpia di sublimazione, mentre il substrato dovrebbe presentare una piccola o minima capacità di assorbimento, alta riflettività ed entalpia di sublimazione. La situazione ideale sarebbe quindi quella in cui il contaminante sia altamente assorbente, mentre il substrato altamente riflettente con basso assorbimento. In tal caso, mentre il fascio laser verrebbe riflesso completamente dal substrato lo strato contaminante superficiale andrebbe incontro a rimozione. In questi casi si parla di pulitura autolimitante, talvolta tali condizioni ideali si riscontrano nella rimozione di sostanze inorganiche come ad esempio nella rimozione di incrostazioni dalle sculture in marmo e pietra, mentre non sono comuni nel trattamento di substrati di natura organica. L'efficienza di questo tipo di meccanismo di rimozione selettiva di impurità è stata esaminata per pergamene con contaminazioni carboniose (grafite), dove le sperimentazioni condotte hanno dimostrato che la fluenza soglia utilizzabile per la rimozione dei contaminanti è risultata essere $F = 0,4 \text{ J/cm}^2$. A fluenze più elevate generalmente superiori a $1,8 \text{ J/cm}^2$ e irradiazione laser di 308 nm, sono state riscontrate alterazioni chimiche al substrato, infatti il grado di polimerizzazione della cellulosa, determinato mediante cromatografia, è risultato scendere del 30% dopo un singolo colpo a circa 1 J/cm^2 . Al contrario modifiche fotochimiche dirette non sono state riscontrate con l'utilizzo di irradiazioni laser di 532 nm e 1064 nm, per questo motivo, i recenti lavori si sono concentrati sullo sfruttamento di queste lunghezze d'onda su substrati organici, anche se occorre considerare che i materiali cellulosici naturali come la

lignina contengono componenti che assorbono queste lunghezze d'onda, e di conseguenza subiscono degradazione e variazioni di colore (ingiallimento) anche a 1064 nm. I laser dispongono di dispositivi per la regolazione della densità di energia, della frequenza e dell'energia degli impulsi. Tali caratteristiche permettono all'operatore di tarare lo strumento in funzione delle proprietà del manufatto su cui interviene, impiegando una densità di energia variabile tra 0,1 e 3,5 J/ cm². Esistono, perciò, diversi sistemi laser caratterizzati non solo da differenti lunghezze d'onda ma anche da diversi parametri di emissione degli impulsi (energia e durata dell'impulso, frequenza di ripetizione degli impulsi). In particolare, la lunghezza d'onda e la durata dell'impulso (da 6 a 30 ns) influiscono sensibilmente sul processo di rimozione del deposito superficiale. L'impiego di durate di impulso estremamente brevi (qualche nanosecondo) annulla il rischio di shock termico e bruciatura per il supporto, mentre l'elevata potenza complessiva aumenta il rendimento del sistema di pulitura. La densità di energia impiegata permette di mantenere integri anche i materiali più fragili e compromessi. Tra i vari tipi di laser presenti sul mercato e impiegati nel settore dei beni culturali, il più usato è lo Yag (cristallo di ittrio e alluminio) al Nd (neodimio), che permette di produrre un fascio di luce monocromatico nell'infrarosso (lunghezza d'onda di 1064 nm) con distribuzione uniforme su ogni punto della superficie trattata. Nel caso di metalli antichi la pulitura con irraggiamento laser è efficace per rimuovere non solo sporco ma anche prodotti di ossidazione superficiale. Su superfici affrescate interessate da strati di scialbatura, la pulitura con irraggiamento laser risulta spesso vantaggiosa, rispetto a interventi meccanici eseguiti a bisturi, per qualità e tempi di esecuzione. Al contrario, su superfici pittoriche stese su supporti di natura organica, la lunghezza d'onda del vicino infrarosso risulta non adatta, poiché interagisce con diversi tipi di pigmento, modificandone la cromia. In presenza di pigmenti stesi su supporti di natura organica è stata talvolta riscontrata una variazione dei colori che, a oggi, rende sconsigliabile l'utilizzo della pulitura con irraggiamento laser su superfici dipinte con tali caratteristiche. È comunque sempre consigliabile eseguire prove di pulitura in parti non o poco visibili del manufatto in modo da valutare i parametri dello strumento e calibrare al meglio il livello di pulitura (Fotakis et al., 2007).

3.10 Influenza dei parametri

Durante i trattamenti laser su opere d'arte, occorre considerare l'influenza diretta di una serie di parametri che nell'insieme determinano il successo o meno di qualsiasi operazione di pulitura mediante questo mezzo strumentale.

INFLUENZA DELLE PROPRIETA' DEL MATERIALE: Le caratteristiche fisiche e chimiche del substrato influenzano vari aspetti dei processi di espulsione di materiale indotti da laser. Il primo riguarda l'influenza del peso molecolare (MW) del polimero. Questo parametro può essere cruciale in diverse applicazioni del laser nel restauro delle opere d'arte poiché varia notevolmente nei diversi substrati che possono essere coinvolti. Anche se molto poco è stato riportato su questo fattore, i primi lavori in merito hanno riportato che la soglia di ablazione nonché l'efficienza di incisione, può diminuire con l'alto peso molecolare del polimero. Tale diminuzione può essere attribuita al fatto che l'energia minima richiesta per l'espulsione del materiale dipende dalla energia coesiva del sistema. Per sistemi molecolari semplici di grande energia coesiva, è necessaria una temperatura più elevata per il verificarsi di una ebollizione esplosiva. Con l'aumento del peso molecolare, un numero maggiore di legami deve essere rotto per decomporre le catene in unità più piccole che successivamente vanno incontro al processo di desorbimento e quindi all'espulsione in fase gassosa (Fotakis et al., 2007). Le conseguenze della dipendenza del processo di incisione sul peso molecolare, per ciò che concerne il restauro laser di opere d'arte dipinte, sono state esplorate molto poco tuttavia, dagli studi effettuati è possibile trarre alcune deduzioni importanti. In primo luogo la soglia di ablazione e l'efficienza di rimozione del materiale può variare con il grado di polimerizzazione del rivestimento superficiale. In pratica, questo risultato corrisponde alla constatazione empirica dei conservatori che materiali "duri" richiedono maggiore flukenza per essere rimossi. In secondo luogo, nell'ablazione dei polimeri ad alto peso molecolare, a causa della differenza nelle efficienze di incisione, una certa quantità di sottoprodotti può rimanere nel substrato. In terzo luogo il grado di polimerizzazione di solito diminuisce dagli strati superficiali (ossidati) agli strati inferiori, quelli non ossidati, per tanto l'efficienza di incisione aumenta nella profondità, per tanto è indispensabile che la flukenza laser venga opportunamente adeguata durante la procedura (Fotakis et al., 2007). A differenza del peso molecolare, l'influenza della composizione chimica del polimero sul processo di ablazione è stato ampiamente studiato. Sono state applicate tecniche diverse per caratterizzare i prodotti formati a seguito del processo di ablazione, ed inoltre è stato esaminato il comportamento di una vasta gamma di polimeri e sostanze organiche. In primo luogo l'effetto più immediato che si può verificare sui polimeri più comuni consiste in una serie di reazioni di depolimerizzazione, quindi la scissione in molecole più semplici, inoltre, a seconda delle unità particolari presenti, i radicali rimanenti nel substrato possono reagire con l' O_2 dell'ambiente per formare gruppi ossidrilici o perossidici. Come risultato, la bagnabilità del polimero può essere significativamente influenzata. Per quei polimeri contenenti gruppi aromatici si possono verificare fenomeni di carbonizzazione dovute

a fluenze vicino alla soglia di ablazione, con un effetti dannosi per l'integrità del substrato e quindi dell'aspetto estetico dell'opera stessa (Fotakis et al., 2007).

INFLUENZA DELLA LUNGHEZZA D'ONDA la lunghezza d'onda costituisce il parametro più importante nelle applicazioni laser ed è un fattore che va studiato e calibrato ad ogni intervento. Generalmente i criteri che occorre tener presente per la selezione ottimale di una lunghezza d'onda sono garantire un'efficiente incisione e allo stesso tempo mantenere una buona morfologia superficiale. Si noti tuttavia che per coefficienti di assorbimento molto alti, la profondità di incisione può essere molto piccola, è il caso delle sostanze organiche che mostrano un tasso di assorbimento della radiazione molto elevato. Il grado di assorbimento di un substrato ha grande importanza per il successo dei trattamenti laser. Per substrati che mostrano un elevato grado di assorbimento le modificazioni chimiche indotte e la formazione di sottoprodotti è molto ridotta, ciò determina un elevato grado di protezione fotochimica al materiale rimanente. Questa protezione giustifica l'uso dei laser per la lavorazione di substrati anche termicamente sensibili e fotolabili (Fotakis et al., 2007). Alcuni studi hanno dimostrato che, a lunghezze d'onda di 248 nm su trattamenti polimerici superficiali che hanno assorbimento elevato ($\alpha \approx 105 \text{ cm}^{-1}$), le modificazioni chimiche (fusione) dovute alla ablazione sono localizzate entro ~ 1 micron della profondità di incisione. Così se durante il processo di asportazione uno strato sottile di vernice viene lasciato non trattato, l'influenza sul supporto pigmentato sottostante sarà trascurabile (Fotakis et al., 2007).

DIPENDENZA DAL NUMERO DI IMPULSI LASER Quando si utilizzano protocolli di impulsi multipli, è importante garantire che il tasso di ripetizione sia sufficientemente basso da evitare accumulo progressivo di calore residuo che si tradurrà in una zona più ampia di danno termico (Fotakis et al., 2007). Oltre a ciò è importante anche coniugare il numero di impulsi laser con la fluenza più opportuna poichè si possono verificare alcune situazioni. A basse o moderate fluenze il meccanismo del desorbimento termico può dare origine alla formazione di sottoprodotti che possono nuovamente aderire alla matrice rendendo inefficace il processo di incisione. Con impulsi laser successivi questi possono accumularsi nel substrato e reagire nuovamente per formare ulteriori sottoprodotti. Per tanto in questi casi, gli impulsi multipli possono determinare modificazioni chimiche superficiali che portano ad una diminuzione dell'efficienza di incisione rendendo il processo di ablazione insignificante. Al contrario con fluenze al di sopra della soglia di ablazione, l'accumulo di sottoprodotti è ridotto a causa della rimozione efficiente delle finiture superficiali (Fotakis et al., 2007). I protocolli di impulsi

multipli sono spesso dannosi per l'integrità chimica dei substrati, ogni applicazione richiede quindi un compromesso tra efficienza di asportazione e minimizzazione degli effetti chimici.

3.11 La pulitura laser su materiali organici

Nel restauro, di opere d'arte, la pulitura ha obiettivi ed esigenze complesse , tanto da coincidere con una delle operazioni più sofisticate e a rischio di tutto il processo di intervento, proprio perché non può non tener conto della duplice valenza dell'opera materica ed estetica (Giovagnoli et al., 2011). Per pulitura infatti si intende:

- 1 la rimozione delle macchie superficiali
- 2 la rimozione dello sporco superficiale depositatosi e parzialmente inglobatosi nel corso del tempo sulle finiture e più in generale, sulla superficie dell'opera.
- 3 Rimozione di eventuali ridipinture alterate;
- 4 Rimozione o meglio l'assottigliamento degli strati protettivi alterati che impediscono o limitano fortemente la corretta lettura dell'opera.

La pulitura delle superfici, per il suo carattere completamente irreversibile si colloca quindi come l'operazione più comune ma allo stesso tempo più delicata dell'intervento di restauro. Per la rimozione di materiali soprammessi con caratteristiche modificate ed alterate nel tempo, è spesso necessario fare uso di sostanze chimiche e di prodotti che prevedono l'impiego di solventi organici, in qualità e quantità differenti in base alla superficie su cui si opera, ma comunque caratterizzati da una certa invasività per il manufatto. Ciò nonostante, la loro asportazione non è comunque assicurata. Nei casi più complessi è necessario ricorrere a metodi non tradizionali e sperimentali, che in quanto tali, sono di più difficile accessibilità per la complessità di utilizzo, l'alto costo, l'alta specializzazione del personale e non ultimo la non ancora provata certezza di non rischio per l'integrità dell'opera su cui si interviene (Giovagnoli et al., 2011). La soluzione offerta dal laser, risponde almeno in via teorica, alla necessità di non invasività dell'intervento, fornendo al restauratore un nuovo strumento da affiancare e integrare con altri mezzi meccanici e chimici sinora utilizzati. Le tecniche laser, che spesso hanno dato ottimi risultati, in particolare nel settore della pulitura di materiali lapidei chiari, richiedono però ancora il supporto della ricerca proprio per ampliare il loro raggio di applicazione anche a problematiche tipicamente riscontrate su altri materiali costitutivi dei manufatti di interesse storico artistico, oltre che per l'individuazione ed il superamento dei rischi e dei limiti che ancora impediscono la completa diffusione della tecnica. Le ricerche svolte finora in modo multidisciplinare hanno portato ad applicazioni specifiche su materiali

diversi e a nuove procedure per il restauro che ne hanno dimostrato i vantaggi rispetto alle tecniche convenzionali. Tra queste sono da citare in particolare:

- 5 minima invasività: che consente di trattare senza alcun contatto superfici anche estremamente fragili o fortemente alterate, anche prima del consolidamento.
- 6 Elevato grado di controllo: agendo sulla durata dell'impulso, è possibile rimuovere gli strati soprammessi e non appartenenti alla superficie originale, potendo così definire con la massima precisione il livello di intervento.
- 7 Elevata precisione: il processo di pulitura interessa solo l'area colpita dal fascio laser, che può essere delimitata puntualmente a seconda delle necessità.

Il conseguimento di risultati vantaggiosi ed efficaci dal punto di vista della conservazione delle opere deve prevedere però, la valutazione delle potenzialità della sua applicazione ai beni culturali attraverso un approccio scientifico che permetta di individuare tutti gli adattamenti e miglioramenti necessari affinché il laser possa entrare ufficialmente e a pieno titolo tra i diversi strumenti del restauro. Con ciò producendo anche innovazioni tecnologiche e stimoli culturali che richiedono riflessioni attente e soprattutto tempi adeguati per una corretta valutazione che non può prescindere da studi e ricerche interdisciplinari. Le differenze che ogni opera porta in sé obbligano quindi a regolare sperimentalmente condizioni operative e parametri di lavoro, valutati caso per caso, in funzione di diverse variabili quali lo spessore del film da rimuovere, le caratteristiche del pigmento e la tipologia del supporto. L'asportazione di finiture alterate rappresenta una tra le problematiche più frequenti nel restauro di manufatti lignei. La prassi operativa di manutenzione e restauro di questa tipologia di manufatti, fino ad oggi, prevedeva, in caso di alterazioni anche parziali delle finiture originali, la loro frequente rimozione, seguita da una riverniciatura o ripatinatura, a sofferire la materia rimossa. La rimozione delle verniciature o lucidature imputabili ad un intervento di restauro, sono operazioni estremamente delicate e complesse; l'esperienza fatta su diversi manufatti lignei ha dimostrato che le puliture condotte a solvente, non riescono a sciogliere completamente gli strati di finitura superficiale, impedendone una totale rimozione (Giovagnoli et al., 2011). Lo scenario applicativo, nel quale il laser è diventato uno strumento comune, ampiamente utilizzato dai restauratori con risultati estremamente soddisfacenti, sia in laboratorio che nei cantieri è l'intervento conservativo su pietra. Infatti l'impiego del laser per la pulitura di elementi architettonici danneggiati dall'inquinamento, rappresenta oggi molte volte la tecnica più efficace d'intervento in rapporto alla minore invasività ed al rispetto conservativo della storia del monumento (Gioventù et al., 2011). Tuttavia, mentre la pulitura di superfici architettoniche è una procedura ben sviluppata

la pulitura laser di materiali organici fotosensibili è ancora oggetto di studio (Pelosi et al., 2013). All'interno di questo contesto rientra il legno le cui ricerche in merito alla fattibilità della pulitura con laser si stanno indirizzando solo di recente. Nel caso di manufatti lignei occorre accertarsi che il legno, materiale organico incline alla decomposizione termica, non venga influenzato da parte del fascio di energia laser che si trasforma in calore mentre viene assorbito (Koss et al., 2009). È ormai accertato, infatti, che la superficie del legno esposta alle diverse condizioni di luce, può essere rapidamente degradata poiché la lignina assorbe la radiazione UV portando alla formazione di radicali a causa della depolimerizzazione dei costituenti del legno. Il principale risultato della fotodegradazione è la formazione di strutture orto e para-chinone che sono all'origine di ingiallimento e variazioni di colore della superficie (Pandey et al., 2008). I cambiamenti nella struttura chimica del legno irradiato da UV laser, dipenderà principalmente dalla quantità di energia assorbita. Il tasso di degradazione è di solito molto elevata e tende a provocare effetti termici come fusione e carbonizzazione della cellulosa nonché degradazione della lignina (Kubovsky et al., 2011) (Figura 3.17).



Figura 3.17 Superficie del legno di faggio (*Fagus sylvatica* L.) a seguito di irradiazione laser. Ogni banda corrisponde ad una particolare dose di irradiazione (il valore varia da 14 a 57 J/cm²), (fonte Kubovsky et al., 2011)

Studiare le alterazioni cromatiche di manufatti lignei a seguito di trattamenti di rimozione laser può essere interessante non solo per comprendere i meccanismi che sono alla base del degrado fotochimico, ma anche per valutare oggettivamente di volta in volta l'idoneità, l'efficacia e l'appropriatezza di questo mezzo strumentale, vista l'eterogeneità dei materiali da rimuovere e la diversità di comportamento delle varie specie legnose sottoposte a radiazione UV. Lo studio degli effetti dell'interazione laser sulla superficie del legno, assume importanza non solo dal punto di vista delle operazioni di restauro ma anche per altre applicazioni di tipo industriale,

basti pensare al trattamento termico, uno dei metodi attualmente applicati per migliorare le proprietà del legno come la stabilità dimensionale, l'igroscopicità, la durabilità e le proprietà meccaniche (Kubovsky et al., 2014). Il legno modificato termicamente, offre vari usi in arredi per esterno, materiali per la pavimentazione, rivestimenti in legno per edifici e altre applicazioni sia per interno che per esterno (Kacikova et al. 2013). Il trattamento termico viene generalmente effettuato mediante riscaldamento elettrico a raggi infrarossi o riscaldamento a microonde, oggi una fonte speciale per questo tipo di applicazione può essere il laser (Kubovsky et al., 2014). Un'altra applicazione che potrebbe basarsi sull'uso della potenza laser è quella relativa al trattamento di superficie per il cambiamento di colore del legno per finalità estetiche (Srinivas et al., 2012) (Figura 3.18).



Figura 3.18 effetti del trattamento termico sul colore del legno trattato e non trattato. Il colore del legno diventa significativamente scuro all'aumentare dell'intensità del trattamento (fonte Srinivas et al., 2012)

Da una *review* della letteratura sul tema dell'interazione laser/legno e dell'efficacia della pulitura laser sui trattamenti utilizzati sui supporti lignei come protettivi e/o consolidanti sono emersi i seguenti punti:

- ❖ Test di laboratorio effettuati sulla pulitura della gomma lacca, utilizzando diverse fluenze, su legno di conifere e latifoglie hanno dato buoni risultati. In particolare il fatto che la soglia di ablazione della gomma lacca sia molto diversa da quella del legno ha fornito parametri autolimitanti per la pulitura laser, dimostrando quindi che è possibile rimuovere lo strato superficiale senza intaccare il supporto ligneo sottostante. I migliori risultati sono stati ottenuti con il laser Nd:YAG a 1064 nm ed utilizzando fluenze comprese tra 0.2 e 0.5 J/ cm² (Fotakis et al., 2007)
- ❖ Studi condotti dal gruppo sloveno Kubovsky et al., 2011 sugli effetti dell'irraggiamento del legno di faggio (*Fagus sylvatica* L.) sottoposto a laser alla CO₂, hanno dimostrato invece significativi cambiamenti di colore all'aumentare della dose di irradiazione. Trend confermato dai successivi dati ottenuti dalle analisi FTIR e dalla gascromatografia che hanno evidenziato una degradazione delle emicellulose con reazioni di decarbossilazione (principalmente de acetilazione) e condensazione della lignina.
- ❖ Da uno studio condotto in merito alla rimozione di materiali polimerici e consolidanti quali il Paraloid B72 su diversi substrati è emerso che dopo irradiazione con lunghezza d'onda di 355 nm (laser QS Nd:YAG e durata della pulsazione di 10 ns) sono stati osservati seri danni al substrato ligneo. Dato che la lunghezza d'onda non è assorbita dalla strato polimerico superficiale, quasi tutta la radiazione laser penetra il film ed interagisce con il substrato. Questo si traduce in gravi alterazioni dello strato sottostante quali gravi scolorimenti. Stessi danni non si riscontrano invece se si utilizzano lunghezze d'onda più basse pari a 193 nm e 248 nm per le quali si possono invece osservare interventi di pulitura più sicura. Ciò dimostra che la scelta della lunghezza d'onda che è fortemente assorbita dal materiale da rimuovere è cruciale ed in combinazione con le proprietà fisico-chimiche del substrato (Kogou et al., 2011).
- ❖ In uno studio effettuato su legno di Tiglio (*Tilia vulgaris* L.), sottoposto a trattamento termico mediante laser CO₂, per migliorare le proprietà dimensionali del legno, è emerso che basse dosi di irradiazione hanno un effetto trascurabile sulle caratteristiche colorimetriche della superficie del legno. Con l'aumentare del livello di radiazione diminuisce la luminosità L* e si verifica un annerimento superficiale dovuto ad un significativo degrado delle principali componenti strutturali del legno (Figura 3.19). In

particolare la condensazione delle molecole carboniose da origine a strutture del tipo difenilmetano; questo tipo di composto ossida facilmente e da origine a chinoni che formano forti legami idrogeno con idrochinoni e fenoli che influenzano significativamente il colore del legno. I cambiamenti osservati nella composizione del legno, mostrano modifiche sostanziali sulle macromolecole dei polisaccaridi, infatti, le emicellulose, sono meno resistenti al trattamento termico e la loro decomposizione, dovuta alla scissione dei gruppi acetile e al rilascio di acido acetico che a sua volta determina la scissione dei legami molecolari della lignina (Kubovsbky et al., 2014).

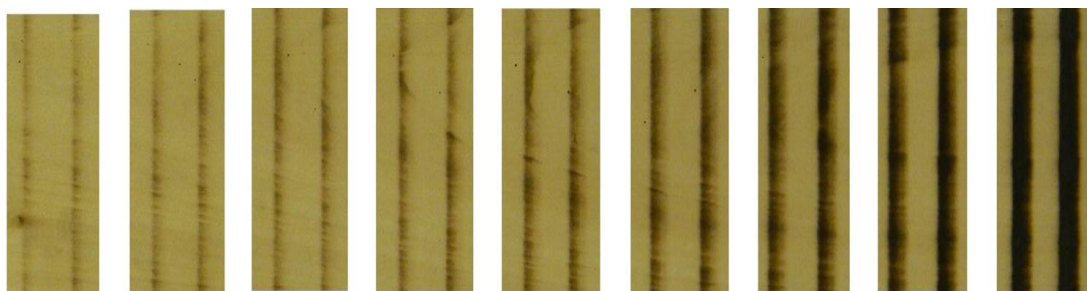


Figura 3.19 Superficie del legno di tiglio (*Tilia vulgaris* L.) a seguito di irradiazione laser. Le radiazioni comprese tra 8,1 e 28,7 J/cm² causano un graduale imbrunimento del legno. Valori ancora più elevati determinano un annerimento ed una significativa degradazione delle strutture molecolari del legno. (fonte Kubovsky et al., 2014)

- ❖ Altre esperienze hanno segnalato la circostanza in base alla quale la pulitura laser è all'origine di un leggero ingiallimento della superficie. Questo effetto risulta evidente soprattutto su superfici di colore molto chiaro. Al riguardo gli studi si sono indirizzati sulle problematiche di ingiallimento di marmi e carta e da questi è stato riscontrato che tale effetto non deriva soltanto dalle caratteristiche chimiche del substrato ma dalla fluenza utilizzata durante le operazioni di pulitura (Prasad et al. 2010). Un recente approccio per risolvere gli effetti dell'ingiallimento, è stato proposto dall'IESOL di Creta (Institute of electronic structure & laser FORTH foundation for research and technology-hellas Crete) che combina in uscita dallo stesso laser Nd:YAG due fasci: uno alla lunghezza d'onda fondamentale dell'IR e l'altro alla terza armonica nell'UV. L'uso simultaneo ha evidenziato un alto controllo nella pulitura, che risulta priva di effetti secondari.
- ❖ Panzner et al. (1998) hanno effettuato degli studi sull'ablazione laser come metodo alternativo per il taglio e la lavorazione del legno ed hanno indagato i possibili effetti che possono provocare 3 tipi di laser attualmente disponibili: il laser ad eccimeri il

laser Nd:YAG e il laser CO₂ che sono stati utilizzati su diversi tipi di legno e con diverso orientamento del taglio. L'influenza dei parametri è stata studiata mediante l'acquisizione delle immagini al SEM. Gli autori hanno constatato che il principale effetto che si verifica è quello termico relativo alla fusione e carbonizzazione della cellulosa e che l'entità del danno dipende dalla densità di energia e dalla lunghezza d'onda del laser (fig. 3.20).

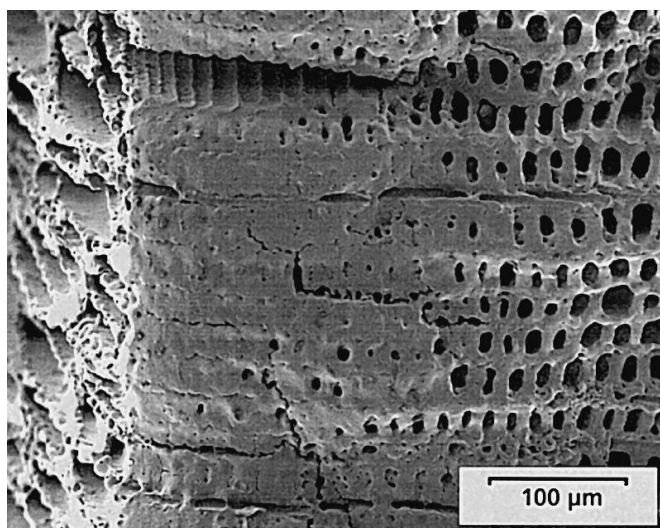


Figura 3.20 effetti termici su legno di Pino (*Pinus* sp) mediante l'uso di laser CO₂-TEA, 5,2 J/cm², 1 Hz, 30 pulsazioni (fonte Panzner 1998)

Lo spessore della zona fusa è dell'ordine di 1mm. Gli autori hanno inoltre constatato che la profondità di ablazione, dipende fortemente dalla struttura del legno, infatti risulta più elevata per il legno primaverile con cellule a parete sottile e più bassa per il legno tardivo con cellule a pareti più spesse. Il fatto che il tasso di ablazione laser sia fortemente dipendente dalle caratteristiche strutturali del legno, è stato evidenziato anche in un altro studio (Leone et al., 2009) in cui sono stati valutati gli effetti che il laser può avere sul legno quando questo viene impiegato per operazioni di incisioni ed intaglio. Dallo studio è emerso che non tutti i tipi di legno sono adatti per essere incisi con questo strumento infatti in alcuni casi, la diversa densità dovuta alla crescita stagionale non permette di ottenere superfici omogenee. In particolare a seguito di ablazione le superfici del legno di noce, mogano e pioppo sono risultate essere abbastanza compatte, al contrario nel caso di castagno e pino le indagini profilometriche hanno evidenziato un certo grado di scabrosità a causa di discontinuità sulle superfici radiali (fig.3.21).

Questo comportamento è dovuto al fatto che quando il raggio laser si muove da una zona a bassa densità ad una con densità più elevata cambia il tasso di rimozione e la superficie appare discontinua. In fig. 21.3 viene riportato il confronto tra il profilo di mogano e castagno a seguito di ablazione. Ciò che viene mostrato, suggerisce l'importanza di una preventiva selezione dei parametri in relazione alle caratteristiche del legno sul quale verranno effettuate le operazioni laser. Nello stesso lavoro, gli autori hanno constatato che su tutti i tipi di legno si sono verificati fenomeni di carbonizzazione di entità variabile a seconda delle fluenze utilizzate.

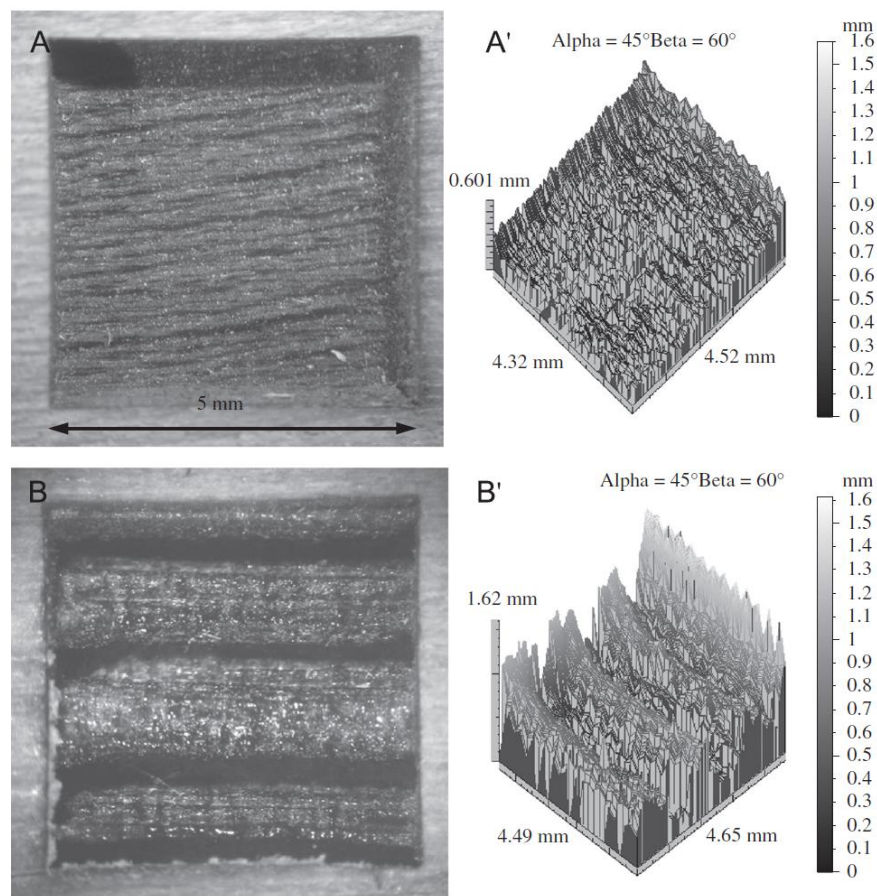


Figura 3.21 Aspetto della superficie incisa mediante laser A-A1 foto e scansione della superficie di legno di mogano; B-B1 foto e scansione della superficie di legno di castagno

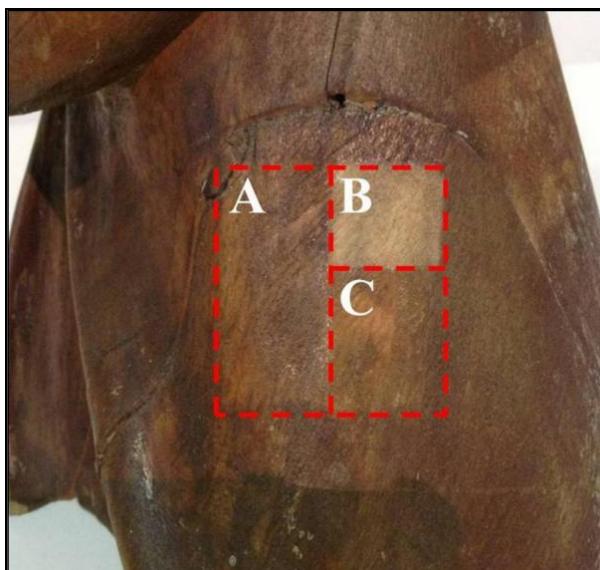
3.12 Applicazioni laser nel restauro del legno

In letteratura si riscontrano diversi casi di applicazioni laser su manufatti lignei. Nel caso studio di seguito riportato, la pulitura laser è stata applicata ad una scultura in legno probabilmente raffigurante San Giuseppe (metà del XVIII secolo- figura 3.22). Dall'esame delle caratteristiche stilistiche, la scultura in legno di tiglio, è stata attribuita alla bottega di *Ignaz Günther* (1727-1775), un artista importante che operava in Bavaria durante il XVII secolo (Pelosi et al., 2013).



Figura 3.22 Immagini della scultura del San Giuseppe (alto 40 cm) della bottega di Giuseppe Günther, anteriore e posteriore della scultura con i punti di campionamento per l'analisi dei materiali di superficie. (fonte Pelosi et. al. 2013)

Le analisi FTIR hanno evidenziato la presenza di uno strato superficiale di gomma lacca invecchiato che pertanto si è deciso di rimuovere mediante pulitura laser. I test laser sono stati eseguiti in condizioni diverse anche per trovare i valori di soglia di fluenza utile a rimuovere lo strato superficiale brunastro senza danneggiare il supporto di legno, a tal fine è stato utilizzato un sistema MDTT45 Q-switched Nd: YAG fornito da MEDICAM e sono stati scelti 3 punti della scultura dove si è operato con i seguenti parametri:



A - Laser 1064nm, energia 4 mJ, diametro spot 8mm, fluenza $0.01\text{J}/\text{cm}^2$, distanza 30 cm.

B - Laser 1064nm, energia 20 mJ, diametro spot 2mm, fluenza $0.64\text{J}/\text{cm}^2$, distanza 15 cm.

C- Laser 1064nm, energia 20 mJ, diametro spot 4mm, fluenza $0.16\text{J}/\text{cm}^2$, distanza 15 cm.

Figura 3.23 Fotografia della scultura San Giuseppe con tre prove laser (fonte: Pelosi et al., 2013)

Dall'osservazione della superficie riportata in figura 3.23 è possibile valutare che le condizioni laser utilizzati nei test A e C non si sono dimostrati sufficienti a rimuovere la gommialacca ma a produrre solo una riduzione del suo spessore (Pelési et al., 2013). D'altra parte, nella prova B i parametri sperimentali applicati, hanno consentito rimuovere quasi completamente lo strato gommialacca evidenziando la superficie del legno originale. A sostegno di questa valutazione, sono state eseguite misure di colore nelle tre zone esaminate, prima e dopo l'irradiazione laser. Gli spettri di riflettanza hanno messo in evidenza che le condizioni laser della prova B hanno determinato uno schiarimento della superficie con una modifica della forma spettrale, mentre le condizioni impiegate nel test A e C hanno causato solo un aumento della riflettanza nella zona gialla-rossa dello spettro visibile che hanno confermato la presenza della gommialacca. In ultimo, confrontando le coordinate colorimetriche $L^* a^* b^*$ con quelle di campioni di legno di tiglio senza alcun trattamento superficiale, è stato possibile verificare che nel test B la gommialacca era quasi completamente rimossa e il colore della superficie era simile a quella dei campioni di legno naturale (Pelési et al., 2013). È importante sottolineare l'azione selettiva legata alla lunghezza d'onda del sistema laser. La scelta del sistema si basa anche sul colore del deposito da eliminare e su quello del supporto. Esiste infatti un differente assorbimento della radiazione ottica dei laser da parte dei materiali in relazione al loro colore. Infatti, se lo strato di alterazione da rimuovere, normalmente di colore molto scuro, assorbe completamente la luce, il substrato, solitamente di tonalità più chiara, la riflette, così da limitare o arrestare l'azione del laser. Per poter scegliere il sistema più efficace occorre eseguire tutta una serie di analisi preliminari sia del supporto sia del deposito nonché prove di pulitura in aree poco visibili del manufatto.

4 IL RUOLO DELLA DIAGNOSTICA NELLA CONSERVAZIONE DEI BENI CULTURALI

La conoscenza di un'opera d'arte, in passato, è avvenuta principalmente attraverso approcci di natura storico-artistica. La documentazione reperita nelle ricerche storiche, bibliografiche e archivistiche, per quanto utile a chiarire il contesto storico-culturale nel quale il bene culturale, e lo stesso artista, è nato e si è sviluppato, non fornisce dati utili e precisi per la conoscenza materiale del manufatto, del suo stato di deterioramento e delle cause che lo hanno prodotto, condizione indispensabile per arrivare ad una corretta comprensione dell'opera stessa. Si ritiene, oggi, doveroso condurre qualunque restauro con criteri scientifici, indispensabili per poter disporre di tutte le informazioni capaci di costruire il quadro conoscitivo della situazione pregressa e attuale del bene culturale, portando da un lato ad una più approfondita conoscenza dell'opera d'arte nelle varie fasi della sua realizzazione, della relativa tecnica di esecuzione, e dall'altro informazioni preziose per un intervento di restauro corretto, efficace e valido nel tempo, prescindendo dalla semplice valutazione estetica del risultato. L'evoluzione del concetto di conservazione e restauro, attraverso il contributo della scienza, ha suscitato una consapevolezza maggiore della difficoltà dell'intervento di restauro, che si sintetizza nell'affermazione unanime dell'importanza del ruolo della diagnostica. Diviene indispensabile impostare, prima del vero e proprio progetto di restauro, un dettagliato studio preliminare inteso a definire la fisicità del bene culturale, la sua patologia, ovvero il suo degrado, evidenziando l'interazione manufatto ambiente. Il complesso di esami scientifici finalizzato a rispondere allo specifico problema conservativo è definito "Diagnostica".

La "Diagnostica" deve includere all'occorrenza, secondo definizione Normal, i seguenti aspetti:

- a) ricerca storico-archivistica comprendente la successione cronologica sia delle fasi costruttive sia degli interventi successivi.
- b) rilevamento e restituzione grafica del manufatto; accertamento del quadro strutturale e delle possibili cause di dissesto statico (in atto o latenti);
- c) caratterizzazione dell'ambiente dal punto di vista dell'inquinamento atmosferico, del microclima, e della componente aerobiologica;
- d) esame del comportamento termoigrometrico del manufatto;
- e) conoscenza dei materiali sia strutturali sia di finitura, sia originali sia di restauro, incluso quanto concerne la loro lavorazione e messa in opera;
- f) identificazione delle cause e meccanismi di degrado;
- g) indagini preliminari per la scelta e messa a punto delle metodologie di intervento e dei materiali da utilizzare nell'intervento.

Ovviamente l'apporto della scienza (chimica, fisica, biologia, geologia, informatica, etc.), nella fase di messa a punto del progetto d'intervento, non si esaurisce nell'analisi dei materiali costitutivi e della tecnica di esecuzione. Lo studio di un'opera richiede spesso di risolvere problemi di datazione e autenticazione, d'accertamento dello stato di degradazione dell'opera, di eventuali restauri precedenti. La scienza è chiamata in causa, anche, nel corso stesso del restauro, per eseguire controlli sul lavoro dei restauratori, verificare la reversibilità di un trattamento (ossia la possibilità di rimuoverlo a distanza di tempo), condizione sempre auspicabile, che, tuttavia, risulta difficilmente realizzabile. Occorre, quindi, puntare su criteri alternativi, quali la durabilità e la compatibilità dei materiali utilizzati, oppure rispondere, in un processo di pulitura, alla domanda: "fin dove pulire?", evitando semplici criteri estetici; infine, dopo l'intervento di restauro, è necessario tenere sotto sorveglianza l'oggetto e l'ambiente che lo circonda. Delle diverse metodologie, sviluppate nell'ambito di discipline scientifiche tradizionali quali la fisica e la chimica, che vengono sempre più impiegate nel settore dei beni culturali allo scopo di ottenere una conoscenza tecnico-storica dei beni culturali, possiamo evidenziare due gruppi a seconda se le opere vengono studiate attraverso tecniche distruttive o paradistruttive, che richiedono di effettuare prelievi dall'opera, e tecniche non distruttive. Di solito sono sufficienti prelievi microscopici che vengono asportati con la massima attenzione, se possibile ai bordi di zone dove già esiste un danno, ad esempio una lacuna.

4.1 Analisi invasive e non invasive

Come sopra accennato, le tecniche di indagine analitiche e diagnostiche applicabili alle opere d'arte vengono di solito distinte in due grandi classi: invasive e non invasive.

Le tecniche invasive sono quelle che richiedono il prelievo di un campione, cioè l'asportazione di quantità minime di materia dell'opera, da sottoporre ai vari esami. A sua volta questo insieme si suddivide in altre due categorie; analisi distruttive e non distruttive (Mercuri e Scudieri, 2010). Un esempio di analisi distruttive sono le tecniche di datazione (^{14}C , Spettrometria di massa ultrasensibile AMS, Termoluminescenza) oppure la tecnica TXRF (*Total X-Ray Fluorescence analysis*) che richiede la polverizzazione di un campione (10-7÷10-15 g) e la deposizione su un supporto riflettente del film ottenuto sul quale si fanno poi misure di fluorescenza X (Mercuri e Scudieri, 2010).

Le analisi non distruttive sono le tecniche microscopiche (SEM, a luce polarizzata in trasmissione), la FTIR in trasmissione, cioè tutte quelle in cui si asporta una piccolissima parte di manufatto e si analizzano i vari strati che la compongono (Mercuri, Scudieri, 2010).

Caratteristica fondamentale delle indagini non distruttive è quella di non modificare l'oggetto esaminato; poiché alla fine della prova questo non subirà traccia dell'intervento, sarà indispensabile un'accurata registrazione di tutti i parametri di conduzione dell'indagine. Vanno quindi accuratamente registrati il numero e la precisa localizzazione dei punti di rilevamento, oltre che, ovviamente, la descrizione delle tecniche, delle metodologie e delle apparecchiature adottate, in modo da assicurare indispensabile ripetitività nel tempo delle indagini (Giardino, 1999; Mercuri e Scudieri, 2010).

Le tecniche non invasive si suddividono in tecniche ottiche, tecniche atomiche e tecniche nucleari. Per tecniche ottiche si intendono quelle che utilizzano le proprietà ottiche della radiazione elettromagnetica nell'interazione con la materia; la trasparenza, la riflessione, la diffusione, l'assorbimento e l'eccitazione-assorbimento dei livelli energetici molecolari. Ad esempio la radiografia, la riflettografia infrarossa, l'osservazione in fluorescenza UV, le tecniche ottiche per la forma. Le tecniche atomiche sono basate sull'esame delle radiazioni X emesse dagli atomi come conseguenza di una transizione di un elettrone in un livello energetico interno (elettrone espulso da un urto con raggio X, o protone o elettrone) da uno più esterno. E' la categoria di tecniche che ha a che fare con la fluorescenza X, XRF (*X Ray Fluorescence*), PIXE (*Proton Induced X-ray Emission*). Le tecniche nucleari sono basate, a loro volta, su l'esame delle radiazioni γ emesse dai nuclei per effetto delle così dette reazioni nucleari ottenute con il bombardamento del campione con ioni accelerati (PIGE, *Proton Induced Gamma Emission*). La caratteristica di non distruttività delle analisi atomiche nucleari dipende dal fatto che le transizioni elettroniche, per gli atomi, e nucleari, per i nuclei, riguardano livelli della struttura interna dell'atomo che dunque non interferiscono con i legami molecolari del composto. Si riescono quindi ad ottenere radiazioni di energia sufficientemente elevata da essere captate efficacemente dal rivelatore, in combinazione con un'intensità inviata sul campione priva di effetti distruttivi (Mercuri e Scudieri, 2010; Giardino, 1999).

La fluorescenza X (XRF) è una tecnica di spettroscopia in emissione, che costituisce un mezzo molto potente per effettuare in maniera non distruttiva o non invasiva analisi qualitative e quantitative su oggetti artistici e reperti archeologici.

Uno dei principali vantaggi è che permette di realizzare numerose misurazioni sullo stesso pezzo senza che sia necessario alcun prelievo; inoltre la realizzazione di strumentazioni portatili consente di svolgere le indagini direttamente nel luogo di conservazione dei materiali di studio. Questa possibilità offre un largo impiego a tale tecnica: i sistemi di fluorescenza X portatili permettono, infatti, di esaminare oggetti di estrema fragilità, come i vetri antichi, senza neppure spostarli dalle vetrine dove sono esposti.

La ridotta capacità di penetrazione della radiazione utilizzata consente tuttavia di esaminare la sola superficie del manufatto.

Nel settore della conservazione e del restauro può invece rivelarsi estremamente utile la precisa conoscenza della composizione dei livelli più superficiali del manufatto al fine di affrontare specifiche e mirate metodologie di protezione dal degrado (Giardino, 1999).

Nell'ambito delle tecniche non distruttive particolare rilievo hanno quelle radiografiche. Esse sono basate sulla possibilità dei raggi X (Röntgen) di attraversare molti materiali grazie alla loro ridotta lunghezza d'onda. I raggi X non sono percepibili dall'occhio umano, ma possono essere registrati su lastra radiografica (radiografia) o su uno schermo fluoroscopico (radioscopia).

Nel settore dei Beni Culturali questa tecnica viene ampiamente applicata. I raggi X possono consentire di identificare il tipo di legno delle tavole dipinte ed eventuali danni dovuti a chiodi o ad insetti xilofagi, individuano le caratteristiche tecniche della tela di supporto del dipinto. Oltre a fornire dati sullo stato fisico della pittura possono inoltre fornire dati originali sulla tecnica usata dal maestro, consentendo anche, esaminando i caratteri e lo stile delle pennellate, di formulare ipotesi di autenticità. Per le sculture lignee l'esame radiografico consente di evidenziare lo stato di conservazione dell'opera, eventuali rifacimenti e sostituzioni di parti andate perdute (Giardino, 1999).

La tecnica di Raggi γ produce delle immagini analoghe a quelle radiografiche. Ha maggiore capacità di penetrare nei materiali rispetto ai raggi X e questo la rende vantaggiosa nelle indagini su oggetti di particolare spessore, come statue di marmo o di metallo (Giardino, 1999).

Gli ultrasuoni sono onde sonore dalla frequenza superiore ai 20 KHz e quindi al di sopra dei valori soglia dell'orecchio umano. Fasci di onde ultrasonore vengono generate a scopi diagnostici al fine di registrare graficamente come esse vengono modificate (riflesse, rifratte o assorbite) dall'incontro con un oggetto; l'esame di come l'oggetto ha interferito con gli ultrasuoni consente di ottenere informazioni sullo stato strutturale dell'oggetto stesso (Giardino, 1999).

Tramite la termografia si possono ottenere immagini visibili delle emissioni di energia termica di un dato oggetto, irradiate come radiazione infrarossa. Tali emissioni, prodotte spontaneamente dal corpo quando adegua la sua struttura alle variazioni microclimatiche indotte dal microambiente in cui si trova, possono essere registrate mediante speciali telecamere sensibili a queste lunghezze d'onda. La termovisione consente di evidenziare disomogeneità strutturali non visibili, che producono aree a diversa capacità termica, analizzando quindi gli scambi termici tra l'opera indagata e l'ambiente (Giardino, 1999).

L'emissione acustica rileva e misura il rilascio di energia elastico di una struttura quando questa subisce delle sollecitazioni da parte dell'ambiente. I cicli termici giornalieri, con l'alternanza giorno-notte, il vento e le piogge producono variazioni microclimatiche. Queste danno luogo a modificazioni microstrutturali nel materiale, con l'emissione di segnali, che possono diagnosticare disomogeneità, difettosità, inneschi e propagazioni di microfessurazioni (Giardino, 1999).

Tecniche fotografiche all'ultravioletto all'infrarosso utilizzano la registrazione fotografica di fenomeni ottici provocati dalla materia quando essa viene colpita da radiazioni ultraviolette o infrarosse, invisibili all'occhio nudo. Similmente a quanto osservabile con la luce visibile, il comportamento di ogni oggetto è legato alla materia di cui è costituito, assorbendo o riflettendo completamente o in parte la radiazione (Giardino, 1999).

4.2 Le tecniche di indagine colorimetriche: un'applicazione e una prospettiva di ricerca

Parlare di "oggettività" del colore dovrebbe essere un dato acquisito dall'ormai lontano 1931, anno in cui venne definito il primo standard colorimetrico dalla CIE (*Commission International de l'Éclairage*). Permane invece tuttora la tendenza a considerare il colore quasi esclusivamente come oggetto della percezione visiva e della sensibilità individuale, soprattutto nel campo della conservazione dei Beni Culturali, così legato ancora alle sue storiche origini "artistiche". È quanto mai necessario invece ribadire una volta di più che il colore è anche una proprietà fisica degli oggetti e non solo un'esperienza fenomenica dell'osservatore. Come tale, quindi, può e deve essere valutato anche come componente oggettiva di un'opera d'arte, e può e deve essere sottoposto a criteri di misurabilità e riproducibilità. Resta il fatto che la colorimetria è a tutt'oggi sottoutilizzata nel mondo del restauro. Basti pensare che dal 1953, quando l'Istituto Centrale per il Restauro di Roma la applicò allo studio preliminare al restauro della Maestà di Duccio di Boninsegna, (Cordaro et al. 2000) si devono aspettare oltre 40 anni perché, almeno in Italia, si faccia di nuovo ricerca sulle possibili applicazioni nel campo, (Bacci et al. 1996) Il nuovo impulso all'utilizzo della colorimetria per la conservazione dei Beni Culturali è naturalmente dovuto anche alla possibilità attuale di reperire sul mercato strumentazione a tecnologia ormai collaudata e ben ottimizzata. Ma se scientificamente è possibile definire numericamente il colore, difficile rimane l'applicazione delle metodiche di misura all'opera d'arte. I grossi nodi della questione stanno principalmente:

1. nella attuale contingenza di dover utilizzare una strumentazione nata per operazioni di controllo industriale;

2. nella conseguente difficoltà nel dover adattare tale strumentazione a situazioni complesse e continuamente diversificate al loro interno, quali sono appunto quelle appartenenti ad una superficie policroma;
3. nella necessità di mettere quindi a punto una tecnologia capace di misurare aree molto ristrette, quando non addirittura puntiformi;
4. nel dover garantire, pur utilizzando un'apparecchiatura mobile, l'individuazione certa degli stessi punti di una superficie, misurabili a più riprese nel tempo, onde poter ottenere un raffronto scientificamente corretto;
5. nella necessità di adattare la strumentazione corrente così da permettere avvicinamento e posizionamento su una policromia artistica facendo salve garanzie conservative e di sicurezza.

Le difficoltà da superare nel rimuovere questi ostacoli di base rendono quindi a tutt'oggi la colorimetria di non immediata e comune disponibilità. Ciò nonostante è sicuramente importante che il mondo del restauro inizi un avvicinamento teoretico alla disciplina, per far sì che sempre più chiari siano scopi e campi di utilizzo di questa tecnica di indagine. Sinteticamente si può dire che i campi specifici di utilizzo della colorimetria applicata ai Beni Culturali sono quelli della diagnostica non-invasiva (Bacci et al. 1996) per il riconoscimento dei diversi pigmenti e del monitoraggio delle alterazioni (naturali o indotte) dei pigmenti stessi. La prima applicazione della tecnica colorimetrica al monitoraggio della più "pericolosamente umana" delle alterazioni indotte di un'opera d'arte: l'operazione della pulitura di una superficie policroma. Secondo il più autorevole criterio di metodo finora prodotto dal mondo del restauro, (Brandi, 1991) l'azione di pulitura, intesa come atto critico, deve qualificarsi in un intervento di rimozione selettivo dei materiali di accumulo (sporco e vernici protettive invecchiate) presenti sulla superficie pittorica. Si deve ricordare che un dipinto è una entità espressiva che si basa su meccanismi relazionali precisi tra fattori quali i gradienti di luce, di forma, di colore, di nitidezza, di saturazione, di timbro. Tuttavia, a seguito dei processi di alterazione dovuti ad una molteplicità di agenti ambientali (luce, ambiente, calore, interventi di restauro, sedimentazioni di sporco, alterazione delle vernici) questi equilibri si modificano. L'opera d'arte quindi non corrisponde più ad una delle sue finalità, quella cioè di trasmissione di significati espressivi. È qui che deve intervenire l'azione conservativa della pulitura, un'operazione che deve modificare, ed è questo il suo specifico scopo, il degrado cromatico corrente dell'opera. Ecco perché la pulitura è, per sua propria qualificazione, operazione estremamente pericolosa ed irreversibile. Proprio per questo sarebbe quindi quanto mai opportuno poter mettere in atto tutte le metodiche diagnostiche in grado di portare ad un controllo oggettivo dell'operazione. Qui dunque la colorimetria può diventare uno strumento

utile, grazie alla possibilità che offre di esprimere numericamente i colori: misurare uno stesso pigmento prima e dopo la fase della pulitura, può dare il modo di verificare strumentalmente un risultato, la cui valutazione viene fino ad oggi demandata esclusivamente alla soggettività degli addetti ai lavori.

4.3 Cenni sul colore e sulla colorimetria (Oleari, 2008)

Il colore non è una proprietà intrinseca della materia ma è l'effetto di un fenomeno percettivo provocato da uno stimolo oggettivo, la luce, che arriva all'apparato visivo, dove l'informazione viene elaborata (mediante trasduzione) e interpretata soggettivamente dal cervello dell'osservatore.

La percezione del colore è quindi un fenomeno complesso che dipende dalla luce o dagli oggetti che riflettono la luce, dagli occhi, dal cervello e dal contesto percettivo in cui si trova l'osservatore. Quest'ultima variabile influenza la percezione del colore di un punto o di un oggetto in rapporto alla luminosità del contorno. Ad esempio, se prendiamo due cerchi dello stesso grigio e li appoggiamo su un foglio bianco questi ci appaiono dello stesso colore, ma se spostiamo un cerchio su un foglio nero questi ci appariranno di due colori diversi ed in particolare il cerchio su sfondo nero avrà un colore più chiaro rispetto a quello su sfondo bianco.

4.3.1 La luce

Come già accennato, la luce è una forma di radiazione elettromagnetica, ossia un campo elettromagnetico che si propaga nello spazio e nel tempo con una velocità dipendente dal mezzo attraversato e, nel caso si propaghi nel vuoto, con una velocità costante e indipendente dalla velocità dell'osservatore. Essa ha una duplice natura corpuscolare e ondulatoria in quanto è costituita da particelle, dette fotoni, che si propagano secondo una dinamica a carattere ondulatoria. L'occhio umano è sensibile a determinate lunghezze d'onda che rappresentano lo spettro visibile il quale, per convezione, va da 380 a 780 nm. Una radiazione elettromagnetica può essere costituita da una o più lunghezze d'onda. Una luce costituita da una sola lunghezza d'onda viene detta monocromatica e dà una determinata sensazione di colore. Quest'ultima è un'esperienza soggettiva dovuta alla stimolazione dell'occhio da parte di una radiazione elettromagnetica. I colori relativi a radiazioni monocromatiche comprese nello spettro visibile vengono detti spettrali e variano attraverso gradazioni di rosso, arancio, giallo, verde, azzurro e viola (Figura 4.24).

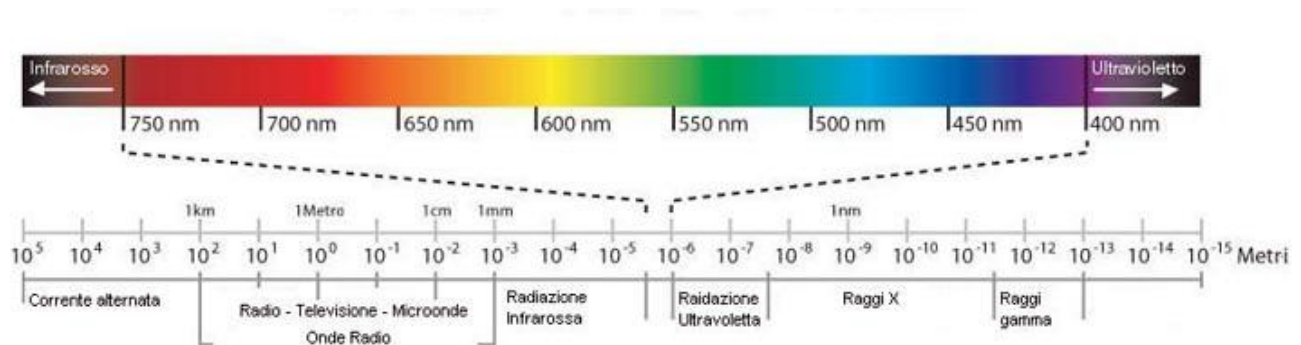


Figura 4.24 spettro elettromagnetico (fonte Napoli et al.,2010)

Le luci possono avere colorazioni diverse dai colori spettrali. Se si sovrappongono su uno schermo due radiazioni monocromatiche, il colore che ne risulta è diverso da quelli delle radiazioni componenti. Ad esempio, se si sovrappongono due radiazioni estreme dello spettro, 400 nm (violetto) e 700 nm (rosso), si ottiene il colore magenta o porpora, che non è prodotto da alcuna radiazione monocromatica. La sensazione di bianco è data da una radiazione elettromagnetica che contiene tutte le lunghezze d'onda del visibile. Come già detto in precedenza, la velocità di avanzamento dell'onda elettromagnetica dipende dal mezzo in cui questa si propaga ed è massima e costante nel vuoto. Il rapporto tra la velocità della luce nel vuoto e la velocità della luce in un mezzo esprime l'indice di rifrazione del mezzo. Quando una luce incontra una superficie che separa due mezzi con indice di rifrazione diversi subisce riflessione (propagazione nello stesso mezzo da cui proviene) e rifrazione (deviazione del percorso della luce nell'oltrepassare i due mezzi). I corpi che non emettono autonomamente luce, detti corpi non autoluminosi, possono essere visti solo se illuminati. Quando una luce colpisce un oggetto colorato, una parte di questa viene assorbita in maniera selettiva in lunghezza d'onda, mentre la restante parte viene riflessa. L'oggetto così illuminato assorbe determinate lunghezze d'onda e riflette una luce con una composizione spettrale (lunghezze d'onda presenti) diversa da quella iniziale e ciò consente di percepirne il colore. Gli oggetti neri, invece, assorbono tutta la luce che li colpisce non riflettendo nessuna lunghezza d'onda; il nero infatti è dato dall'assenza di luce. I corpi riflettenti come vetri trasparenti e specchi non assorbono luce per questo non hanno un colore proprio. Gli oggetti bianchi opachi riflettono in tutte le direzioni (diffondono) tutta la luce incidente su di essi, restituendo il colore del fascio di luce incidente.

4.3.2 Struttura e funzionamento dell'occhio umano

L'occhio umano è un bulbo approssimativamente sferico di circa 24 mm di diametro. Esso è rivestito da una tunica biancastra, detta sclerotina, e internamente ad essa da una tunica

vascolare detta coroide. L'occhio contiene un sistema ottico formato da una lente esterna detta cornea, seguita dall'umor acqueo, da una lente biconvessa detta cristallino e da un liquido trasparente detto umor vitreo che riempie tutta la parte interna del bulbo. Il cristallino è una lente elastica, può restringersi od ispessirsi per regolare la messa a fuoco dell'occhio. L'iride si trova sulla superficie esterna del cristallino, essendo opaca funge da diaframma e presenta al centro un foro circolare detto pupilla. La quantità di luce che entra nell'occhio è regolata da quest'ultima che si restringe o dilata a seconda del maggior o minor livello di illuminazione. Cornea e cristallino formano una lente convergente che proietta sulla retina le immagini rimpicciolite e capovolte. La retina è una sottile membrana nervosa sulla quale si trovano delle cellule sensibili alla luce, dette fotorecettori, le quali inviano i segnali al cervello attraverso il nervo ottico (Figura 4.25).

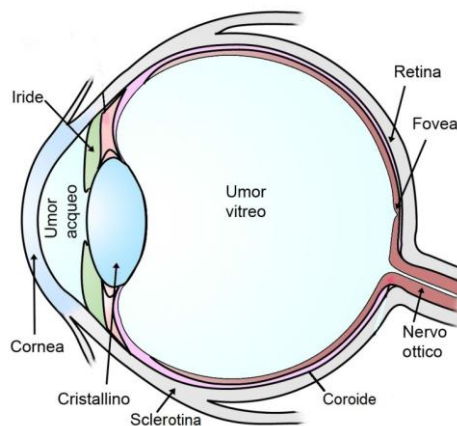


Figura 4.25 Sezione dell'occhio (fonte: Oleari, 2003).

I fotorecettori sono di due tipi: i coni ed i bastoncelli. Essi hanno una diversa sensibilità alla luce.

I bastoncelli sono sparsi lungo la retina e sono molto più numerosi dei coni (circa 100 milioni), sono impiegati per la visione al buio, detta scotopica, e sono maggiormente sensibili alla luce ma non sono sensibili ai colori. Questi infatti permettono la visione in bianco e nero nelle situazioni di scarsa illuminazione. Al contrario i coni sono responsabili della visione diurna a colori, detta fotopica, e sono di tre tipi diversi. I tre tipi di coni (*L*, *M* e *S*) assorbono in percentuali diverse le varie radiazioni dello spettro. I coni *L* assorbono principalmente le lunghezze d'onda medie e lunghe, con un massimo a circa 560 nm. I coni *M* hanno un assorbimento principale maggiore per le lunghezze d'onda intermedie con un massimo a 530 nm, mentre i coni *S* hanno un assorbimento spostato nella regione di lunghezze d'onda più corte con un massimo a circa 420 nm. Per questo motivo i tre tipi di coni vengono anche detti impropriamente coni rossi (*L*), verdi (*M*) e blu (*S*). Per ogni cono, al cambiare della lunghezza

d'onda della radiazione incidente cambia la probabilità che i fotoni vengano assorbiti e quindi cambia l'impulso trasmesso. I diversi tipi di coni non inviano informazioni dirette sulla composizione spettrale della luce ma inviano impulsi diversi a seconda del loro assorbimento; è poi l'elaborazione fatta dal cervello che permette di distinguere i colori. I coni sono in numero molto minore rispetto ai bastoncelli (circa 6 milioni) e si trovano principalmente in una particolare regione della retina detta fovea.

La fovea si trova in prossimità del polo posteriore dell'occhio e contiene esclusivamente coni. Quando si fissa un punto l'occhio ruota in modo che l'immagine si formi all'interno della fovea dove l'acuità visiva, ovvero la visione dei dettagli, è maggiore.

4.3.3 Teoria del tristimolo

Thomas Young nel XVIII secolo ipotizzò che nell'occhio umano sono presenti tre e solo tre meccanismi sensibili rispettivamente a tre radiazioni di tre diverse regioni dello spettro. Questa teoria fu ripresa da Von Helmholtz, che nella seconda metà dell'800 formulò l'ipotesi che una luce capace di stimolare in ugual proporzione i tre meccanismi dà la sensazione di bianco, mentre una luce che stimola due meccanismi ma non il terzo darebbe una particolare sensazione di colore.

Successivamente Grassmann riprese le ipotesi di Young ed Helmholtz e formulò la teoria matematica del colore. Grassmann, in una delle sue leggi, affermò che ogni colore può venir rappresentato in unico modo come combinazione lineare di tre colori primari opportunamente scelti. Nella formulazione della teoria introdusse il concetto di attributi del colore individuandoli in tinta, intensità del colore ed intensità del bianco. Questi tre parametri indipendenti sono necessari e sufficienti ad individuare un colore. Le teorie attuali riconducono lo stimolo del colore fisicamente a tre variabili: luminanza, lunghezza d'onda dominante e purezza, e soggettivamente a tre parametri: tinta, brillantezza e saturazione. Le tre variabili fisiche dello stimolo possono essere così descritte:

- **Luminanza:** è definita dal rapporto tra l'intensità luminosa (numero di fotoni che attraversa una sezione unitaria di un campione) emessa da una sorgente verso una superficie normale alla direzione del flusso e l'area della superficie stessa.
- **Lunghezza d'onda dominante:** la lunghezza d'onda dominante di uno spettro di radiazione visibile è quella di una radiazione monocromatica che dia la sensazione della stessa tinta.
- **Purezza:** è data dal rapporto tra la quantità di luminanza monocromatica dominante e la luminanza totale (data dalla luminanza monocromatica e dalla luminanza acromatica ovvero corrispondente al bianco).

I tre parametri soggettivi, anche detti attributi percettivi del colore, sono:

- **Tinta:** La tinta, in inglese *hue*, è l'attributo che consente di definire il colore con un nome generico (rosso, verde, giallo, blu, ecc.). Una tinta non identifica un colore particolare ma un insieme di colori simili tra loro, ad esempio i colori rosa, cremisi, vermiglio e rosso fuoco hanno tutti la medesima tinta: il rosso.

- **Brillanza:** La brillantezza, in inglese *brightness*, è l'attributo percettivo assoluto del colore che si riferisce alla misura di quanto un'area appare luminosa, può essere riferita ad una luce o ad un oggetto isolato dal contesto (ovvero tale che la luce che arriva all'occhio proviene solo dall'oggetto). Per gli oggetti inseriti in un contesto si parla di brillantezza relativa o **chiarezza** in inglese *lightness*. Essa è la brillantezza di una superficie giudicata relativamente ad un'altra area similmente illuminata che appare bianca e si esprime con le espressioni chiaro o scuro. La **luminosità** è un termine generico, usato spesso per indicare sia la brillantezza che la chiarezza.

- **Saturazione:** Un colore cromatico viene percepito con una componente di tinta e una componente acromatica (bianco per le luci e grigio per gli oggetti). La brillantezza percepita risulta dalla somma della brillantezza cromatica e di quella acromatica. La saturazione esprime generalmente il rapporto tra queste parti ma in realtà essa risulta dalla somma di tre distinti attributi: pienezza, croma e saturazione.

La **pienezza**, in inglese *colorfulness*, detta anche aromaticità, descrive la quantità assoluta della parte cromatica percepita cioè la concentrazione della componente cromatica. Se varia lo stimolo fisico della luminanza, anche la brillantezza e la pienezza subiranno una variazione. Croma e saturazione sono due attributi relativi e non assoluti come la pienezza. In particolare il **croma**, in inglese *chroma*, è la pienezza di un'area in proporzione alla brillantezza di un oggetto similmente illuminato che appare bianco. La **saturazione**, in inglese *saturation*, descrive la pienezza di un'area giudicata in relazione alla sua brillantezza, viene espressa comunemente dagli aggettivi “vivo”, “carico” per indicare un colore molto saturo o “pallido”, “pastello” per indicare un colore poco saturo. Ad esempio il giallo limone è un colore più saturo del giallo canarino. A partire dalla teoria di Grassmann si può affermare che dati tre colori fondamentali o primari si possono ottenere luci di qualsiasi colore mediante la loro sovrapposizione e variando opportunamente le loro intensità. Una terna di colori fondamentali o primari è tale se i tre colori sono indipendenti cioè se nessuno dei tre colori si può ottenere come combinazione degli altri due. Solitamente i primari sono scelti in modo che le rispettive lunghezze d'onda dominanti siano il più possibile distanziate nello spettro e di solito corrispondono a colori della regione spettrale del rosso, del verde e del blu.

Dalla sovrapposizione di due colori primari se ne ottiene un terzo, detto secondario o complementare, ad esempio mescolando una luce verde con una rossa si ottiene una luce gialla. In particolare però il colore complementare di un dato colore primario è il colore che si ottiene dalla sintesi degli altri due. Dalle varie combinazioni di due dei tre colori primari si ottengono il giallo (rosso + verde), il ciano (verde + blu) ed il magenta (blu + rosso) mentre il bianco è dato dalla sovrapposizione equilibrata di tre colori primari. Queste relazioni sono vere quando sono luci di colori diverse ad essere sovrapposte ed in questo caso si parla di **sintesi additiva** dei colori, in questa condizione il nero è dato dall'assenza di luce (Figura 4.26). Il colore degli oggetti (corpi non autoluminosi) è dato da meccanismi di **sintesi sottrattiva**, infatti una superficie colorata assorbe una parte della luce visibile e ne riflette la restante parte che ne determina il suo colore. Supponendo di avere tre filtri (ovvero tre mezzi che assorbono selettivamente una parte della luce) di colore giallo, magenta e ciano e di sovrapporli su un visore luminoso bianco si ottengono i colori per sintesi sottrattiva. In particolare dalla sovrapposizione di due filtri si ottiene un terzo colore mentre dalla sovrapposizione di tutte e tre i filtri si ottiene il nero in quanto tutta la luce viene assorbita. In particolare dalla sovrapposizione di giallo e magenta si ha il rosso, da giallo e ciano si ha il verde mentre da magenta e ciano si ha il blu. In questo caso giallo, magenta e ciano sono colori primari mentre rosso, verde e blu sono i rispettivi colori secondari o complementari. Le proprietà di sintesi additiva del colore vengono sfruttate ad esempio dagli schermi mentre la sintesi sottrattiva viene sfruttata dalla stampanti a colori (Figura 4.26).

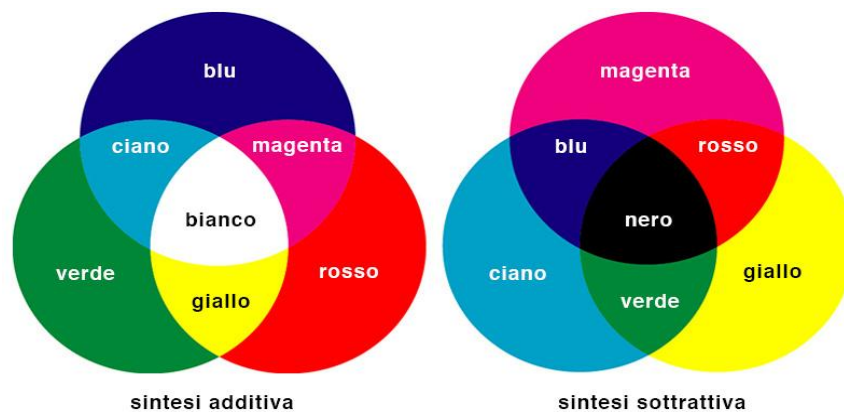


Figura 4.26 Sintesi additiva e sottrattiva dei colori (fonte Bianco, 2011)

4.3.4 Colorimetria

La colorimetria nasce dalla confluenza di più discipline: l'ottica, la fisiologia, la psicologia e l'ingegneria. Compito della colorimetria è la specificazione "oggettiva" del colore mediante numeri, la quale avviene in modi e con significati differenti. Il colore non è una grandezza

fisica, ma una qualità della sensazione visiva e come tale è un'entità puramente soggettiva ed incomunicabile. Ciò sembra escludere la possibilità di una misurazione del colore, ma così non è se si considera che persone diverse possono in generale essere in accordo circa le eguaglianze di colore, cioè convenire che radiazioni fisicamente diverse appaiono cromaticamente uguali.

L'artista Albert H. Munsell realizzò il primo sistema di classificazione alfanumerica dei colori, che pubblicò nel 1915 con l'Atlante dei Colori di Munsell (*Munsell book of color*). Munsell riprese la teoria di Grassmann di classificare ogni colore con tre parametri caratteristici corrispondenti ai tre attributi del colore: tinta (*hue*), luminosità (*lightness*) e saturazione (*chroma*). La classificazione di Munsell divide ogni attributo del colore in intervalli, denotandoli con lettere (Tinta) e numeri (Saturazione, 0-12 e Luminosità, 0-10).

Tramite questo sistema è possibile definire un colore in base ai valori dei loro attributi ed i vari colori così specificati vengono riportati nell'atlante dei colori (figura 4.27)

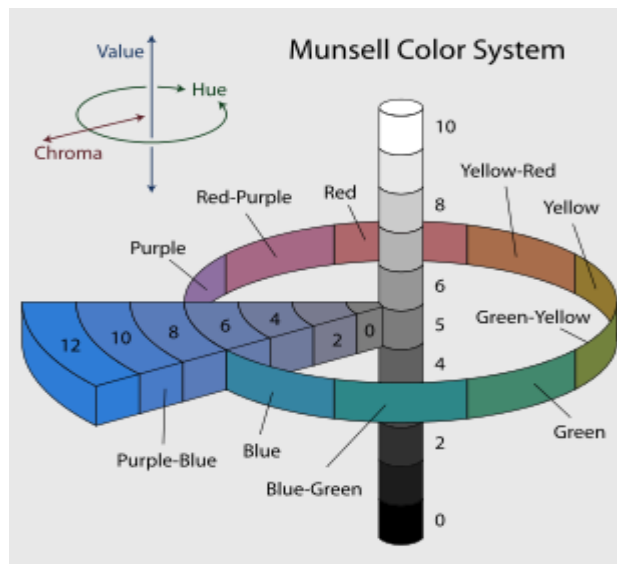


Figura 4.27 Sistema di classificazione dei colori di Munsell (fonte: Oleari, 2003)

Il sistema ideato da Munsell, che corrisponde a uno spazio colore discreto e finito, viene adoperato per la determinazione dei colori a scopo pratico. Il vantaggio principale di questo sistema è di essere basato su colori reali, ciò consente un confronto visivo diretto (soggettivo) con la superficie da valutare.

Per una misura oggettiva del colore si torna alla teoria del tristimolo di Young e quindi alle sensibilità spettrali dei tre tipi di coni. Secondo la teoria del tristimolo ogni colore può essere rappresentato con una terna di numeri e quindi rappresentabile in uno spazio tridimensionale in cui ogni colore è definito da un vettore a tre componenti. In particolare, un fotone di una data lunghezza d'onda può essere assorbito con diverse probabilità da uno dei coni L, M e S. Se si

estendono queste probabilità alla regione dello spettro del visibile (per convenzione da 380-780 nm) si ottiene lo spazio di attivazione dei coni o spazio del tristimolo. Visto che la probabilità di un fotone di essere assorbito da uno dei coni è difficilmente misurabile lo spazio del tristimolo può essere definito scegliendo tre vettori monocromatici ed indipendenti, cioè tali che nessuno di essi possa essere riprodotto da una miscela degli altri due.

La *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) è l'autorità internazionale sulla luce, l'illuminazione, il colore e gli spazi colore. La CIE, nel 1931, definì gli stimoli primari monocromatici scelti per la costruzione dello spazio del tristimolo per definire un osservatore standard. Le tre lunghezze d'onda individuate, corrispondono ai colori rosso verde e blu, vengono definiti con le lettere R, G e B. Sempre nel 1931, la CIE sviluppò il riferimento XYZ (detto riferimento XYZ CIE 1931). Questo sistema è basato sulla ponderazione della particolare distribuzione spettrale in $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$ e funzioni colorimetriche di visibilità che definiscono altrettante curve (Figura 4.28).

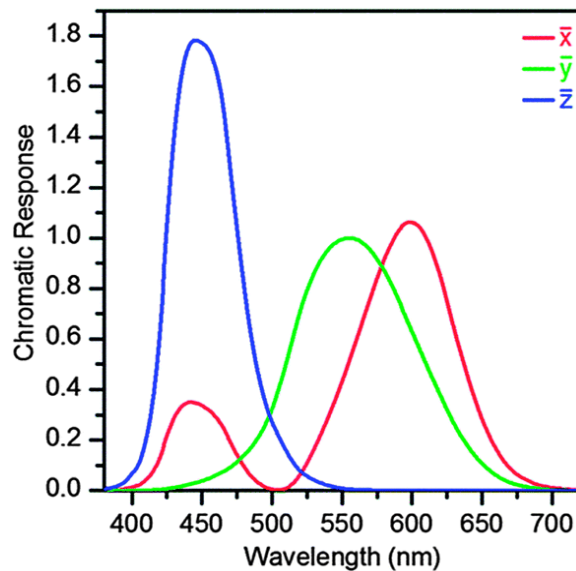


Figura 4.28 Sensibilità spettrale corrispondente al occhio umano (funzioni colorimetriche dell'Osservatore Standard CIE 1931) (fonte: Oleari, 2003)

Tale ponderazione viene solitamente effettuata su tutto lo spettro visibile ad intervalli di 1, 5 o 10 nm e produce i tre valori tristimolari X, Y e Z che descrivono qualsiasi colore visibile secondo le seguenti equazioni:

$$X = k \sum_{\lambda=380}^{\lambda=780} S(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \cdot \Delta(\lambda)$$

$$Y = k \sum_{\lambda=380}^{\lambda=780} S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot \Delta(\lambda)$$

$$Z = k \sum_{\lambda=380}^{\lambda=780} S(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \cdot \Delta(\lambda)$$

Dove:

k= fattore di normalizzazione;

$S(\lambda)$ = fattore che descrive l'entità dello stimolo della sensazione;

$\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$ = funzioni colorimetriche

$\Delta(\lambda)$ = intervallo di 1, 5 o 10 nm nel quale si considerano costanti le funzioni precedenti.

Dai valori X, Y e Z deriva il vettore Q ed il punto q (x, y, x) ne rappresenta la cromaticità (Figura 4.29).

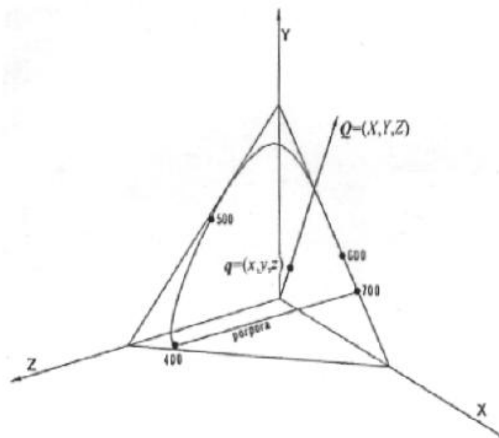


Figura 4.29 Visione prospettica dello spazio del tristimolo XYZ CIE 1931 sul quale si considera il diagramma di cromaticità (Oleari, 2008)

A partire dalle componenti tricromatiche X, Y e Z si possono definire le coordinate tricromatiche x, y e z tramite i seguenti rapporti adimensionali:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

Questo processo di normalizzazione corrisponde a proiettare il diagramma di cromaticità che si genera sugli assi X, Y e Z sul piano $Z = 0$ e poiché $x+y+z=1$ è possibile individuare qualsiasi colore visibile semplicemente attraverso una coppia di valori (solitamente x e y).

Rappresentando in un piano cartesiano le radiazioni monocromatiche in termini di coordinate tricromatiche x e y si ottiene il diagramma di cromaticità (x,y) CIE 1931 (Figura 4.30).

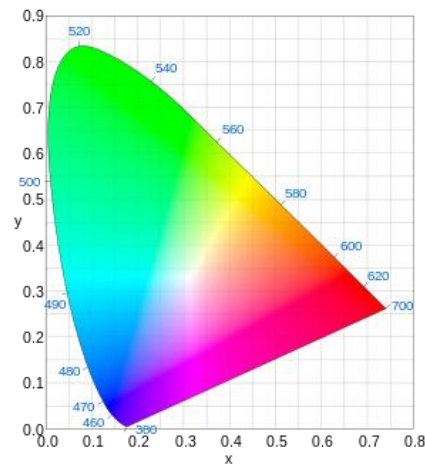


Figura 4.30 Diagramma di cromaticità (x, y) CIE 1931 (fonte: Napoli et al., 2010)

Ciascun colore individuabile all'interno del diagramma di cromaticità può avere una diversa luminosità. I colori visibili, determinati anche dalla componente della luminosità, sono numericamente individuabili dalla terna dei valori Y, x, y dove Y rappresenta la componente di luminosità. All'aumentare di Y la gamma cromatica visibile diminuisce sino a diventare una piccola area per elevati valori di luminosità (Figura 4.31).

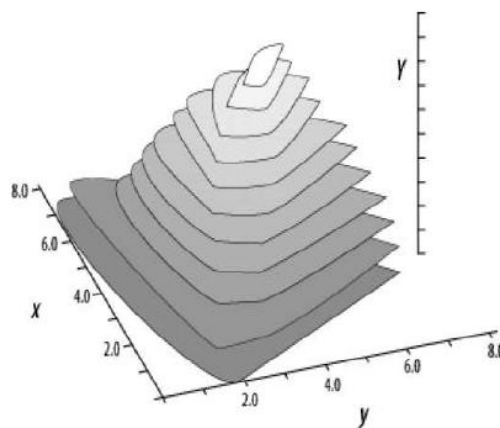


Figura 4.31 Diagramma di cromaticità Y, x, y CIE 1931 (Oleari, 2008)

Lo spazio colore CIE Y,x,y è poco uniforme ovvero la distanza colorimetrica tra due punti del grafico non corrisponde alla distanza geometrica. La CIE successivamente ha definito altri spazi colori nel tentativo di renderlo più uniforme fino alla definizione del sistema CIELAB 1976 che è attualmente considerato lo standard di interscambio dei dati colorimetrici. Questo sistema è indipendente dal dispositivo utilizzato come tutti i modelli CIE (mentre altri sistemi di classificazione del colore come il sistema RGB e CMY sono dipendenti dal dispositivo) e, nelle intenzioni, vorrebbe essere percettivamente uniforme. Il sistema CIELAB 1976 è rappresentato da uno spazio tridimensionale (L^* , a^* , b^*), continuo e limitato sul semiasse L^* e illimitato sul piano a^*, b^* , di cui la prima coordinata esprime la chiarezza e le altre due sono definite mediante funzioni non lineari sullo spazio del tristimolo (X , Y , Z). Nello spazio colore $L^*a^*b^*$ la luminosità L^* può assumere valori da 0 (nero) a 100 (bianco), il valore a^* esprime il rosso quando è positivo ed il verde quando è negativo e può assumere valori che vanno da più a meno infinito, mentre il valore b^* esprime il giallo quando è positivo ed il blu quando è negativo e può assumere valori che vanno da più a meno infinito (Figura 30.4).

Vista la maggiore uniformità dello spazio colore $L^*a^*b^*$ è possibile calcolare la differenza tra due colori tramite il calcolo della loro distanza euclidea. Presi due colori (L_1^* , a_1^* , b_1^*) e (L_2^* , a_2^* , b_2^*), la loro differenza è data dalla seguente formula:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

$$\Delta E^* = [(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2]^{1/2} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

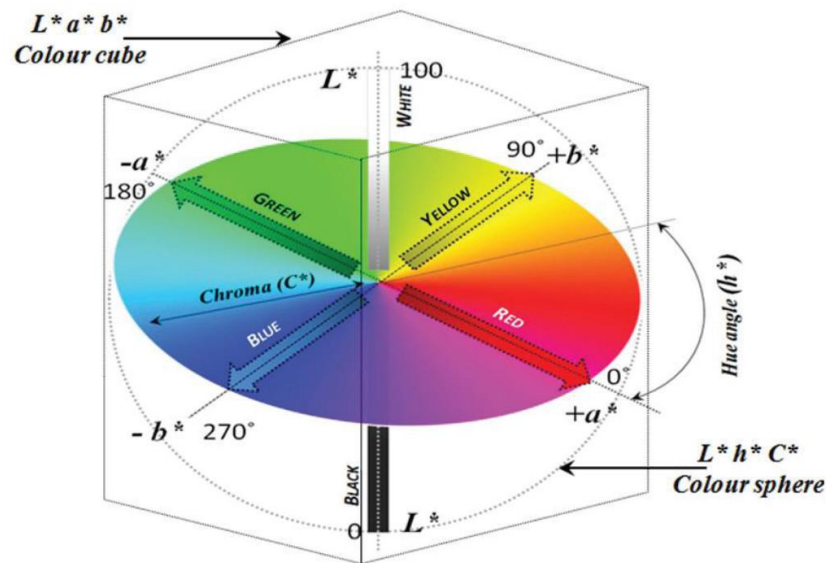


Figura 4.32 Diagramma cromatico CIE- $L^*a^*b^*$ e CIE- $L^*h^*C^*$ (fonte: Tolvaj et al., 2013)

Un altro spazio colore è lo spazio $L^*C^*h^*$ che utilizza lo stesso diagramma dello spazio colore $L^*a^*b^*$ ma le sue coordinate sono cilindriche anziché rettangolari (fig. 4.33). In questo spazio colore la coordinata C^* , detta croma, esprime la saturazione e si calcola con la formula:

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$$

La coordinata h^* è detta angolo della tinta (*hue*), è espressa in gradi e si calcola con la formula:

$$h^* = \tan^{-1} \left(\frac{b^*}{a^*} \right)$$

Il valore di croma (C^*) è zero al centro ed aumenta con il crescere della distanza dal centro. L'angolo di tinta (h^*) parte per definizione dal semiasse $+a^*$, a 0° si ha il rosso, a 90° il giallo, a 180° il verde ed a 270° il blu (Fig. 4.32 e 4.33).

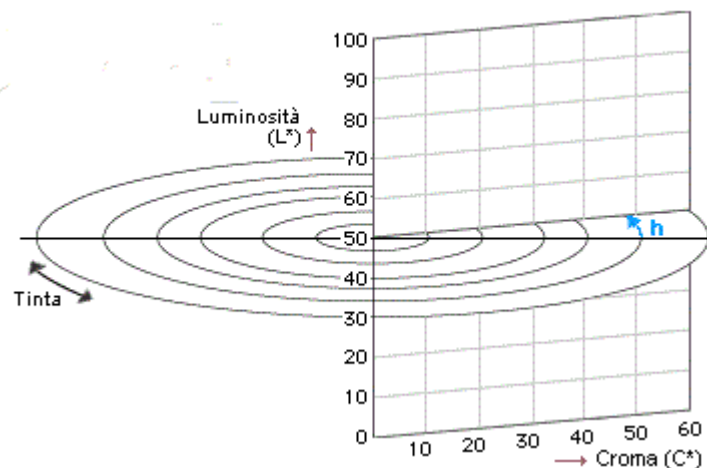


Figura 4.33 Spazio colore $L^*C^*h^*$ (Oleari, 2008)

Il colore non è una proprietà intrinseca della materia ma è l'effetto di un fenomeno percettivo provocato dalla luce ed elaborato dall'occhio e dal cervello dell'osservatore. Per la sua misurazione oggettiva è necessario specificare la quantità di luce che illumina un oggetto ovvero l'illuminante. La CIE ha definito i vari illuminanti che possono essere utilizzati in colorimetria. Essi si differenziano in base alla loro temperatura di colore. In particolare un corpo nero ad una data temperatura emette una certa radiazione, la temperatura di colore di un materiale che emette radiazione visibile è la temperatura che un corpo nero dovrebbe avere affinché la sua radiazione emessa appaia della stessa tonalità cromatica. Tra i vari illuminanti il D65 corrisponde all'illuminazione data da un corpo nero a 6500 K, rappresenta la luce del giorno media ed è proposto come standard per la misura del colore.

La sensibilità dell'occhio umano ai colori è diversa a seconda del fatto che l'immagine venga proiettata in una piccola area dell'occhio detta fovea, oppure se occupi un'area più grande a

causa della diversa distribuzione dei coni e dei bastoncelli. Per questo motivo la CIE ha definito l'osservatore standard CIE 1931 per visione foveale con campo visivo di 2° a cui sono riveriti tutti gli spazi colori precedentemente descritti, e successivamente l'osservatore standard supplementare CIE 1964 per visione extrafoveale con campo visivo di 10°. Le grandezze che si riferiscono a questo osservatore si distinguono per la presenza del pedice 10 (esempio $X_{10}Y_{10}Z_{10}$). A differenza dell'osservatore standard, gli stimoli, primari monocromatici scelti per la costruzione dello spazio del tristimolo con osservatore standard supplementare differiscono in lunghezza d'onda. Nella pratica colorimetrica l'osservatore standard supplementare viene adottato in tutti quei settori in cui il colore riguarda grandi aree.

4.3.5 Strumenti per la misura del colore

Gli strumenti utilizzati per la misura del colore si distinguono in base alla tipologia di misurazione che può essere ad analisi spettrale, a pesatura spettrale ed a comparazione visiva. Gli strumenti più sensibili effettuano una misurazione ad analisi spettrale della luce riflessa dall'oggetto, i dati colorimetrici vengono ottenuti dai dati spettrali mediante calcolo. Questi strumenti vengono chiamati spettrofotometri o spettrocolorimetri e misurano l'ammontare relativo di un flusso radiante (luce), che può essere trasmesso o riflesso, per ogni lunghezza d'onda dell'intervallo spettrale considerato. Sono costituiti da tre parti: un sistema di illuminazione, un apparato ottico per illuminare il corpo in esame e raccoglierne la luce da misurare, uno o più spettroradiometri per le misurazioni spettrali.

Gli spettroradiometri misurano la distribuzione spettrale di potenza di una radiazione luminosa. Un computer, solitamente esterno allo strumento, gestisce la misurazione ed elabora i dati grezzi fornendo lo spettro di riflettanza dell'oggetto e i dati colorimetrici che ne derivano.

La tipologia di strumenti, che effettua misurazioni a pesatura spettrale impiega fotorivelatori abbinati ad opportuni filtri ottici in modo da avere le sensibilità spettrali: $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$

Questi strumenti sono meno sensibili rispetto ai precedenti e prendono il nome di colorimetri. Quest'ultimi si distinguono in strumenti che specificano colorimetricamente le sorgenti di luce, privi di sorgente di luce interna, e quelli che specificano colorimetricamente corpi non autoluminosi, dotati di sorgente di luce interna

I colorimetri per sorgenti di luce sono costituiti da un dispositivo ottico per raccogliere la luce da misurare e un dispositivo optoelettrico per l'analisi della luce raccolta.

Il dispositivo optoelettrico consiste di filtri ottici e di fotorivelatori, è uno strumento dotato di tre fotocellule la cui sensibilità spettrale è corretta da tre filtri con trasmittanze tali da costituire tre dispositivi con sensibilità spettrali uguali alle funzioni colorimetriche $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$

Di conseguenza i valori del tristimolo X, Y e Z sono dati dai fotorivelatori in azione combinata con i rispettivi filtri. In alternativa è possibile utilizzare un sistema di tre fotocellule distinte davanti alle quali posizionare i filtri R, G e B. La luce che proviene dall'oggetto attraversa il sistema ottico costituito da un filtro di protezione e da un obiettivo e viene raccolta da tre fibre ottiche collegate a tre diverse fotocellule che sono abbinate ad un filtro in modo da riprodurre una delle funzioni colorimetriche standard. Anche in questo caso un computer solitamente esterno elabora i dati colorimetrici. L'accuratezza di questi strumenti è influenzata dalla capacità di ciascuna coppia di fotorivelatore e filtro di produrre risposte in accordo con le funzioni standard di colore CIE.

colorimetri per colori non autoluminosi hanno un funzionamento analogo a quello sopra descritto, ma a differenza dei precedenti sono costituiti da una sorgente di luce, un dispositivo ottico per l'illuminazione dell'oggetto e la raccolta della luce ed infine da un dispositivo optoelettrico per l'analisi della luce. Per gli spettrofotometri e colorimetri che hanno un dispositivo ottico per l'illuminazione dell'oggetto e la raccolta della luce è molto importante la geometria con cui questi sono realizzati. Per geometria si intende il particolare modo in cui la luce viene emessa e raccolta dal colorimetro dopo aver colpito l'oggetto da misurare. Le principali geometrie utilizzate sono la $45^\circ x:0^\circ$ e la $di:8^\circ$ o $de:8^\circ$.

La geometria $45^\circ x:0^\circ$ è costituita da una sorgente di luce posizionata a 45° tra il piano di riferimento del provino ed un piano azimutale x perpendicolare al provino stesso mentre la raccolta della luce avviene a 0° rispetto allo stesso piano. Questo tipo di geometria è sensibile alla rugosità superficiale del campione in quanto la particolare direzione della sorgente luminosa crea zone di ombra sul provino. Quindi due misurazioni fatte sulla stessa area di un oggetto con una certa rugosità possono dare risultati differenti se varia l'angolo tra la superficie del campione e lo strumento di misura. Attualmente gli strumenti che utilizzano questa geometria utilizzano un sistema di illuminazione costituito da più lampade disposte a formare un cerchio in modo che l'oggetto sia omogeneamente illuminato senza creare zone di ombra.

La geometria $di:8^\circ$ o $de:8^\circ$ è un particolare tipo di geometria che utilizza una sfera integratrice (ovvero un diffusore che non assorbe luce) che illumina il provino con luce diffusa e quindi elimina la sensibilità dello strumento alla rugosità superficiale del campione mentre la raccolta della luce avviene con un angolo di 8° rispetto alla normale. Le diciture di e de si riferiscono alla possibilità di includere o escludere la componente di luce riflessa speculare che questo tipo di geometria determina. Con la sfera infatti si misurano insieme la componente diffusa e direzionale (speculare) della luce riflessa. La diversità tra misura con componente di luce

riflessa inclusa ed esclusa da una misura della lucidezza del provino. Infine gli strumenti con misurazione a comparazione visiva sono utilizzati per particolari misurazioni ripetitive tipiche di alcuni settori merceologici ed il confronto viene fatto tra il campione ed un set di colori di riferimento. Questi strumenti sono realizzati in vari modi e sono di fatto dei comparatori di colore.

4.4 Applicazioni delle tecniche colorimetriche per lo studio delle modifiche superficiali del legno

Lo studio delle alterazioni del legno ad opera della luce sono state indagate da numerosi autori, in quanto questo materiale è stato utilizzato da secoli per la realizzazione di manufatti artistici come ad esempio parti e rifiniture di edifici, pannelli, statue e supporti per i dipinti. Per cui garantire il mantenimento sia dell'aspetto estetico che delle proprietà meccaniche del legno, gioca un ruolo molto importante nell'ambito della conservazione. In determinate condizioni di utilizzo, infatti, esso può essere influenzato da diversi fattori che provocano fenomeni di degrado, alterando innanzi tutto l'aspetto visivo e la resistenza meccanica, limitandone così la durata (Calienzo et. al. 2015).

Di conseguenza gli studi sulle variazioni delle caratteristiche delle superfici dei manufatti in legno esposti a radiazione luminosa, possono essere importanti per capire i meccanismi che causano cambiamenti e per ipotizzare possibili soluzioni a questa forma di degrado. Il legno esposto a condizioni esterne è infatti sottoposto ad alterazioni superficiali chimiche e di colore a causa di vari fattori come ad esempio la radiazione luminosa, l'umidità, l'ossigeno, le temperature e l'inquinamento (Tolvaj e Faix, 1995; Pandey, 2005a).

Tolvaj e Faix (1995) hanno monitorato il legno invecchiato attraverso l'uso di misure di colore nel sistema CIE-L*a*b* 1976 ed attraverso la spettroscopia infrarossa trasformata di *Fourier* in modalità DRIFT. Nello specifico hanno indagato campioni di *Robinia pseudacacia* L., *Populus x euramericana* (Dode) Guinier, *Picea abies* Karst, *Larix decidua* Mill. e *Pinus sylvestris* L. a diversi intervalli di irraggiamento fino a giungere a 200 ore. Per quanto riguarda il ΔE^* hanno notato che vengono attestate le più alte variazioni entro 25-50 ore di esposizione. Tutti i campioni hanno subito un ingiallimento e in *Robinia pseudacacia* L. viene osservato anche uno *shift* verso il rosso. Questo comportamento viene giustificato con la formazione di gruppi carbonilici e carbossilici dovuti alla degradazione (nello specifico fotossidazione) dei gruppi fenolici presenti nella lignina: questo fenomeno è stato confermato dalla spettroscopia infrarossa. Uno studio analogo è stato condotto da Pandey e Pitman (2003) anche su *Pinus roxburghii* Sarg. e su *Hevea brasiliensis* (Willd. ex A. Juss.) Müll. Arg. irraggiati

artificialmente ad intervalli diversi da 0 a 700 ore. L'analisi dei cambiamenti di colore dovuti alla fotodegradazione hanno evidenziato che L^* (*lightness*) decresce mentre le coordinate a^* , b^* ed il ΔE^* incrementano all'aumentare del tempo di esposizione. Le analisi di spettroscopia FT-IR hanno mostrato un decremento del picco della lignina in modo particolare dopo 50 ore di esposizione. Il rapporto di fotodegradazione (lignina/gruppo carbonile) decresce nelle specie indagate, in modo più accentuato su *Hevea brasiliensis* (Willd. ex A. Juss.) Müll. Arg., tuttavia la formazione del gruppo carbonile è più elevata in *Pinus roxburghii* Sarg. Secondo questi autori, inoltre, il ΔE^* è in relazione con il rapporto tra il picco della lignina (che diminuisce) ed il picco del gruppo carbonilico (che aumenta) (Pandey, 2005a). La degradazione fotochimica osservata in *Hevea brasiliensis* (Willd. ex A. Juss.), conferma i dati già ottenuti (Pandey e Pitman, 2003). Chang et al., (2002) hanno condotto studi simili per capire la differenza tra le latifoglie (*Acer* L. sp.) e le conifere (*Chamaecyparis* Spach sp.), svolgendo analisi con la spettroscopia FT-IR, in modalità DRIFT. I campioni sono stati esposti alla radiazione luminosa in ambiente controllato per 1, 2, 4, 8 e 12 giorni ed i picchi degli spettri sono stati analizzati mettendoli in rapporto tra di loro. I risultati mostrano che le varie componenti della lignina si comportano in maniera diversa tra conifere e latifoglie. In generale il legno di latifoglie produce meno gruppi carbonilici. Sempre gli stessi autori hanno testato l'effetto di una guaina di poliuretano osservando che la protezione appare migliore nelle latifoglie (Chang et al., 2002).

Sharratt et al., (2009) hanno studiato i cambiamenti di colore dovuti ad esposizione a radiazione luminosa su campioni di *Pinus sylvestris* L. focalizzandosi sulle prime 24 ore di azione, ma utilizzando anche tempi di esposizione più lunghi. Questi autori hanno utilizzato il sistema CIE- $L^*a^*b^*$ 1976, valutando le modificazioni di colore con il ΔE^* . I risultati ottenuti hanno mostrato che la maggior parte dei cambiamenti di colore si sono verificati nelle prime 24 ore, con un incremento della componente gialla e un decremento della componente blu dopo le prime 10 ore.

Molti autori hanno studiato come avviene il processo fotodegradativo mediante misure di colore nel legno trattato termicamente. In merito i pareri sono discordanti, infatti, in alcuni lavori è stato evidenziato che il legno trattato termicamente ha una maggiore resistenza alla fotodegradazione rispetto al legno non trattato, mentre altri autori hanno dimostrato che il legno trattato termicamente subisce la stessa fotodegradazione del legno naturale (Tolvaj et al. 2015).

Tolvaj et al., 2014 hanno effettuato dei trattamenti termici su campioni di legno utilizzando una temperatura di 160°C e 200°C. Dopo ogni trattamento, i campioni, sono stati irradiati con

una lampada al mercurio per 36 ore e successivamente è stato valutato il cambiamento di colore. I risultati hanno mostrato che il contenuto di estrattivi del legno svolge un ruolo importante nella colorazione non solo durante il trattamento termico, ma anche durante l'irradiazione di luce. Gli autori hanno osservato che il trattamento termico a 200°C, produce lievi alterazioni del substrato in particolare lo shift verso il rosso che si verifica nella maggior parte dei processi fotodegradativi del legno, in questo caso risulta essere meno evidente. Anche la componente gialla non ha subito forti cambiamenti durante l'esposizione alla luce. Il trattamento termico ha invece mostrato una certa stabilizzazione della componente L* che ha mostrato una leggerissima riduzione. In questo caso il trattamento termico a 160°C è risultato più efficace rispetto al trattamento termico a 200°C..

Huang et al. 2013, hanno indagato la fotodegradazione del legno trattato termicamente di 3 diverse specie: *Pinus banksiana*, *Populus tremuloides* e *Betula papyrifera*. Per tutte e tre le specie si è verificato un aumento delle componenti colorimetriche giallo e rosso ed una diminuzione della componente L*. Gli autori hanno dimostrato che la degradazione delle emicellulose può causare un aumento della lignina. Tale incremento diventa più importante quando il trattamento termico viene eseguito a temperature elevate. Si è inoltre constatato che il trattamento termico determina un aumento del contenuto di cellulosa. L'aumento della lignina e della cellulosa protegge il legno trattato termicamente dal degrado causato dagli agenti atmosferici (Huang et al. 2013); se pur i risultati hanno mostrato che questa protezione è presente maggiormente nella fase iniziale del trattamento termico. Mediante l'uso della colorimetria, È stato inoltre studiato l'effetto della bassa temperatura. Mitsui e Tsuchikawa (2005) dopo aver sottoposto ad irradiazione i campioni di legno e successivamente tenuti in una camera di condizionamento ad una temperatura di -40 °C, hanno concluso che il degrado misurato era minore a -40° C rispetto alle solite condizioni di laboratorio. Un tipo di trattamento altamente interessante è stato quello utilizzato da Kubovsky (Kubovsky and Babiak 2009; Kubovsky and Kacık 2014). Le alterazioni del colore della superficie di legno sono state generate da luce infrarossa prodotta da CO₂ laser. Si è constatato che l'elevato apporto di energia accelera l'interazione dei gruppi funzionali, con conseguente condensazione di lignina che da origine a strutture del tipo difenilmetano. Questo tipo di strutture ossidando facilmente portano alla formazione di chinoni che generano il colore marrone della superficie irradiata.

Nell'ambito di questa panoramica va inoltre evidenziato che il colore delle specie legnose, è definito dal contenuto di estrattivi. Il degrado di queste sostanze determina in parte l'alterazione del colore durante la fotodegradazione. Pandey (2005b) ha confrontato i

cambiamenti di colore di campioni di legno naturale e campioni di legno privi di estrattivi ed ha dimostrato che nei campioni senza estrattivi esposti ad irradiazione, il cambiamento di colore tende ad aumentare con il tempo di esposizione. Le superfici del legno non estratto hanno invece mostrato rapidi cambiamenti delle coordinate colorimetriche già dal periodo iniziale dell'esposizione, mentre per tempi di esposizione più lunghi tale variazione è stata più moderata. Chang et al. (2010) hanno trovato che il tasso di degradazione è stato attenuato dalla presenza di estrattivi quando hanno esaminato la fotodegradazione del legno di cedro giapponese. E' importante notare che gli estrattivi svolgono due ruoli diversi durante il processo di fotodegradazione dovuta all'esposizione ai raggi UV, da una parte subiscono degradazione generando scolorimento, dall'altra offrono un certo grado di protezione alla lignina fino a che non sono completamente degradati.

4.5 Spettroscopia FTIR

La spettroscopia di assorbimento infrarosso - il cui acronimo FTIR deriva dall'inglese *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* è una tecnica analitica che permette il riconoscimento delle sostanze che compongono un campione, attraverso un esame spettroscopico eseguito in luce infrarossa. La spettroscopia FT-IR sfrutta la teoria secondo la quale un fotone infrarosso che colpisce una molecola le provoca un passaggio da uno stato vibrazionale fondamentale ad uno eccitato. Questo è possibile poiché una radiazione infrarossa può originare un cambiamento del dipolo elettrico conseguente allo spostamento di posizione degli atomi (Napoli *et al.*, 2010). Le molecole possono presentare diversi modi di vibrazione, ciascuno responsabile di un particolare assorbimento in una determinata regione dello spettro. Si distinguono vibrazioni "stretching" o di valenza (variazione della distanza di legame- fig.4.34 e fig. 4.35).



Figura 4.34 esempio di modi di vibrazione di valenza e vibrazioni "bending" o di deformazione (variazione dell'angolo di legame).



Figura 4.35 Esempio di modi di vibrazione di deformazione

Come si vede dalle immagini, si può pensare la vibrazione dell'intera molecola come combinazione di vibrazioni di ogni coppia di atomi, o comunque, di ogni sua singola parte più semplice. In chimica questi "pezzi di molecola" sono detti gruppi funzionali, cioè gruppi di atomi che mostrano particolari e costanti proprietà chimico fisiche.

Sarà grazie alla peculiarità della lunghezza d'onda assorbita da queste parti che è possibile riconoscere la molecola presente nel campione. Solitamente le vibrazioni di valenza sono maggiori delle vibrazioni di deformazione dunque troveremo i gap di assorbimento delle vibrazioni di valenza nella parte sinistra dello spettro ($4000-1500\text{ cm}^{-1}$), dove ci sono i valori dei numeri d'onda più alti, zona dei gruppi funzionali, mentre, la zona dello spettro a minore energia, è occupata dalle vibrazioni di deformazione, da quelle di valenza a più bassa energia, e da quelle di combinazione (i due tipi insieme); sarà soprattutto questa combinazione di tipi di eccitazioni vibrazionali nella parte destra dello spettro ($1500-700\text{ cm}^{-1}$) che costituirà l'impronta digitale, *the fingerprint* della molecola. Le misure di tipo spettroscopico nell'infrarosso si possono fare essenzialmente in due modi: in modo dispersivo con la *selezione continua di lunghezza d'onda* o con il metodo interferometrico. In quest'ultimo caso la radiazione policromatica proveniente dalla sorgente viene inviata su un interferometro che produce una successione di radiazioni elettromagnetiche le cui frequenze e intensità variano nel tempo in maniera nota. L'analisi della funzione intensità-tempo, effettuata mediante il metodo matematico della trasformata di *Fourier*, permette di ottenere lo spettro di assorbimento del campione. La strumentazione per utilizzare questa tecnica è dotata di una sorgente di radiazione luminosa che può essere rappresentata da una lampadina di Nernst (costituito da un cilindro composto da ossidi di zirconio, ittrio e torio che alle estremità presenta due conduttori di platino) o da un Globar (costituito da un cilindro di carburo di silicio di 5 mm di diametro e 50 mm di lunghezza alimentato con una corrente tale da produrre una temperatura di circa 1300 K). Quest'ultimo è preferibile al filamento di Nernst se si utilizzano lunghezze d'onda oltre i 15 μm . Talvolta vengono utilizzate anche sorgenti laser. La radiazione

policromatica viene inviata dalla sorgente ad un interferometro di Michelson che emette, sul campione, una serie di radiazioni le cui intensità e frequenze variano nel tempo in modo noto. La funzione intensità tempo viene analizzata tramite una trasformata di Fourier che permette di ottenere lo spettro di assorbimento del campione. La struttura dell'interferometro di Michelson è riportato in figura 4.36 (Atkins, de Paola, 2006; Napoli et al., 2010).

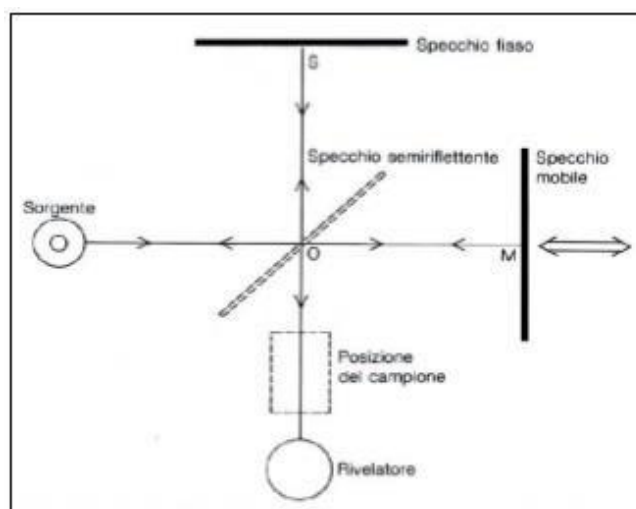


Figura 4.36 Interferometro di Michelson (fonte: Napoli et al., 2010).

Le lunghezze d'onda utilizzate vanno da 0,8 a 0,25 μm (talvolta fino a 50 μm) e vengono espresse in cm^{-1} ($1 \mu\text{m}=10000\text{cm}^{-1}$).

Attraverso l'utilizzo di un strumento opzionale (DRIFT-*Diffuse reflectance infrared Fourier transform*) è possibile ottenere spettri in riflettanza (Napoli et al., 2010). La sottrazione dello spettro ottenuto dal campione e di quello ottenuto da un materiale di *background* consente di ottenere lo spettro definitivo (Napoli et al., 2010).

4.5.1 La composizione chimica del legno e la spettroscopia

Il legno è composto da una moltitudine di cellule con forma, dimensioni e ruoli diversi. Queste cellule possono essere divise in 3 gruppi a seconda che svolgano funzione di conduzione, sostegno o accumulo di sostanze di riserva (Arrigoni, 1983; Bosetto e Lozzi, 2008, Hon e Shiraishi, 2001; Rowell, 2005). I maggiori costituenti delle cellule del legno sono cellulosa, emicellulose, lignina ed altre componenti chimiche come gli estrattivi. Tutte queste unità polimeriche principali, sono responsabili della maggior parte delle proprietà fisiche e chimiche del legno nonché dei manufatti da esso prodotti. Grazie al suo elevato grado di polimerizzazione e cristallinità, la cellulosa è responsabile della resistenza delle fibre del legno. L'emicellulosa funge da matrice per la cellulosa e da collegamento tra la cellulosa fibrosa e la lignina amorfa. La lignina, è un composto polifenolico, che agisce come materiale

cementante per le fibre di legno (Pandey K. 1999). In sintesi quindi è possibile definire la cellulosa come uno scheletro di microfibrille circondato da una matrice di emicellulose e lignina (Bosetto e Lozzi, 2008, Hon e Shiraishi, 2001; Rowell, 2005).

Negli ultimi due decenni è stato fatto un lavoro considerevole sull'analisi vibrazionale del legno e dei suoi componenti mediante spettroscopia ad infrarossi (IR) pertanto, la conoscenza della struttura molecolare dei polimeri costituenti legno, la loro interazione nella matrice polimerica risulta essere abbastanza conosciuta. La spettroscopia infrarossa infatti, è uno strumento molto utile per ottenere informazioni rapide sulla struttura dei componenti del legno e i cambiamenti chimici che avvengono in esso a causa trattamenti differenti (come ad es. invecchiamento naturale, invecchiamento artificiale, ossidazione e degradazione termica (Colom et al., 2003). Da quando è stato introdotto lo spettrometro in trasformata di Fourier (FTIR), questa tecnica è stata utilizzata per la caratterizzazione della superficie del legno, in particolare per la stima del contenuto di lignina, dei carboidrati e della cellulosa. Questo ha un vantaggio rispetto ai metodi chimici convenzionali, che richiedono più tempo e comportano contemporaneamente un degrado dei polimeri naturali (Pandey K. 1999)

Poiché il legno non è trasparente, non è adatto a misure in trasmittanza. Per questo prima di essere analizzato di solito viene polverizzato e miscelato con un materiale trasparente, in genere bromuro di potassio (KBr). Le difficoltà di questa tecnica si riscontrano nell'impresione del dover rimuovere uno strato di poche decine di micron in modo uniforme. Per questo motivo è impiegata la spettroscopia FT-IR in modalità DRIFT, applicando la teoria di Kubelka-Munk (Kubelka e Munk, 1931; Kubelka, 1948). Tolvaj et al. (2011) hanno dimostrato che tale teoria è utilizzabile anche per il legno arrivando alla conclusione che la funzione di Kubelka-Munk può essere utilizzata nel caso in cui si ottengano dei valori di unità Kubelka-Munk inferiori a 14, oltre i quali non viene indicato in maniera opportuna l'assorbimento di radiazione luminosa ad opera del legno. La teoria di Kubelka-Munk si basa su un modello semplificato in cui la radiazione luminosa si propaga secondo una sola direzione trascurando ogni altra componente ad angoli diversi da 0° e 180° rispetto alla radiazione incidente (Oleari, 2008; Pandini, 2011). Attraverso la teoria di Kubelka-Munk si ottiene la trasformazione di uno spettro di riflettanza in uno spettro simile a quelli in trasmittanza, con intensità espressa in unità definite "unità Kubelka-Munk(Oleari, 2008;). La funzione di Kubelka –Munk è rappresentata dalla seguente formula:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K(\lambda)}{S(\lambda)}$$

R_{∞} : riflettanza diffusa

$K(\lambda)$: coefficiente di assorbimento

$S(\lambda)$: coefficiente di diffusione

Nel caso in cui si utilizzi come materiale di *background* un disco di alluminio opaco e con valori di unità Kubelka-Munk tra 14 e 40, gli assorbimenti possono essere calcolati dopo una normalizzazione degli spettri che risulta corretta soltanto se è presente un picco che non muta nelle vicinanze di quello interessato.

La tecnica DRIFT ha un vantaggio rispetto ad altri metodi in quanto si tratta di un metodo rapido, facile e non distruttivo, e la struttura del legno è mantenuta poiché gli spettri vengono misurati direttamente da superfici di legno massiccio (Pandey K., 1999).

4.5.2 Applicazioni della tecnica FTIR allo studio del legno

In letteratura esistono diversi lavori in cui la spettroscopia FTIR è stata applicata per comprendere le caratteristiche del legno e le modalità di prevenzione delle sue principali forme di degrado.

In uno studio effettuato da Pandey et al 1999, lo strumento spettroscopico è stato utilizzato per comprendere le differenze esistenti nella struttura chimica dei polimeri del legno delle latifoglie e conifere. Dallo studio è emerso che ad esempio che nelle latifoglie la lignina è di tipo guaiacile e siringile ed è costituita da alcol coniferilico e alcol sinapilico presenti in unità variabili, mentre nelle conifere la lignina è di tipo guaiacile e formata principalmente dal 95% di alcol coniferilico e dalla restante parte da alcol cumarilico (Pandey et al. 2012). Nelle latifoglie la presenza della lignina viene evidenziata dalle caratteristiche bande di assorbimento a 1502 cm^{-1} e 1268 cm^{-1} , mentre nelle conifere le bande sono presenti a $1462, 1218$ e 1113 cm^{-1} (Pandey et al. 1999). Le intensità relative alle bande a $1505, 1425$ e 1270 cm^{-1} , sono più elevate nelle conifere, mentre le bande a $1465, 1320$ e 1220 cm^{-1} sono più marcate nelle latifoglie. Questa variazione deriva dalla diverse proporzioni di olocellulosa e lignina presenti nelle latifoglie e nelle conifere. (Pandey et al., 1999)

Lo strumento spettroscopico, è stato utilizzato anche per lo studio del degrado chimico di materiale legnoso colpito da malattie o parassiti del legno. Portando l'esempio della carie bianca o bruna, l'attacco del fungo ha come conseguenza la perdita della lignina o della cellulosa la cui diminuzione potrebbe essere letta attraverso la diminuzione dell'intensità dei picchi corrispondenti in uno spettro infrarosso (Pandey et al., 2003). In particolare in questo studio è stata presentata una dettagliata analisi spettroscopica FTIR dei cambiamenti chimici che si sono verificati su *Pinus sylvestris* e *Fagus sylvatica* cariati dagli agenti fungini della

carie bruna, carie bianca non selettiva e carie bianca selettiva. Gli spettri FTIR di faggio e pino esposti a *Coniophora putanea* (carie bruna) per 2-12 settimane, hanno mostrato dei significativi cambiamenti già dalle primissime fasi di degrado, nel caso del faggio, le intensità delle bande a 1738, 1375, 1158 e 898 cm^{-1} sono diminuite con il tempo di esposizione al fungo, fino ad essere quasi assenti dopo l'esposizione di 12 settimane. In contrasto, l'intensità delle bande di assorbimento della lignina 1505, 1596 1462 cm^{-1} sono aumentate con il progredire del degrado. Nel caso del legno degradato da *Coriolus versicolor* (carie bianca non selettiva), è stata osservata poca variazione in merito alle intensità dei componenti strutturali cariati da questo fungo, ciò accade perché quest'ultimo decompone lignina e carboidrati contemporaneamente. Infine nel caso del legno degradato da *Phanerochaete chrysosporum*, gli spettri hanno indicato un preferenziale degrado della lignina rispetto ai carboidrati.

La tecnica FTIR è stata anche utilizzata per analizzare i cambiamenti chimici che si possono verificare nel legno durante l'esposizione agli agenti atmosferici, in tal senso l'interesse per la fotodegradazione del legno, si incentra sulla comprensione di come si deteriora e come le superfici del legno possono essere protette dagli agenti atmosferici. (Pandey et al., 2002). In particolare in questo studio è stato verificato che gli spettri FTIR del legno di *Havea brasiliensis* sottoposto ad agenti atmosferici hanno evidenziato un avvenuto processo di delignificazione ed una notevole perdita di emicellulose. Questo è stato evidente dalla rapida diminuzione delle intensità dei picchi a 1505 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} che corrispondono alla vibrazione dello stretching del gruppo aromatico C=C della lignina. Il processo è rapido con evidenti segni già dopo l'esposizione di un solo giorno, e la delignificazione è completa dopo 6 giorni di esposizione come è dimostrato dall'assenza delle bande a 1505 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} che scompaiono dopo 8 giorni di esposizione.

Colom et al. (2003) hanno studiato, tramite FT-IR, il comportamento della lignina e della cellulosa in campioni di *Populus tremula* L. e di *Buxus sempervirens* L. sottoposti a fotodegradazione in ambiente controllato, da 0 a 24 settimane. Come risultato del processo di irraggiamento, tutte le bande di entrambe le specie relative alla componente della lignina, (1595 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} , 1465 cm^{-1}) diminuiscono significativamente quella a 1465 cm^{-1} scompare completamente dopo 20 settimane di irradiazione. Questo risultato indica una forte degradazione della lignina al contrario l'assorbanza a 1740 cm^{-1} aumenta dopo l'esposizione all'irradiazione dovuta principalmente all'aumento di acido carbossilico. Anche le due componenti della cellulosa (cristallizzata e amorfa) sono colpite dal processo di fotodegradazione anche se si può concludere che la cellulosa amorfa è la componente più degradata.

La spettroscopia infrarossa a (FT-IR) è stata infine utilizzata per valutare le alterazioni chimiche del legno di *Populus* L. sp sottoposto ad invecchiamento in ambiente controllato (Kataoka e Kiguchi, 2001; Moore e Owen, 2001; Napoli et al., 2010; Pandey, 2005a; Tolvaj et al., 2011). Nel legno la radiazione luminosa, specialmente la componente ultravioletta, raggiunge una profondità di 75 μ m (Hon e Ifju, 1978; Hon e Shiraishi, 2001; Tolvaj et al. 2011)e in seguito penetra in maniera differente in base alle lunghezze d'onda considerate (Kataoka e Kiguchi, 2001; Kataoka et al., 2005; Kataoka et al., 2007; Živkovič et al., 2014).

5 BACKGROUND DELLA RICERCA

5.1 Il legno di pioppo: caratteristiche tecnologiche e possibili impieghi

Il legno utilizzato per la sperimentazione è stato quello di *Populus L. sp.*, specie che con la sua filiera rappresenta un'eccellenza dell'agricoltura e dell'industria italiana, riconosciuta anche a livello internazionale (Castro et al., 1977). In particolar modo in Italia, fin ora i manufatti in legno di pioppo si sono affermati come altamente competitivi e di difficile sostituzione nel settore dell'arredamento, evidenziando invece notevoli difficoltà d'impiego in comparti quali l'edilizia o i trasporti, dove risentono della concorrenza di prodotti realizzati con altre specie legnose e trovano precluse quelle applicazioni più tecniche collettivamente indicate come impieghi strutturali.

CARATTERISTICHE MACROSCOPICHE

Le principali caratteristiche macroscopiche (fig. 5.37-a) del legno di pioppo possono così riassumersi:

- Legno a largo alburno biancastro o con lieve tonalità giallognola;
- Durame che non sempre evidenzia una differenziazione cromatica ma che se presente determina una zona a contorno per lo più irregolare di colore verdastro bronzeo o bruno che si attenua notevolmente con l'essiccazione;
- Anelli di accrescimento ad andamento regolare di ampiezza variabile da pochi millimetri delle specie di alta montagna ai 25-30 mm riscontrabili talvolta negli ibridi di coltura;
- Frequente presenza di falsi anelli e a volte di macchie midollari soprattutto nel pioppo bianco
- Tessitura variabile entro larghi limiti: da fine a mediamente grossolana;
- Fibratura generalmente dritta e venatura poco evidente nelle sezioni longitudinali.

CARATTERISTICHE MICROSCOPICHE

Per quanto riguarda le caratteristiche microscopiche (fig. 5.37-b), il legno di pioppo è a porosità diffusa con anelli di accrescimento di solito chiaramente individuabili per la presenza di una sottile fascia di parenchima terminale, generalmente poco colorata al limite esterno della zona tardiva. I vasi sono ellittici, distribuiti su tutto l'anello di accrescimento ma con frequenza e dimensioni diverse tra la zona primaticcia e quella tardiva. Le pareti dei vasi non presentano ispessimenti spiralati ed hanno punteggiature areolate ovali. Il parenchima radiale è costituito da raggi uni serati e omogenei e rettilinei estremamente fini. In sezione radiale formano piccole specchiature appena percettibili a occhio nudo. L'omogeneità dei raggi costituisce un importante elemento tassonomico poiché permette di distinguere il pioppo dal salice, genere affine ma caratterizzato da raggi parenchimatici eterogenei.



Figura 5.37 a) Caratteristiche macroscopiche b) caratteristiche microscopiche del legno di pioppo

PROPRIETA' FISICO-MECCANICHE

Per quanto riguarda le caratteristiche fisico-meccaniche, i dati medi attribuibili al genere *populus*, reperibili nella bibliografia classica sono i seguenti:

- Massa volumica allo stato fresco compresa fra 0,6 e 0,9 g/cm³;
- Massa volumica a umidità normale compresa fra 0,26 e 0,52 g/cm³;
- Densità basale compresa fra 0,28 e 0,42 g/cm³;
- Ritiro assiale 0,1% ritiro radiale 2,8 ritiro tangenziale 6,3% ritiro volumetrico 9,8%;

I valori di resistenza meccanica al 12% di umidità del legno sono i seguenti:

- Resistenza a compressione assiale da 21,5 a 41 MPa;
- Resistenza a flessione statica da 39 a 69 MPa;
- Modulo di elasticità a flessione da 6350 a 9150 MPa;
- Resistenza a taglio da 2,1 a 4,9 MPa;
- Resistenza a flessione dinamica e all'usura superficiale bassa; fissilità media.

DIFETTI

Tra i principali difetti che influenzano la qualità del legname e dei semilavorati di pioppo si registrano in particolare:

- Legno di tensione riscontrabile ad esempio in caso di crescita non perfettamente verticale degli alberi, che è causa di numerosi problemi nel corso delle lavorazioni, comportando ritiri anomali, deformazioni dei semilavorati essiccati, irregolarità della loro superficie o difficoltà di esecuzione e applicazione dei trattamenti di finitura.
- Tensioni interne che si manifestano spesso con fessurazioni di varia entità già al momento della pezzatura del fusto; tale difetto è presente soprattutto nei soggetti caratterizzati da maggiore velocità di accrescimento o da diametro elevato e può precludere l'impiego del legname per la sfogliatura;

- Cretti da gelo, no permettono l'impiego del legname nell'industria compensati era e ne implica un sensibile deprezzamento.

Particolare importanza rivestono anche le necrosi corticali generalmente dovute a “macchie brune”, che determinano variazioni cromatiche localizzate sulla superficie del legno e ne limitano l'impiego a vista e in tutti quei casi in cui il suo colore chiaro e uniforme costituisce un requisito fondamentale. Le piante in piedi sono inoltre frequentemente soggette ad attacchi da parte di vari insetti xilofagi le cui larve (*Saperda cackarias* L. e *Cryptorhynchus lapathi* L.) producono gallerie di notevoli dimensioni con conseguenze che si riflettono sui futuri impieghi del legno; nel legname in corso di stagionatura.

CARATTERISTICHE TECNOLOGICHE

Il pioppo presenta un legno di facile lavorazione, in genere stagiona bene e rapidamente, seppur poco durevole. La segagione non è sempre agevole, in quanto l'eventuale presenza di legno di tensione può causare superfici dall'aspetto “cotonoso”. La sfogliatura risulta facile in assenza di legno di tensione mentre la tranciatura è raramente praticata. L'elevatissimo contenuto d'acqua nell'albero appena abbattuto e l'elevata presenza delle cosiddette “tasche di umidità” possono rendere lunga e difficile l'operazione di essiccazione. Varie esperienze hanno mostrato l'opportunità di condurre una pre-stagionatura del materiale prima di procedere all'essiccazione artificiale. Generalmente l'incollaggio avviene facilmente e con ottimi risultati. L'unione con i chiodi e viti provoca spesso fessurazioni e una volta eseguita ha una tenuta mediocre. La piallatura, la levigatura e la tornitura, non sempre portano a risultati molto brillanti, soprattutto in presenza di legno di tensione o di deviazioni della fibratura. La tinteggiatura e la verniciatura risultano discretamente agevoli, ma con risultati non sempre eccellenti; l'impregnabilità è buona.

IMPIEGHI DEL LEGNO

Molteplici sono gli impieghi industriali del pioppo. I popolamenti naturali, forniscono legname di non elevate caratteristiche, utilizzabile per lo più a livello locale e artigianale, mentre le piantagioni in coltura specializzata, offrono il vantaggio di una maggiore omogeneità del materiale ritraibile. Gli impieghi più comuni possono raggrupparsi in due categorie principali; alla prima appartengono compensati, falegnameria andante, tavolame da opera per ponteggi, casseforme e simili, imballaggi di vario tipo per cassette e contenitori di prodotti ortofrutticoli e derrate alimentari, pallets, casse, lana di legno, pannelli di fibre e di particelle. Nella seconda categoria rientrano fiammiferi, cornici, tranciati, tinti e ricostituiti (legno multi lamellare).

5.2 Trattamenti eseguiti

Il valore estetico del legno può essere rapidamente compromesso se le superfici sono lasciate senza protezione nei confronti degli agenti atmosferici.

I trattamenti rappresentano una barriera fisica che protegge la superficie del legno dall'effetto negativo di fattori ambientali, come l'irraggiamento solare.

Al fine di garantire una lunga durata del legno impiegato, è necessario interferire, per quanto possibile, con il naturale processo di degradazione del legno, in quanto per la sua natura biologica e le sue caratteristiche estetiche, il legno non protetto è suscettibile agli agenti atmosferici e alla fotodegradazione ossidativa (Teacă et al., 2013).

Per questo motivo nello studio effettuato sono stati impiegati tre trattamenti, due di origine naturale (cera d'api e gomma lacca) e una sostanza preservante (Linfoil®).

5.2.1 Cera d'api

La cera d'api è un prodotto secreto naturalmente dalle ghiandole intra-addominali delle api (*Apis mellifera* L.) con il quale costruiscono le strutture interne dell'alveare (favo) dove viene immagazzinato il miele.

La raccolta del favo è indispensabile per recuperare la cera. L'estrazione della cera può avvenire secondo tre procedimenti: a bagnomaria/acqua bollente, per fusione o tramite presse e vapore.

La cera è un tipo di materiale che si trova spesso nelle opere d'arte ed è stata impiegata anche nei trattamenti di conservazione per consolidare gli strati di pittura (Beltran, et al., 2015).

La cera d'api è stata ampiamente utilizzata come additivo (numero E901) nell'industria alimentare e in quella farmaceutica. Grazie alla sua elevata idrofobicità e alla sua eccellente resistenza all'umidità, la cera d'api è utilizzata per la preparazione di pellicole commestibili con combinazione di polisaccaridi o proteine (Zhanga et al., 2014). La Cera d'api è di colore giallo oro o giallo chiaro e presenta un odore caratteristico di miele. La composizione dipende in qualche misura dalle sottospecie di api, dall'età della cera, e dalle circostanze climatiche della sua produzione. Considerato che si tratta di un prodotto completamente naturale, la composizione chimica della cera d'api è abbastanza variabile ed è costituita da una miscela complessa contenente il 70-80% di esteri, il 12-16% di idrocarburi saturi, l'1-5% di propoli, pigmenti ed altre sostanze, l'1-2% di alcoli a catena lunga, l'1-2% di acqua e più del 15% di acidi grassiliberi e derivati. (Holloway, 1968; Birshtein e Chinskii, 1977; Comelli et al, 2005; Zimnicka e Hacura, 2006).

Gli acidi grassi sono responsabili della presenza di composti di reazione come carbossilati, che sono prodotti quando le cere vengono a contatto con composti contenenti metalli (Beltran, et al., 2015).

La cera d'api è un prodotto appartenente alla categoria dei lipidi, perciò è insolubile in acqua, parzialmente solubile in alcol e completamente solubile in composti come cloroformio, benzina e etere. Il punto di fusione corrisponde a 62-65°C.

La maggior parte dei componenti della cera sono materiali completamente saturi e questo si traduce in un notevole stabilità chimica (fig.5.38). I principali processi di alterazione che si possono verificare sono, idrolisi di esteri e trigliceridi, la migrazione e la cristallizzazione di acidi grassi, ossidazione e polimerizzazione con riduzione di idrocarburi insaturi. Esperimenti di degradazione accelerata della cera d'api mediante elevata temperatura hanno anche rivelato che la trasformazione chimica dei flavonoidi in piccoli composti fenolici e la sublimazione di acido palmitico portano ad un aumento della polarità e della rigidità della cera (Regert et al., 2001). Il riscaldamento induce la volatilizzazione dei composti a basso peso molecolare, e quindi modifiche gravi irreversibili della cera. L'esposizione alla luce non induce modifiche non significative, a meno che non siano presenti pigmenti organici fotosensibili. Anche l'umidità non costituisce un parametro critico, a causa dell'idrofobicità e bassa igroscopicità della cera anche se può promuovere l'idrolisi di esteri e quando alcalina saponificazione. Questi processi dipendono principalmente dalle caratteristiche dell'ambiente di conservazione e da eventuali trattamenti. A causa della sua natura termoplastica, la cera mostra un elevato grado di ritenzione per la polvere a temperatura ambiente, per tanto le superfici trattate con la cera tendono a diventare molto sporche e soggette alla formazione di depositi nerastri (Wolbers, 2011); questo rappresenta la principale causa di degrado. Di per se la cera tende a non scolorire molto anche se i pigmenti e gli additivi mescolati in essa possono essere soggetti a cambiamenti di colore con il tempo. Dal punto di vista della conservazione, la cera può essere soggetta a rotture e fessurazioni poiché con il tempo tende a diventare molto fragile. I metodi di pulizia tradizionali della cera sono basati sull'uso di sostanze tossiche spesso solventi di natura organica come ad esempio, cloroformio, toluene, xilene, alcool acetone, etanolo, alcool isopropilico, essenza di trementina (Angelucci et al., 2005). Tuttavia va detto che i solventi possono avere una minima interazione con i composti più polari della cera come gli acidi grassi per tanto in molti casi la pulizia con solvente deve essere preceduta da una pulizia acquosa in modo tale da rimuovere il più possibile lo sporco e ridurre la quantità di solvente.

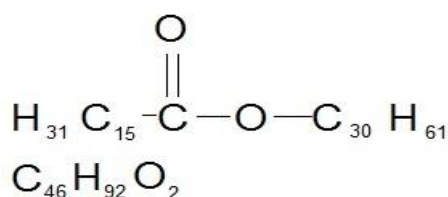


Figura 5.38 Struttura chimica della cera d'api.

5.2.2 Linfoil®

Il Linfoil® è una sostanza preservante prodotta dalla società GEAL (Comune di Agliana, Provincia di Pistoia). Sulla sua scheda tecnica viene definito come “miscela complessa di oli vegetali selezionati a rapida essiccazione, resine e cere dure, contenente essiccativi di profondità e di superficie, in solvente paraffinico”.

Linfoil® è un impregnante a residuo secco medio-alto, spiccata elasticità e notevole saturazione, viene utilizzato per la protezione del legno (parquet, mobili, infissi, strutture lignee in genere) posto in ambienti interni ed esterni.

Tra le sue caratteristiche si riscontrano:

- naturalità perché protegge il legno senza alterarne la morfologia superficiale, anche a livello microscopico;
- reversibilità perché consente anche a distanza di anni di rigenerare la protezione senza ricorrere a carteggiatura o lamatura;
- traspirabilità perché non altera sostanzialmente la naturale permeabilità al vapore acqueo del legno, e quindi la capacità di “scambiare” umidità con l’ambiente circostante.

Linfoil® presenta un peso specifico (20°C, gr/cc) di 0,860 e un punto di fiamma (°C) di 56°C . Poiché non si hanno informazioni esatte sulla composizione del Linfoil®, in quanto il prodotto è protetto da brevetto industriale, Pelosi et al. (2013) hanno ottenuto informazioni sulla sua composizione, per capire meglio la sua capacità di protezione per quanto riguarda le superfici in legno.

Attraverso analisi FT-IR e Py-GC-MS viene mostrato che Linfoil® è composto da una resina alchidica e che è altamente stabile alla irradiazione in Solar Box.

Le resine alchidiche hanno l'aspetto visivo finale simile all'olio di lino tradizionale utilizzato nel campo del restauro per proteggere le superfici in legno. Il vantaggio principale che deriva dall'utilizzazione di polimeri alchidici è la loro velocità di asciugatura rispetto all'olio di lino, grazie all'elevato peso molecolare della resina alchidica e alla necessità di un minor numero di legami per la formazione del film protettivo.

I picchi ottenuti sono attribuibili ad anidride ftalica, acido palmitico e acido stearico, che sono caratteristiche tipiche delle resine alchidiche. Inoltre, la presenza di molti altri picchi suggeriscono che Linfoil® è una resina alchidica modificata, in quanto si identifica l'inclusione di stirene e acido benzoico nella miscela di pre-polimerizzazione. Questo risultato dimostra ulteriormente la stabilità del Linfoil® alla fotodegradazione (Pelési et al., 2013). Grazie a queste sue caratteristiche, il prodotto in questione sta attirando un crescente interesse da parte

dei conservatori per il trattamento di oggetti in legno (Lo Monaco et al. 2011a, 2011b). A Viterbo, per esempio, le porte di Palazzo dei Mercanti e di Santa Maria della Salute sono realizzati in legno di castagno e di recente sono stati trattati con Linfoil® da un conservatore sulla base di prove sperimentali effettuate sul prodotto (Calienzo et al. 2015).

5.2.3 Gomma lacca

La gommialacca è una resina naturale secreta da *Kerria lacca*, piccolo insetto dell'ordine degli emitteri (Coelho et al., 2012) che cresce su alcuni specifici alberi in Cina, India, Thailandia e Vietnam (Hoang-Dao et al., 2007). Per proteggersi, l'insetto produce una sostanza resinosa con la quale si crea una specie di scudo, di colore rosso violaceo, chiamato “lac”. L'insetto forma una densa incrostazione sui rami delle piante ospiti infestate ed è proprio da questo materiale grezzo che si ricava la gommialacca.

Il prodotto prende il nome di “sticklac” e contiene, oltre alla resina, anche resti vegetali e dell'insetto stesso. Lo “sticklac” viene talvolta immesso in commercio come tale, ma più comunemente subisce un ulteriore trattamento che comporta il riscaldamento e il filtraggio attraverso una rete metallica, dopo di che avviene l'estrazione dei vari tipi di resina commerciale. Quest'ultima viene fornita in forma di piccoli medaglioni (*botton lac*) o, più comunemente, viene allungata in fogli sottili e tagliata in piccoli frammenti (Sutherland et al., 2014).

La gomma lacca ha buone proprietà filmogene (Trezza e Krochta, 2001) e bassa permeabilità al vapore acqueo e gas (Hagenmaier e Shaw, 1991; Luangtana Anan et al., 2007).

Molti studiosi hanno attribuito proprietà di lipofilia, attività di superficie e proprietà auto-assemblanti alla gomma lacca, oltre alla tendenza ad effettuare interazioni sopra-molecolari (Patel et al., 2013).

Il comportamento stabile delle resine naturali nei confronti del degrado è stato oggetto di studio di molti autori per il loro ruolo importante nella conservazione chimica, ma ancora non è stata completamente accertata la composizione della resina (Poli et al., 2014).

Le resine naturali sono miscele complesse di strutture isopreniche (terpeni) e a volte, come nel caso della gommialacca, potrebbe essere presente una frazione polimerica. Le resine naturali sono comunemente e ampiamente utilizzate nel campo dei Beni Culturali e per la conservazione, come strati di finitura o vernici, per le loro apprezzate proprietà ottiche e conservanti (Poli et al., 2014). Infatti resine naturali come la gomma lacca, sono state utilizzate nel Medioevo come vernici disciolte in alcool, olio o spirito di trementina da parte di artisti per proteggere e impreziosire opere pittoriche, strumenti musicali e mobili (Azémard et al., 2013).

La crescente consapevolezza ambientale che limita e vieta l'uso di sostanze chimiche, ha portato i ricercatori a concentrarsi su molecole con una sostenibilità globale. La gomma lacca è un polimero ecologico e biodegradabile, è atossico e fisiologicamente innocuo. Ne consegue che biopolimeri come la gomma lacca, sono composti ecologici di grande interesse (Coelho et al., 2012).

La gommalacca trova tuttora uso in una grande varietà di applicazioni e, grazie alla sua origine naturale e alle sue proprietà di resistenza, questa resina è un materiale utilizzato come rivestimento enterico per farmaci e probiotici nell'industria farmaceutica (Limmatvapirat et al., 2004; Stummer et al., 2010).

Un ulteriore utilizzo riguarda l'industria alimentare, infatti è impiegato come additivo alimentare con il numero E904. Tuttavia le maggiori applicazioni della gommalacca sono nel patrimonio culturale, in quanto la resina è presente in molti oggetti artistici e reperti archeologici (Coelho et al., 2012). È la più utilizzata e apprezzata finitura per i mobili di legno storico, ma è stata utilizzata anche da molti artisti come vernice per la pittura mescolata con altre resine morbide (Poli et al., 2014).

La gomma lacca è stata ampiamente utilizzata per la protezione e il mantenimento dei prodotti contro il deterioramento da acqua e gas (Hagenmaier e Baker, 1993; McGuire e Hagenmaier, 1996; The et al., 2008; Valencia, Chamorro et al., 2009).

Tuttavia, ci sono molti inconvenienti nell'uso della gommalacca, come l'insolubilità nel sistema acquoso (Limmatva-pirat et al., 2007; Luangtana-Anan et al., 2007).

Dal punto di vista chimico, la gommalacca non è un singolo composto, ma consiste in una intima miscela di vari componenti polari e non polari in una molecola. La gommalacca è un polimero naturale ed è una miscela di due resine: resina dura 70% (insolubile in etere) e 30% resina morbida (solubile in etere). Essa contiene circa il 67,9% di carbonio, il 9,1% di idrogeno e il 23% di ossigeno (Coelho et al., 2012). Contiene anche variabili quantità di cera (5 e 6%) e colorante (0.5 e 1%) (Poli et al., 2014). Molti autori ritengono che il carattere resinoso della gommalacca sia dovuto all'associazione dei componenti attraverso legami idrogeno. Quando la gommalacca è riscaldata lentamente, si ammorbidisce a 65-70° C e si scioglie tra 75-80° C. Entrambi i componenti resinosi della gommalacca, resina morbida e resina dura, contengono idrossiacidi, e i loro gruppi polari sono presenti all'interfaccia della molecola. Si presume che la capacità della gommalacca di aderire fortemente alle superfici lisce è il risultato dell'orientamento di questi gruppi polari. Ha un peso molecolare medio di 1006, un valore di acidità di 65-75 e un valore di saponificazione di 220-230. La gomma lacca è insolubile in acqua, glicerolo, solventi idrocarburici ed esteri, ma si scioglie facilmente in alcool, soluzione

acquosa di alcali, acidi organici e chetoni. Questo ha portato alla conclusione che nella gommalacca sono presenti gruppi ossidrilici, carbossilici e carbonilici (Sharma et al.,1983).

Il principale componente della gomma lacca è una miscela di mono e poliesteri formata da acidi alifatici, acido aleuritico (principalmente 9,10,16-acido triossipalmitico), collegati con acidi sesquiterpenici ciclici di varie strutture. Un importante sesquiterpene nella resina fresca è un acido carbossilico con una aldeide e due gruppi ossidrilici, con una minore percentuale di un composto correlato a un singolo gruppo idrossilico (Sutherland et al.,2014) (Fig. 5.39).

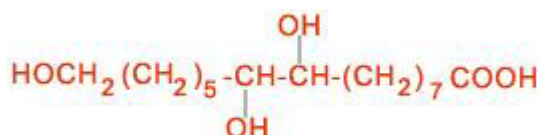


Figura 5.39 Struttura chimica della gomma lacca.

Durante molte attività di restauro condotte su arredi lignei settecenteschi si è frequentemente riscontrata la presenza di finitura in gomma lacca, particolarmente ossidate, che alterano la cromia dell'essenza lignea modificandone i valori tonali. Nella prassi comune la rimozione di tali sostanze comporta frequentemente un'abrasione della superficie lignea con la conseguente perdita dell'effetto naturale del legno e spesso senza il rispetto della "patina" originale qualora presente (Giovagnoli et al., 2011).

5.3 Esposizione alla radiazione luminosa in ambiente controllato

Per entrambe le sperimentazioni, l'esposizione a radiazione luminosa artificiale in ambiente controllato è stata condotta in un Solar Box Modello 1500E (Erichsen Instruments) (Fig. 5.40). Il sistema è dotato di una lampada allo xeno (2,5 kW) e di un filtro UV che interrompe lo spettro a 280 nm. Sono state utilizzate le seguenti condizioni sperimentali: potenza di irraggiamento 550 W/m²; temperatura 55°C, controllata da un sensore posto all'interno della camera, filtro UV a 280 nm. Il Solar Box simula l'esposizione alla luce solare. Le condizioni delle sperimentazioni sono state scelte in base alle specifiche della Erichsen al fine di simulare l'esposizione a luce esterna. Le condizioni di irradiazione hanno generato un ambiente all'interno del Solar Box con condizioni di umidità relativa costanti.



Figura 5.40 Solar Box Modello 1500E (Erichsen Instruments).

5.4 Misurazione del colore

Il colore del materiale esposto a radiazione luminosa è stato misurato con uno spettrofotometro di riflettanza X-rite CA22 (Fig. 5.41).



Figura 5.41 spettrofotometro di riflettanza X-Rite, modello CA22

Lo strumento opera in condizioni standard grazie ad una lampada allo xeno che simula la luce diurna alle ore 12.00 (standard observer 10°). Ha un sensore con una geometria di misura di 45°/0° con una range spettrale da 400 nm a 700 nm, una risoluzione spaziale 10 nm, un diametro di misura di 4 mm e ha un bianco di riferimento fornito con lo strumento. Le misure sono state eseguite nel sistema CIE-L*a*b* 1976. In base alla norma tecnica di riferimento

(UNI/EN 15886, 2010) Per ogni campione, ad ogni intervallo di esposizione considerato, sono state misurate le coordinate L^* , a^* e b^* ed i vari Δ (ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔE^*). Per ogni provino è stata scelta quindi un'area di misura centrale e su questa area sono state svolte 3 misure. È stato utilizzato il software in dotazione con lo strumento per esportare i dati in file tipo foglio elettronico per le elaborazioni successive.

5.5 Analisi della composizione chimica mediante spettroscopia FTIR

Lo strumento utilizzato per la misurazione della composizione chimica dei campioni di *Populus L. sp.* è stato lo spettrometro a trasformata di Fourier Nicolet Avatar 360. Per ogni campione sono state registrate 128 scansioni nel range $4000-400\text{ cm}^{-1}$ in modalità di riflettanza diffusa (DRIFT) con una risoluzione di 4 cm^{-1} . È stata applicata la teoria Kubelka – Munk al fine di evitare i problemi legati al fatto che è difficile ottenere polvere di legno asportando una superficie di spessore di pochi μm (Kubelka e Munk, 1931; Kubelka, 1948; Hon e Ifju, 1978; Hon e Shiraishi, 2001; Tolvaj et al. 2011). I picchi degli spettri sono stati analizzati con il software OMNIC 8.0 (Thermo Electron Corporation) secondo il metodo descritto in letteratura da Pandey e Pitman (2003). È stato possibile attribuire il valore dei picchi degli spettri riferibili al legno, identificando i gruppi molecolari corrispondenti, grazie alla letteratura a disposizione (Chang et al., 2002; Colom et al., 2003; Moore e Owen, 2001; Pandey e Pitman, 2003). In tabella 2.5 sono riportati il valore dei picchi che identificano i gruppi molecolari più importanti, tra i quali sono presenti anche i valori dei picchi che identificano i gruppi molecolari monitorati durante le sperimentazioni.

Tabella 2.5 Assegnazione dei picchi

Valore del picco (cm^{-1})	Gruppo molecolare	Assegnazione
1740-1739-1737	C=O	Emicellulosa e lignina
1598-1507	C=C	lignina
1465	C-H	lignina
1426-1430	C-H ₂	cellulosa
1335	O-H	cellulosa
1316, 1376	CH ₂	cellulosa
1171	C-O-C	Cellulosa e emicellulosa
1091	C-O e O-H	Cellulosa e emicellulosa
899	C1-H	cellulosa
672	C-OH	cellulosa

Per questi lavori sono stati utilizzati il picco a 1507 cm^{-1} per identificare il gruppo aromatico della lignina, il picco a 1737 cm^{-1} per identificare il gruppo carbonilico ed il picco a 1376 cm^{-1} per identificare i carboidrati (cellulosa) (Pandey e Pitman, 2003).

Relativamente alle sue proprietà intrinseche, il legno, in quanto prodotto di origine naturale, è caratterizzato da un elevato grado di variabilità. Per limitare questo effetto sono stati presi in considerazione, nelle varie elaborazioni, anche i rapporti tra i picchi come riportato in letteratura (Pandey, 2005).

5.6 Metodologie statistiche applicate

Per ogni parametro indagato è stata applicata la statistica descrittiva (media aritmetica, minimo, massimo, intervallo di variazione, varianza, deviazione standard, errore standard). Attraverso la differenza tra valore minimo e valore massimo si può individuare immediatamente l'intervallo di variazione. Queste misure sono usate per descrivere la variabilità dei dati. Al fine di ottenere un'indicazione sintetica sui dati a disposizione, è stata applicata la media aritmetica, che è la somma di questi dati divisa per il loro numero.

Un indice di dispersione restituisce uno scalare con cui si valuta la diversità esistente tra i parametri indagati. Tra gli indici di dispersione esistenti, sono stati impiegati la deviazione standard (un indice statistico che consente di misurare la dispersione delle singole osservazioni intorno alla media aritmetica), e la varianza (il quadrato dello deviazione standard). Mentre la deviazione standard e la varianza sono indici di dispersione che tengono conto della distribuzione di tutti i dati, l'errore standard misura la dispersione della media calcolata su n dati.

I tre tipi fondamentali di analisi della varianza sono:

- ANOVA ad una via (*one-way*) che tiene in considerazione una sola variabile dipendente e una sola variabile indipendente;
- ANOVA fattoriale nel caso in cui si ha una sola variabile dipendente e più variabili indipendenti;
- M-ANOVA (*Multivariate ANalysis Of VAriance*) nel caso in cui si ha più di una variabile dipendente e più di una variabile indipendente.

Il modello di analisi della varianza applicato in questo lavoro è stato il test ANOVA (*ANalysis Of VAriance*), il quale ha come base l'ipotesi che i dati possono essere raccolti in condizioni diverse e da soggetti diversi, e per questo tali dati possono essere distribuiti in set ben distinti (Fischer, 1958; Sheskin, 2000; Soliani, 2005). Di questa ipotesi si può verificare il livello di

significatività statistica, ovvero il valore della probabilità che l'ipotesi sia corretta e quindi statisticamente significativa.

La significatività statistica è ottenibile attraverso il *p-value*, o *p-level* e ne esistono 3 livelli:

- *p-level* minore di 0,05 (5%): quando l'ipotesi è validata con significatività statistica;
- *p-level* minore di 0,01 (1%): quando l'ipotesi è validata con significatività statistica alta;
- *p-level* minore di 0,001 (0,1%): quando l'ipotesi è validata con significatività statistica molto alta.

Successivamente l'applicazione dell'analisi della varianza, per verificare tra quali gruppi esista una significatività statistica, è stato impiegato il test di Tukey o HSD (*Honestly Significant Difference* - Differenze Onestamente Significative), il metodo più diffuso di confronti multipli post hoc (Sheskin, 2000; Soliani, 2005; Tukey, 1949). Le analisi sono state svolte con il software Statistica della StatSoft® 2010. Al fine di realizzare modelli statistici che descrivano i fenomeni osservati, è stata utilizzata l'analisi della regressione. Infatti si ricorre all'analisi della regressione quando dai dati campionari si vuole ricavare un modello statistico che predica i valori di una variabile (Y) detta dipendente, individuata come effetto, a partire dai valori dell'altra variabile (X), detta indipendente, individuata come causa. La regressione necessita che le due variabili abbiano un legame causa-effetto (Soliani, 2005). Sono state calcolate le relazioni matematiche opportune (lineare, polinomiale del II ordine, esponenziale, ecc.) ed è stato impiegato il *p-level* per verificare la correttezza dell'intercetta e dei coefficienti ottenuti.

Inoltre sono stati calcolati due valori: R^2 e R^2_{adj} . R^2 ha un carattere descrittivo e applicabile al caso particolare, mentre R^2_{adj} permette di ottenere una generalizzazione del fenomeno osservato. R^2 permette di calcolare quanto dalla variabile indipendente X sia predetto della variabile dipendente Y e quindi, consente di valutare l'utilità dell'equazione di regressione nella previsione dei valori della Y. Può assumere valori che vanno da 0 e 1: il valore 0 indica che le due variabili sono completamente indipendenti; un valore più alto indica che la funzione ottenuta abbia dei valori vicini a quelli ottenuti sperimentalmente; il valore 1 indica che i punti osservati giacciono esattamente sulla funzione ottenuta (Soliani, 2005).

Infine sono stati realizzati modelli rappresentativi delle relazioni colore/tempo, FT-IR/tempo e FT-IR/colore. Per quanto riguarda la sperimentazione laser, al fine di valutare le differenze tra i vari set di campioni studiati è stata applicata l'analisi della varianza MANOVA. L'analisi MANOVA (*Multivariate ANalysis Of VAriance*) è una tipologia della analisi della varianza ANOVA e viene applicata quando c'è più di una variabile dipendente e più di una variabile indipendente.

6 MONITORAGGIO DELLA VARIAZIONE SUPERFICIALE DEL LEGNO DI PIOPPA ESPOSTO A LUCE SOLARE SIMULATA

6.1 Obiettivi

Lo studio ha avuto il fine di monitorare la variazione superficiale del legno di pioppo esposto a luce solare simulata. Poiché i cambiamenti di colore delle superfici in legno sono dovuti alla fotodegradazione dei suoi componenti chimici, i due parametri principali che vengono esaminati nella sperimentazione sono il cambiamento di colore e il cambiamento della composizione chimica della superficie.

Durante l'esposizione alla luce è importante eseguire metodi non distruttivi per evitare di danneggiare il legno e monitorare il suo stato di conservazione.

I campioni di legno di pioppo, presi in esame, sono stati esposti a radiazione luminosa artificiale in ambiente controllato in un Solar Box Modello 1500E (Erichsen Instruments) e su di essi sono state effettuate misure del colore secondo il metodo CIE-L*a*b* 1976 e analisi delle intensità dei picchi degli spettri FT-IR a lunghezze d'onda che riguardano componenti chimiche di nostro interesse.

In particolar modo è stato effettuato un confronto tra campioni di legno tal quale e campioni sui quali sono stati appoggiati vetrini trattati con due sostanze di origine naturale (cera d'api e gomma lacca) e una sostanza preservante (Linfoil®).

Questa modalità è stata scelta per valutare l'effettiva azione della radiazione luminosa sulla superficie del legno. Infatti, in altri studi esaminati (Lo Monaco et al., 2011a; Lo Monaco et al., 2011b; Lo Monaco et al., 2011c; Pelosi et al., 2013; Calienno et al., 2014; Agresti et al., 2013; Genco et al., 2011) è stata valutata questa azione sulla superficie trattata, cioè su una superficie legno-prodotto. Lo scopo è stato quello di separare l'effetto sul legno dall'effetto sul trattamento.

Al fine di valutare e monitorare l'andamento delle alterazioni dei campioni di legno presi in esame si è proceduto con l'elaborazione statistica dei dati ottenuti.

7 MATERIALI E METODI

7.1 Preparazione dei campioni

I campioni sono stati realizzati da tre tavolette che sono state tagliate lungo una direzione assiale al fine di ottenere, con l'ausilio di un fustellatore, i campioni di forma circolare con diametro di 10 mm e spessore di 2 mm (fig. 7.42). Dopo il taglio e prima del prelevamento dei campioni, le tavolette sono state conservate al buio in ambiente condizionato al 65% di umidità relativa e ad una temperatura di 22° gradi per raggiungere il 12% di umidità (Bonamini et al., 2001; Forest Products Laboratory, 2010; Giordano, 1981; Tsoumis, 1991; UNI 3253, 1952).



Figura 7.42 Campione di *Populus L. sp.*

I campioni sono stati posizionati su un supporto in polistirene realizzato appositamente per contenere i 75 campioni. Il supporto è stato ideato rispettando le dimensioni adeguate (20x16 cm) per il suo inserimento all'interno dello strumento. In totale sono stati misurati 75 campioni che sono stati così ripartiti:

Tabella 3.7 Numero di campioni e tipologie di applicazioni.

Numero campioni di <i>Populus L. sp.</i>	Applicazione
15	Nessun trattamento
15	Vetrini tal quali
15	Vetrini trattati con cera d'api
15	Vetrini trattati con Linfoil®
15	Vetrini trattati con gomma lacca

La gomma lacca e la cera d'api sono stati forniti dalla ditta Zecchi (Firenze) mentre Linfoil® è stato fornito da GEAL (Agliaia, Pistoia).

I vetrini sono stati usati come supporto per l'applicazione di protezione, con le seguenti dimensioni: 76 × 26 × 1 mm.

Nel seguente schema vengono riportate le modalità con cui i campioni sono stati posizionati sul supporto in polistirene inserito nello strumento SolarBox (Fig.7.43).

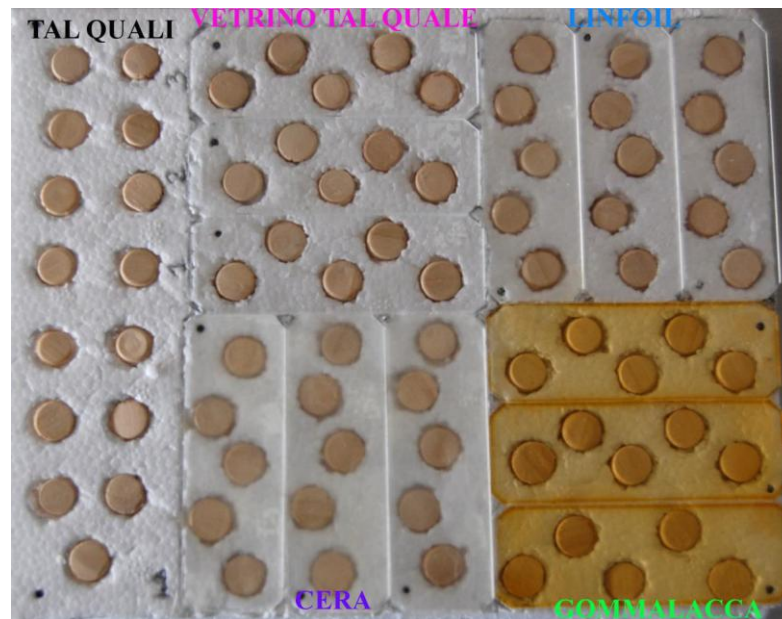


Figura 7.43 Campioni con i diversi trattamenti

In sostanza, due set di campioni hanno costituito il controllo, uno lasciato senza alcuna protezione e uno con il solo vetrino. Gli altri campioni sono stati protetti con vetrini trattati come spiegato di seguito.

7.2. Applicazione dei trattamenti

Per quanto riguarda la stesura dei trattamenti, i procedimenti adottati sono stati i seguenti:

1. Il primo trattamento costituito dalla cera d'api è stato eseguito su 3 vetrini che successivamente sono stati applicati come copertura su 15 campioni dei 75 totali. La cera d'api è stata impiegata tal quale, sciolta a bagnomaria con una temperatura dell'acqua di circa 60° C. Il prodotto è stato applicato sul vetrino posizionato su una piastra calda (T di circa 60° C) (Fig.7.44). La cura è stata quella di applicare la cera in modo uniforme ed omogeneo, (Tab. 4.7)

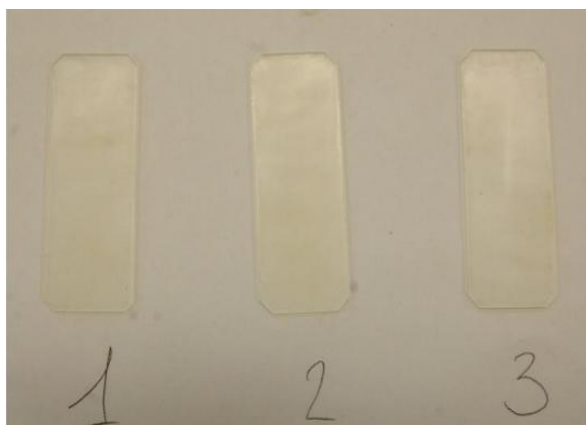


Figura 7.44 Vetrini trattati con cera d'api

Tabella 4.7 Quantitativi di cera d'api (mg)

Numero del vetrino	Quantitativi di cera d'api (mg)
1	33,4
2	37,6
3	35,7

2. La seconda sostanza utilizzata per il trattamento di altri 3 vetrini è stato il Linfoil®. Il prodotto è stato diluito con Linfosolv® in rapporto 1:1 in base alle indicazioni che la ditta GEAL di Agliana (PT) stabilisce per il suo utilizzo. Il Linfoil® è stato applicato con l'ausilio di una pipetta, facendo scendere le gocce del prodotto sul vetrino e distribuendolo in maniera uniforme al fine di ottenere uno strato (Fig.7.45) omogeneo, controllando le quantità distribuite (tab. 5.7).

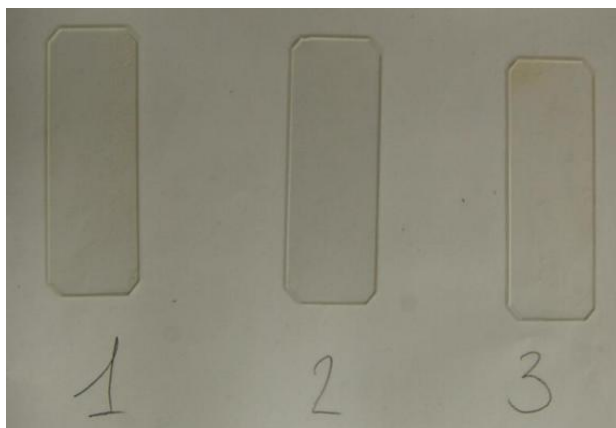


Figura 7.45 Vetrini trattati con Linfoil®

Tabella 5.7 Quantitativi di Linfoil® (mg)

Numero del vetrino	Quantitativi di Linfoil® (mg)
1	26,6
2	21,5
3	25,8

3. Per quanto riguarda il terzo trattamento è stata utilizzata la gomma lacca, preparata al 15% in etanolo. Il preparato è stato posto su un agitatore magnetico per qualche ora. La modalità di applicazione sul vetrino è stata la medesima descritta per il Linfoil® (Fig. 7.46), controllando la distribuzione delle quantità utilizzate (Tab. 6.7).

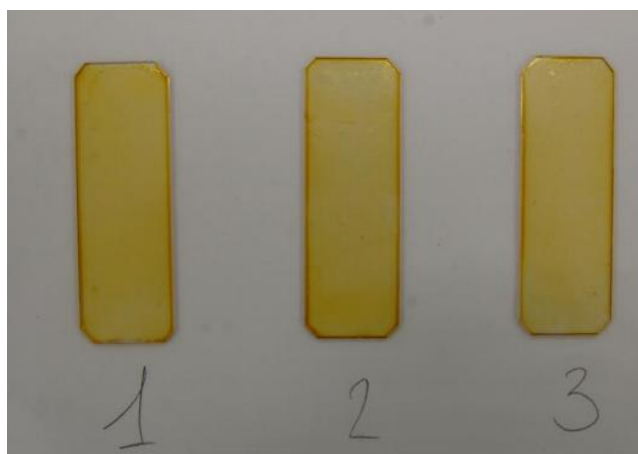


Figura 7.46 Vetrini trattati con gomma lacca

Tabella 6.7 Quantitativi di gomma lacca (mg)

Numero del vetrino	Quantitativo di gomma lacca (mg)
1	40,7
2	37,6
3	33,7

Per ogni tipologia di trattamento sono stati quindi analizzati 15 campioni: ognuna delle tre tavolette ha contribuito con 25 campioni. Sia le misure del colore che gli spettri FT-IR sono stati eseguiti sugli stessi campioni a tutti gli intervalli di esposizione prestabiliti per la presente sperimentazione.

7.3 Misurazione del colore e analisi della composizione chimica

In primo luogo, occorre sottolineare che il colore del legno mostra un'elevata variabilità, nonostante i campioni siano stati ottenuti da una singola tavola (Calienzo et al. 2015), per tanto al fine di quantificare tale variabilità e per convalidare statisticamente i dati sperimentali, è stato necessario effettuare numerose misurazioni, come riscontrato in letteratura (Lo Monaco et al., 2011a, 2011b). Le misure del colore (§5.4) sono state eseguite prima di posizionare i campioni in solar box (§5.3) quindi ad un tempo di esposizione iniziale $T=0$ e ad ogni intervallo prefissato dalla sperimentazione (12-24-96-168-312-504.672-840-1008 ore), rimuovendoli di volta per volta dalla camera. Per ogni tempo di esposizione sopra indicato, sono state svolte due misure del colore:

1. prima misura: riguardante i campioni di legno tal quale e i campioni di legno privati dei rispettivi provini con i prodotti ad essi applicati;
2. seconda misura: riguardante i campioni di legno con i rispettivi vetrini.

Quindi, con la prima misurazione del colore, effettuando 3 misure per ogni campione, sono state ottenute 225 misure per ogni tempo di esposizione. Con la seconda misurazione sono state ottenute 180 misure, poiché riferite solamente ai campioni con i rispettivi vetrini: non trattati (vetrini tal quale) e trattati (vetrini con cera, Linfoil® e gomma lacca).

Così come per la misurazione del colore, l'analisi spettrale ha riguardato 75 campioni per ognuno degli intervalli di esposizione prefissati nella sperimentazione. Sono stati così registrati spettri FTIR nei seguenti intervalli di tempo: 0-12-21-96-168-312-504-672-840-1008 ore. I picchi degli spettri sono stati ottenuti ed analizzati mediante la strumentazione e la metodologia già descritta al paragrafo 5.5.

8 RISULTATI

8.1 Cambiamento di colore del legno trattato e non trattato a seguito di invecchiamento artificiale- risultati delle misure di colore.

Nei seguenti grafici viene illustrato l'andamento delle coordinate $L^*a^*b^*$ nonché del ΔE^* ai diversi tempi di esposizione per ogni trattamento. I valori delle coordinate colorimetriche relative al legno senza vetrino e senza alcun trattamento (controllo) sono riportate in figura 8.47. Come si può osservare dal grafico il colore del legno non trattato, varia con il tempo di esposizione, in particolare il valore di L^* diminuisce mentre a^* e b^* aumentano, tale comportamento è stato evidenziato anche da altri autori su specie diverse (Pandey et al., 2005; Sharrat et al., 2009; Tolvay et al., 2010).

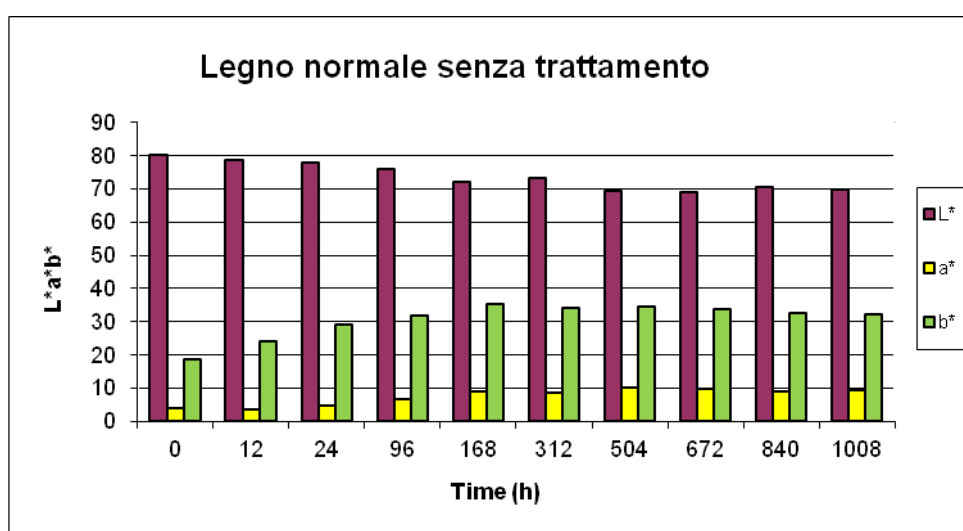


Figura 8.47 Andamento dei parametri colorimetrici nel legno senza alcun trattamento

In particolare come mostrato in tab. 7.8, il valore di L^* diminuisce da 80,2 a 69,7, mentre le coordinate a^* e b^* crescono da 3,9 a 9,4 e da 18,8 a 32,3 rispettivamente. In generale è possibile affermare che il cambiamento più evidente si verifica entro le prime 24 ore di esposizione ed è dovuto principalmente ad un aumento della componente giallo/rosso in accordo con l'aumento della coordinata b^* .

Tabella 7.8 Valori delle coordinate L*a*b* nel legno senza alcun trattamento

Legno normale senza trattamento			
Time (h)	L*	a*	b*
0	80,2	3,9	18,8
12	78,7	3,8	24,0
24	78,1	4,8	29,2
96	76,0	6,6	32,0
168	72,3	9,0	35,2
312	73,2	8,7	34,1
504	69,5	10,0	34,7
672	69,1	9,8	33,6
840	70,5	9,1	32,7
1008	69,7	9,4	32,3

il ΔE^* aumenta all'aumentare del tempo di esposizione (fig. 8.48). Le maggiori variazioni di colore si verificano entro le prime 24-96 ore, intervallo in cui il ΔE^* passa da un valore di 5,43 rilevato a T=0 a 14,15 al tempo T=96. Dopo 96 ore la variazione di colore aumenta se pur ad un ritmo meno marcato raggiungendo il massimo a 168 ore dove assume un valore pari a 20,15. Dopo questo step si verifica un leggero calo a 312 ore ed una nuova crescita del ΔE^* che arriva ad un valore massimo di 20,15. Verso gli ultimi intervalli di esposizione si registra nuovamente un leggero calo ed il valore tende a stabilizzarsi intorno a 17,92 (T=1008).

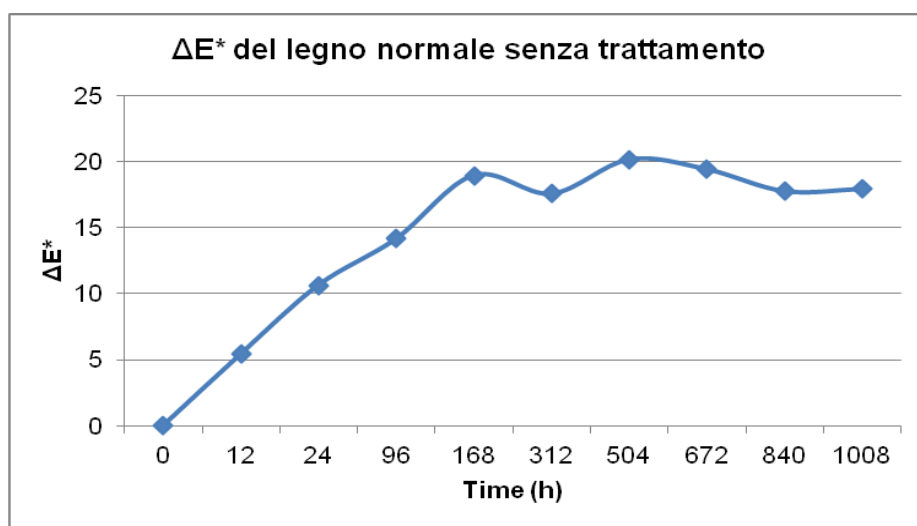


Figura 8.48 Andamento del ΔE^* del legno normale senza trattamento

Nella tabella 8.8 vengono riportati i valori delle coordinate L*a*b* rispettivamente per il legno invecchiato con vetrino tal quale, con cera, con Linfoil® e con gomma lacca, ottenute elaborando i dati dalle misure prese senza vetrino.

Tabella 8.8 valori delle coordinate L*a*b* nel legno con i rispettivi trattamenti

Time (h)	legno con vetrino			legno con vetrino + cera			legno con vetrino +linfoil			legno con vetrino + gomma lacca		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	80,2	4,0	18,8	79,2	4,2	19,3	79,7	4,1	18,9	79,4	3,9	18,8
12	78,5	3,7	24,1	78,6	3,6	24,0	78,8	3,7	23,8	80,2	3,3	21,8
24	77,8	4,6	28,9	78,0	4,5	28,8	78,2	4,4	27,9	79,4	3,8	26,2
96	76,0	6,4	32,0	75,8	6,5	32,8	75,8	6,5	32,8	77,3	5,7	31,9
168	73,9	7,8	33,6	74,0	8,0	34,2	74,8	7,4	33,1	75,0	7,1	33,4
312	73,5	8,2	33,2	73,5	8,4	33,7	73,8	8,1	33,2	74,5	8,0	33,5
504	72,4	8,8	32,6	72,5	9,0	32,7	74,1	8,4	32,1	73,0	8,5	32,4
672	73,1	8,5	30,8	73,5	8,1	29,9	73,3	8,1	30,4	72,4	8,4	31,0
840	72,6	8,1	30,4	72,7	8,1	30,3	73,1	7,9	30,0	72,3	8,1	29,8
1008	72,4	8,3	29,7	72,7	8,2	29,5	73,1	8,0	29,3	72,5	8,3	29,3

Si può osservare che, mettendo a confronto i parametri del legno senza alcun trattamento con il legno sul quale sono stati applicati i prodotti studiati, mediante l'applicazione sui vetrini, le coordinate L*a*b*mostrano un andamento simile.

In fig. 8.49 e 8.50 vengono riportati i valori del ΔE^* del legno per ogni trattamento in funzione di ciascun tempo di esposizione. Rispettivamente il primo grafico riporta l'andamento dei ΔE^* calcolati a partire da misure effettuate senza vetrino, il secondo grafico riporta l'andamento dei ΔE^* ottenuti dalle misure prese sul legno con il vetrino sopra.

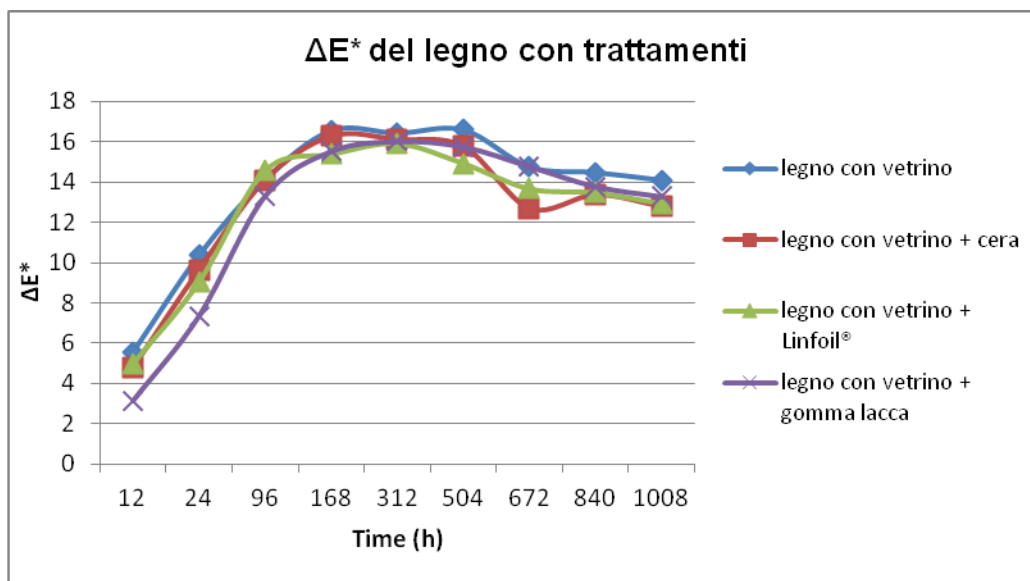


Figura 8.49 valori del ΔE^* del legno per ogni trattamento in funzione di ciascun tempo di esposizione.
Misure effettuate senza vetrino

Si può notare che l'andamento dei vari ΔE^* dei trattamenti è simile, fatta eccezione per la gomma lacca, che nel caso delle misure effettuate con il vetrino (fig. 8.50), mostra un andamento opposto ossia decrescente nelle prime ore di esposizione per poi crescere esponenzialmente nelle ultime ore di esposizione.

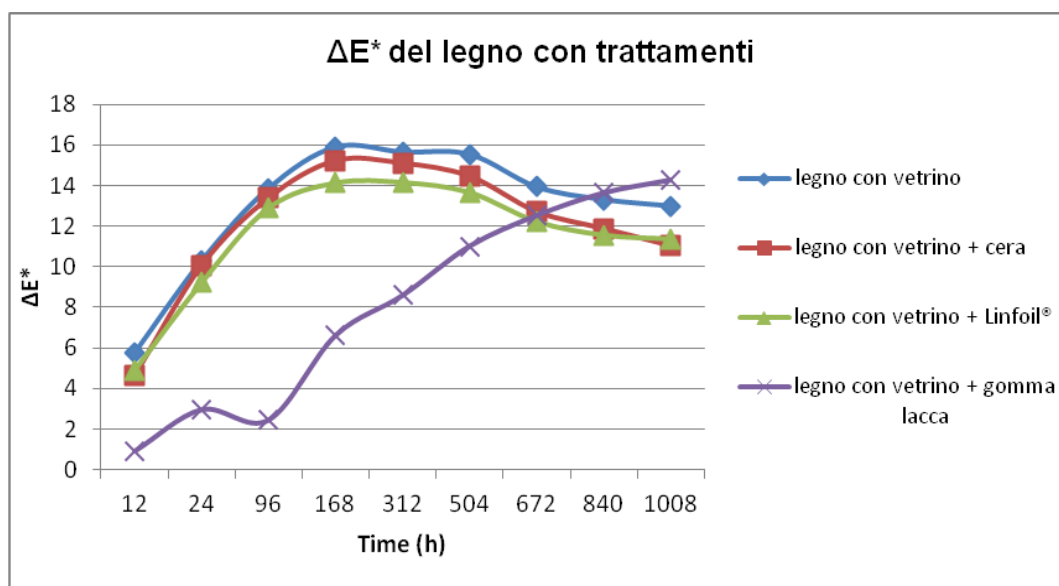


Figura 8.50 valori del ΔE^* del legno per ogni trattamento in funzione di ciascun tempo di esposizione.
Misure effettuate con vetrino

Nei grafici che seguono è stato messo a confronto l'andamento dei ΔE^* derivanti dalle misure prese con il vetrino e senza vetrino ottenuti per ciascun trattamento.

In tab.9.8 e fig.8.51 viene messo a confronto l'andamento del ΔE^* derivante dalle misure prese senza vetrino e con vetrino per il legno senza alcun trattamento.

Tabella 9.8 Valori del ΔE^* ottenuti da misure senza vetrino e misure con vetrino del legno senza alcun trattamento

Time (h)	ΔE^* Legno con vetrino. Misura con vetrino	ΔE^* Legno con vetrino. Misura senza vetrino
0	0	0
12	5,8	5,6
24	10,3	10,4
96	13,9	14,1
168	15,9	16,6
312	15,6	16,4
504	15,5	16,6
672	13,9	14,7
840	13,3	14,5
1008	13,0	14,1

Dai dati riportati in tabella si può notare che per entrambe le casistiche si verifica un aumento del ΔE^* all'aumentare del tempo di esposizione. La differenza tra i dati del ΔE^* ricavati dalle misure prese con e senza vetrino è quasi nulla entro l'arco delle prime 96 ore, negli step successivi si può notare invece una differenziazione se pur minima (fig.8.51).

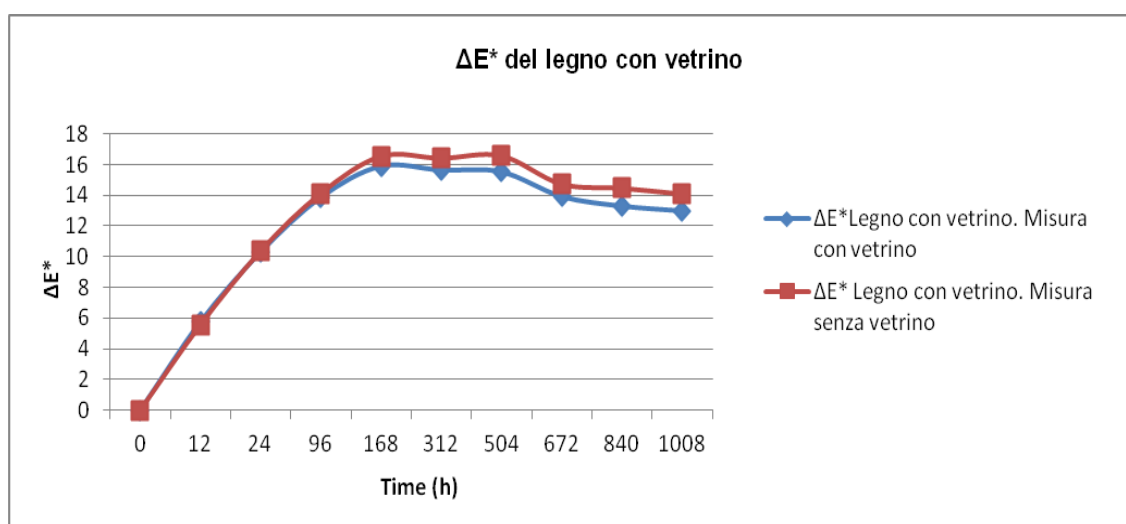


Figura 8.51 Confronto tra i valori del ΔE^* ottenuti da misure senza vetrino e misure con vetrino. Legno al quale è stato applicato il vetrino senza trattamento in funzione di ciascun tempo di esposizione.

In tab.10.8 e fig.8.52 viene riportato l'andamento del ΔE^* dei campioni trattati con cera. In particolare è stato messo a confronto l'andamento dei ΔE^* derivanti dalle misure prese senza e con vetrino.

Tabella 10.8 Valori del ΔE^* ottenuti da misure senza vetrino e misure con vetrino del legno trattato con cera.

Time (h)	ΔE^* Legno con cera. Misura con vetrino	ΔE^* Legno con cera. Misura senza vetrino
0	0	0
12	4,6	4,8
24	10,1	9,6
96	13,4	14,1
168	15,2	16,3
312	15,1	16,1
504	14,5	15,8
672	12,7	12,7
840	11,9	13,4
1008	11,0	12,8

Come per la precedente casistica, si può notare che la differenza tra i dati del ΔE^* derivanti dalle misure prese con il vetrino e senza vetrino, non si discosta molto, in particolare è osservabile una sovrapposizione al tempo di esposizione di 672 ore. Se pur di lieve entità, nel complesso i valori del ΔE^* risultano essere più alti nel caso delle misure prese senza vetrino (fig.8.52).

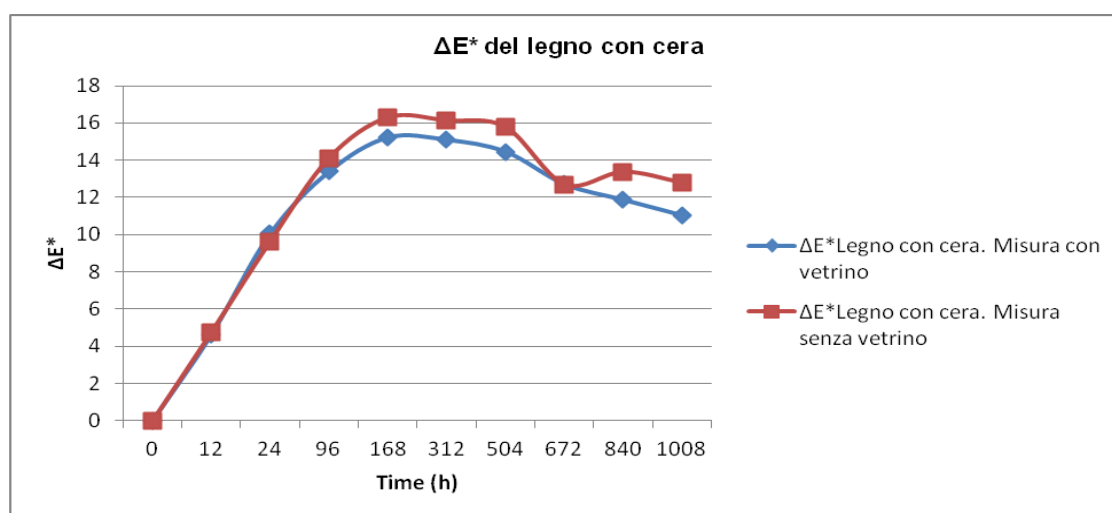


Figura 8.52 Confronto tra i valori del ΔE^* ottenuti da misure senza vetrino e misure con vetrino. Legno invecchiato con cera in funzione di ciascun tempo di esposizione.

In tab.11.8 e fig. 8.53 viene riportato l'andamento del ΔE^* dei campioni trattati con Linfoil® mettendo a confronto le misure prese senza e con vetrino.

Tabella 11.8 Valori del ΔE^* ottenuti da misure senza vetrino e misure con vetrino del legno trattato con Linfoil®

Time (h)	ΔE^* Legno con Linfoil®. Misura con vetrino	ΔE^* Legno con Linfoil®. Misura senza vetrino
0	0	0
12	4,9	5,0
24	9,2	9,1
96	12,9	14,6
168	14,1	15,4
312	14,1	15,9
504	13,7	14,9
672	12,2	13,7
840	11,6	13,5
1008	11,4	12,9

Dai dati riportati in tabella è possibile osservare che, come nei casi precedenti, l'andamento dei ΔE^* ottenuti dalle misure prese senza vetrino e con vetrino, non si discostano molto, soprattutto alle ore di esposizione iniziali (0-12-24), per poi differenziarsi leggermente nei restanti tempi di esposizione.

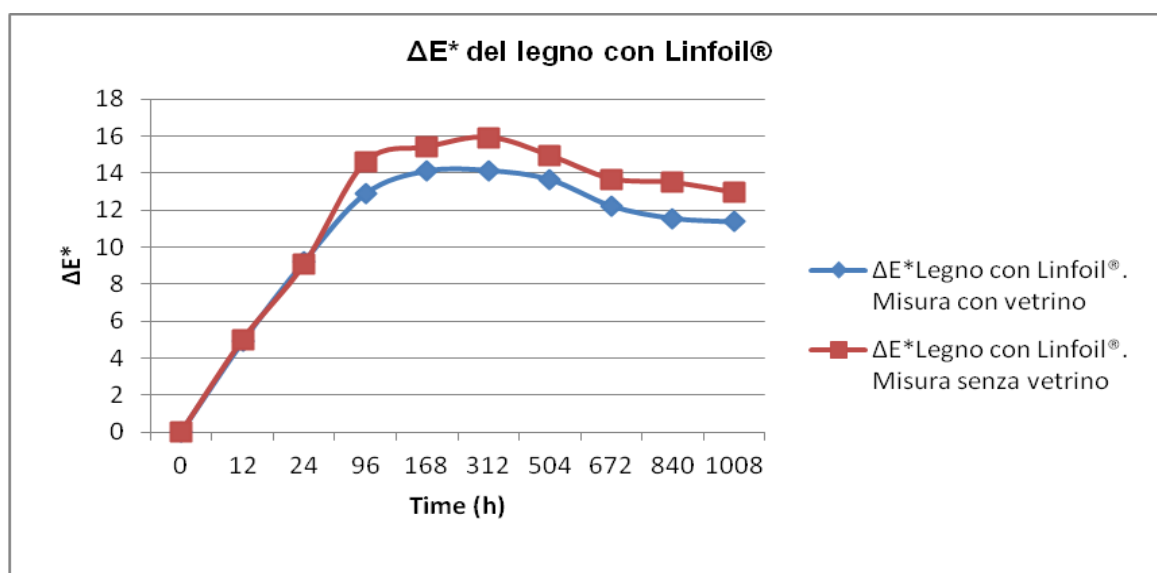


Figura 8.53 Confronto tra i valori del ΔE^* ottenuti da misure senza vetrino e misure con vetrino. Legno invecchiato con Linfoil® in funzione di ciascun tempo di esposizione.

Per quanto riguarda infine, il legno trattato con gomma lacca, si può notare dalla tab 12.8, che nei tempi di esposizione di 0-12-24-96-168-312 e 504 ore , la differenza tra i ΔE^* calcolati a partire dalle misure prese senza vetrino e con il vetrino è netta.

Tabella 12.8 Valori del ΔE^* ottenuti da misure senza vetrino e misure con vetrino del legno trattato con gomma lacca.

Time (h)	ΔE^* Legno con gomma lacca. Misura con vetrino	ΔE^* Legno con gomma lacca. Misura senza vetrino
0	0	0
12	0,9	3,1
24	3,0	7,4
96	2,5	13,3
168	6,6	15,5
312	8,6	16,0
504	11,0	15,8
672	12,5	14,8
840	13,6	13,8
1008	14,3	13,3

Come è osservabile dalla fig. 8.54 per i successivi step di invecchiamento si verifica che al tempo di esposizione di 672 ore, sussiste una leggera differenza tra i ΔE^* , al tempo di 840 si evidenzia una sovrapposizione dei dati misurati ed infine al tempo di esposizione di 1008 ore, si può notare un aumento del ΔE^* calcolato a partire dai dati derivanti dalle misure prese sul legno con il vetrino sopra, rispetto ad una diminuzione del ΔE^* ottenuta invece da misure effettuate sul legno senza vetrino.

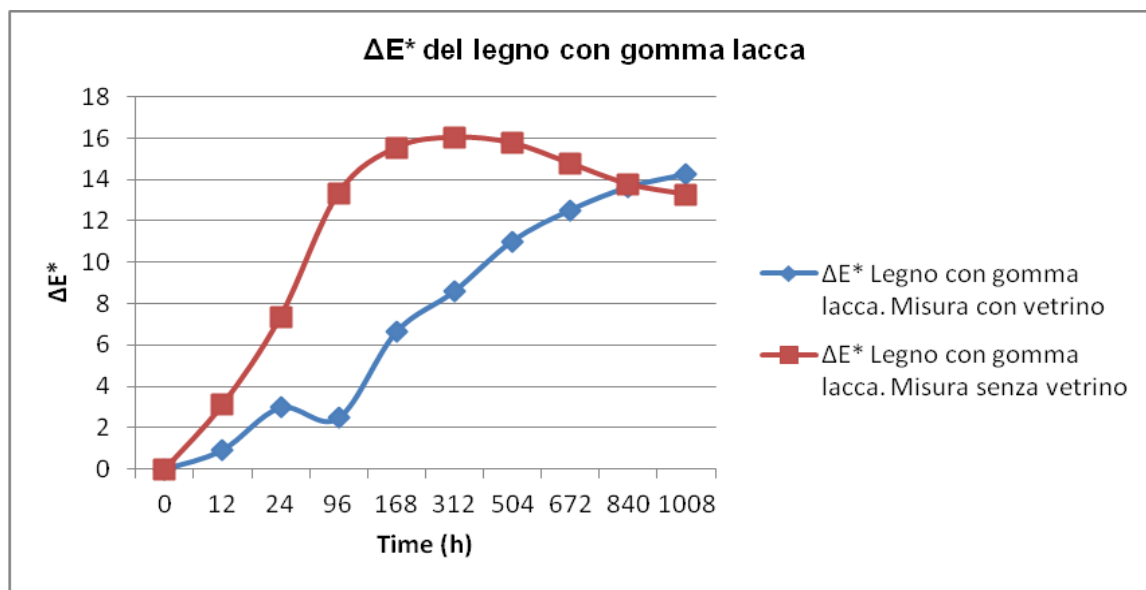


Figura 8.54 Confronto tra i valori del ΔE^* ottenuti da misure senza vetrino e misure con vetrino. Legno invecchiato con gomma lacca in funzione di ciascun tempo di esposizione.

8.2 Cambiamenti chimici del legno trattato e non trattato a seguito di invecchiamento artificiale - risultati delle misure FTIR.

Nei seguenti grafici e tabelle vengono illustrate le caratteristiche chimiche del legno ai diversi tempi di esposizione per ogni trattamento. In accordo con la metodologia riportata in letteratura, (Moore & Owen, 2001; Chang *et al.*, 2002; Colom *et al.*, 2003; Pandey & Pitman, 2003; Pelosi *et al.*, 2013). Nel presente lavoro sono state misurate le altezze delle intensità dei tre picchi a 1375 cm^{-1} (per identificare la cellulosa), 1506 cm^{-1} (per identificare il gruppo aromatico della lignina) e 1739 cm^{-1} (per identificare il gruppo carbonilico). Nelle varie elaborazioni sono stati eseguiti i rapporti tra questi picchi come osservato in letteratura (Pandey, 2005b) al fine di limitare l'effetto della variabilità intrinseca del legno. In particolare, poiché la fotodegradazione, non sembra avere un significativo effetto sull'intensità della banda a 1375 cm^{-1} , è stata utilizzata questa banda come riferimento interno. Per tanto, la variazione della lignina ai diversi tempi di esposizione è stata calcolata attraverso il rapporto tra la banda della lignina (1505 cm^{-1}) e la banda della cellulosa (1375 cm^{-1}). Mentre la variazione dei gruppi carbonile durante l'irraggiamento è stato calcolato prendendo come riferimento il rapporto tra l'intensità della banda del carbonile (1734 cm^{-1}) contro i carboidrati di riferimento (1375 cm^{-1}).

Nell'esposizione dei risultati ottenuti dalle misure FTIR viene riportata la figura della firma spettrale del legno per ciascun trattamento e riguardante nello specifico le misure prese al

tempo iniziale di esposizione (T=0 ore), al tempo intermedio (T=312 ore) e al tempo finale (T=1008).

8.2.1 Legno senza alcun trattamento

Si può notare che nel caso del legno senza trattamento (fig. 8.55), l'intensità della banda a 1508 cm^{-1} , associata alla lignina, diminuisce durante la fotodegradazione. Questo è accompagnato da un aumento dell'intensità della banda a 1740 cm^{-1} a causa dell'assorbimento del carbonile. L'intensità del picco associato ai carboidrati a 1377 cm^{-1} non è significativamente influenzato da irradiazione, quindi questo gruppo è stato utilizzato come riferimento interno per valutare la degradazione della lignina e la formazione del carbonile.

In tab.13.8 vengono riportate le medie dei valori ottenuti per ciascuna banda di assorbimento ai diversi tempi di esposizione, mentre nella tab. 14.8 sono stati riportati i valori delle altezze dei picchi rapportati tra loro come precedentemente illustrato.

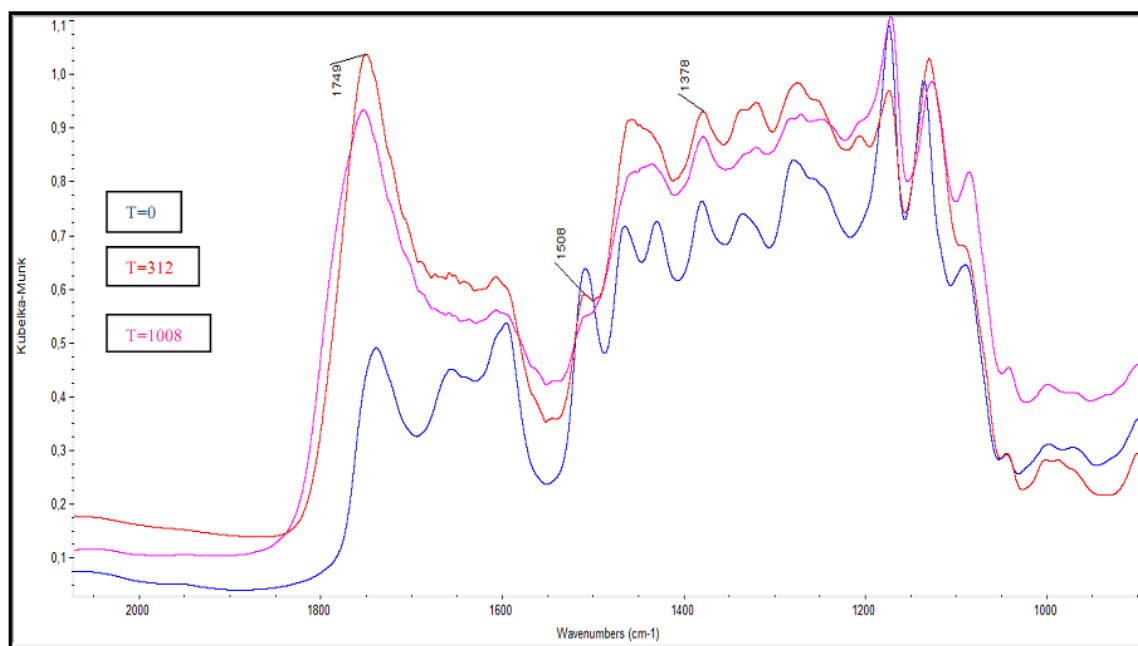


Figura 8.55 firma spettrale del legno normale senza trattamento

Dalla tabella 13.8 risulta evidente che nel caso del legno senza alcun trattamento la principale componente che subisce un netto cambiamento è quella della lignina che passa da un valore iniziale di 0,72 a 0 ore di esposizione per arrivare ad un minimo di 0,05 a 1008 ore di esposizione. Il carbonile dopo fasi di iniziale diminuzione tende a stabilizzarsi attorno ad un valore di 0,82, e anche la cellulosa dopo una prima fase di diminuzione tende a stabilizzarsi entro il valore di 0,12.

Tabella 13.8 medie dei picchi in funzione del tempo di esposizione
(I_{1740} , I_{1508} , I_{1377})

Time (h)	FTIR		
	Carbonile (I_{1740})	Lignina (I_{1508})	Cellulosa (I_{1377})
0	0,81	0,72	0,30
12	0,73	0,43	0,19
24	0,68	0,32	0,18
96	0,60	0,17	0,12
168	0,73	0,15	0,14
312	0,70	0,11	0,14
504	0,77	0,08	0,13
672	0,63	0,05	0,10
840	0,56	0,04	0,08
1008	0,82	0,05	0,12

Nella tabella 14.8 sono state riportate le medie dei valori delle altezze dei picchi, rapportate tra loro come precedentemente spiegato. Il rapporto lignina/cellulosa (I_{1508} / I_{1377}) diminuisce rapidamente all'aumentare del tempo di irradiazione ed è passato da un valore di 2,59 al tempo iniziale ad un valore di 0,43 dopo 1008 ore di esposizione. La velocità di variazione del rapporto lignina/cellulosa (I_{1508} / I_{1377}) è molto elevata a durate di esposizioni brevi fino a 96 ore. In particolare nello step 96-168, diminuisce del 27,3%. Per durate di esposizione più lunghe, la velocità di variazione del rapporto lignina/cellulosa diventa più bassa.

La concentrazione dei gruppi carbonilici, ottenuta dal rapporto carbonile/cellulosa (I_{1740} / I_{1377}), aumenta con il tempo di irradiazione ed è passato da un valore di 2,97 al tempo iniziale ad un valore di 6,51 dopo 1008 ore di esposizione. Questo processo può essere dovuto alla formazione dei gruppi C=O derivanti dalla degradazione della lignina. Il tasso di aumento è altissimo per periodi di esposizione brevi. In particolare allo step 24-96 ore aumenta del 33,22%. Dopo 96 ore di esposizione la velocità di variazione del rapporto carbonile/ cellulosa, se pur in aumento, diventa più bassa.

Il rapporto lignina/carbonile (I_{1508} / I_{1740}), subisce una diminuzione con l'aumentare del tempo di esposizione, passando da 0,88 a 0,07.

Tabella 14.8 rapporti dei picchi in funzione del tempo di esposizione
 (I_{1508}/I_{1377} ; I_{1740}/I_{1377} ; I_{1508}/I_{1740})

Time (h)	Rapporti FTIR		
	Lignina/cellulosa (I_{1508}/I_{1377})	Carbonile/cellulosa (I_{1740}/I_{1377})	Lignina/carbonile (I_{1508}/I_{1740})
0	2,59	2,97	0,88
12	2,32	3,83	0,61
24	1,83	3,79	0,49
96	1,53	5,04	0,31
168	1,11	5,31	0,21
312	0,86	5,22	0,17
504	0,63	6,07	0,11
672	0,51	6,80	0,08
840	0,49	7,20	0,07
1008	0,43	6,51	0,07

Gli andamenti dei rapporti in funzione del tempo vengono evidenziati anche attraverso il seguente grafico (Fig. 8.56).

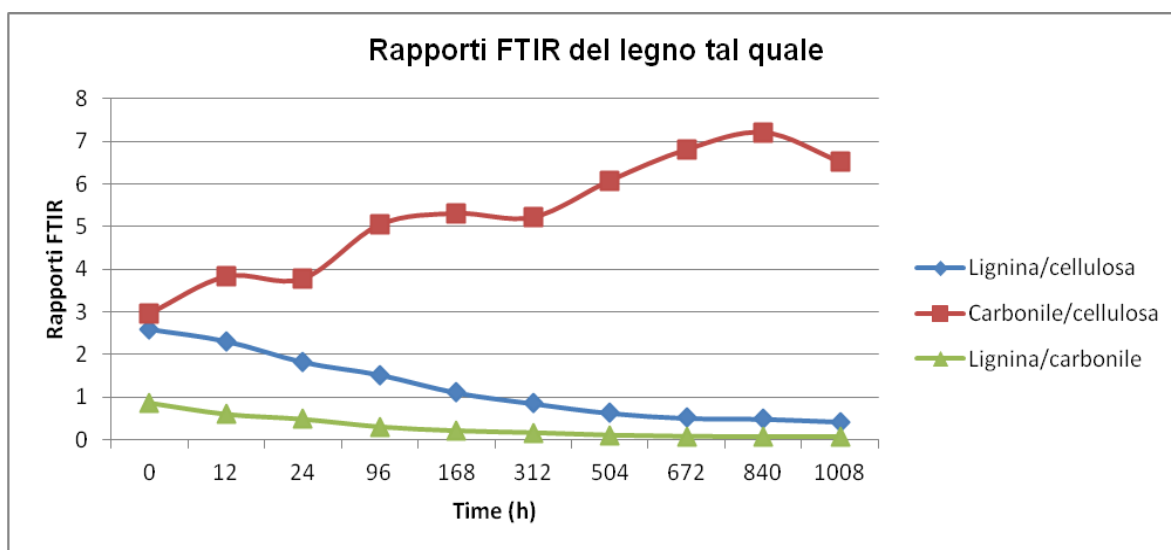


Figura 8.56 Rapporti FTIR del legno normale senza trattamento

8.2.2 Legno con vetrini senza alcun trattamento

Per il legno invecchiato con vetrini senza trattamento si può notare lo stesso andamento del caso precedente figura 8.57.

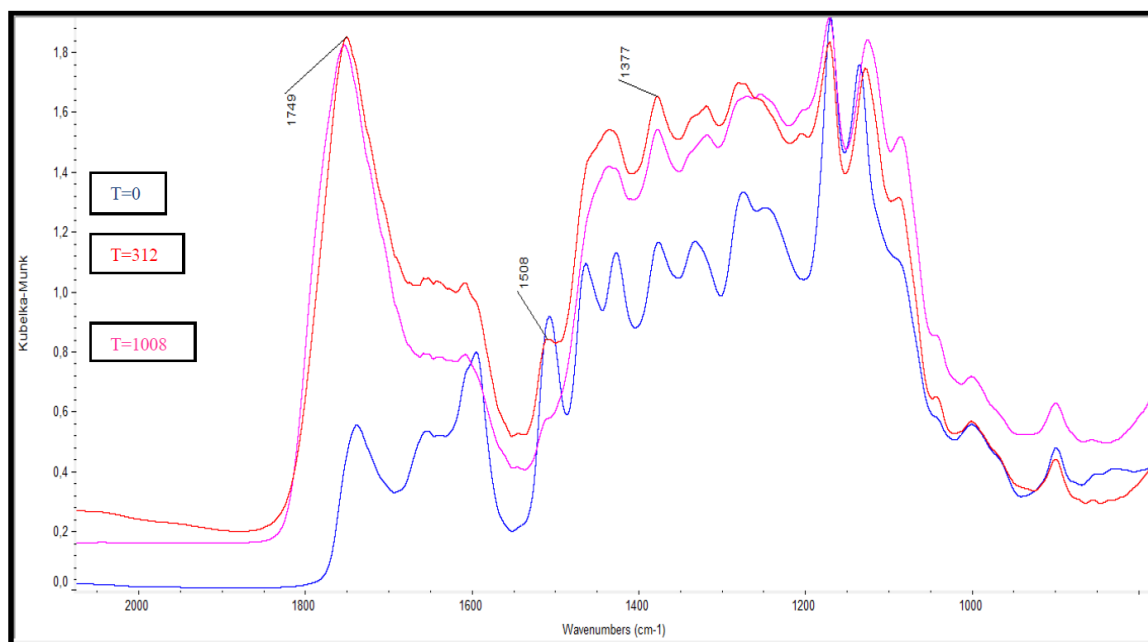


Figura 8.57 Firma spettrale del legno con vetrini tal quali

Durante la fotodegradazione l'intensità della banda a 1508 cm^{-1} , associata alla lignina, diminuisce. Questo è accompagnato da un aumento dell'intensità della banda a 1740 cm^{-1} a causa dell'assorbimento del carbonile, mentre l'intensità del picco associato ai carboidrati a 1377 cm^{-1} non è significativamente influenzato da irradiazione. In tab. 15.8 vengono riportate le medie dei valori ottenuti per ciascuna banda di assorbimento ai diversi tempi di esposizione.

Tabella 15.8 Medie dei picchi in funzione del tempo di esposizione
(I_{1740} , I_{1508} , I_{1377})

Time (h)	FTIR		
	Carbonile (I_{1740})	Lignina (I_{1508})	Cellulosa (I_{1377})
0	0,73	0,65	0,25
12	0,64	0,37	0,18
24	0,63	0,28	0,16
96	0,51	0,13	0,10
168	0,77	0,13	0,13
312	0,95	0,11	0,16
504	1,10	0,08	0,15
672	0,86	0,04	0,10
840	0,89	0,03	0,11
1008	1,00	0,04	0,10

Dalla tabella si può osservare che anche nel caso del legno con vetrini senza alcun trattamento, la lignina subisce una netta diminuzione passando da un valore iniziale di 0,65 a 0 ore di esposizione ad un minimo di 0,04 a 1008 ore di esposizione. Tutto ciò è accompagnato da un aumento dell'intensità del carbonile che, seppur presentando delle oscillazioni, passa un valore iniziale di 0,73 a 1,00 anche la cellulosa dopo una prima fase di diminuzione tende a stabilizzarsi entro il valore di 0,10.

Nella tabella 16.8 Sono stati riportati le medie dei valori delle altezze dei picchi, rapportati secondo la metodologia esposta precedentemente.

Tabella 16.8 Rapporti dei picchi in funzione del tempo di esposizione
(I_{1508}/I_{1377} ; I_{1740}/I_{1377} ; I_{1508}/I_{1740})

Time (h)	Rapporti FTIR		
	Lignina/cellulosa (I_{1508}/I_{1377})	Carbonile/cellulosa (I_{1740}/I_{1377})	Lignina/carbonile (I_{1508}/I_{1740})
0	2,64	3,01	0,89
12	2,23	3,90	0,57
24	1,87	4,15	0,45
96	1,35	5,02	0,27
168	1,14	6,49	0,18
312	0,73	6,12	0,12
504	0,55	7,48	0,07
672	0,36	8,51	0,04
840	0,36	8,67	0,04
1008	0,37	9,32	0,04

Il rapporto lignina/cellulosa (I_{1508}/I_{1377}) diminuisce rapidamente all'aumentare del tempo di irradiazione passando da un valore iniziale di 2,64 ad un valore di 0,37 registrato dopo 1008 ore di esposizione. La velocità di variazione del rapporto lignina/cellulosa (I_{1508}/I_{1377}) è molto elevata a durate di esposizioni brevi fino a 96 ore. In particolare nello step 24-96, diminuisce del 28,19%. Per durate di esposizione più lunghe, la velocità di variazione del rapporto lignina/cellulosa diventa più bassa.

La concentrazione dei gruppi carbonilici, ottenuta dal rapporto carbonile/cellulosa (I_{1740}/I_{1377}), aumenta con il tempo di irradiazione ed è passato da un valore di 3,01 al tempo iniziale ad un valore di 9,32 dopo 1008 ore di esposizione. Il tasso di aumento è altissimo per periodi di esposizione brevi. In particolare allo step 96-168 ore aumenta del 29,20%.

Il rapporto lignina/carbonile (I_{1508}/I_{1740}), subisce una diminuzione con l'aumentare del tempo di esposizione, passando da 0,89 a 0,04.

Gli andamenti dei rapporti in funzione del tempo vengono evidenziati anche attraverso il seguente grafico (Fig. 8.58).

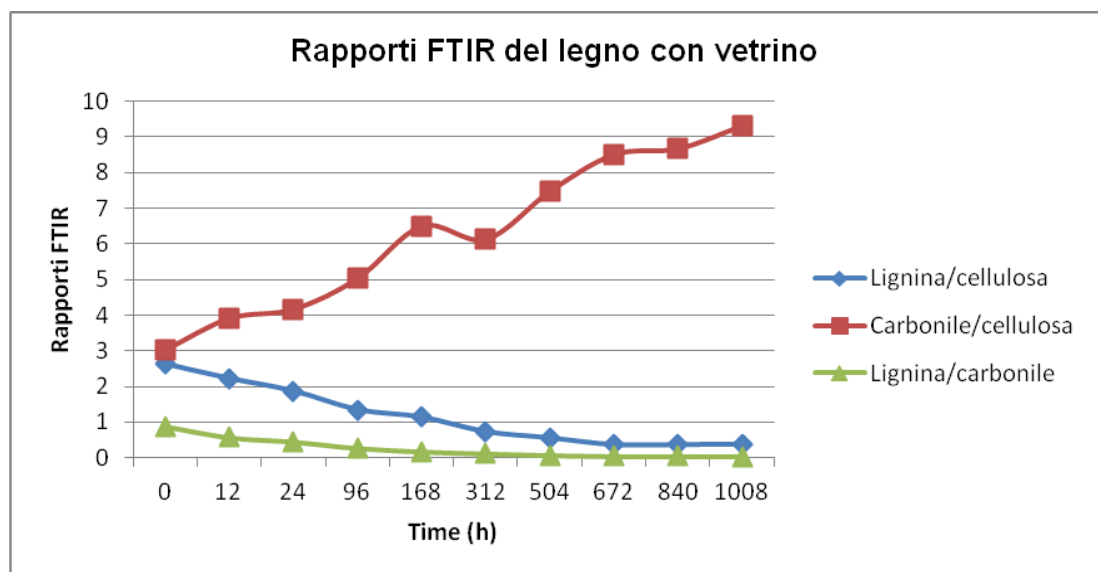


Figura 8.58 Rapporti FTIR del legno con vetrini senza alcun trattamento

8.2.3 Legno con vetrini trattati con cera d'api

In figura 8.59 viene riportata la firma spettrale del legno sottoposto ad invecchiamento artificiale e ricoperto con vetrini trattati con cera d'api. Anche in tal caso è osservabile che dal tempo di esposizione iniziale (T=0) al tempo di esposizione finale (T=1008) si verifica una diminuzione della banda a 1507 cm^{-1} associata alla lignina ed un aumento della banda intorno a 1740 cm^{-1} identificativa del gruppo carbonilico. Il picco della cellulosa invece, tende ad una diminuzione dopo 1008 ore di esposizione.

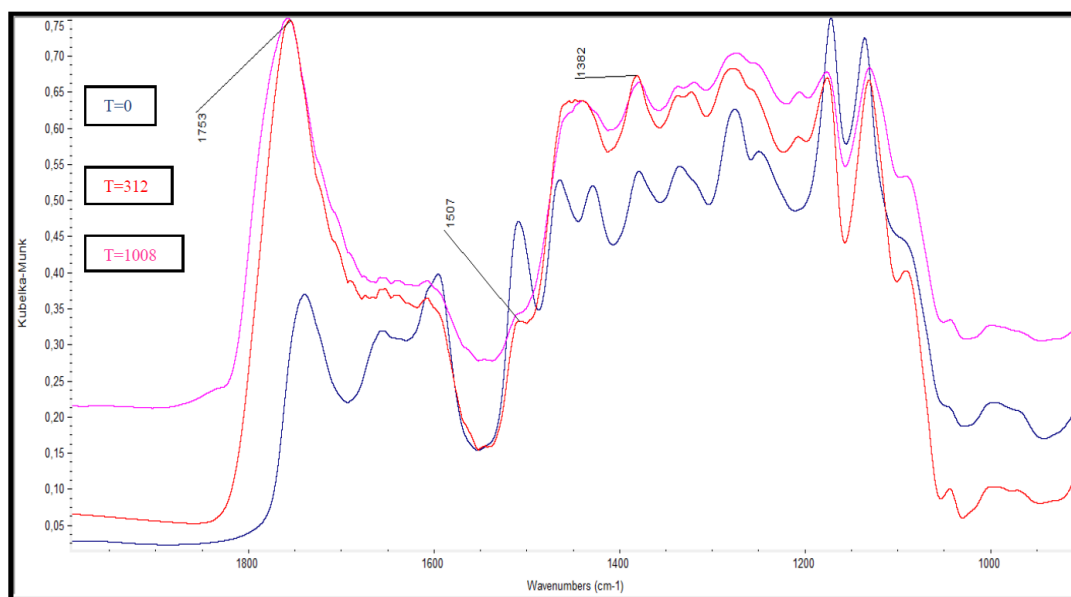


Figura 8.59 Firma spettrale del legno con vetrini trattati con cera d'api

In tabella 17.8 vengono riportate le medie dei valori ottenuti per ciascuna banda di assorbimento ai diversi tempi di esposizione.

Tabella 17.8 medie dei picchi in funzione del tempo di esposizione
(I_{1740} , I_{1508} , I_{1377})

Time (h)	FTIR		
	Carbonile (I_{1740})	Lignina (I_{1508})	Cellulosa (I_{1377})
0	0,74	0,68	0,28
12	0,80	0,47	0,23
24	0,66	0,30	0,17
96	0,76	0,20	0,16
168	0,76	0,12	0,13
312	1,08	0,11	0,18
504	0,93	0,05	0,14
672	0,88	0,04	0,12
840	0,83	0,03	0,11
1008	1,10	0,03	0,14

Dai valori riportati si può osservare un comportamento non difforme alle casistiche precedentemente esposte. La lignina diminuisce dal valore iniziale di 0,68 a 0,03; il carbonile aumenta da 0,74 a 1,10 ed infine la cellulosa dopo una iniziale fase di diminuzione tende a stabilizzarsi intorno ad un valore di 0,14 per tempi di esposizione più lunghi.

Al fine di determinare il relativo aumento del carbonile e diminuzione della lignina, sono stati eseguiti anche per il legno trattato con la cera, i rapporti tra i picchi considerati i cui valori sono riportati nella tabella che segue (tab. 18.8).

Tabella 18.8 Rapporti dei picchi in funzione del tempo di esposizione

(I_{1508}/I_{1377} ; I_{1740}/I_{1377} ; I_{1508}/I_{1740})

Time (h)	Rapporti FTIR		
	Lignina/cellulosa (I_{1508}/I_{1377})	Carbonile/cellulosa (I_{1740}/I_{1377})	Lignina/carbonile (I_{1508}/I_{1740})
0	2,63	2,90	0,93
12	2,36	3,84	0,62
24	1,94	4,09	0,47
96	1,31	4,55	0,29
168	1,10	5,92	0,19
312	0,73	6,16	0,12
504	0,45	6,95	0,06
672	0,35	7,48	0,05
840	0,32	7,73	0,04
1008	0,27	8,47	0,03

Il rapporto lignina/cellulosa (I_{1508}/I_{1377}) diminuisce rapidamente all'aumentare del tempo di irradiazione passando da un valore iniziale di 2,63 ad un valore di 0,27 registrato dopo 1008 ore di esposizione. La velocità di variazione del rapporto lignina/cellulosa (I_{1508}/I_{1377}) è molto elevata nello step 24-96 ore, dove diminuisce del 32,20% e allo step 312-504 ore dove diminuisce del 38,68%. Per durate di esposizione più lunghe, la velocità di variazione del rapporto lignina/cellulosa diventa più bassa.

Il rapporto carbonile/cellulosa (I_{1740}/I_{1377}), aumenta con il tempo di irradiazione ed è passato da un valore di 2,90 al tempo iniziale ad un valore di 8,47 dopo 1008 ore di esposizione. Il tasso di aumento è altissimo per periodi di esposizione brevi. In particolare allo step 0-12 ore aumenta del 32,22% e allo step 96-168 per il quale l'aumento è del 30,16%.

Il rapporto lignina/carbonile (I_{1508}/I_{1740}), subisce una diminuzione con l'aumentare del tempo di esposizione, passando da 0,93 a 0,03.

Gli andamenti dei rapporti in funzione del tempo vengono evidenziati anche attraverso il seguente grafico (Fig. 8.60).

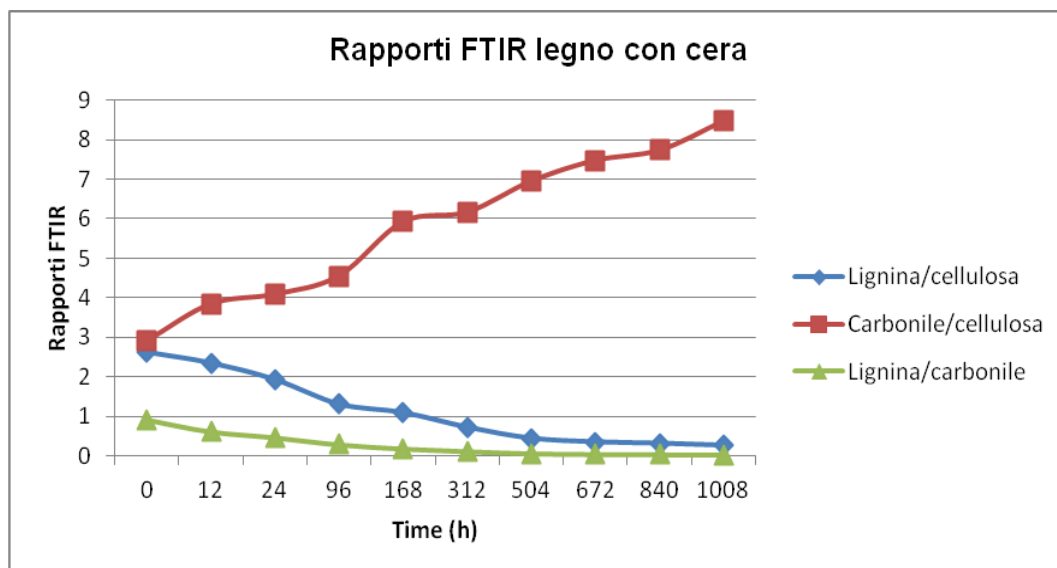


Figura 8.60 Rapporti FTIR del legno con vetrini trattati con cera d'api

8.2.4 Legno con vetrini trattati con Linfoil®

In figura 8.61 viene riportata la firma spettrale del legno con vetrini sui quali è stato applicato il Linfoil®.

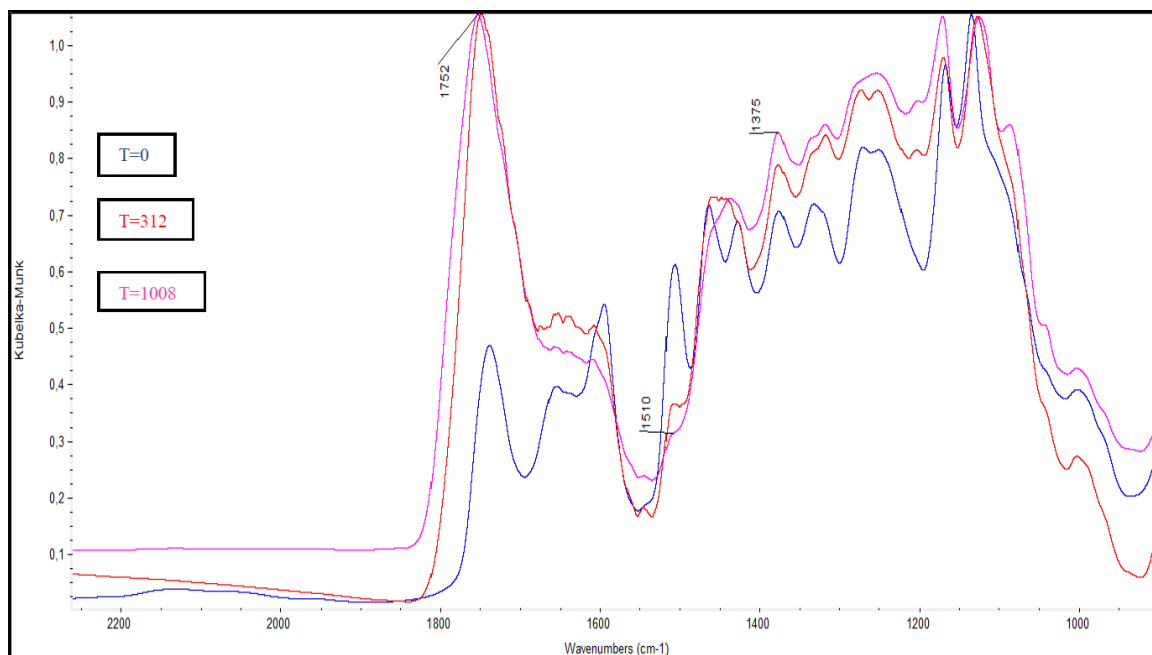


Figura 8.61 Firma spettrale del legno con vetrini trattati con Linfoil®

Si può notare che il picco del gruppo carbonilico aumenta con il passare delle ore di esposizione, trovando il suo picco massimo al tempo finale di 1008 ore. Al contrario, per quanto riguarda il gruppo aromatico della lignina, si può notare una diminuzione progressiva del suo picco con l'aumentare del tempo di esposizione. In tab.19.8 vengono riportate le medie dei valori ottenuti per ciascuna banda di assorbimento ai diversi tempi di esposizione.

Time (h)	FTIR		
	Carbonile (I ₁₇₄₀)	Lignina (I ₁₅₀₈)	Cellulosa (I ₁₃₇₇)
0	0,80	0,69	0,26
12	0,71	0,52	0,22
24	0,59	0,26	0,14
96	0,70	0,18	0,14
168	0,84	0,14	0,15
312	0,71	0,09	0,13
504	1,15	0,08	0,17
672	0,77	0,05	0,10
840	0,87	0,04	0,12
1008	0,73	0,03	0,10

**Tabella 19.8 Medie dei picchi in funzione del tempo di esposizione
(I₁₇₄₀, I₁₅₀₈, I₁₃₇₇)**

Anche per il legno con vetrini sui quali è stato applicato il Linfoil®, si può osservare che la lignina diminuisce dal valore iniziale di 0,69 a 0,03; il carbonile dopo una fase di crescita iniziale tende a stabilizzarsi intorno ad un valore di 0,73 non evidenziando una sostanziale differenza con il suo valore iniziale ed infine la cellulosa dopo una iniziale fase di diminuzione tende a stabilizzarsi intorno ad un valore di 0,10 per tempi di esposizione più lunghi.

Al fine di determinare la relativa variazione del carbonile e della lignina durante la fotodegradazione, sono stati eseguiti anche per il legno trattato con il Linfoil®, i rapporti tra i picchi considerati i cui valori sono riportati nella tabella che segue:

Time (h)	Rapporti FTIR		
	Lignina/cellulosa (I_{1508}/I_{1377})	Carbonile/cellulosa (I_{1740}/I_{1377})	Lignina/carbonile (I_{1508}/I_{1740})
0	2,66	3,14	0,85
12	2,47	3,55	0,71
24	2,04	4,39	0,46
96	1,37	5,29	0,26
168	1,02	5,81	0,18
312	0,74	5,72	0,13
504	0,52	6,86	0,08
672	0,45	7,79	0,06
840	0,36	7,43	0,05
1008	0,31	8,15	0,04

Tabella 20.8 Rapporti dei picchi in funzione del tempo di esposizione
(I_{1508}/I_{1377} ; I_{1740}/I_{1377} ; I_{1508}/I_{1740})

Il rapporto lignina/cellulosa (I_{1508}/I_{1377}) diminuisce rapidamente all'aumentare del tempo di irradiazione passando da un valore iniziale di 2,66 ad un valore di 0,31 registrato dopo 1008 ore di esposizione. La velocità di variazione del rapporto lignina/cellulosa (I_{1508}/I_{1377}) è molto elevata nello step 24-96 ore, dove diminuisce del 33,12% e allo step 312-504 ore dove diminuisce del 29,67%.

Il rapporto carbonile/cellulosa (I_{1740}/I_{1377}), aumenta con il tempo di irradiazione ed è passato da un valore di 3,14 al tempo iniziale ad un valore di 8,15 dopo 1008 ore di esposizione. Il tasso di aumento è altissimo per periodi di esposizione brevi. In particolare allo step 12-24 ore aumenta del 23,67%.

Il rapporto lignina/carbonile (I_{1508}/I_{1740}), subisce una diminuzione con l'aumentare del tempo di esposizione, passando da 0,85 a 0,04.

Gli andamenti dei rapporti in funzione del tempo vengono evidenziati anche attraverso il seguente grafico (Fig. 8.62).

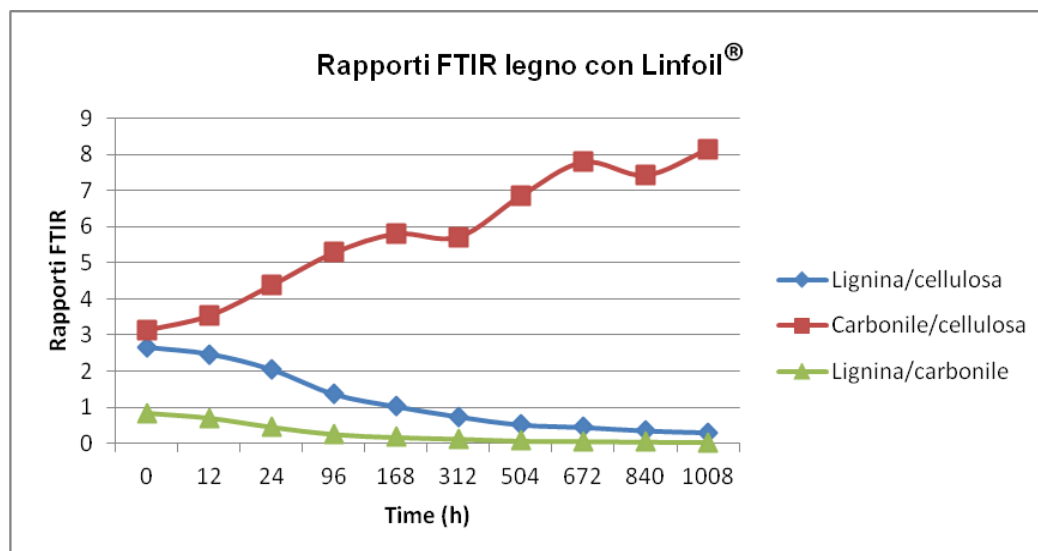


Figura 8.62 Rapporti FTIR del legno con vetrini trattati con Linfoil®

8.2.5 Legno con vetrini trattati con gomma lacca

In figura 8.63 viene riportata la firma spettrale del legno con vetrini sui quali è stato applicata la gomma lacca. Anche in tal caso è possibile notare la stretta dipendenza che sussiste tra l'aumento delle ore di esposizione all'irraggiamento artificiale e il cambiamento nelle principali componenti chimiche del legno che si esplica complessivamente in un innalzamento della firma spettrale del legno rispetto al tempo iniziale $T=0$. Tutto ciò è dovuto al fatto che, come per le altre casistiche si verifica un aumento del gruppo carbonilico (I_{1740}) con il passare delle ore di esposizione, ed una diminuzione progressiva del gruppo aromatico della lignina (I_{1508}).

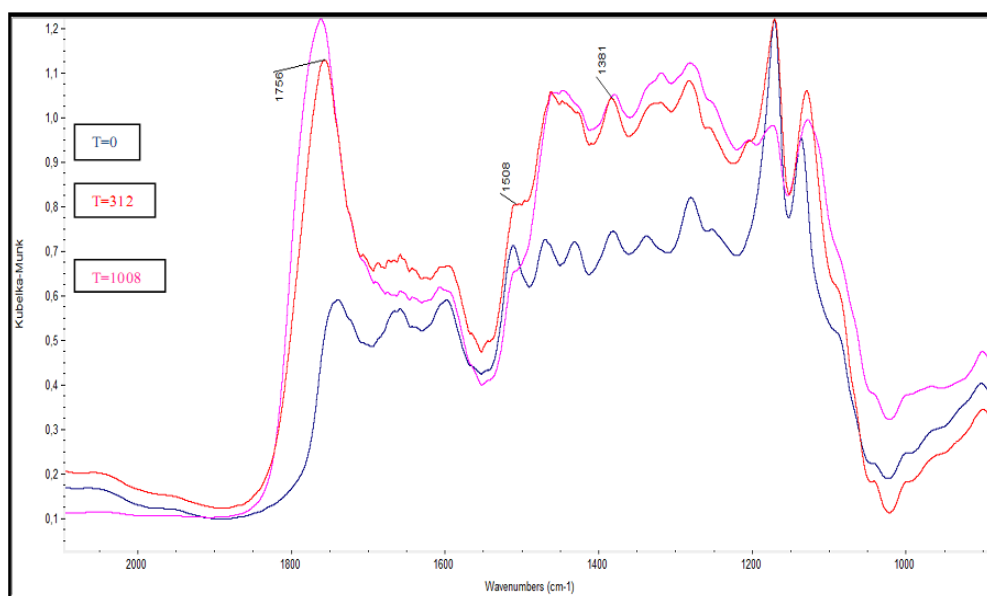


Figura 8.63 Firma spettrale del legno con vetrini trattati con gomma lacca

In tabella 21.8 vengono riportate le medie dei valori ottenuti per ciascuna banda di assorbimento ai diversi tempi di esposizione:

Tabella 21.8 Medie dei picchi in funzione del tempo di esposizione
(I_{1740} , I_{1508} , I_{1377})

Time (h)	FTIR		
	Carbonile (I_{1740})	Lignina (I_{1508})	Cellulosa (I_{1377})
0	0,87	0,71	0,28
12	0,59	0,38	0,17
24	0,54	0,28	0,15
96	0,81	0,22	0,16
168	0,74	0,14	0,13
312	0,87	0,10	0,14
504	1,04	0,08	0,16
672	0,78	0,05	0,11
840	1,05	0,05	0,15
1008	0,87	0,04	0,11

Anche per il legno con vetrini sui quali è stato applicato la gomma lacca si può osservare che la lignina diminuisce dal valore iniziale di 0,71 a 0,04; il carbonile dopo una fase di crescita iniziale tende a stabilizzarsi intorno ad un valore di 0,87 non evidenziando una sostanziale differenza con il suo valore iniziale ed infine la cellulosa dopo una iniziale fase di diminuzione tende a stabilizzarsi intorno ad un valore di 0,11 per tempi di esposizione più lunghi.

Al fine di determinare la relativa variazione del carbonile e della lignina durante la fotodegradazione, sono stati eseguiti anche per il legno trattato con la gomma lacca, i rapporti tra i picchi considerati i cui valori sono riportati nella tabella che segue:

Tabella 22.8 Rapporti dei picchi in funzione del tempo di esposizione
(I_{1508}/I_{1377} ; I_{1740}/I_{1377} ; I_{1508}/I_{1740})

Time (h)	Rapporti FTIR		
	Lignina/cellulosa (I_{1508}/I_{1377})	Carbonile/cellulosa (I_{1740}/I_{1377})	Lignina/carbonile (I_{1508}/I_{1740})
0	2,68	3,34	0,81
12	2,43	3,73	0,65
24	2,10	3,85	0,55
96	1,49	5,25	0,28
168	1,19	6,03	0,19
312	0,81	6,32	0,12
504	0,56	6,85	0,08
672	0,50	7,21	0,07
840	0,38	7,17	0,05
1008	0,43	8,80	0,05

Il rapporto lignina/cellulosa (I_{1508}/I_{1377}) diminuisce rapidamente all'aumentare del tempo di irradiazione passando da un valore iniziale di 2,68 ad un valore di 0,43 registrato dopo 1008 ore di esposizione. La velocità di variazione del rapporto lignina/cellulosa (I_{1508}/I_{1377}) è molto elevata nello step 168-312 ore, dove diminuisce del 32,27%.

Il rapporto carbonile/cellulosa (I_{1740}/I_{1377}), aumenta con il tempo di irradiazione ed è passato da un valore di 3,34 al tempo iniziale ad un valore di 8,80 dopo 1008 ore di esposizione. Il tasso di aumento è altissimo per periodi di esposizione brevi. In particolare allo step 24-96 ore aumenta del 36,54%.

Il rapporto lignina/carbonile (I_{1508}/I_{1740}), subisce una diminuzione con l'aumentare del tempo di esposizione, passando da 0,81 a 0,05.

Gli andamenti dei rapporti in funzione del tempo vengono evidenziati anche attraverso il seguente grafico (Fig.8.64).

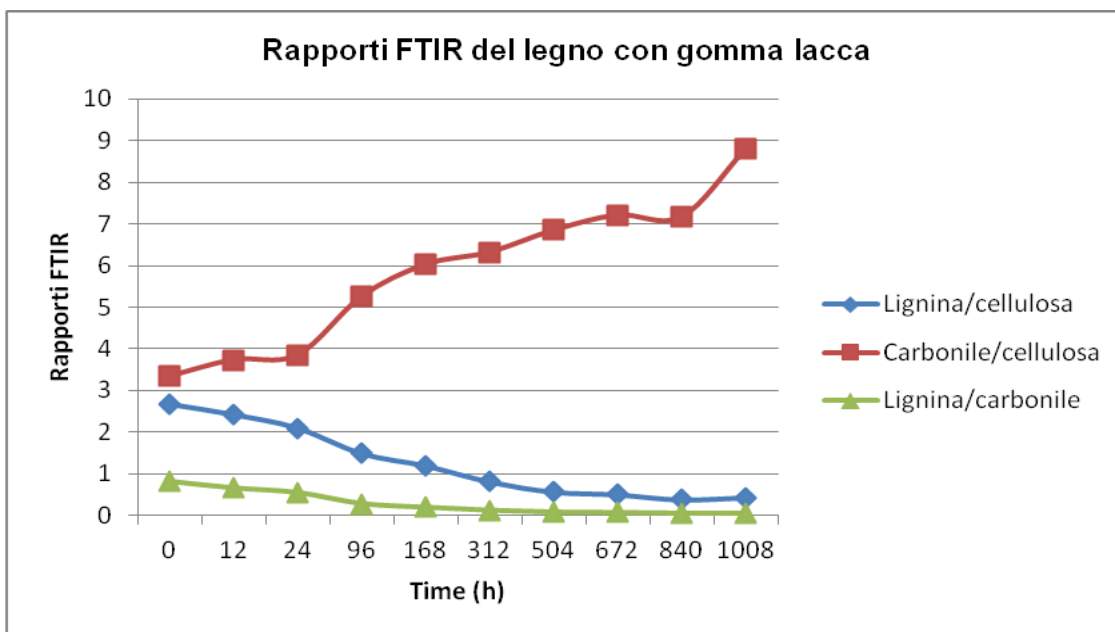


Figura 8.64 Rapporti FTIR del legno con vetrini trattati con Linfoil®

8.3 Analisi della regressione

Al fine di verificare la possibilità di realizzare modelli che descrivono le relazioni colore/tempo FT-IR/tempo e FTIR/colore, sono state ottenute le regressioni che descrivono i fenomeni osservati. Si ricorre all'analisi della regressione quando dai dati campionari si vuole ricavare un modello statistico che predica i valori di una variabile (Y) detta dipendente, individuata come effetto a partire dai valori dell'altra variabile (X), detta indipendente, individuata come causa. La regressione necessita di un legame causa-effetto tra le due variabili considerate che deve trovare spiegazione nella disciplina specifica in cui è posto il problema (Soliani, 2005). Nella presente sperimentazione sono state calcolate le relazioni matematiche secondo modelli di regressione lineare semplice e la correttezza dell'intercetta e dei coefficienti ottenuti è stata valutata con il p-level. Inoltre per ogni analisi di regressione è stato ottenuto il valore di R^2 e di R^2_{adj} . Il parametro R^2 consente di misurare quanto della variabile dipendente Y sia predetto dalla variabile indipendente X e quindi, di valutare l'utilità dell'equazione di regressione nella previsione dei valori della Y e può assumere diversi valori tra 0 e 1. Il valore 0 indica che le due variabili sono completamente indipendenti; un valore più alto indica che la funzione ottenuta passa sempre più vicino ad i valori ottenuti sperimentalmente. Viene raggiunto il valore 1 quando i punti osservati giacciono esattamente sulla funzione ottenuta (Soliani, 2005). R^2 ha un valore essenzialmente descrittivo applicabile al caso particolare. Nel caso in cui si voglia ottenere una generalizzazione del fenomeno osservato, è necessario considerare R^2_{adj} . (o R^2 corretto) (Soliani, 2005). Per ciascuna casistica affrontata nel presente lavoro sono state studiate le correlazioni esistenti tra il tempo di esposizione alla radiazione solare simulata e i parametri colorimetrici ($L^*a^*b^*$) nonché le correlazioni tra tempo di esposizione e i rapporti tra i picchi considerati (I_{1508}/I_{1377} ; I_{1740}/I_{1377} ; I_{1508}/I_{1740}).

8.3.1 Analisi della regressione delle coordinate colorimetriche L*a*b*

Nelle tabelle 23.8, 24.8, 25.8, sono riportate le regressioni ottenute nel legno normale per le coordinate colorimetriche L*a*b* in funzione del tempo di esposizione alla radiazione luminosa.

Si osserva che il p-level dell'intercetta e dei coefficienti è sempre altamente significativo. Il fatto che in alcuni casi il valore del R^2_{adj} sia piuttosto basso, indica che può esserci dispersione tra la nebulosa dei valori osservabili e quelli del modello di previsione sviluppato. In tutti i casi si osserva una corrispondenza tra l'andamento della funzione calcolata e l'andamento dei valori medi osservati.

Nelle figure 8.65, 8.66, 8.67 si può notare che l'andamento di L* è decrescente e i valori di a* e b* sono crescenti in funzione del tempo di esposizione.

Tabella 23.8 Analisi della regressione della variabile dipendente L* del legno normale in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	4823,962	178,456688	0,00
L*	-60,5054	2,416397781	0,00
$t = 4823,962 - 60,5054L^*$			
$R^2 = 0,58324673$ $R^2_{adj} = 0,58231648$ $p < 0,0000$			

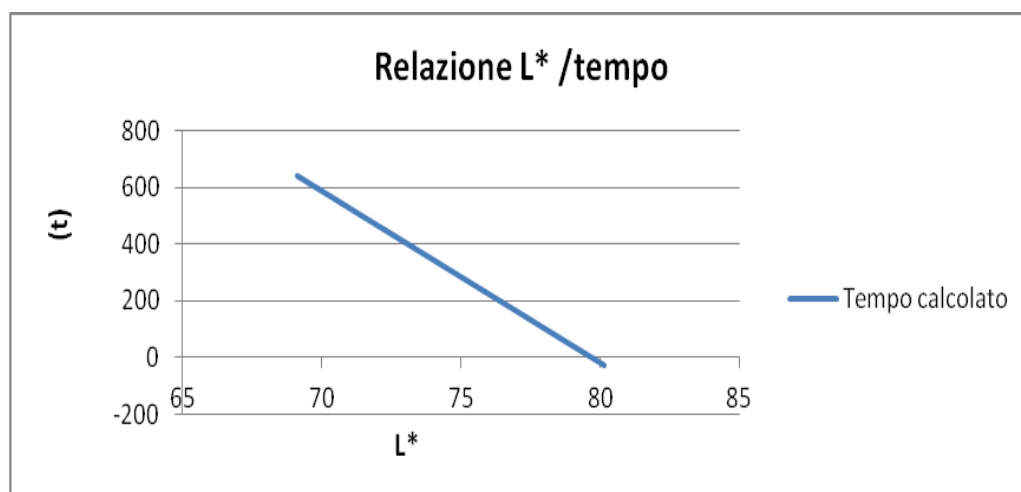


Figura 8.65 Andamento della variabile dipendente L* del legno normale in funzione del tempo (t)

Tabella 24.8 Analisi della regressione della variabile dipendente a* del legno normale in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	-441,965	35,84704	0,00
a*	107,369	4,54290	0,00
t= -441,965-107,369a*			
R²=0,55493049 R²_{adj.}=0,55393704 p<0,0000			

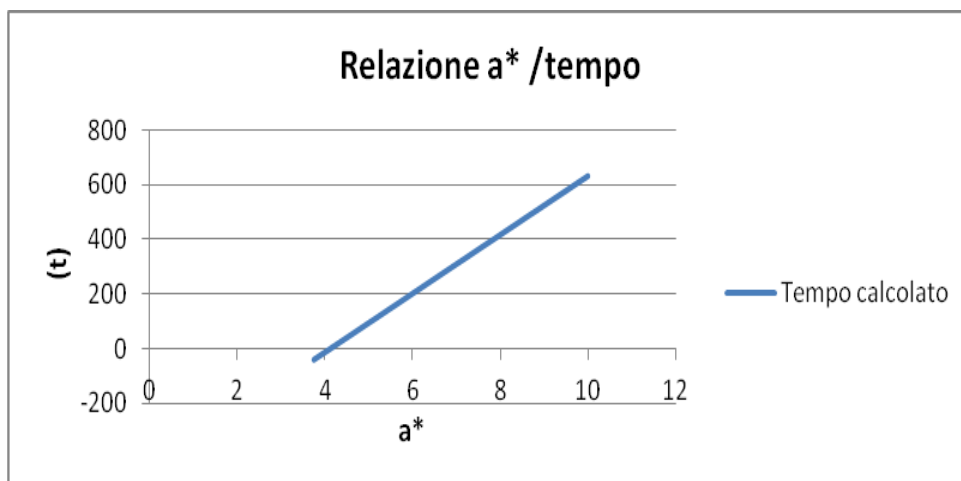


Figura 8.66 Andamento della variabile dipendente a* del legno normale in funzione del tempo (t)

Tabella 25.8 Analisi della regressione della variabile dipendente b* del legno normale in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	-649,964	84,88882	0,00
a*	33,050	2,72765	0,00
t= -649,964-33,050b*			
R²=0,24681950 R²_{adj.}=0,24513829 p<0,0000			

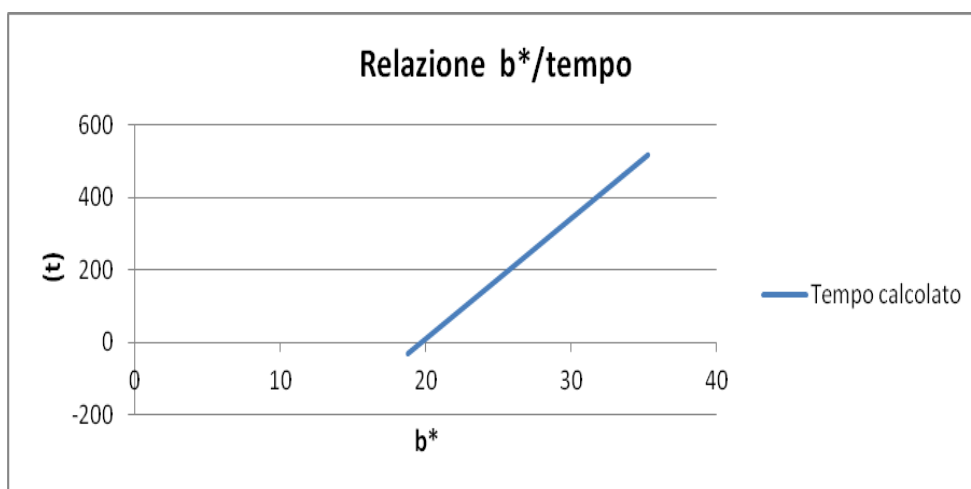


Figura 8.67 Andamento della variabile dipendente b* del legno normale in funzione del tempo (t)

Nelle tabelle 26.8, 27.8, 28.8, sono riportate le regressioni ottenute nel legno invecchiato con vetrino tal quale per le coordinate colorimetriche L^* , a^* , b^* in funzione del tempo di esposizione alla radiazione luminosa.

Nelle figure 8.68, 8.69, 8.70, si può notare che l'andamento di L^* è decrescente e i valori di a^* e b^* sono crescenti in funzione del tempo di esposizione.

Tabella 26.8 Analisi della regressione della variabile dipendente L^* del legno invecchiato con vetrino tal quale in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	5069,585	274,6981	0,00
L^*	-62,710	3,6565	0,00
t = 5069,585 - 62,710 L^*			
$R^2 = 0,39633979$ $R^2_{adj} = 0,39499233$ $p < 0,0000$			

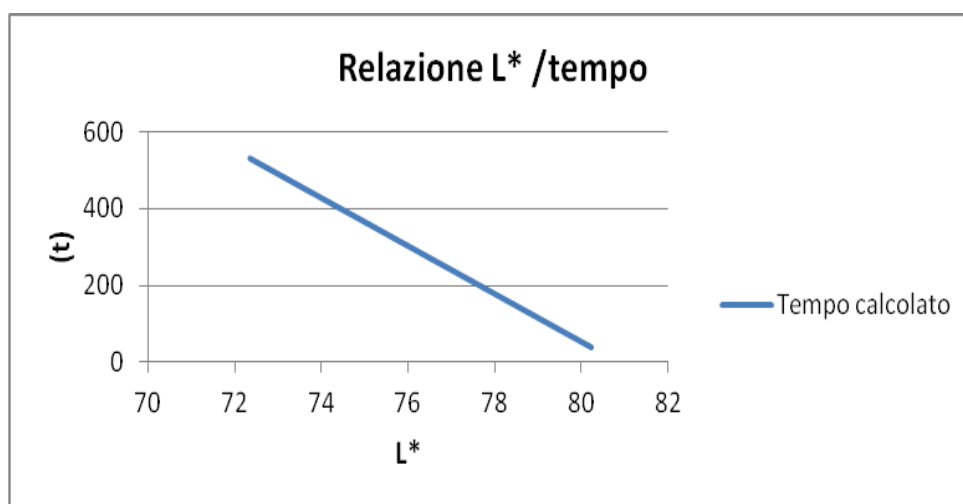


Figura 8.68 Andamento della variabile dipendente L^* del legno invecchiato con vetrino tal quale in funzione del tempo (t)

Tabella 27.8 Analisi della regressione della variabile dipendente a* del legno invecchiato con vetrino tal quale in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	-436,401	41,58142	0,00
a*	116,805	5,80990	0,00
t= -436,401-116,805a*			
R²=0,474294488 R²_{adj.}=0,47312143 p<0,0000			

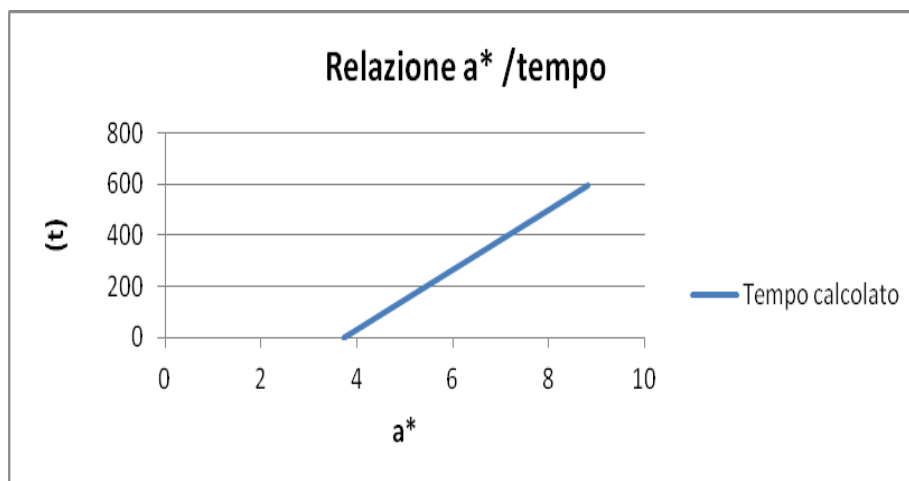


Figura 8.69 Andamento della variabile dipendente a* del legno invecchiato con vetrino tal quale in funzione del tempo (t)

Tabella 28.8 Analisi della regressione della variabile dipendente b* del legno invecchiato con vetrino tal quale in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	-411,568	99,25334	0,00
b*	26,368	3,33422	0,00
t= -411,568-26,368b*			
R²=0,12249566 R²_{adj.}=0,12053695 p<0,0000			

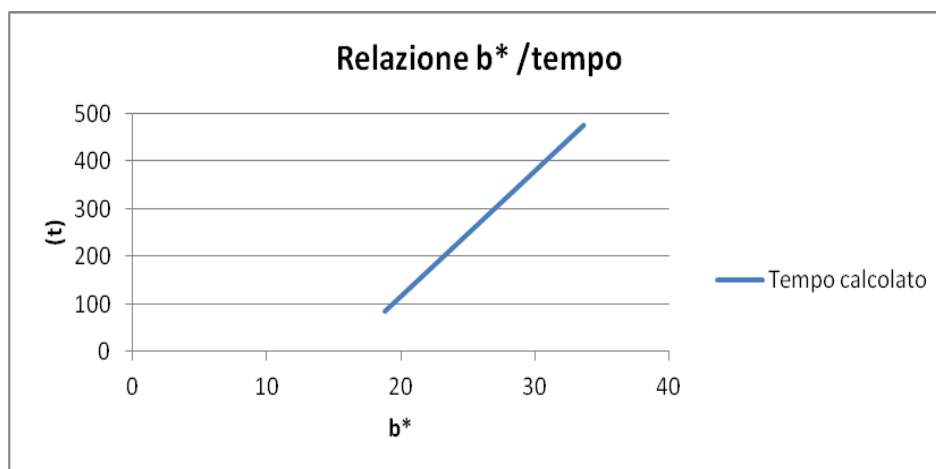


Figura 8.70 Andamento della variabile dipendente b* del legno invecchiato con vetrino tal quale in funzione del tempo (t)

Nelle tabelle 29.8, 30.8, 31.8, sono riportate le regressioni ottenute nel legno invecchiato con cera d'api per le coordinate colorimetriche $L^*a^*b^*$ in funzione del tempo di esposizione alla radiazione luminosa.

Nelle figure 8,71, 8,72, 8,73, si può notare che l'andamento di L^* è decrescente e i valori di a^* e b^* sono crescenti in funzione del tempo di esposizione.

Tabella 29,8 Analisi della regressione della variabile dipendente L^* del legno invecchiato con cera tal quale in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	6106,615	307,2185	0,00
L^*	-76,515	4,0897	0,00
t= 6106,615-76,515L^*			
$R^2=0,43861530$ $R^2_{adj}=0,43736221$ p<0,0000			

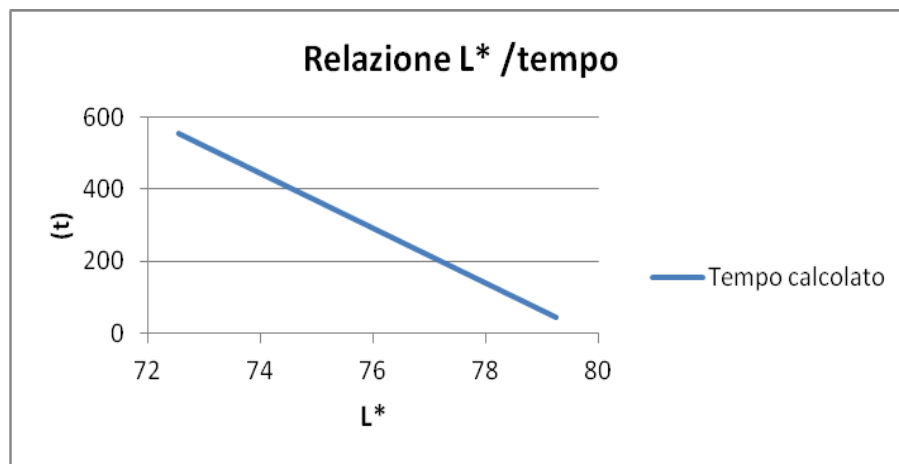


Figura 8.71 Andamento della variabile dipendente L^* del legno invecchiato con cera in funzione del tempo (t)

Tabella 30.8 Analisi della regressione della variabile dipendente a* del legno invecchiato con cera in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	-455,615	43,08163	0,00
a*	119,496	6,02917	0,00
$t = -455,615 - 119,496a^*$			
$R^2 = 0,46718455$ $R^2_{adj.} = 0,46599523$ $p < 0,0000$			

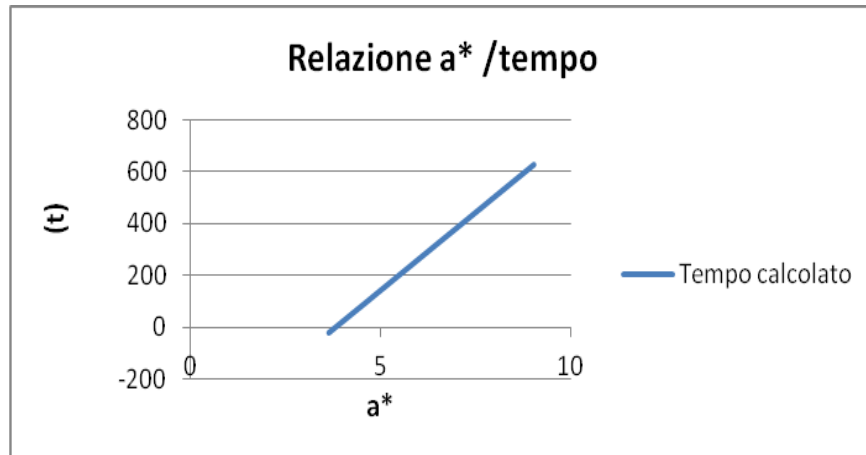


Figura 8.72 Andamento della variabile dipendente a* del legno invecchiato con cera in funzione del tempo (t)

Tabella 31.8 Analisi della regressione della variabile dipendente b* del legno invecchiato con cera in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	-295,197	102,1411	0,004038
b*	22,309	3,4167	0,000000
$t = -295,197 - 22,309b^*$			
$R^2 = 0,08689622$ $R^2_{adj.} = 0,08485805$ $p < 0,0000$			

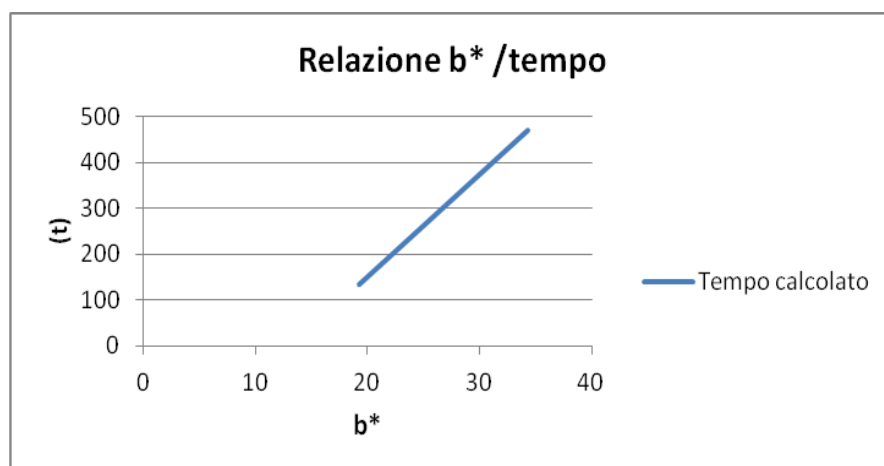


Figura 8.73 Andamento della variabile dipendente b* del legno invecchiato con cera in funzione del tempo (t)

Nelle tabelle 32.8, 33.8, 34.8, sono riportate le regressioni ottenute nel legno invecchiato con Linfoil® per le coordinate colorimetriche $L^*a^*b^*$ in funzione del tempo di esposizione alla radiazione luminosa.

Nelle figure 8.74, 8.75, 8.76, si può notare che l'andamento di L^* è decrescente e i valori di a^* e b^* sono crescenti in funzione del tempo di esposizione.

Tabella 32.8 Analisi della regressione della variabile dipendente L^* del legno invecchiato con Linfoil® in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	5354,132	303,9053	0,00
L^*	-66,118	4,0226	0,00
$t = 5354,132 - 66,118L^*$			
$R^2 = 0,37618851$ $R^2_{adj.} = 0,37479607$ $p < 0,0000$			

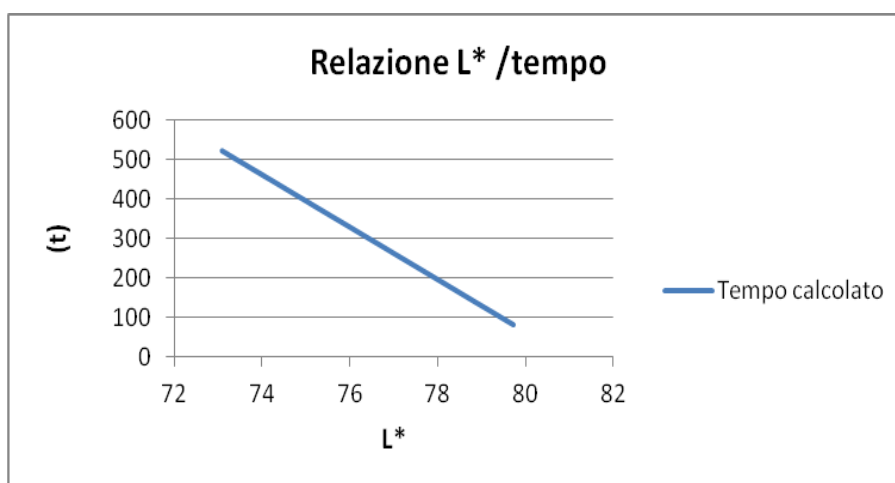


Figura 8.74 Andamento della variabile dipendente L^* del legno invecchiato con Linfoil® in funzione del tempo (t)

Tabella 33.8 Analisi della regressione della variabile dipendente a* del legno invecchiato con Linfoil® in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	-503,386	43,22599	0,00
a*	130,064	6,23613	0,00
$t = -503,386 - 130,064a^*$			
$R^2 = 0,10849103$ $R^2_{adj.} = 0,10650105$ $p < 0,0000$			

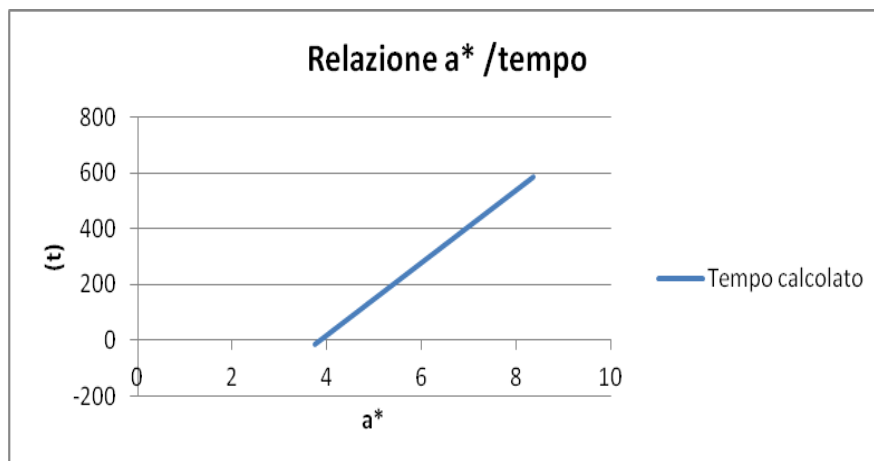


Figura 8.75 Andamento della variabile dipendente a* del legno invecchiato con Linfoil® in funzione del tempo (t)

Tabella 34.8 Analisi della regressione della variabile dipendente b* del legno invecchiato con Linfoil® in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	-365,086	99,93172	0,00
b*	24,993	3,38493	0,00
$t = -365,086 - 24,993b^*$			
$R^2 = 0,37618851$ $R^2_{adj.} = 0,37479607$ $p < 0,0000$			

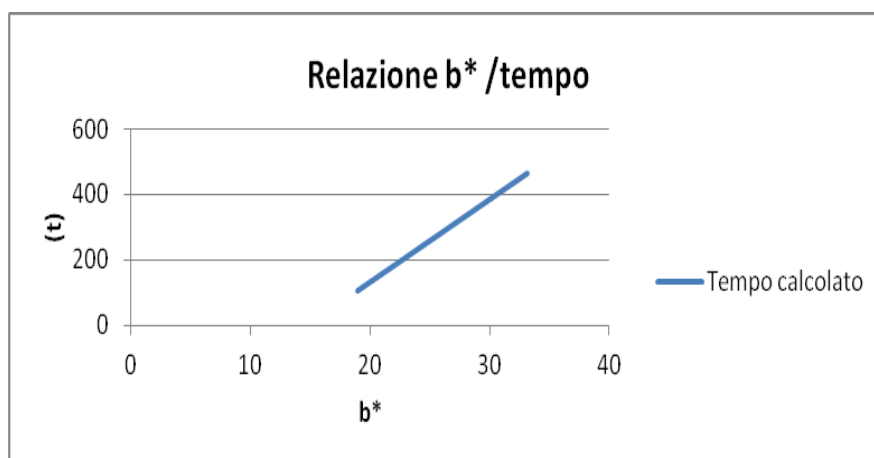


Figura 8.76 Andamento della variabile dipendente b* del legno invecchiato con Linfoil® in funzione del tempo (t)

Nelle tabelle 35.8, 36.8, 37.8, sono riportate le regressioni ottenute nel legno invecchiato con gomma lacca per le coordinate colorimetriche $L^*a^*b^*$ in funzione del tempo di esposizione alla radiazione luminosa.

Nelle figure 8.77, 8.78, 8.79, si può notare che l'andamento di L^* è decrescente e i valori di a^* e b^* sono crescenti in funzione del tempo di esposizione.

Tabella 35.8 Analisi della regressione della variabile dipendente L^* del legno invecchiato con gomma lacca in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	5898,174	230,9430	0,00
L^*	-73,212	3,0515	0,00
$t = 5898,174 - 73,212L^*$			
$R^2 = 0,56234382$ $R^2_{adj.} = 0,56136691$ $p < 0,0000$			

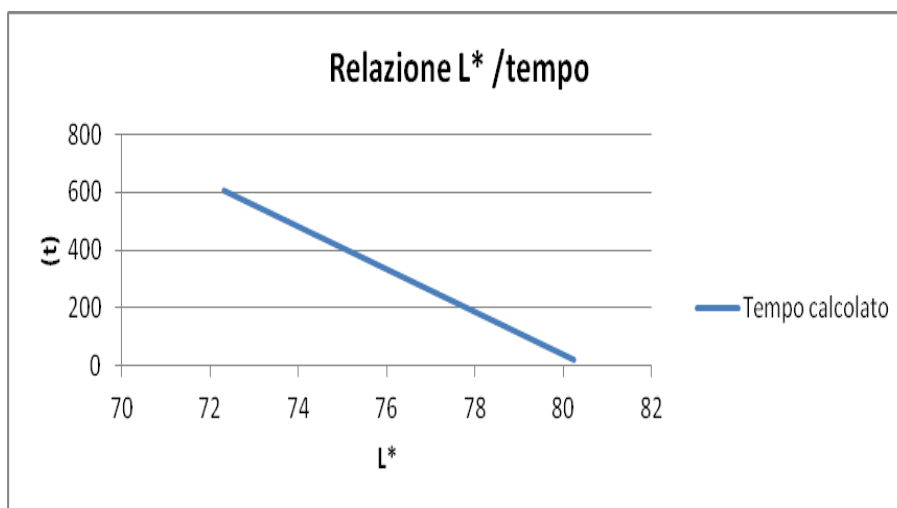


Figura 8.77 Andamento della variabile dipendente L^* del legno invecchiato con gomma lacca in funzione del tempo (t)

Tabella 36.8 Analisi della regressione della variabile dipendente a* del legno invecchiato con gomma lacca in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	-449,344	33,99781	0,000000
a*	125,219	4,97037	0,000000
$t = -449,344 - 125,219a^*$			
$R^2 = 0,58621721$ $R^2_{adj.} = 0,58529359$ $p < 0,0000$			

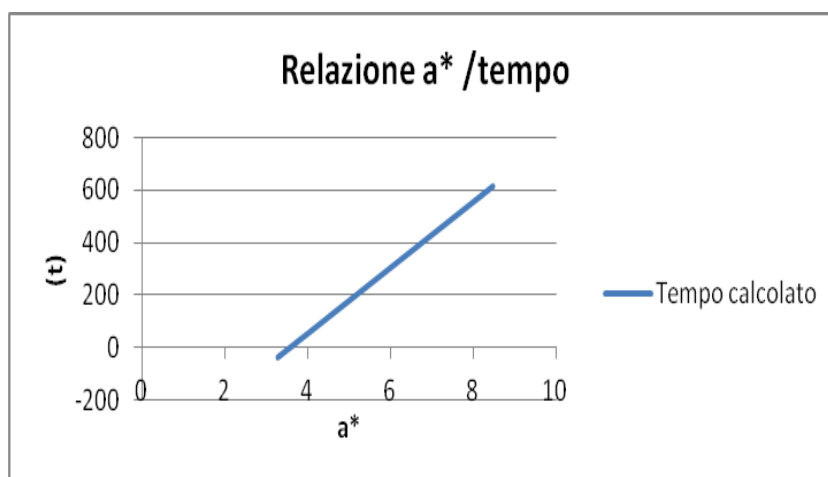


Figura 8.78 Andamento della variabile dipendente a* del legno invecchiato con gomma lacca in funzione del tempo (t)

Tabella 37.8 Analisi della regressione della variabile dipendente b* del legno invecchiato con gomma lacca in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	-438,694	89,13316	0,000001
b*	27,848	3,04807	0,000000
$t = -438,694 - 27,848b^*$			
$R^2 = 0,157058111$ $R^2_{adj.} = 0,15517654$ $p < 0,0000$			

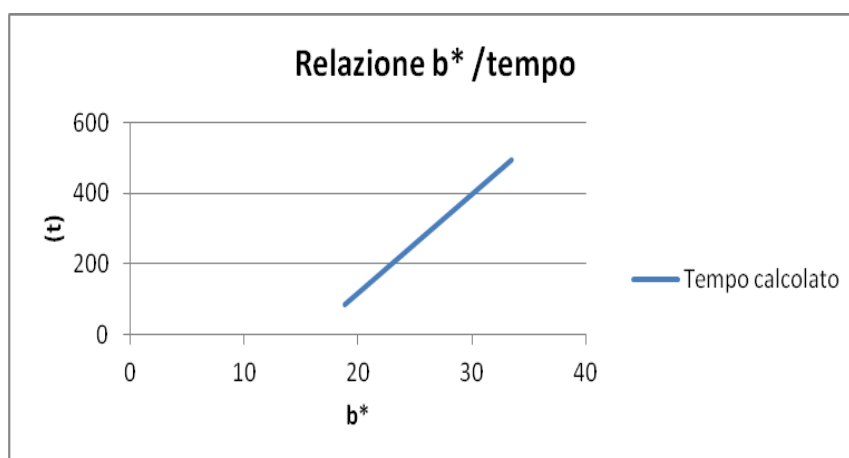


Figura 8.79 Andamento della variabile dipendente b* del legno invecchiato con gomma lacca in funzione del tempo (t)

8.3.1.2 Media delle coordinate colorimetriche $L^*a^*b^*$

Nelle seguenti tabelle sono riportati i valori medi delle coordinate colorimetriche L^* , a^* , b^* ai vari tempi di irraggiamento riferiti ad ognuno dei trattamenti effettuati.

In tabella 38.8 vengono riportate le medie della coordinata colorimetrica L^* ciascun tempo di esposizione e relative al tipo di trattamento.

Si può osservare che nel legno trattato con vetrini sui quali è stata applicata cera d'api, il valore medio di L^* diminuisce da 79,25 ($T=0$) a 72,72 ($T=1008$). Analogamente anche il valore medio di L^* del legno con la gomma lacca diminuisce da 79 ($T=0$) a 72,49 ($T=1008$). Il legno trattato con vetrini sui quali è stato applicato il Linfoil® presenta un valore medio di L^* che decresce da 80 ($T=0$) a 73,10 ($T=1008$).

Anche il legno sul quale sono stati posizionati vetrini tal quali presenta una diminuzione del valore medio di L^* da 80 ($T=0$) a 72,41 ($T=1008$). Infine si può osservare che, anche nel legno sul quale non è stato applicato alcun trattamento, il valore medio di L^* diminuisce da 80 ($T=0$) a 69,73 ($T=1008$).

Tabella 38.8 Media della coordinata colorimetrica L* in funzione del tipo di trattamento per ogni tempo di esposizione (t).

Trattamento	Tempo	L* media	Gruppo
Legno normale	0	80,17156	13
Legno normale	12	78,67556	10, 11, 12, 13
Legno normale	24	78,10644	10, 11, 12
Legno normale	96	75,95022	8, 9
Legno normale	168	72,26467	2
Legno normale	312	73,16378	2, 3, 4, 5
Legno normale	504	69,45311	1
Legno normale	672	69,12400	1
Legno normale	840	70,53578	1
Legno normale	1008	69,73904	1
Legno con vetrino	0	80,23000	13
Legno con vetrino	12	78,52111	10, 11, 12, 13
Legno con vetrino	24	77,82778	10, 11
Legno con vetrino	96	75,98644	8, 9
Legno con vetrino	168	73,93111	2, 3, 4, 5, 6
Legno con vetrino	312	73,48044	2, 3, 4, 5, 6
Legno con vetrino	504	72,35067	2, 3
Legno con vetrino	672	73,06111	2, 3, 4
Legno con vetrino	840	72,63511	2,3
Legno con vetrino	1008	72,41067	2,3
Legno con cera	0	79,24978	11, 12, 13
Legno con cera	12	78,60089	10, 11, 12, 13
Legno con cera	24	78,00000	10, 11
Legno con cera	96	75,76178	7, 8, 9
Legno con cera	168	73,98667	2, 3, 4, 5, 6
Legno con cera	312	73,46733	2, 3, 4, 5, 6
Legno con cera	504	72,54089	2, 3
Legno con cera	672	73,54467	2, 3, 4, 5, 6
Legno con cera	840	72,70400	2, 3
Legno con cera	1008	72,72222	2, 3
Legno con Linfoil®	0	79,73178	12, 13
Legno con Linfoil®	12	78,84156	10, 11, 12, 13
Legno con Linfoil®	24	78,24622	10, 11, 12
Legno con Linfoil®	96	75,76178	7, 8, 9
Legno con Linfoil®	168	74,80111	5, 6, 7, 8
Legno con Linfoil®	312	73,82756	2, 3, 4, 5, 6
Legno con Linfoil®	504	74,07556	3, 4, 5, 6, 7
Legno con Linfoil®	672	73,31089	2, 3, 4, 5, 6
Legno con Linfoil®	840	73,08800	2, 3, 4, 5
Legno con Linfoil®	1008	73,10733	2, 3, 4, 5
Legno con gomma lacca	0	79,42867	11, 12, 14
Legno con gomma lacca	12	80,23956	13
Legno con gomma lacca	24	79,36800	11, 12, 13
Legno con gomma lacca	96	77,33044	10, 11
Legno con gomma lacca	168	75,00244	6, 7, 8
Legno con gomma lacca	312	74,47622	4, 5, 6, 7, 8
Legno con gomma lacca	504	72,95067	2, 3, 4
Legno con gomma lacca	672	72,37822	2, 3
Legno con gomma lacca	840	72,29800	2
Legno con gomma lacca	1008	72,49600	2, 3

In generale si può quindi osservare che, per ognuno dei trattamenti effettuati, il valore medio di L^* diminuisce progressivamente con l'aumentare del tempo di esposizione, generando un imbrunimento dei campioni. Il valore minore di L^* al tempo di esposizione finale ($T=1008$) è quello del legno non trattato, ciò indica l'azione preservante dei trattamenti effettuati. Dalla tabella 7.38 si possono studiare i gruppi statistici ai quali sono stati attribuiti i set di campioni di legno studiati. Si può notare che, per quanto riguarda il legno trattato con cera d'api, alle prime 24 ore di esposizione non ci sia differenza statisticamente significativa in quanto i campioni appartengono agli stessi gruppi. Si nota invece un cambiamento alle 96 ore, nelle quali i campioni con cera d'api appartengono ai gruppi 7, 8, 9, per poi decrescere e appartenere agli stessi gruppi.

Per quanto riguarda il legno trattato con gomma lacca invece, si nota un'assenza di differenza statisticamente significativa fino alle 168 e 312 ore, in cui si riscontra un cambiamento significativo di gruppi di appartenenza. Dalle 504 alle 1008 ore si nota che i campioni appartengono agli stessi gruppi, ciò indica un'assenza di cambiamenti nelle ore finali.

I campioni di legno trattati con Linfoil® appartengono agli stessi gruppi nelle prime 24 ore, per poi far parte di gruppi differenti nelle 96 e 168 ore. Dalle 312 alle 1008 ore si assiste ad un cambiamento che include tutti i set di campioni nei medesimi gruppi, a testimonianza di un cambiamento statistico significativo. Nel legno invecchiato con vetrini tal quali, si può notare che, la maggiore differenza statisticamente significativa si ha nelle 96 ore, alle quali e dopo le quali si assiste ad un cambiamento di gruppi. Anche per quanto riguarda il legno non trattato si può notare una differenza alle 96 ore, in

quanto nelle ore iniziali i campioni sembrano appartenere ai medesimi gruppi. Dopo le 96 ore, nelle 168 e 312 ore si può osservare che i campioni appartengono agli stessi gruppi, mentre, nelle ore finali, si assiste ad un importante cambiamento in quanto i campioni risultano appartenere tutti al gruppo 1.

In tabella 39.8 viene riportato il valore medio della coordinata colorimetrica L^* in funzione di ogni tempo di esposizione (0-12-24-96-168-312-504-672-840-1008) suddiviso per ognuno dei trattamenti effettuati.

Tabella 39.8 Media della coordinata colorimetrica L* per ogni tempo di esposizione (t) suddiviso per i trattamenti effettuati

Trattamento	Tempo	L* media	Gruppo
Legno Con Cera	0	79,24978	11, 12, 13
Legno Con Gomma Lacca	0	79,42867	11, 12, 14
Legno Con Linfoil	0	79,73178	12, 13
Legno Normale	0	80,17156	13
Legno Con Vetrino	0	80,23000	13
Legno Con Vetrino	12	78,52111	10, 11, 12, 13
Legno Con Cera	12	78,60089	10, 11, 12, 13
Legno Normale	12	78,67556	10, 11, 12, 13
Legno Con Linfoil	12	78,84156	10, 11, 12, 13
Legno Con Gomma Lacca	12	80,23956	13
Legno Con Vetrino	24	77,82778	10, 11
Legno Con Cera	24	78,00000	10, 11
Legno Normale	24	78,10644	10, 11, 12
Legno Con Linfoil	24	78,24622	10, 11, 12
Legno Con Gomma Lacca	24	79,36800	11, 12, 13
Legno Con Cera	96	75,76178	7, 8, 9
Legno Con Linfoil	96	75,76178	7, 8, 9
Legno Normale	96	75,95022	8, 9
Legno Con Vetrino	96	75,98644	8, 9
Legno Con Gomma Lacca	96	77,33044	10, 11
Legno Normale	168	72,26467	2
Legno Con Vetrino	168	73,93111	2, 3, 4, 5, 6
Legno Con Cera	168	73,98667	2, 3, 4, 5, 6
Legno Con Linfoil	168	74,80111	5, 6, 7, 8
Legno Con Gomma Lacca	168	75,00244	6, 7, 8
Legno Normale	312	73,16378	2, 3, 4, 5
Legno Con Cera	312	73,46733	2, 3, 4, 5, 6
Legno Con Vetrino	312	73,48044	2, 3, 4, 5, 6
Legno Con Linfoil	312	73,82756	2, 3, 4, 5, 6
Legno Con Gomma Lacca	312	74,47622	4, 5, 6, 7, 8
Legno Normale	504	69,45311	1
Legno Con Vetrino	504	72,35067	2, 3
Legno Con Cera	504	72,54089	2, 3
Legno Con Gomma Lacca	504	72,95067	2, 3, 4
Legno Con Linfoil	504	74,07556	3, 4, 5, 6, 7
Legno Normale	672	69,12400	1
Legno Con Gomma Lacca	672	72,37822	2, 3
Legno Con Vetrino	672	73,06111	2, 3, 4
Legno Con Linfoil	672	73,31089	2, 3, 4, 5, 6
Legno Con Cera	672	73,54467	2, 3, 4, 5, 6
Legno Normale	840	70,53578	1
Legno Con Gomma Lacca	840	72,29800	2
Legno Con Vetrino	840	72,63511	2, 3
Legno Con Cera	840	72,70400	2, 3
Legno Con Linfoil	840	73,08800	2, 3, 4, 5
Legno Normale	1008	69,73904	1
Legno Con Vetrino	1008	72,41067	2, 3
Legno Con Gomma Lacca	1008	72,49600	2, 3
Legno Con Cera	1008	72,72222	2, 3
Legno Con Linfoil	1008	73,10733	2, 3, 4, 5

Si può notare che, al tempo iniziale ($T=0$), il legno con gomma lacca e il legno normale appartengono allo stesso gruppo, mentre le altre tipologie di legno appartengono a più gruppi, ma in generale non si nota una differenza statisticamente alta. Al tempo di 12 ore invece, il legno con vetrino tal quale, il legno con cera, il legno normale e il legno con Linfoil® appartengono allo stesso set di 4 gruppi, mentre la gomma lacca, anche in questo caso presenta un gruppo proprio, anche se dal punto di vista statistico non si notano differenze statistiche elevate.

Al tempo di 24 ore i vari set di campioni appartengono a diversi gruppi, così come al tempo di esposizione di 96 ore, ciò sta ad indicare un ridotto cambiamento dal punto di vista statistico.

Nelle 168 e 312 ore di esposizione, si nota che i campioni appartengono agli stessi gruppi, non mostrando differenze statistiche significative.

Infine si può notare che alle ore di esposizione finali, i campioni presentano lo stesso andamento; in particolare il set di campioni che mostra un gruppo di appartenenza proprio e differente dagli altri campioni, è il legno normale.

La tabella 40.8 riporta i valori medi della coordinata colorimetrica a^* ai vari tempi di esposizione riferiti ad ognuno dei trattamenti effettuati.

Tabella 40.8 Media della coordinata colorimetrica a* in funzione del tipo di trattamento per ogni tempo di esposizione (t).

Trattamento	Tempo	a* media	Gruppo
Legno Normale	0	3,94111	2, 3, 4
Legno Normale	12	3,75844	2, 3
Legno Normale	24	4,81800	6
Legno Normale	96	6,61711	8, 9
Legno Normale	168	8,96400	16, 17, 18
Legno Normale	312	8,71911	14, 15, 16, 17
Legno Normale	504	9,98533	20
Legno Normale	672	9,77711	19, 20
Legno Normale	840	9,09356	17, 18
Legno Normale	1008	9,35427	18, 19
Legno Con Vetrino	0	3,98822	2, 3, 4
Legno Con Vetrino	12	3,73800	2, 3
Legno Con Vetrino	24	4,64600	5, 6
Legno Con Vetrino	96	6,39000	8
Legno Con Vetrino	168	7,83889	11, 12
Legno Con Vetrino	312	8,19511	12, 13, 14
Legno Con Vetrino	504	8,81733	15, 16, 17, 18
Legno Con Vetrino	672	8,52911	13, 14, 15, 16, 17
Legno Con Vetrino	840	8,07444	12, 13
Legno Con Vetrino	1008	8,27333	12, 13, 14, 15
Legno Con Cera	0	4,17978	2, 3, 4, 5
Legno Con Cera	12	3,63444	2, 3
Legno Con Cera	24	4,48133	4, 5, 6
Legno Con Cera	96	6,46844	8, 9
Legno Con Cera	168	7,98911	11, 12, 13
Legno Con Cera	312	8,38578	12, 13, 14, 15, 16
Legno Con Cera	504	9,04267	17, 18
Legno Con Cera	672	8,09467	12, 13
Legno Con Cera	840	8,09578	12, 13
Legno Con Cera	1008	8,18400	12, 13, 14
Legno Con Linfoil	0	4,13956	2, 3, 4, 5
Legno Con Linfoil	12	3,74822	2, 3
Legno Con Linfoil	24	4,43044	3, 4, 5, 6
Legno Con Linfoil	96	6,46844	8, 9
Legno Con Linfoil	168	7,39044	10, 11
Legno Con Linfoil	312	8,07933	12, 13
Legno Con Linfoil	504	8,36667	12, 13, 14, 15, 16
Legno Con Linfoil	672	8,06600	12, 13
Legno Con Linfoil	840	7,93044	11, 12, 13
Legno Con Linfoil	1008	8,03867	12, 13
Legno Con Gomma Lacca	0	3,85422	1, 2, 3
Legno Con Gomma Lacca	12	3,29400	1
Legno Con Gomma Lacca	24	3,77133	1, 2
Legno Con Gomma Lacca	96	5,69044	7
Legno Con Gomma Lacca	168	7,07756	9, 10
Legno Con Gomma Lacca	312	7,99889	11, 12, 13
Legno Con Gomma Lacca	504	8,48156	13, 14, 15, 16
Legno Con Gomma Lacca	672	8,36600	12, 13, 14, 15, 16
Legno Con Gomma Lacca	840	8,11022	12, 13, 14
Legno Con Gomma Lacca	1008	8,27756	12, 13, 14, 15

Si può osservare come nel legno trattato con vetrini sui quali è stata applicata cera d'api il valore medio di a^* diminuisca nelle prime 12 ore, per poi aumentare progressivamente da 4,48 (T=24) a 9,06 (T=504). Dopo di che si può osservare come, al tempo di esposizione di 672 ore, ci sia una diminuzione di a^* , fino ad un incremento del valore medio di a^* di 8,18 negli ultimi tempi di esposizione (T=1008). Questo andamento, che si può riscontrare in ognuno dei trattamenti effettuati, comporta un decremento del valore medio di a^* nelle prime 12 ore, un incremento del valore nel tempo di esposizione che va dalle 24 ore alle 504 ore, un successiva diminuzione a 672 ore e infine un aumento del valore di a^* nelle 840 e 1008 ore di esposizione. Il massimo valore medio di a^* si riscontra al tempo di esposizione di 504 ore per ognuno dei trattamenti eseguiti. Il maggiore incremento di a^* al tempo di esposizione finale (T=1008) è quello del legno non trattato, ciò indica l'azione protettiva dei trattamenti effettuati. Dalla tabella 7.38 si possono notare anche i gruppi statistici nei quali sono stati raggruppati i set di campioni di legno. Per quanto riguarda il legno trattato con cera d'api si può notare che i maggiori cambiamenti per quanto riguarda il parametro a^* , si hanno al tempo di 24 ore, al tempo di 96 ore, a quello di 168 ore e a 504 ore; mentre nelle ore terminali non si notano differenze statistiche elevate in quanto i set di campioni appartengono ai medesimi gruppi statistici. Il legno trattato con gomma lacca mostra un andamento statistico simile nelle prime ore di esposizione, in quanto i campioni appartengono agli stessi gruppi; mentre alle 96 e 168 ore si nota un cambiamento statistico notevole, in quanto i campioni risultano appartenere a gruppi totalmente differenti. Alle ore di esposizione finali si nota come i gruppi di appartenenza siano gli stessi, a testimonianza del fatto che non si assiste a cambiamenti statistici notevoli. Il legno trattato con Linfoil® presenta dei cambiamenti di gruppo alle 24, 96 e 168 ore, mentre agli altri tempi di esposizione non si assiste a cambiamenti statistici rilevanti. Il legno protetto da vetrino tal quale presenta un cambiamento rilevante dal punto di vista statistico alle 96 ore, in quanto si assiste ad un cambiamento di gruppo di appartenenza, per poi uniformarsi alle ore terminali. Il legno normale presenta invece diversi cambiamenti dal punto di vista statistico, infatti si assiste a dei cambiamenti di gruppo alle 24, 96, 168, 504 e 840 ore. In tabella 41.8 viene riportato il valore medio della coordinata colorimetrica a^* in funzione di ogni tempo di esposizione (0-12-24-96-168-312-504-672-840-1008) suddiviso per ognuno dei trattamenti effettuati.

Tabella 41.8 Media della coordinata colorimetrica a* per ogni tempo di esposizione (t) suddiviso per i trattamenti effettuati

Trattamento	Tempo	a* media	Gruppo
Legno Con Gomma Lacca	0	3,85422	1, 2, 3
Legno Normale	0	3,94111	2, 3, 4
Legno Con Vetrino	0	3,98822	2, 3, 4
Legno Con Linfoil®	0	4,13956	2, 3, 4, 5
Legno Con Cera	0	4,17978	2, 3, 4, 5
Legno Con Gomma Lacca	12	3,29400	1
Legno Con Cera	12	3,63444	2, 3
Legno Con Vetrino	12	3,73800	2, 3
Legno Con Linfoil®	12	3,74822	2, 3
Legno Normale	12	3,75844	2, 3
Legno Con Gomma Lacca	24	3,77133	1, 2
Legno Con Linfoil®	24	4,43044	3, 4, 5, 6
Legno Con Cera	24	4,48133	4, 5, 6
Legno Con Vetrino	24	4,64600	5, 6
Legno Normale	24	4,81800	6
Legno Con Gomma Lacca	96	5,69044	7
Legno Con Vetrino	96	6,39000	8
Legno Con Cera	96	6,46844	8, 9
Legno Con Linfoil®	96	6,46844	8, 9
Legno Normale	96	6,61711	8, 9
Legno Con Gomma Lacca	168	7,07756	9, 10
Legno Con Linfoil®	168	7,39044	10, 11
Legno Con Vetrino	168	7,83889	11, 12
Legno Con Cera	168	7,98911	11, 12, 13
Legno Normale	168	8,96400	16, 17, 18
Legno Con Gomma Lacca	312	7,99889	11, 12, 13
Legno Con Linfoil®	312	8,07933	12, 13
Legno Con Vetrino	312	8,19511	12, 13, 14
Legno Con Cera	312	8,38578	12, 13, 14, 15, 16
Legno Normale	312	8,71911	14, 15, 16, 17
Legno Con Linfoil®	504	8,36667	12, 13, 14, 15, 16
Legno Con Gomma Lacca	504	8,48156	13, 14, 15, 16, 17
Legno Con Vetrino	504	8,81733	15, 16, 17, 18
Legno Con Cera	504	9,04267	17, 18
Legno Normale	504	9,98533	20
Legno Con Linfoil®	672	8,06600	12, 13
Legno Con Cera	672	8,09467	12, 13
Legno Con Gomma Lacca	672	8,36600	12, 13, 14, 15, 16
Legno Con Vetrino	672	8,52911	13, 14, 15, 16, 17
Legno Normale	672	9,77711	19, 20
Legno Con Linfoil®	840	7,93044	11, 12, 13
Legno Con Vetrino	840	8,07444	12, 13
Legno Con Cera	840	8,09578	12, 13
Legno Con Gomma Lacca	840	8,11022	12, 13, 14
Legno Normale	840	9,09356	17, 18
Legno Con Linfoil®	1008	8,03867	12, 13
Legno Con Cera	1008	8,18400	12, 13, 14
Legno Con Vetrino	1008	8,27333	12, 13, 14, 15
Legno Con Gomma Lacca	1008	8,27756	12, 13, 14, 15
Legno Normale	1008	9,35427	18, 19

Si può notare che al tempo di esposizione iniziale, i vari set di campioni appartengono agli stessi gruppi, mostrando una assenza di differenza statistica significativa. Al tempo di 12 ore invece, il legno con gomma lacca appartiene ad un gruppo proprio, a differenza degli altri campioni che appartengono ai medesimi due gruppi. Al tempo di esposizione di 24 ore si osserva che i vari set di campioni appartengono a più gruppi differenti, fatta eccezione per il legno normale, che appartiene ad un solo gruppo. Al tempo di 96 ore si nota che, il legno normale, il legno trattato con cera d'api e il legno con Linfoil®, appartengono agli stessi due gruppi, fatta eccezione per il legno trattato con gomma lacca e invecchiato con vetrino tal quale che appartengono ad un solo gruppo. A diversi tempi ($T=168$ ore, $T=672$, $T=840$ e $T=1008$ ore), si osserva che i vari set di campioni appartengono a più gruppi differenti.

Per quanto riguarda il tempo di 504 ore invece, si nota che il legno normale fa parte di un gruppo proprio rispetto agli altri set di campioni, ad indicare un cambiamento importante dal punto di vista statistico.

In tabella 42.8 vengono riportati i valori medi della coordinata colorimetrica b^* per ognuno dei trattamenti effettuati a ciascun tempo di esposizione alla luce solare simulata.

Tabella 42.8 Media della coordinata colorimetrica b* in funzione del tipo di trattamento per ogni tempo di esposizione (t)

Trattamento	Tempo	b* media	Gruppo
Legno Normale	0	18,76756	1
Legno Normale	12	23,98556	3
Legno Normale	24	29,16667	5, 6, 7
Legno Normale	96	32,00578	10, 11, 12, 13
Legno Normale	168	35,24067	19
Legno Normale	312	34,14156	17, 18, 19
Legno Normale	504	34,73000	18, 19
Legno Normale	672	33,60733	16, 17, 18
Legno Normale	840	32,74356	12, 13, 14, 15, 16
Legno Normale	1008	32,29044	11, 12, 13, 14, 15
Legno Con Vetrino	0	18,77733	1
Legno Con Vetrino	12	24,06289	3
Legno Con Vetrino	24	28,85022	5, 6
Legno Con Vetrino	96	32,03867	10, 11, 12, 13
Legno Con Vetrino	168	33,59578	15, 16, 17, 18
Legno Con Vetrino	312	33,15733	12, 13, 14, 15, 16, 17
Legno Con Vetrino	504	32,55867	12, 13, 14, 15, 16
Legno Con Vetrino	672	30,84111	8, 9, 10
Legno Con Vetrino	840	30,40689	7, 8, 9
Legno Con Vetrino	1008	29,69711	6, 7, 8
Legno Con Cera	0	19,29444	1
Legno Con Cera	12	23,97778	3
Legno Con Cera	24	28,84689	5, 6
Legno Con Cera	96	32,76822	12, 13, 14, 15, 16
Legno Con Cera	168	34,22400	17, 18, 19
Legno Con Cera	312	33,73778	16, 17, 18
Legno Con Cera	504	32,70956	12, 13, 14, 15, 16
Legno Con Cera	672	29,93111	6, 7, 8, 9
Legno Con Cera	840	30,27000	7, 8, 9
Legno Con Cera	1008	29,53933	6, 7, 8
Legno Con Linfoil®	0	18,93667	1
Legno Con Linfoil®	12	23,83400	3
Legno Con Linfoil®	24	27,86533	5
Legno Con Linfoil®	96	32,76822	12, 13, 14, 15, 16
Legno Con Linfoil®	168	33,14978	12, 13, 14, 15, 16, 17
Legno Con Linfoil®	312	33,18756	13, 14, 15, 16, 17
Legno Con Linfoil®	504	32,08822	10, 11, 12, 13, 14
Legno Con Linfoil®	672	30,35244	7, 8, 9
Legno Con Linfoil®	840	30,02933	6, 7, 8, 9
Legno Con Linfoil®	1008	29,34156	6, 7
Legno Con Gomma Lacca	0	18,83311	1
Legno Con Gomma Lacca	12	21,80000	2
Legno Con Gomma Lacca	24	26,18889	4
Legno Con Gomma Lacca	96	31,85778	10, 11, 12
Legno Con Gomma Lacca	168	33,37200	14, 15, 16, 17
Legno Con Gomma Lacca	312	33,50556	15, 16, 17, 18
Legno Con Gomma Lacca	504	32,43267	12, 13, 14, 15, 16
Legno Con Gomma Lacca	672	31,01422	9, 10, 11
Legno Con Gomma Lacca	840	29,83333	6, 7, 8, 9
Legno Con Gomma Lacca	1008	29,25889	6, 7

Come per la coordinata a^* si può notare che anche per questo parametro, si riscontrano degli andamenti simili per ognuno dei trattamenti effettuati. In particolare il valore medio di b^* aumenta progressivamente dal tempo di esposizione iniziale ($T=0$) alle 168 ore, per poi diminuire fino alle 672 ore, aumentare alle 840 e diminuire nuovamente nel tempo di esposizione finale ($T=1008$). Il massimo valore medio di b^* si riscontra, fatta eccezione per la gomma lacca, al tempo di esposizione di 168 ore per ognuno dei trattamenti eseguiti. Il valore medio di b^* maggiore al tempo di esposizione finale ($T=1008$), è calcolato per il legno non trattato, ciò indica l'azione preservante dei trattamenti effettuati.

Dalla tabella 43.8 si possono notare anche le differenze statistiche che sono rappresentate dai gruppi ai quali appartengono i vari set di campioni studiati. Si può osservare che, nel caso del legno trattato con cera d'api, i maggiori cambiamenti si riscontrano alle 12, 24, 96 e 168 ore, che mostrano dei gruppi di appartenenza differenti. Mentre dalle 168 alle 1008 ore non si notano differenze statistiche significative, in quanto i campioni risultano appartenere ai medesimi gruppi.

Anche nel legno trattato con gomma lacca le maggiori differenze si hanno nelle prime 96 ore, mentre dalle 168 alle 504 ore non si hanno cambiamenti statistici significativi. Alle 672 ore si nota un nuovo cambiamento statistico. Il legno trattato con Linfoil® presenta dei cambiamenti notevoli nelle prime 24 ore, per poi appartenere ai medesimi gruppi fino alle 504 ore di esposizione. Si nota un cambiamento alle 672 ore, che rimane invariato fino al tempo finale di esposizione.

Anche il legno invecchiato con vetrino tal quale presenta un andamento simile al legno trattato con Linfoil®.

Per quanto riguarda il legno non trattato si hanno degli andamenti variabili fino alle 168 ore, infatti i vari set di campioni presentano dei cambiamenti notevoli di gruppi di appartenenza.

In tabella 43.8 viene riportato il valore medio della coordinata colorimetrica b^* in funzione di ogni tempo di esposizione (0-12-24-96-168-312-504-672-840-1008) suddiviso per ognuno dei trattamenti effettuati.

Tabella 43.8 Media della coordinata colorimetrica b* per ogni tempo di esposizione (t) suddiviso per i trattamenti effettuati

Trattamento	Tempo	b* media	Gruppo
Legno Normale	0	18,76756	1
Legno Con Vetrino	0	18,77733	1
Legno Con Gomma Lacca	0	18,83311	1
Legno Con Linfoil®	0	18,93667	1
Legno Con Cera	0	19,29444	1
Legno Con Gomma Lacca	12	21,80000	2
Legno Con Linfoil®	12	23,83400	3
Legno Con Cera	12	23,97778	3
Legno Normale	12	23,98556	3
Legno Con Vetrino	12	24,06289	3
Legno Con Gomma Lacca	24	26,18889	4
Legno Con Linfoil®	24	27,86533	5
Legno Con Cera	24	28,84689	5, 6
Legno Con Vetrino	24	28,85022	5, 6
Legno Normale	24	29,16667	5, 6, 7
Legno Con Gomma Lacca	96	31,85778	10, 11, 12
Legno Normale	96	32,00578	10, 11, 12, 13
Legno Con Vetrino	96	32,03867	10, 11, 12, 13
Legno Con Cera	96	32,76822	12, 13, 14, 15, 16
Legno Con Linfoil®	96	32,76822	12, 13, 14, 15, 16
Legno Con Linfoil®	168	33,14978	12, 13, 14, 15, 16, 17
Legno Con Gomma Lacca	168	33,37200	14, 15, 16, 17
Legno Con Vetrino	168	33,59578	15, 16, 17, 18
Legno Con Cera	168	34,22400	17, 18, 19
Legno Normale	168	35,24067	19
Legno Con Vetrino	312	33,15733	12, 13, 14, 15, 16, 17
Legno Con Linfoil®	312	33,18756	13, 14, 15, 16, 17
Legno Con Gomma Lacca	312	33,50556	15, 16, 17, 18
Legno Con Cera	312	33,73778	16, 17, 18
Legno Normale	312	34,14156	17, 18, 19
Legno Con Linfoil®	504	32,08822	10, 11, 12, 13, 14
Legno Con Gomma Lacca	504	32,43267	12, 13, 14, 15, 16
Legno Con Vetrino	504	32,55867	12, 13, 14, 15, 16
Legno Con Cera	504	32,70956	12, 13, 14, 15, 16
Legno Normale	504	34,73000	18, 19
Legno Con Cera	672	29,93111	6, 7, 8, 9
Legno Con Linfoil®	672	30,35244	7, 8, 9
Legno Con Vetrino	672	30,84111	8, 9, 10
Legno Con Gomma Lacca	672	31,01422	9, 10, 11
Legno Normale	672	33,60733	16, 17, 18
Legno Con Gomma Lacca	840	29,83333	6, 7, 8, 9
Legno Con Linfoil®	840	30,02933	6, 7, 8, 9
Legno Con Cera	840	30,27000	7, 8, 9
Legno Con Vetrino	840	30,40689	7, 8, 9
Legno Normale	840	32,74356	12, 13, 14, 15, 16
Legno Con Gomma Lacca	1008	29,25889	6, 7
Legno Con Linfoil®	1008	29,34156	6, 7
Legno Con Cera	1008	29,53933	6, 7, 8
Legno Con Vetrino	1008	29,69711	6, 7, 8
Legno Normale	1008	32,29044	11, 12, 13, 14, 15

Al tempo di esposizione iniziale si può notare che i vari set di campioni appartengono al medesimo gruppo, mostrando un'assenza di differenza statisticamente significativa.

Al tempo di 12 ore, allo stesso modo, i campioni appartengono allo stesso gruppo, fatta eccezione per i campioni trattati con gomma lacca, i quali appartengono ad un gruppo differente. Al tempo di esposizione di 24 ore si nota che, fatta eccezione per il legno trattato con gomma lacca e con Linfoil® che appartengono ad un gruppo proprio, i restanti set di campioni sono riferibili a più gruppi.

A più tempi di esposizione (T=96, T=312, T=504, T=672, T=840 e T=1008 ore), tutti i set di campioni appartengono a più gruppi, non mostrando dei cambiamenti significativi dal punto di vista statistico, però si può notare che, per tutti i tempi elencati, il legno normale presenta andamenti totalmente differenti, dimostrati anche dal cambiamento netto dei gruppi di appartenenza.

8.3.2 Analisi della regressione dei rapporti tra i picchi

Nelle tabelle 44.8, 45.8, 46.8, sono riportate le regressioni dei rapporti lignina/ cellulosa, carbonile/cellulosa e lignina carbonile del legno normale in funzione del tempo di esposizione alla radiazione luminosa.

Nelle figure 8.80, 8.81, 8.82, si può notare che l'andamento del rapporto lignina/cellulosa è decrescente, il rapporto carbonile/cellulosa è crescente e il rapporto lignina/carbonile è decrescente in funzione del tempo di esposizione.

Tabella 44.8 Analisi della regressione del rapporto lignina/cellulosa del legno normale in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	1,901360	0,032649	0,00
Tempo	-0,001847	0,000064	0,00
Lignina/ cellulosa= 1,901360-0,001847t			
R²=0,64668149 R²_{adj.}=0,64589284 p<0,0000			

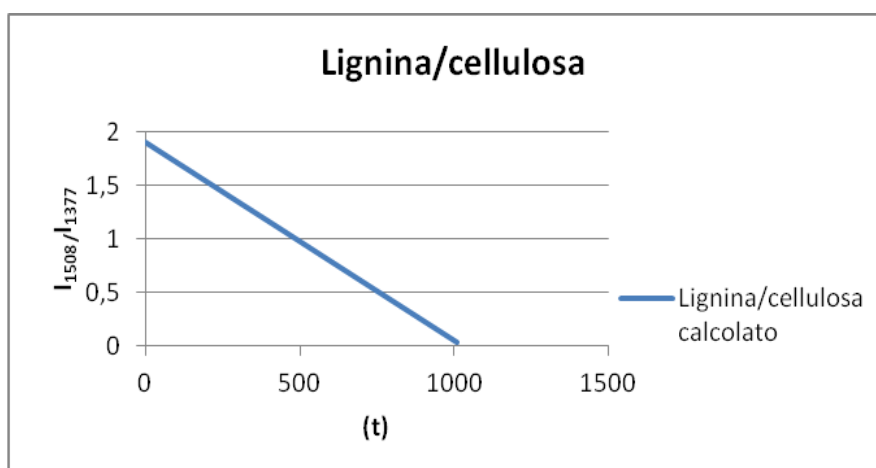


Figura 8.80. Andamento del rapporto lignina/cellulosa del legno normale in funzione del tempo (t)

Tabella 45.8 Analisi della regressione del rapporto carbonile/cellulosa del legno normale in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	4,041962	0,081048	0,00
Tempo	0,003387	0,000160	0,00
Carbonile/ cellulosa= 4,041962-0,003387t			
R²=0,49979882 R²_{adj.}=0,49868229 p<0,0000			

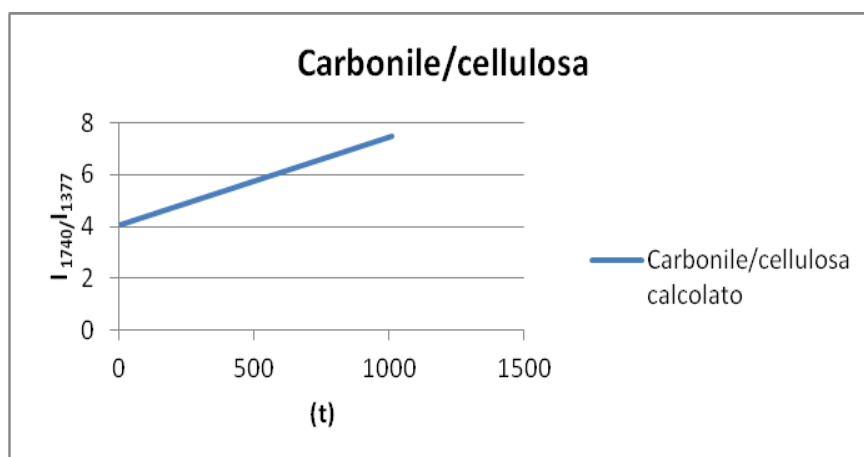


Figura 8.81 Andamento del rapporto carbonile/cellulosa del legno normale in funzione del tempo (t)

Tabella 46.8 Analisi della regressione del rapporto lignina/carbonile del legno normale in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	0,507660	0,011971	0,00
Tempo	-0,000577	0,000024	0,00
Lignina/carbonile= 0,507660-0,000577t			
R²=0,57028230 R²_{adj.}=0,56932311 p<0,0000			

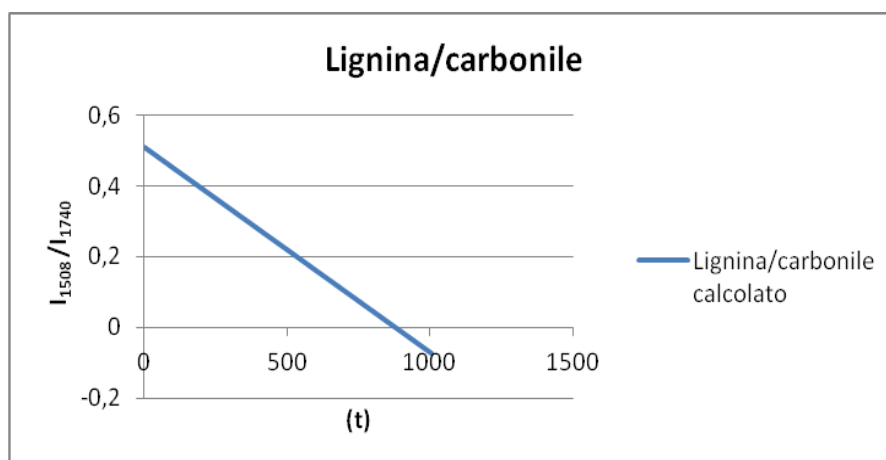


Figura 8.82 Andamento del rapporto lignina/carbonile del legno normale in funzione del tempo (t).

Le tabelle 47.8, 48.8, 49.8, riportano le regressioni del rapporto lignina/cellulosa, del rapporto carbonile/cellulosa e del rapporto lignina/carbonile del legno invecchiato con vetrino tal quale, in funzione del tempo di esposizione alla radiazione luminosa.

Nelle figure 8.83, 8.84, 8.85, si può notare che l'andamento del rapporto lignina/cellulosa è decrescente, il rapporto carbonile/cellulosa è crescente e il rapporto lignina/carbonile è decrescente in funzione del tempo di esposizione.

Tabella 47.8 Analisi della regressione del rapporto lignina/cellulosa del legno invecchiato con vetrino tal quale in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	1,861027	0,034260	0,00
Tempo	-0,001933	0,000068	0,00
Lignina/cellulosa = 1,861027-0,001933t			
R² =0,64541273 R²_{adj.} =0,64462124 p <0,0000			

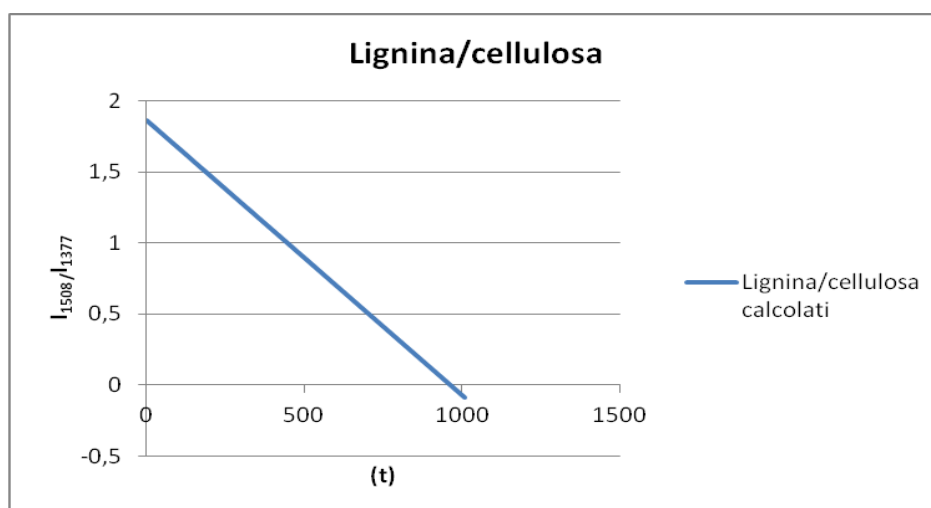


Figura 8.83 Andamento del rapporto lignina/cellulosa del legno invecchiato con vetrino tal quale in funzione del tempo (t)

Tabella 48.8 Analisi della regressione del rapporto carbonile/cellulosa del legno invecchiato con vetrino tal quale in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	4,041962	0,081048	0,00
Tempo	0,003387	0,000160	0,00
Carbonile/cellulosa= 4,041962-0,003387t			
R²=0,66904230 R²_{adj.}=0,66830355 p<0,0000			

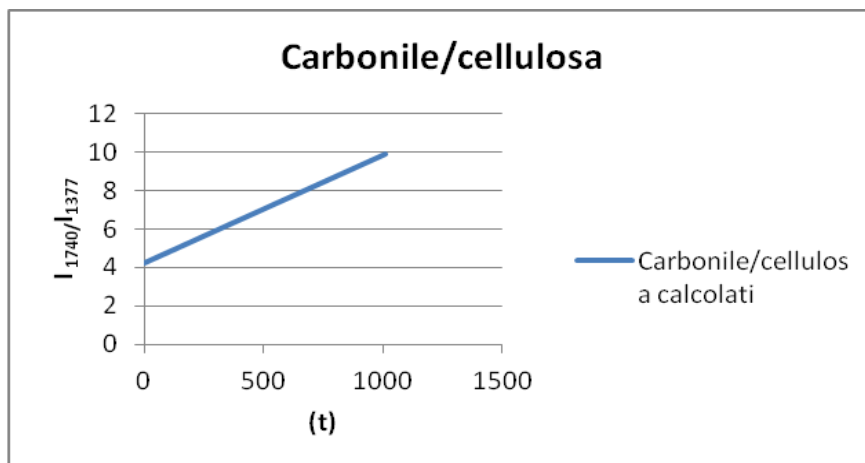


Figura 8.84 Andamento del rapporto carbonile/cellulosa del legno invecchiato con vetrino tal quale in funzione del tempo (t)

Tabella 49.8 Analisi della regressione del rapporto Lignina/carbonile del legno invecchiato con vetrino tal quale in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	0,479703	0,012576	0,00
Tempo	-0,000583	0,000025	0,00
Lignina/carbonile= 0,479703-0,000583t			
R²=0,55164838 R²_{adj.}=0,55064760 p<0,0000			

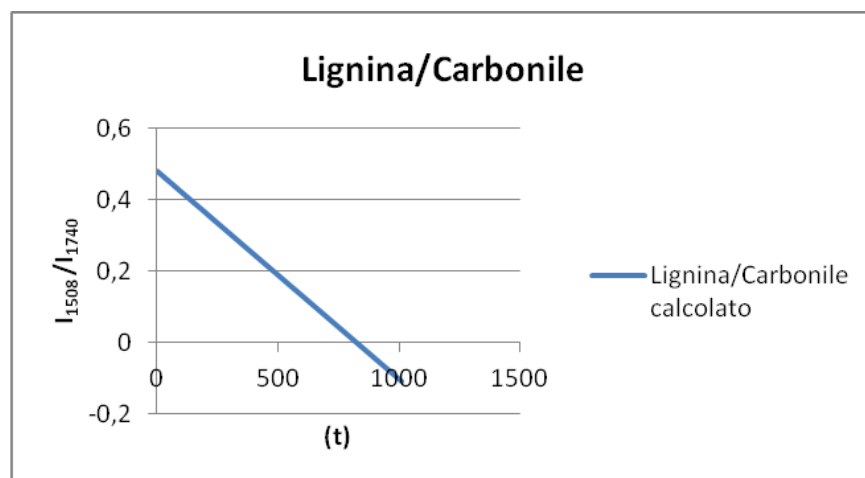


Figura 8.85 Andamento del rapporto lignina/carbonile del legno invecchiato con vetrino tal quale in funzione del tempo (t)

Le tabelle 50.8, 51.8, 52.8, riportano le regressioni del rapporto lignina/cellulosa, del rapporto carbonile/cellulosa e del rapporto lignina/carbonile del legno invecchiato con cera, in funzione del tempo di esposizione alla radiazione luminosa.

Nelle figure 8.86, 8.87, 8.88, si può notare che nel legno invecchiato con cera d'api, l'andamento del rapporto lignina/cellulosa è decrescente, il rapporto carbonile/cellulosa è crescente e il rapporto lignina/carbonile è decrescente in funzione del tempo di esposizione.

Tabella 50.8 Analisi della regressione del rapporto Lignina/cellulosa del legno invecchiato con cera in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	1,891454	0,037448	0,00
Tempo	-0,002057	0,000074	0,00
Lignina/cellulosa = 1,891454-0,002057t			
R² =0,63313202 R²_{adj.} =0,63231311 p <0,0000			

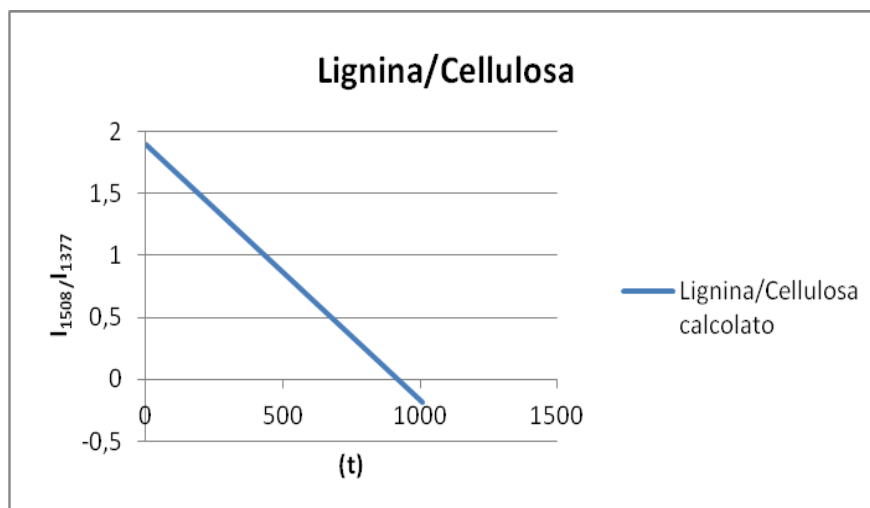


Figura 8.86 Andamento del rapporto lignina/cellulosa del legno invecchiato con cera in funzione del tempo (t)

Tabella 51.8 Analisi della regressione del rapporto carbonile/cellulosa del legno invecchiato con cera in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	4,070576	0,087810	0,00
Tempo	0,004786	0,000173	0,00
Carbonile/cellulosa= 4,070576-0,004786t			
R²=0,62952872 R²_{adj.}=0,62870177 p<0,0000			

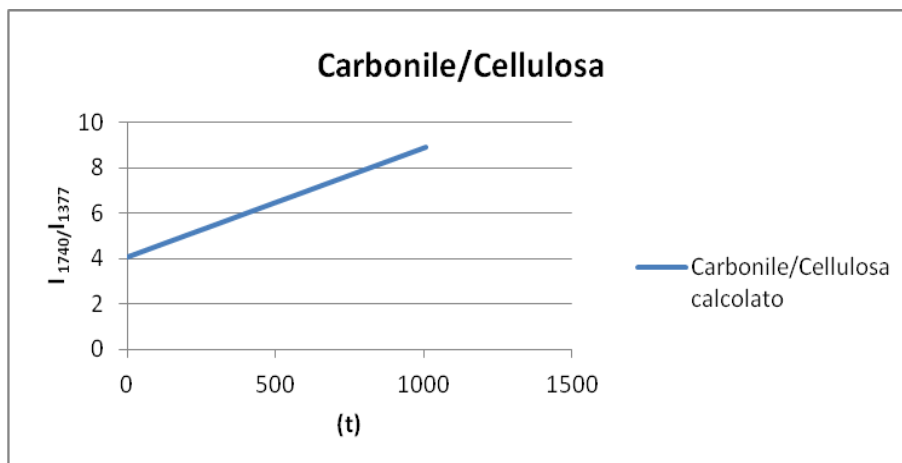


Figura 8.87 Andamento del rapporto carbonile/cellulosa del legno invecchiato con cera in funzione del tempo (t)

Tabella 52.8 Analisi della regressione del rapporto Lignina/carbonile del legno invecchiato con cera in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	0,505890	0,013376	0,00
Tempo	-0,000622	0,000026	0,00
Lignina/carbonile= 0,505890-0,000622t			
R²=0,55297904 R²_{adj.}=0,55198122 p<0,0000			

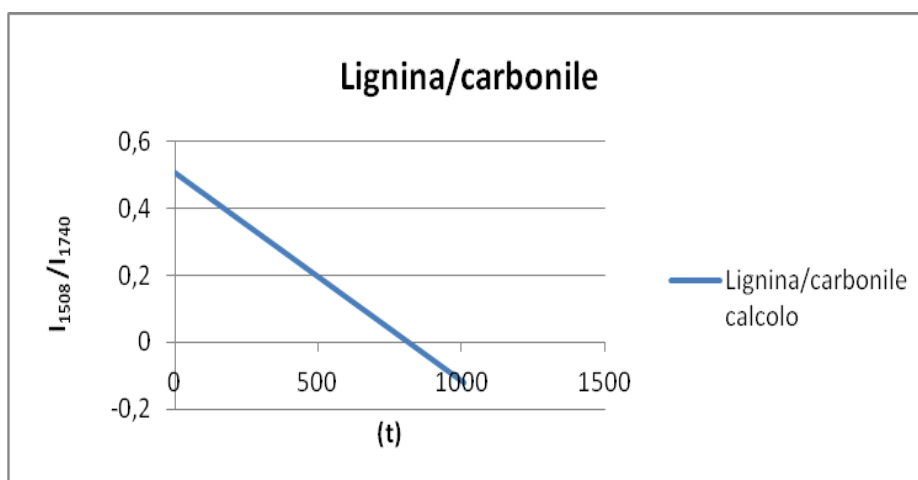


Figura 8.88 Andamento del rapporto lignina/carbonile del legno invecchiato con cera in funzione del tempo (t)

Nelle tabelle 53.8, 54.8, 55.8, vengono riportate le regressioni del rapporto lignina/cellulosa, del rapporto carbonile/cellulosa e del rapporto lignina/carbonile del legno invecchiato con Linfoil®, in funzione del tempo di esposizione alla radiazione luminosa.

Nelle figure 8.89, 8.90, 8.91, si può notare che l'andamento del rapporto lignina/cellulosa è decrescente, il rapporto carbonile/cellulosa è crescente e il rapporto lignina/carbonile è decrescente in funzione del tempo di esposizione.

Tabella 53.8 Analisi della regressione del rapporto Lignina/cellulosa del legno invecchiato con Linfoil® in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	1,902460	0,038242	0,00
Tempo	-0,002001	0,000076	0,00
Lignina/cellulosa= 1,902460-0,002001t			
R²=0,61026066 R²_{adj.}=0,60939070 p<0,0000			

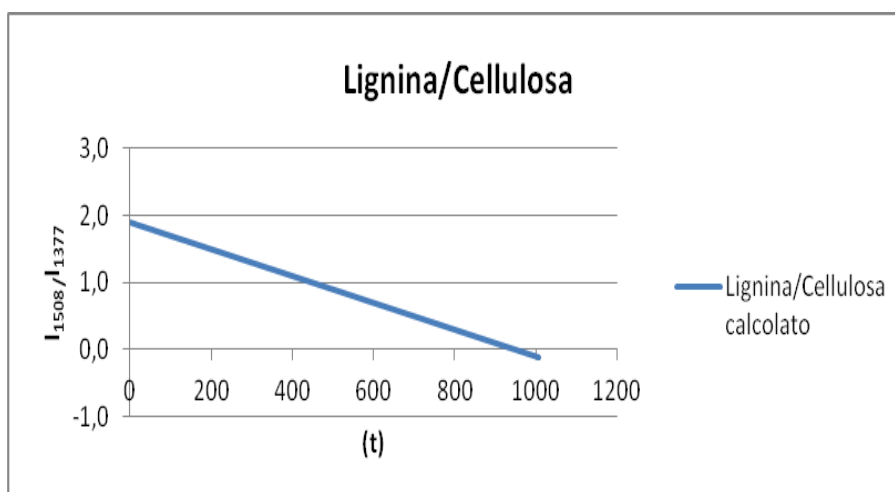


Figura 8.89 Andamento del rapporto lignina/cellulosa del legno con Linfoil® in funzione del tempo (t)

Tabella 54.8 Analisi della regressione del rapporto carbonile/cellulosa del legno invecchiato con Linfoil® in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	4,304963	0,103141	0,00
Tempo	0,004260	0,000204	0,00
Carbonile/cellulosa= 4,304963-0,004260t			
R²=0,49389325 R²_{adj.}=0,49276355 p<0,0000			

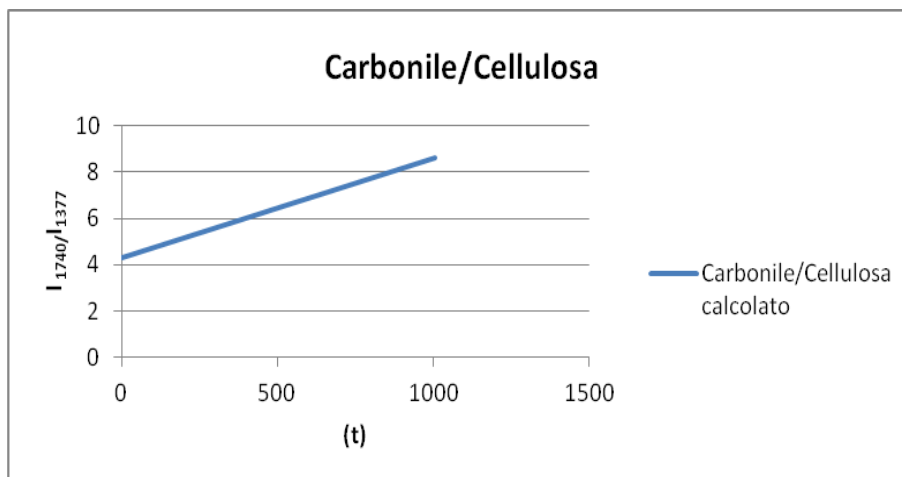


Figura 8.90 Andamento del rapporto carbonile/cellulosa del legno con Linfoil® in funzione del tempo (t)

Tabella 55.8 Analisi della regressione del rapporto Lignina/carbonile del legno invecchiato con con Linfoil® in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	0,473356	0,011921	0,00
Tempo	-0,000565	0,000024	0,00
Lignina/carbonile= 0,473356-0,000565t			
R²=0,56253324 R²_{adj.}=0,56155675 p<0,0000			

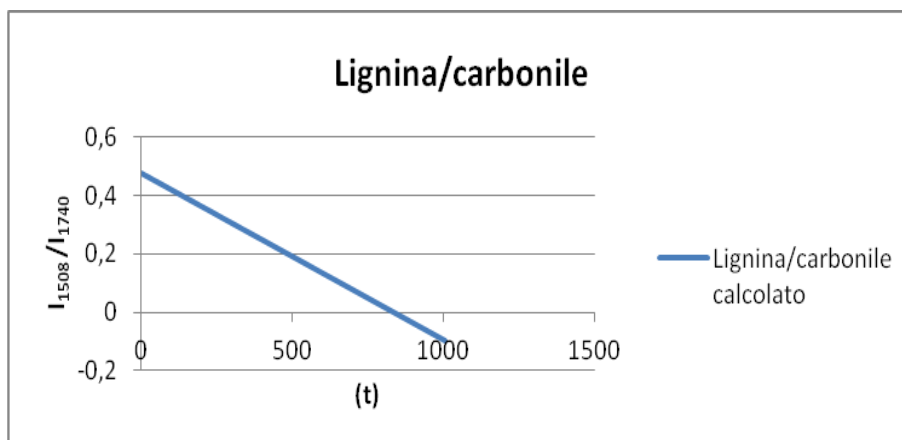


Figura 8.91 Andamento del rapporto lignina/carbonile del legno con Linfoil® in funzione del tempo (t)

Nelle tabelle 56.8, 57.8, 58.8, vengono riportate le regressioni del rapporto lignina/cellulosa, del rapporto carbonile/cellulosa e del rapporto lignina/carbonile del legno invecchiato con gomma lacca, in funzione del tempo di esposizione alla radiazione luminosa.

Nelle figure 8.92, 8.93, 8.94, si può notare che l'andamento del rapporto lignina/cellulosa è decrescente, il rapporto carbonile/cellulosa è crescente e il rapporto lignina/carbonile è decrescente in funzione del tempo di esposizione.

Tabella 56.8 Analisi della regressione del rapporto Lignina/cellulosa del legno invecchiato con gomma lacca in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	1,996322	0,038100	0,00
Tempo	-0,002034	0,000075	0,00
Lignina/cellulosa= 1,996322-0,002034t			
R²=0,61990597 R²_{adj.}=0,61905755 p<0,0000			

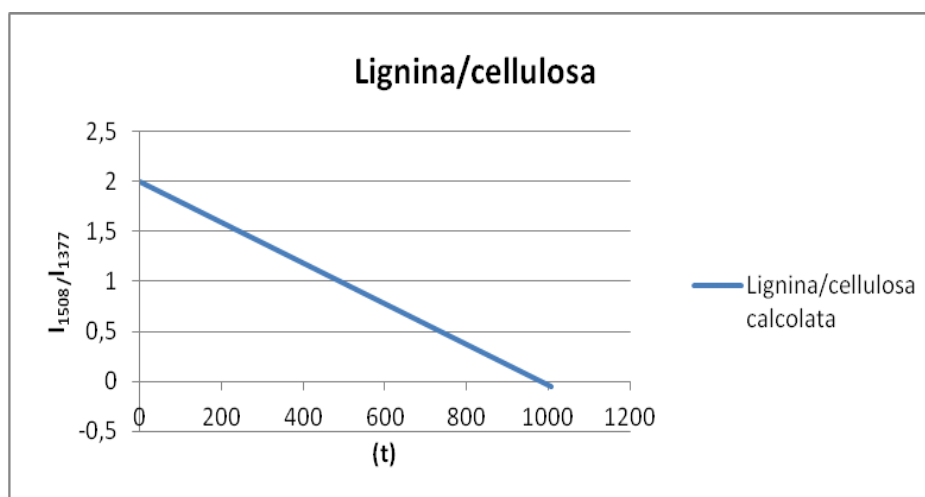


Figura 8.92 Andamento del rapporto lignina/cellulosa del legno con gomma lacca in funzione del tempo (t)

Tabella 57.8 Analisi della regressione del rapporto carbonile/cellulosa del legno invecchiato con gomma lacca in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	4,235206	0,087722	0,00
Tempo	0,004456	0,000173	0,00
Carbonile/cellulosa= 4,235206-0,004456t			
R²=0,59613502 R²_{adj.}=0,59523354			
p<0,0000			

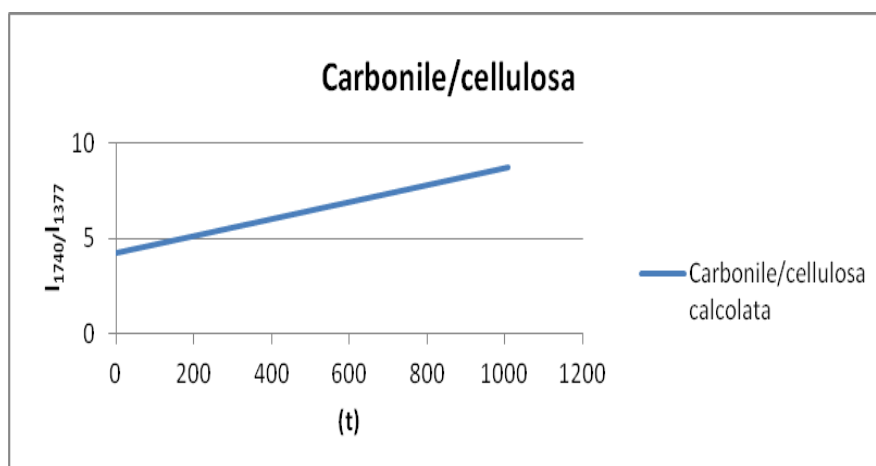


Figura 8.93 Andamento del rapporto carbonile/cellulosa del legno con gomma lacca in funzione del tempo (t)

Tabella 58.8 Analisi della regressione del rapporto Lignina/carbonile del legno invecchiato con gomma lacca in funzione del tempo (t)

	B	Err.Std. di B	p-level
Intercetta	0,503059	0,011626	0,00
Tempo	-0,000598	0,000023	0,00
Lignina/carbonile= 0,503059-0,000598t			
R²=0,60225042 R²_{adj.}=0,60136258 p<0,0000			

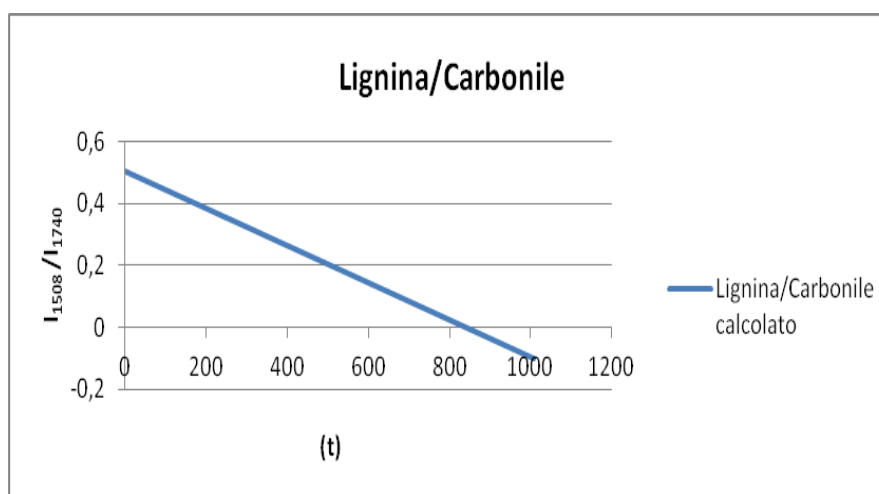


Figura 8.94 Andamento del rapporto lignina/carbonile del legno con gomma lacca in funzione del tempo (t).

8.3.2.1 Media dei rapporti tra i picchi

Nelle seguenti tabelle sono riportati i valori medi del rapporto tra i picchi ai vari tempi di esposizione alla radiazione luminosa, riferiti ad ognuno dei trattamenti effettuati.

In tabella 59.8 si può osservare che, nel legno trattato con vetrini sui quali è stata applicata cera d'api, il valore medio del rapporto lignina/cellulosa diminuisce da 2,62 (T=0) a 0,26 (T=1008). Allo stesso modo anche il valore medio del rapporto lignina/cellulosa del legno trattato con la gomma lacca diminuisce da 2,67 (T=0) a 0,43 (T=1008). Il legno trattato con vetrini sui quali è stato applicato il Linfoil® presenta il valore medio del rapporto lignina/cellulosa che decresce da 2,65 (T=0) a 0,30 (T=1008). Anche il legno sul quale sono stati posizionati vetrini tal quali presenta una diminuzione del valore medio da 2,63 (T=0) a 0,37 (T=1008). Infine si può osservare come, anche nel caso del legno sul quale non è stato applicato alcun trattamento, il valore medio del rapporto lignina/cellulosa diminuisca da 2,59 (T=0) a 0,42 (T=1008). In generale, come riportato precedentemente per il colore, si può osservare che per ognuno dei trattamenti effettuati, il valore medio del rapporto lignina/cellulosa diminuisce con l'aumentare del tempo di esposizione.

Dalla tabella 59.8 si possono osservare anche i gruppi di appartenenza dei vari campioni per ogni tempo di esposizione.

Nelle prime 24 ore di esposizione del legno trattato con cera d'api non si notano differenze rilevanti in quanto i campioni appartengono agli stessi gruppi; le differenze statistiche significative si riscontrano alle 24, 96 e 168 ore, dopo di che si riscontra un andamento omologo del rapporto lignina/cellulosa. Il legno trattato con gomma lacca nelle prime ore di esposizione non presenta cambiamenti significativi, che si riscontrano invece nelle ore successive, soprattutto nelle 96 ore in cui il gruppo di appartenenza dei campioni è totalmente differente. Nel legno trattato con Linfoil® si può notare che fino alle 312 ore, i set di campioni appartengono a gruppi differenti, a testimonianza della presenza di differenze statistiche significative. Dalle 504 alle 1008 ore invece, si riscontrano gli stessi gruppi statistici. Anche il legno invecchiato con vetrino tal quale mostra un andamento simile al legno trattato con Linfoil®. Per quanto riguarda il legno normale si può notare che i set di campioni appartengono agli stessi gruppi nelle prime 24 ore, per poi differenziarsi nettamente nelle 96 e 168 ore. Dalle 312 ore alle 1008 ore non si riscontrano differenze statistiche significative.

Tabella 59.8 Media del rapporto lignina/cellulosa in funzione del tipo di trattamento per ogni tempo di esposizione (t)

Trattamento	Tempo	Lignina/cellulosa media	Gruppo
Legno Normale	0	2,59418	17, 18, 19
Legno Normale	12	2,31569	14, 15, 16, 17
Legno Normale	24	1,82801	13
Legno Normale	96	1,52868	12
Legno Normale	168	1,11075	9, 10, 11
Legno Normale	312	0,85565	7, 8, 9
Legno Normale	504	0,63167	3, 4, 5, 6, 7
Legno Normale	672	0,51307	1, 2, 3, 4, 5
Legno Normale	840	0,49417	1, 2, 3, 4, 5
Legno Normale	1008	0,42682	1, 2, 3
Legno Con Vetrino	0	2,63501	18, 19
Legno Con Vetrino	12	2,22797	14, 15, 16
Legno Con Vetrino	24	1,87347	13
Legno Con Vetrino	96	1,34542	11, 12
Legno Con Vetrino	168	1,13570	9, 10, 11
Legno Con Vetrino	312	0,72508	4, 5, 6, 7
Legno Con Vetrino	504	0,54933	1, 2, 3, 4, 5, 6
Legno Con Vetrino	672	0,35860	1, 2, 3
Legno Con Vetrino	840	0,36005	1, 2, 3
Legno Con Vetrino	1008	0,37282	1, 2, 3
Legno Con Cera	0	2,62860	18, 19
Legno Con Cera	12	2,35751	15, 16, 17, 18
Legno Con Cera	24	1,93548	13
Legno Con Cera	96	1,31218	11, 12
Legno Con Cera	168	1,09628	9, 10, 11
Legno Con Cera	312	0,72604	4, 5, 6, 7
Legno Con Cera	504	0,44521	1, 2, 3, 4
Legno Con Cera	672	0,35249	1, 2, 3
Legno Con Cera	840	0,31694	1, 2
Legno Con Cera	1008	0,26504	1
Legno Con Linfoil®	0	2,65549	19
Legno Con Linfoil®	12	2,27837	14, 15, 16
Legno Con Linfoil®	24	2,04237	13, 14
Legno Con Linfoil®	96	1,36586	11, 12
Legno Con Linfoil®	168	1,02344	8, 9, 10
Legno Con Linfoil®	312	0,74296	5, 6, 7, 8
Legno Con Linfoil®	504	0,52252	1, 2, 3, 4, 5, 6
Legno Con Linfoil®	672	0,45320	1, 2, 3, 4
Legno Con Linfoil®	840	0,35831	1, 2, 3
Legno Con Linfoil®	1008	0,30727	1, 2
Legno Con Gomma Lacca	0	2,67649	19
Legno Con Gomma Lacca	12	2,42629	16, 17, 18, 19
Legno Con Gomma Lacca	24	2,10078	13, 14, 15
Legno Con Gomma Lacca	96	1,49074	12
Legno Con Gomma Lacca	168	1,19384	10, 11
Legno Con Gomma Lacca	312	0,80853	6, 7, 8
Legno Con Gomma Lacca	504	0,56348	2, 3, 4, 5, 6
Legno Con Gomma Lacca	672	0,49913	1, 2, 3, 4, 5
Legno Con Gomma Lacca	840	0,37684	1, 2, 3
Legno Con Gomma Lacca	1008	0,43018	1, 2, 3

In tabella 60.8 viene riportato il valore medio del rapporto lignina/cellulosa in funzione di ogni tempo di esposizione (0-12-24-96-168-312-504-672-840-1008) suddiviso per ognuno dei trattamenti effettuati.

Per quanto riguarda il tempo di esposizione iniziale, si può notare come i vari set di campioni appartengano a più gruppi, fatta eccezione per il legno trattato con Linfoil® e per quello trattato con gomma lacca che appartengono ad un solo gruppo, non mostrando tuttavia differenze eccessive dal punto di vista statistico.

Al tempo di 12 ore si può osservare come i set di campioni appartengano agli gruppi; mentre al tempo di esposizione di 24 ore il legno senza trattamento, il legno con vetrino tal quale e il legno con cera, appartengono al medesimo gruppo.

Per quanto riguarda il tempo di esposizione di 96 ore invece, il legno trattato con cera d'api, con vetrino tal quale e con Linfoil® appartengono agli stessi due gruppi, mentre il legno trattato con gomma lacca e il legno normale hanno il medesimo gruppo di appartenenza.

Per i tempi che vanno dalle 168 ore alle 840 ore, si può notare che i vari set di campioni appartengono a più gruppi e non sono riferibili ad un solo gruppo.

Infine, per quanto riguarda il tempo finale ($T=1008$), si nota che il legno trattato con cera d'api appartiene ad un gruppo proprio, a differenza degli altri campioni che sono riferibili a più gruppi.

Tabella 60.8 Media del rapporto lignina/cellulosa per ogni tempo di esposizione (t) suddiviso per i trattamenti effettuati

Trattamento	Tempo	Lignina/cellulosa media	Gruppo
Legno Normale	0	2,59418	17, 18, 19
Legno Con Cera	0	2,62860	18, 19
Legno Con Vetrino	0	2,63501	18, 19
Legno Con Linfoil®	0	2,65549	19
Legno Con Gomma Lacca	0	2,67649	19
Legno Con Vetrino	12	2,22797	14, 15, 16
Legno Con Linfoil®	12	2,27837	14, 15, 16
Legno Normale	12	2,31569	14, 15, 16, 17
Legno Con Cera	12	2,35751	15, 16, 17, 18
Legno Con Gomma Lacca	12	2,42629	16, 17, 18, 19
Legno Normale	24	1,82801	13
Legno Con Vetrino	24	1,87347	13
Legno Con Cera	24	1,93548	13
Legno Con Linfoil®	24	2,04237	13, 14
Legno Con Gomma Lacca	24	2,10078	13, 14, 15
Legno Con Cera	96	1,31218	11, 12
Legno Con Vetrino	96	1,34542	11, 12
Legno Con Linfoil®	96	1,36586	11, 12
Legno Con Gomma Lacca	96	1,49074	12
Legno Normale	96	1,52868	12
Legno Con Linfoil®	168	1,02344	8, 9, 10
Legno Con Cera	168	1,09628	9, 10, 11
Legno Normale	168	1,11075	9, 10, 11
Legno Con Vetrino	168	1,13570	9, 10, 11
Legno Con Gomma Lacca	168	1,19384	10, 11
Legno Con Vetrino	312	0,72508	4, 5, 6, 7
Legno Con Cera	312	0,72604	4, 5, 6, 7
Legno Con Linfoil®	312	0,74296	5, 6, 7, 8
Legno Con Gomma Lacca	312	0,80853	6, 7, 8
Legno Normale	312	0,85565	7, 8, 9
Legno Con Cera	504	0,44521	1, 2, 3, 4
Legno Con Linfoil®	504	0,52252	1, 2, 3, 4, 5, 6
Legno Con Vetrino	504	0,54933	1, 2, 3, 4, 5, 6
Legno Con Gomma Lacca	504	0,56348	2, 3, 4, 5, 6
Legno Normale	504	0,63167	3, 4, 5, 6, 7
Legno Con Cera	672	0,35249	1, 2, 3
Legno Con Vetrino	672	0,35860	1, 2, 3
Legno Con Linfoil®	672	0,45320	1, 2, 3, 4
Legno Con Gomma Lacca	672	0,49913	1, 2, 3, 4, 5
Legno Normale	672	0,51307	1, 2, 3, 4, 5
Legno Con Cera	840	0,31694	1, 2
Legno Con Linfoil®	840	0,35831	1, 2, 3
Legno Con Vetrino	840	0,36005	1, 2, 3
Legno Con Gomma Lacca	840	0,37684	1, 2, 3
Legno Normale	840	0,49417	1, 2, 3, 4, 5
Legno Con Cera	1008	0,26504	1
Legno Con Linfoil®	1008	0,30727	1, 2
Legno Con Vetrino	1008	0,37282	1, 2, 3
Legno Normale	1008	0,42682	1, 2, 3
Legno Con Gomma Lacca	1008	0,43018	1, 2, 3

In tabella 61.8 si può osservare come, per ognuno dei trattamenti effettuati, si verifichi un progressivo incremento dei valori medi del rapporto carbonile/cellulosa.

Si può osservare come, nel legno trattato con vetrini sui quali è stata applicata cera d'api, il valore medio del rapporto carbonile/cellulosa aumenti da 2,90 (T=0) a 8,47 (T=1008). Ciò si verifica anche nel legno trattato con la gomma lacca, dove il valore medio di questo rapporto aumenta da 3,33(T=0) a 8,80(T=1008).

Il legno trattato con il Linfoil® presenta un valore medio del rapporto carbonile/cellulosa che aumenta da 3,14(T=0) a 8,14(T=1008). Anche il legno sul quale sono stati posizionati vetrini senza trattamento presenta un incremento del valore medio da 3(T=0) a 9,31(T=1008).

Infine si può osservare come, nel caso del legno sul quale non è stato applicato alcun trattamento, il valore medio del rapporto carbonile/cellulosa aumenti da 2,96(T=0) a 7,19 (T=840), per poi decrescere nuovamente a 6,50 al tempo finale (T=1008). In generale si può osservare che, al contrario del rapporto lignina/cellulosa, il valore medio del rapporto carbonile/cellulosa in ogni trattamento, va progressivamente aumentando con l'esposizione alla radiazione solare.

Dalla tabella 61.8 si può osservare che, per il legno trattato con cera d'api, si riscontrano gli stessi gruppi fino al tempo di 96 ore.

Alle 168 e 312 ore si riscontrano gli stessi gruppi, così come dalle 312 alle 504 ore e dalle 672 alle 1008 ore di esposizione.

Per quanto riguarda il legno trattato con gomma lacca, non ci sono cambiamenti statistici significativi, fatta eccezione alle 1008 ore, in cui i campioni sono riferibili a due gruppi propri. Nel legno trattato con Linfoil® i campioni appartengono nelle prime 12 ore di esposizione agli stessi gruppi, per poi differenziarsi progressivamente con l'aumentare delle ore di esposizione e mostrare un cambiamento statisticamente significativo dalle 672 ore alle 1008 ore. Nel caso del legno protetto da vetrini tal quali, si può osservare un cambiamento netto alle 168 ore e alle 672 ore.

Infine, per il legno normale, si può osservare un cambiamento significativo alle 96 ore di esposizione

Tabella 61.8 Media del rapporto carbonile/cellulosa in funzione del tipo di trattamento per ogni tempo di esposizione (t)

Trattamento	Tempo	Carbonile/cellulosa media	Gruppo
Legno Normale	0	2,96817	1, 2
Legno Normale	24	3,78532	1, 2, 3, 4
Legno Normale	12	3,83452	1, 2, 3, 4
Legno Normale	96	5,04294	5, 6, 7
Legno Normale	312	5,21904	6, 7, 8, 9
Legno Normale	168	5,30660	6, 7, 8
Legno Normale	504	6,07468	8, 9, 10, 11, 12, 13
Legno Normale	1008	6,50895	11, 12, 13, 14, 15, 16, 17
Legno Normale	672	6,79981	15, 16, 17, 18
Legno Normale	840	7,19572	10,11, 12, 13, 14, 15,16
Legno Con Vetrino	0	3,00859	1, 2
Legno Con Vetrino	12	3,89823	1, 2, 3, 4
Legno Con Vetrino	24	4,15088	3, 4, 5
Legno Con Vetrino	96	5,02346	5, 6, 7
Legno Con Vetrino	312	6,11986	10, 11, 12, 13, 14, 15, 16
Legno Con Vetrino	168	6,49055	8, 9, 10, 11, 12, 13
Legno Con Vetrino	504	7,47512	16, 17, 18, 19
Legno Con Vetrino	672	8,50816	20, 21, 22
Legno Con Vetrino	840	8,66914	20, 21, 22
Legno Con Vetrino	1008	9,31773	22
Legno Con Cera	0	2,90477	1
Legno Con Cera	12	3,84082	1, 2, 3, 4
Legno Con Cera	24	4,08723	3, 4, 5
Legno Con Cera	96	4,55111	4, 5, 6
Legno Con Cera	168	5,92396	7, 8, 9, 10, 11, 12
Legno Con Cera	312	6,16330	8, 9, 10, 11, 12, 13, 14
Legno Con Cera	504	6,95144	13, 14, 15, 16, 17
Legno Con Cera	672	7,47532	16, 17, 18, 19
Legno Con Cera	840	7,73442	17, 18, 19, 20
Legno Con Cera	1008	8,47469	19, 20, 21, 22
Legno Con Linfoil®	0	3,14484	1, 2, 3
Legno Con Linfoil®	12	3,95956	2, 3, 4
Legno Con Linfoil®	24	4,38753	4, 5, 6
Legno Con Linfoil®	96	5,28527	6, 7, 8
Legno Con Linfoil®	312	5,72221	7, 8, 9, 10, 11
Legno Con Linfoil®	168	5,80753	7, 8, 9, 10
Legno Con Linfoil®	504	6,86123	12, 13, 14, 15, 16, 17
Legno Con Linfoil®	840	7,43111	18, 19, 20, 21
Legno Con Linfoil®	672	7,79280	16, 17, 18
Legno Con Linfoil®	1008	8,14692	18, 19, 20, 21
Legno Con Gomma Lacca	0	3,33769	1, 2, 3
Legno Con Gomma Lacca	12	3,73428	1, 2, 3, 4
Legno Con Gomma Lacca	24	3,84806	1, 2, 3, 4
Legno Con Gomma Lacca	96	5,25447	6, 7, 8
Legno Con Gomma Lacca	168	6,02700	7, 8, 9, 10, 11, 12, 13
Legno Con Gomma Lacca	312	6,32084	9, 10, 11, 12, 13, 14, 15
Legno Con Gomma Lacca	504	6,84932	12, 13, 14, 15, 16, 17
Legno Con Gomma Lacca	840	7,16898	15, 16, 17, 18
Legno Con Gomma Lacca	672	7,21096	14, 15, 16, 17, 18
Legno Con Gomma Lacca	1008	8,80250	21, 22

In tabella 62.8 viene riportato il valore medio del rapporto carbonile/cellulosa in funzione di ogni tempo di esposizione (0-12-24-96-168-312-504-672-840-1008) suddiviso per ognuno dei trattamenti effettuati.

Dai risultati ottenuti, si può notare che al tempo di esposizione iniziale, il legno trattato con cera d'api appartenga ad un solo gruppo, mentre gli altri campioni appartengono a più gruppi, non mostrando tuttavia differenze significative.

Al tempo di esposizione di 12, 24, 96, 168, 312, 504, 672 e 840 i vari set di campioni sono attribuibili a differenti gruppi, senza quindi mostrare differenze statisticamente significative.

Invece, per quanto riguarda il tempo di esposizione finale (T=1008), l'unico set di campioni che risulta appartenere ad un unico gruppo è quello del legno coperto con vetrino tal quale.

Tabella 62.8 Media del rapporto carbonile/cellulosa per ogni tempo di esposizione (t) suddiviso per i trattamenti effettuati

Trattamento	Tempo	Carbonile/cellulosa media	Gruppo
Legno Con Cera	0	2,90477	1
Legno Normale	0	2,96817	1, 2
Legno Con Vetrino	0	3,00859	1, 2
Legno Con Linfoil®	0	3,14484	1,2, 3
Legno Con Gomma Lacca	0	3,33769	1,2, 3
Legno Con Gomma Lacca	12	3,73428	1, 2, 3, 4
Legno Normale	12	3,83452	1, 2, 3, 4
Legno Con Cera	12	3,84082	1, 2, 3, 4
Legno Con Vetrino	12	3,89823	1, 2, 3, 4
Legno Con Linfoil®	12	3,95956	2, 3, 4
Legno Normale	24	3,78532	1, 2, 3, 4
Legno Con Gomma Lacca	24	3,84806	1, 2, 3, 4
Legno Con Cera	24	4,08723	3, 4, 5
Legno Con Vetrino	24	4,15088	3, 4, 5
Legno Con Linfoil®	24	4,38753	4, 5, 6
Legno Con Cera	96	4,55111	4, 5, 6
Legno Con Vetrino	96	5,02346	5, 6, 7
Legno Normale	96	5,04294	5, 6, 7
Legno Con Gomma Lacca	96	5,25447	6, 7, 8
Legno Con Linfoil®	96	5,28527	6, 7, 8
Legno Normale	168	5,30660	6, 7, 8, 9
Legno Con Linfoil®	168	5,80753	7, 8, 9, 10, 11
Legno Con Cera	168	5,92396	7, 8, 9, 10, 11, 12
Legno Con Gomma Lacca	168	6,02700	7, 8, 9, 10, 11, 12, 13
Legno Con Vetrino	168	6,49055	10, 11, 12, 13, 14, 15, 16
Legno Normale	312	5,21904	6, 7, 8
Legno Con Linfoil®	312	5,72221	7, 8, 9, 10
Legno Con Vetrino	312	6,11986	8, 9, 10, 11, 12, 13
Legno Con Cera	312	6,16330	8, 9, 10, 11, 12, 13, 14
Legno Con Gomma Lacca	312	6,32084	9, 10, 11, 12, 13, 14, 15
Legno Normale	504	6,07468	8, 9, 10, 11, 12, 13
Legno Con Gomma Lacca	504	6,84932	12, 13, 14, 15, 16, 17
Legno Con Linfoil®	504	6,86123	12, 13, 14, 15, 16, 17
Legno Con Cera	504	6,95144	13, 14, 15, 16, 17
Legno Con Vetrino	504	7,47512	16, 17, 18, 19
Legno Normale	672	6,79981	11, 12, 13, 14, 15, 16, 17
Legno Con Gomma Lacca	672	7,21096	15, 16, 17, 18
Legno Con Cera	672	7,47532	16, 17, 18, 19
Legno Con Linfoil®	672	7,79280	18, 19, 20, 21
Legno Con Vetrino	672	8,50816	20, 21, 22
Legno Con Gomma Lacca	840	7,16898	14, 15, 16, 17, 18
Legno Normale	840	7,19572	15, 16, 17, 18
Legno Con Linfoil®	840	7,43111	16, 17, 18
Legno Con Cera	840	7,73442	17, 18, 19, 20
Legno Con Vetrino	840	8,66914	20, 21, 22
Legno Normale	1008	6,50895	10, 11, 12, 13, 14, 15, 16
Legno Con Linfoil®	1008	8,14692	18, 19, 20, 21
Legno Con Cera	1008	8,47469	19, 20, 21, 22
Legno Con Gomma Lacca	1008	8,80250	21, 22
Legno Con Vetrino	1008	9,31773	22

Analogamente al rapporto lignina/cellulosa, anche i valori medi del rapporto lignina/carbonile, subiscono un progressivo decremento con l'aumentare del tempo di esposizione a luce solare simulata (Tab. 7.63).

Infatti si può notare come il valore medio del rapporto lignina/carbonile decresca da 0,92 (T=0) a 0,03 (T=1008) per il legno trattato con vetrini sui quali è stata applicata cera d'api.

Allo stesso modo anche per il legno trattato con gomma lacca si possono notare valori medi che decrescono da 0,80 (T=0) a 0,04 (T=1008).

Anche il legno trattato con Linfoil® presenta valori medi del rapporto lignina/carbonile che diminuiscono da 0,84 (T=0) a 0,03 (T=1008).

Il valore medio del rapporto lignina/carbonile registrato per il legno sul quale sono stati posizionati vetrini tal quali decresce da 0,88 (T=0) a 0,03 (T=1008).

Infine si può notare che, anche per il legno sul quale non è stato effettuato alcun trattamento, si verifica un graduale decremento del valore medio da 0,87 (T=0) a 0,06 (T=1008).

In tabella 63.8 sono riportati i gruppi di appartenenza dei vari trattamenti ad ogni tempo di esposizione. Si può notare che nel legno trattato con cera d'api è presente una differenza statistica elevata in quanto c'è una differenza notevole dei gruppi statistici fino alle 312 ore. Dalle 504 alle 1008 ore invece, i campioni appartengono agli stessi gruppi statistici.

Questo andamento si può osservare anche nel legno trattato con gomma lacca, nel legno trattato con Linfoil®, nel legno protetto da vetrini tal quali e nel legno senza trattamento.

Tabella 63.8 Media del rapporto lignina/carbonile in funzione del tipo di trattamento per ogni tempo di esposizione (t)

Trattamento	Tempo	Lignina/carbonile media	Gruppo
Legno Normale	0	0,87923	15, 16
Legno Normale	12	0,60869	12, 13
Legno Normale	24	0,48826	10
Legno Normale	96	0,30580	9
Legno Normale	168	0,21046	8
Legno Normale	312	0,16590	6, 7, 8
Legno Normale	504	0,10653	2, 3, 4, 5
Legno Normale	672	0,07750	1, 2, 3, 4
Legno Normale	840	0,07104	1, 2, 3
Legno Normale	1008	0,06673	1, 2
Legno Con Vetrino	0	0,88755	15, 16
Legno Con Vetrino	12	0,57310	11, 12
Legno Con Vetrino	24	0,45368	10
Legno Con Vetrino	96	0,27296	9
Legno Con Vetrino	168	0,17615	7, 8
Legno Con Vetrino	312	0,11767	3, 4, 5, 6
Legno Con Vetrino	504	0,07221	1, 2, 3
Legno Con Vetrino	672	0,04285	1
Legno Con Vetrino	840	0,04042	1
Legno Con Vetrino	1008	0,03970	1
Legno Con Cera	0	0,92512	16
Legno Con Cera	12	0,62010	12, 13
Legno Con Cera	24	0,47198	10
Legno Con Cera	96	0,29141	9
Legno Con Cera	168	0,18652	8
Legno Con Cera	312	0,11835	3, 4, 5, 6
Legno Con Cera	504	0,06411	1, 2
Legno Con Cera	672	0,04695	1
Legno Con Cera	840	0,04067	1
Legno Con Cera	1008	0,03210	1
Legno Con Linfoil®	0	0,84922	14, 15
Legno Con Linfoil®	12	0,57585	11, 12
Legno Con Linfoil®	24	0,46255	10
Legno Con Linfoil®	96	0,26016	9
Legno Con Linfoil®	168	0,17512	7, 8
Legno Con Linfoil®	312	0,13006	5, 6, 7
Legno Con Linfoil®	504	0,07526	1, 2, 3
Legno Con Linfoil®	672	0,06423	1, 2
Legno Con Linfoil®	840	0,04862	1
Legno Con Linfoil®	1008	0,03744	1
Legno Con Gomma Lacca	0	0,80947	14
Legno Con Gomma Lacca	12	0,65336	13
Legno Con Gomma Lacca	24	0,54526	11
Legno Con Gomma Lacca	96	0,28199	9
Legno Con Gomma Lacca	168	0,19435	8
Legno Con Gomma Lacca	312	0,12433	4, 5, 6
Legno Con Gomma Lacca	504	0,08057	1, 2, 3, 4
Legno Con Gomma Lacca	672	0,06847	1, 2
Legno Con Gomma Lacca	840	0,05122	1
Legno Con Gomma Lacca	1008	0,04685	1

In tabella 64.8 viene riportato il valore medio del rapporto lignina/carbonile in funzione di ogni tempo di esposizione (0-12-24-96-168-312-504-672-840-1008) suddiviso per ognuno dei trattamenti effettuati.

Si può osservare che al tempo di esposizione iniziale il legno trattato con gomma lacca e con cera d'api, appartengono ad un gruppo proprio, mentre gli altri campioni sono riferibili a due gruppi, senza tuttavia mostrare delle differenze statisticamente rilevanti.

Anche al tempo di 12 ore di esposizione il legno trattato con gomma lacca è attribuito ad un gruppo a se, al contrario degli altri set di campioni che appartengono a due gruppi.

Ai tempi di esposizione di 24 e 96 ore si nota invece che i vari set di campioni sono riferibili ad un unico gruppo di appartenenza, che è differente solo nella gomma lacca. Per quanto riguarda il tempo di esposizione di 168 ore, fatta eccezione per il legno trattato con Linfoil® e con vetrino tal quale che appartengono a due gruppi, gli altri set sono riferibili ad un solo gruppo.

Ai tempi di esposizione di 312 ore e di 504 ore invece, tutti i set di campioni appartengono a più gruppi distinti.

Nel tempo di esposizione di 672 ore si può notare che il legno con cera d'api e con vetrino tal quale appartengono al medesimo gruppo, mentre gli altri set di campioni sono riferibili a gruppi distinti.

Per quanto riguarda il tempo di esposizione di 840 ore, si può osservare come, ad eccezione del legno senza trattamento che è riferibile a tre gruppi distinti, gli altri set di campioni appartengano al medesimo gruppo.

Infine, anche per il tempo di esposizione finale, i vari set di campioni appartengono allo stesso gruppo, fatta eccezione per il legno normale che è riferibile a due gruppi differenti.

Tabella 64.8 Media del rapporto lignina/carbonile per ogni tempo di esposizione (t) suddiviso per i trattamenti effettuati

Trattamento	Tempo	Lignina/carbonile media	Gruppo
Legno Con Gomma Lacca	0	0,80947	14
Legno Con Linfoil® ®	0	0,84922	14, 15
Legno Normale	0	0,87923	15, 16
Legno Con Vetrino	0	0,88755	15, 16
Legno Con Cera	0	0,92512	16
Legno Con Vetrino	12	0,57310	11, 12
Legno Con Linfoil® ®	12	0,57585	11, 12
Legno Normale	12	0,60869	12, 13
Legno Con Cera	12	0,62010	12, 13
Legno Con Gomma Lacca	12	0,65336	13
Legno Con Vetrino	24	0,45368	10
Legno Con Linfoil® ®	24	0,46255	10
Legno Con Cera	24	0,47198	10
Legno Normale	24	0,48826	10
Legno Con Gomma Lacca	24	0,54526	11
Legno Con Linfoil® ®	96	0,26016	9
Legno Con Vetrino	96	0,27296	9
Legno Con Gomma Lacca	96	0,28199	9
Legno Con Cera	96	0,29141	9
Legno Normale	96	0,30580	9
Legno Con Linfoil® ®	168	0,17512	7, 8
Legno Con Vetrino	168	0,17615	7, 8
Legno Con Cera	168	0,18652	8
Legno Con Gomma Lacca	168	0,19435	8
Legno Normale	168	0,21046	8
Legno Con Vetrino	312	0,11767	3, 4, 5, 6
Legno Con Cera	312	0,11835	3, 4, 5, 6
Legno Con Gomma Lacca	312	0,12433	4, 5, 6
Legno Con Linfoil® ®	312	0,13006	5, 6, 7
Legno Normale	312	0,16590	6, 7, 8
Legno Con Cera	504	0,06411	1, 2
Legno Con Vetrino	504	0,07221	1, 2, 3
Legno Con Linfoil® ®	504	0,07526	1, 2, 3
Legno Con Gomma Lacca	504	0,08057	1, 2, 3, 4
Legno Normale	504	0,10653	2, 3, 4, 5
Legno Con Vetrino	672	0,04285	1
Legno Con Cera	672	0,04695	1
Legno Con Linfoil® ®	672	0,06423	1, 2
Legno Con Gomma Lacca	672	0,06847	1, 2
Legno Normale	672	0,07750	1, 2, 3, 4
Legno Con Vetrino	840	0,04042	1
Legno Con Cera	840	0,04067	1
Legno Con Linfoil® ®	840	0,04862	1
Legno Con Gomma Lacca	840	0,05122	1
Legno Normale	840	0,07104	1, 2, 3
Legno Con Cera	1008	0,03210	1
Legno Con Linfoil®	1008	0,03744	1
Legno Con Vetrino	1008	0,03970	1
Legno Con Gomma Lacca	1008	0,04685	1
Legno Normale	1008	0,06673	1, 2

9 DISCUSSIONI

9.1 Risultati sul colore

Con l'aumentare del tempo di esposizione alla radiazione luminosa in Solar Box, le coordinate colorimetriche L^* , a^* , b^* tendono a subire delle modifiche mostrando degli andamenti simili sia nel legno naturale senza trattamento che nel legno trattato mediante l'ausilio dei vetrini. Prendendo in considerazione le misure effettuate senza vetrino, è possibile osservare che per tutto il ciclo di invecchiamento artificiale (0-1008 ore), il trend generale è caratterizzato da una diminuzione della luminosità (L^*) ed un aumento delle coordinate cromatiche (a^* e b^*) (tab. 65.9).

Tabella 65.9 valori delle coordinate $L^*a^*b^*$ nel legno con i rispettivi trattamenti (misure senza vetrino)

Time (h)	legno naturale senza trattamento			legno con vetrino			legno con vetrino + cera			legno con vetrino +Linfoil®			legno con vetrino + gomma lacca		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
0	80,2	3,9	18,8	80,2	4,0	18,8	79,2	4,2	19,3	79,7	4,1	18,9	79,4	3,9	18,8
12	78,7	3,8	24,0	78,5	3,7	24,1	78,6	3,6	24,0	78,8	3,7	23,8	80,2	3,3	21,8
24	78,1	4,8	29,2	77,8	4,6	28,9	78,0	4,5	28,8	78,2	4,4	27,9	79,4	3,8	26,2
96	76,0	6,6	32,0	76,0	6,4	32,0	75,8	6,5	32,8	75,8	6,5	32,8	77,3	5,7	31,9
168	72,3	9,0	35,2	73,9	7,8	33,6	74,0	8,0	34,2	74,8	7,4	33,1	75,0	7,1	33,4
312	73,2	8,7	34,1	73,5	8,2	33,2	73,5	8,4	33,7	73,8	8,1	33,2	74,5	8,0	33,5
504	69,5	10,0	34,7	72,4	8,8	32,6	72,5	9,0	32,7	74,1	8,4	32,1	73,0	8,5	32,4
672	69,1	9,8	33,6	73,1	8,5	30,8	73,5	8,1	29,9	73,3	8,1	30,4	72,4	8,4	31,0
840	70,5	9,1	32,7	72,6	8,1	30,4	72,7	8,1	30,3	73,1	7,9	30,0	72,3	8,1	29,8
1008	69,7	9,4	32,3	72,4	8,3	29,7	72,7	8,2	29,5	73,1	8,0	29,3	72,5	8,3	29,3

Il legno naturale, cambia rapidamente il suo colore originale in particolar modo, i dati riportati in tabella mostrano che il parametro L^* diminuisce da 80,2 a 69,7 pur presentando delle fasi oscillatorie intermedie infatti il trend è caratterizzato da un marcato decremento nelle ore iniziali di irraggiamento fino a 168 ore ($L^*=72,3$), dopo di che si nota un incremento del valore al tempo di esposizione intermedio di 312 ore ($L^*=73,2$), una ulteriore diminuzione tra le 504 e le 672 ore ($L^*=69,1$) e infine un aumento che rimane costante nei tempi finali $T=840-1008$ ore ($L^*=70,5$ e $69,7$ rispettivamente).

I parametri a^* e b^* presentano un andamento contrario, mostrando valori bassi nelle prime ore di esposizione ($T=0$), per poi crescere costantemente nei tempi di esposizione intermedi e rimanere costanti nei tempi finali ($T=840$, $T=1008$). Il parametro a^* cresce da 3,9 a 9,4 mentre b^* da 18,8 a 32,3. Questo tipo di andamento delle coordinate colorimetriche nel legno non trattato è già stato descritto da altri autori (Pandey, 2005a; Sharratt et al., 2009; Tolvaj & Mitsui, 2010 Pelosi et al. 2013).

Il monitoraggio colorimetrico del legno trattato ha dimostrato che anche per i rispettivi campioni si verifica un rapido cambiamento di colore della superfici, infatti i parametri L^* , a^* , b^* mostrano un andamento simile sia nel legno non trattato che nel legno trattato. Tuttavia, occorre specificare che nel legno normale senza trattamento l'entità delle variazioni di colore risulta essere più marcata rispetto ai campioni trattati. Prendendo infatti in considerazione i valori delle coordinate colorimetriche al tempo iniziale ($T=0$) e al tempo finale ($T= 1008$) si evince che, nel legno naturale, il valore di L^* è minore e il valore di a^* e b^* è maggiore, rispetto al legno che è stato trattato con i prodotti presi in esame.

Poiché L^* rappresenta la luminosità del legno ed è una coordinata spaziale che si riscontra nell'intervallo che vada 0(nero) a 100 (bianco), una sua diminuzione comporta un imbrunimento, che quindi è maggiore nel legno non trattato.

Allo stesso modo, essendo a^* e b^* due componenti che rappresentano rispettivamente l'asse che va dal rosso al verde e quella che va dal giallo al blu ed avendo valori che vanno da -60 (rosso, giallo) a + 60 (verde, blu), un loro aumento comporta un cambiamento di colore che si sposta verso i colori precedentemente esposti.

Per apprezzare al meglio i cambiamenti sopra esposti, in fig. 9.95 viene mostrato un diagramma a barre relativo alle differenze ΔL , Δa , Δb per ciascun trattamento e riferite ad alcuni tempi prescelti.

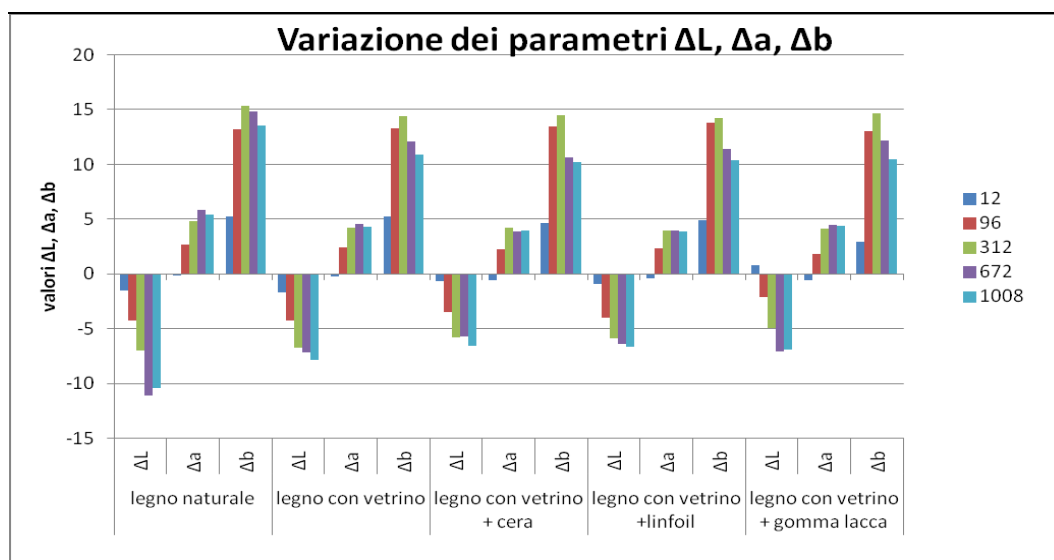


Figura 9.95 Variazione delle coordinate $L^*a^*b^*$ nel legno naturale e trattato con i vetrini, come mostrato dai valori di ΔL , Δa , Δb a causa dell'esposizione alla luce solare accelerata, ai tempi di esposizione prescelti (misure senza vetrino).

Il ΔL , che è il parametro più sensibile per descrivere la qualità superficiale del legno sottoposto ad irradiazione assume valori negativi, il che indica uno scurimento delle superfici, mentre i valori del Δa e del Δb aumentano, determinando un'intensificazione della colorazione gialla

ed una tendenza verso colorazioni bruno-rossastre. Tutto ciò si correla ad un aumento della colorazione giallo / rosso ed è in accordo con un l'aumento delle coordinate a * e b *.

Anche nei campioni trattati il colore varia con il tempo di esposizione, seppur tali cambiamenti sono sicuramente inferiori a quelli osservati per il legno naturale senza alcun trattamento.

Prendendo infatti in considerazione il tempo finale delle 1008 ore possiamo notare che per il legno naturale senza alcun trattamento si registrano i seguenti valori $\Delta L = -10,43$ $\Delta a = 5,41$ $\Delta b = 13,52$ per il legno con vetrino $\Delta L = -7,82$ $\Delta a = 4,29$ $\Delta b = 10,92$ per il legno trattato con cera $\Delta L = -6,53$ $\Delta a = 4,00$ $\Delta b = 10,24$ per il legno trattato con Linfoil® $\Delta L = -6,62$ $\Delta a = 3,90$ $\Delta b = 10,40$ ed infine per il legno trattato con gomma lacca $\Delta L = -6,93$ $\Delta a = 4,42$ $\Delta b = 10,43$. Le minori variazioni di colore si verificano nel caso del trattamento con Linfoil® come già stato dimostrato in altri lavori (Calienzo et al., 2015), segue quindi la cera d'api e la gomma lacca. Anche il vetrino comporta un lieve grado di protezione rilevabile dal confronto dei valori colorimetrici riportati in tabella 66.9

Per tutti i trattamenti le maggiori variazioni colorimetriche si registrano entro 312-504 ore di esposizione dopo questi step i parametri tendono ad assumere valori più stabili.

Tabella 66.9 Valori delle coordinate ΔL , Δa , Δb nel legno con i rispettivi trattamenti (misure senza vetrino)

Time (h)	legno naturale			legno con vetrino			legno con vetrino + cera			legno con vetrino + Linfoil®			legno con vetrino + gomma lacca		
	ΔL	Δa	Δb	ΔL	Δa	Δb	ΔL	Δa	Δb	ΔL	Δa	Δb	ΔL	Δa	Δb
12	-1,50	-0,18	5,22	-1,71	-0,25	5,29	-0,65	-0,55	4,68	-0,89	-0,39	4,90	0,81	-0,56	2,97
24	-2,07	0,88	10,40	-2,40	0,66	10,07	-1,25	0,30	9,55	-1,49	0,29	8,93	-0,06	-0,08	7,36
96	-4,22	2,68	13,24	-4,24	2,40	13,26	-3,49	2,29	13,47	-3,97	2,33	13,83	-2,10	1,84	13,02
168	-7,91	5,02	16,47	-6,30	3,85	14,82	-5,26	3,81	14,93	-4,93	3,25	14,21	-4,43	3,22	14,54
312	-7,01	4,78	15,37	-6,75	4,21	14,38	-5,78	4,21	14,44	-5,90	3,94	14,25	-4,95	4,14	14,67
504	-10,72	6,04	15,96	-7,88	4,83	13,78	-6,71	4,86	13,42	-5,66	4,23	13,15	-6,48	4,63	13,60
672	-11,05	5,84	14,84	-7,17	4,54	12,06	-5,71	3,91	10,64	-6,42	3,93	11,42	-7,05	4,51	12,18
840	-9,64	5,15	13,98	-7,59	4,09	11,63	-6,55	3,92	10,98	-6,64	3,79	11,09	-7,13	4,26	11,00
1008	-10,43	5,41	13,52	-7,82	4,29	10,92	-6,53	4,00	10,24	-6,62	3,90	10,40	-6,93	4,42	10,43

Il ΔE^* esprime la differenza totale di colore che si verifica a seguito del ciclo di invecchiamento artificiale riassumendo il contributo di tutti parametri colorimetrici sopra esposti (ΔL , Δa , Δb).

La tabella 67.9, riporta i valori del ΔE^* del legno ottenuti dalle misure effettuate senza vetrino.

Tabella 67.9 Valori del ΔE^* del legno per ogni trattamento in funzione di ciascun tempo di esposizione (misure senza vetrino).

	ΔE^*	ΔE^*	ΔE^*	ΔE^*	ΔE^*
Time (h)	legno naturale	legno con vetrino	legno con vetrino + cera	legno con vetrino + Linfoil®	legno con vetrino + gomma lacca
12	5,4	5,6	4,8	5,0	3,1
24	10,6	10,4	9,6	9,1	7,4
96	14,2	14,1	14,1	14,6	13,3
168	19,0	16,6	16,3	15,4	15,5
312	17,6	16,4	16,1	15,9	16,0
504	20,2	16,6	15,8	14,9	15,8
672	19,4	14,7	12,7	13,7	14,8
840	17,7	14,5	13,4	13,5	13,8
1008	17,9	14,1	12,8	12,9	13,3

Dopo 1008 ore di invecchiamento artificiale, sia il legno naturale che quello trattato mostrano un significativo cambiamento di colore, evidenziando che anche il legno trattato subisce un processo di fotodegradazione superficiale seppur di minore entità rispetto al legno naturale. Il tasso di variazione è più elevato durante le prime fasi di irradiazione e comunque fino a 312-504 ore in accordo secondo quanto rilevato per le coordinate ΔL , Δa , Δb .

Le variazioni di colore del legno riflettono i cambiamenti chimici che avvengono durante la fotodegradazione. Questi cambiamenti di colore nelle superfici di legno sono indotte da reazioni fotochimiche che portano alla degradazione dei componenti del legno, principalmente lignina, che porta alla generazione di unità cromofore (Pandey et al., 2005).

Gli andamenti delle coordinate colorimetriche $L^*a^*b^*$ riferite alle misure effettuate con il vetrino sono evidenziate nella tabella che segue (tab. 68.9). Lo studio delle variazioni colorimetriche effettuate con il vetrino e quindi con il relativo trattamento superficiale, fornisce indicazioni circa il grado di protezione che questi offrono alla fotodegradazione del legno sottostante ma anche in merito al grado di stabilità colorimetrica che queste finiture hanno nel corso del tempo.

Tabella 68.9 Valori delle coordinate L*a*b* nel legno con i rispettivi trattamenti (misure con vetrino)

Time (h)	legno con vetrino			legno con vetrino + cera			legno con vetrino + Linfoil ®			legno con vetrino + gomma lacca		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	72,8	4,0	18,1	68,2	3,6	16,5	71,0	3,9	17,9	67,6	6,8	42,1
12	72,2	3,9	23,8	70,2	3,4	20,7	70,7	3,7	22,7	66,9	7,5	42,3
24	71,3	4,9	28,2	70,3	4,5	26,3	71,0	4,5	27,1	67,6	8,5	44,6
96	69,6	6,6	31,3	68,2	6,3	29,6	69,3	6,3	30,4	67,4	9,1	41,1
168	67,5	7,9	32,5	66,3	7,8	31,0	66,6	7,3	30,8	65,5	8,5	36,1
312	67,5	8,3	32,1	66,2	8,1	30,8	67,0	7,9	30,8	66,8	8,5	33,7
504	65,8	8,7	31,1	64,0	8,6	29,4	65,9	8,2	29,8	65,3	8,5	31,5
672	66,5	8,5	29,6	64,2	8,1	27,7	65,6	7,9	28,1	64,9	8,3	30,0
840	66,3	8,0	29,0	65,0	7,7	27,2	65,5	7,6	27,3	64,3	8,0	29,0
1008	65,5	8,1	28,0	65,4	7,7	26,4	65,1	7,7	26,8	64,4	8,1	28,3

Per tutti i trattamenti testati, si verifica uno scurimento della superficie evidenziata dalla diminuzione del parametro (L*). Nello specifico è rilevabile una forte diminuzione della luminosità per il legno con il vetrino ($T_0=72,8$ $T_{1008}= 65,5$) e per il Linfoil® ($T_0=71$ $T_{1008}=65$). Al contrario la cera subisce poche variazioni ($T_0 =68,2$ $T_{1008}= 65,4$) e anche la gomma lacca presenta un andamento più stabile ($T_0 =67,6$ $T_{1008}= 64,4$).

L'aumento della coordinata a* indica che l'esposizione all'irradiazione artificiale determina una tendenza della superficie verso colorazioni più rossastre. In tal caso si evidenzia un forte aumento per il legno con vetrino ($T_0=4,0$ $T_{1008}= 8,1$) per la cera ($T_0=3,6$ $T_{1008}=7,7$) per il Linfoil® ($T_0=3,9$ $T_{1008}=7,7$). Nel caso della gomma lacca seppur soggetta ad un aumento, la coordinata a* risulta subire variazioni di minore entità rispetto ai casi precedentemente esposti ($T_0=6,8$ $T_{1008}=8,1$).

Dai dati riportati in tabella è possibile notare che per quanto riguarda la coordinata b* si riscontra una differenziazione nei trattamenti effettuati. L'aumento del parametro indica che le superfici hanno subito un forte ingiallimento, e ciò rilevabile per il legno con vetrino ($T_0=18,1$ $T_{1008}= 28$) per la cera ($T_0=16,5$ $T_{1008}=26,4$) per il Linfoil® ($T_0=17,9$ $T_{1008}=26,8$). Per il caso della gomma lacca il parametro b* tende ad una diminuzione ($T_0=42,1$ $T_{1008}=28,3$), ciò determina uno spostamento del colore verso tonalità blu. In fig. 9.96 viene mostrato un diagramma a barre relativo alle differenze ΔL , Δa , Δb per ciascun trattamento e riferite ad alcuni tempi prescelti.

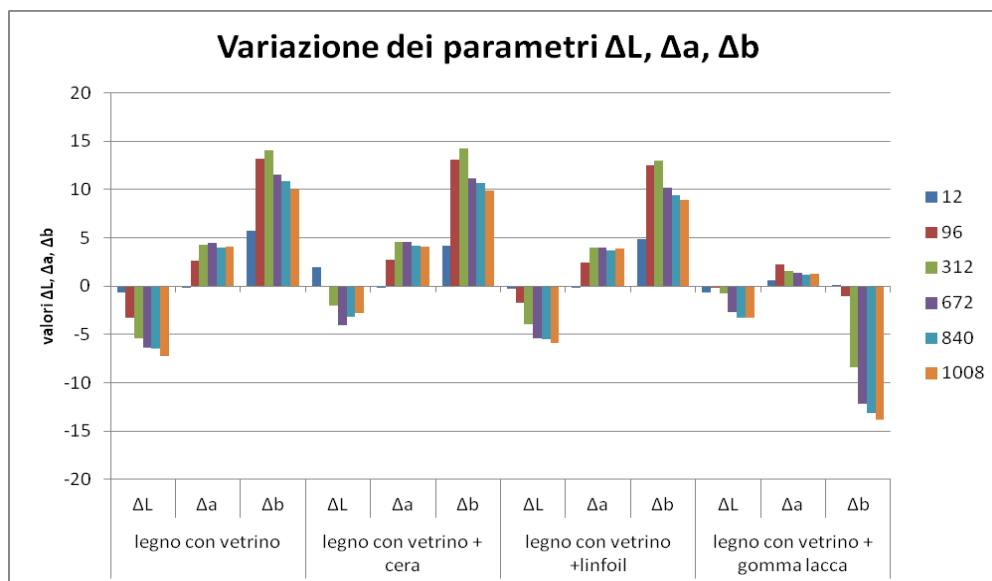


Figura 9.96 Variazione delle coordinate $L^*a^*b^*$ nel legno naturale e trattato con i vetrini, come mostrato dai valori di ΔL , Δa , Δb a causa dell'esposizione alla luce solare accelerata, ai tempi di esposizione prescelti (misure con vetrino).

I valori negativi del ΔL indicano che anche i trattamenti utilizzati reagiscono all'invecchiamento artificiale manifestando la tendenza ad una perdita di luminosità che si traduce in uno scurimento generale della superficie, mentre l'aumento del Δa e del Δb indica che nel corso del tempo le superfici trattate mostrano un aumento della colorazione giallo / rosso.

Il comportamento della gomma lacca differisce da tutti gli altri trattamenti per il fatto che con l'invecchiamento il Δb assume valori negativi determinando una reazione colorimetrica verso tonalità blu ed il Δa e il ΔL presentano delle variazioni più contenute rispetto agli altri casi, confermando quanto già evidenziato per le coordinate $L^* a^*$ e b^* .

Nella cera è evidenziabile una forte tendenza ad assumere colorazioni giallo/ rosso, con l'invecchiamento, probabilmente dovute alla presenza di acidi carbossilici che essendo estremamente suscettibili all'azione della radiazione luminosa tendono a provocare un ingiallimento della superficie

Per tutti i trattamenti le maggiori variazioni colorimetriche si registrano entro 312-504 ore di esposizione dopo questi step i parametri tendono ad assumere valori più stabili (tab. 69.9).

Tabella 69.9 valori delle coordinate ΔL , Δa , Δb nel legno con i rispettivi trattamenti (misure con vetrino).

Time (h)	legno con vetrino			legno con vetrino + cera			legno con vetrino + Linfoil®			legno con vetrino + gomma lacca		
	ΔL	Δa	Δb	ΔL	Δa	Δb	ΔL	Δa	Δb	ΔL	Δa	Δb
12	-0,65	-0,15	5,72	1,97	-0,14	4,20	-0,30	-0,16	4,88	-0,68	0,62	0,17
24	-1,56	0,85	10,14	2,07	0,89	9,80	0,00	0,63	9,19	0,00	1,64	2,49
96	-3,24	2,62	13,22	-0,05	2,75	13,10	-1,72	2,47	12,54	-0,17	2,22	-1,07
168	-5,36	3,93	14,44	-1,94	4,19	14,50	-4,42	3,42	12,97	-2,06	1,65	-6,08
312	-5,37	4,27	14,06	-2,05	4,54	14,25	-3,98	4,00	12,97	-0,78	1,62	-8,40
504	-7,07	4,68	13,02	-4,27	5,04	12,86	-5,13	4,35	11,89	-2,31	1,63	-10,64
672	-6,37	4,49	11,55	-4,05	4,54	11,16	-5,43	3,97	10,21	-2,65	1,41	-12,14
840	-6,50	4,01	10,90	-3,19	4,14	10,66	-5,49	3,73	9,46	-3,23	1,20	-13,18
1008	-7,28	4,05	9,98	-2,80	4,11	9,86	-5,91	3,86	8,91	-3,23	1,27	-13,83

La tabella 70.9 riporta i valori del ΔE^* del legno ottenuti dalle misure effettuate con il vetrino. In generale si può osservare un andamento del ΔE^* simile alle misure ottenute senza vetrino (tab. 8.67) ad eccezione della gomma lacca la quale presenta nei primi step di invecchiamento artificiale una situazione più stabile dal punto di vista colorimetrico rispetto agli altri trattamenti.

Tabella 70.9 Valori del ΔE^* del legno per ogni trattamento in funzione di ciascun tempo di esposizione (misure con vetrino).

Time (h)	ΔE^*	ΔE^*	ΔE^*	ΔE^*
	legno con vetrino	legno con vetrino + cera	legno con vetrino + Linfoil®	legno con vetrino + gomma lacca
12	5,8	4,6	4,9	0,9
24	10,3	10,1	9,2	3,0
96	13,9	13,4	12,9	2,5
168	15,9	15,2	14,1	6,6
312	15,6	15,1	14,1	8,6
504	15,5	14,5	13,7	11,0
672	13,9	12,7	12,2	12,5
840	13,3	11,9	11,6	13,6
1008	13,0	11,0	11,4	14,3

In particolare nel calcolo del ΔE^* sono stati messi a confronto i valori ottenuti dalle misure prese senza vetrino dalle misure prese con il vetrino sopra, nonché dalle misure effettuate sul legno naturale in modo da valutare il grado di protezione che i prodotti testati presentano nei confronti della fotodegradazione.

Nel caso del legno invecchiato con vetrini tal quali, si può notare dal grafico riportato nella fig. 9.97 che comunque il vetrino comporta un lieve grado di protezione nei confronti della radiazione luminosa, infatti i valori del ΔE^* del legno naturale sono più alti rispetto a quelli

degli altri due casi. In particolar modo questa differenziazione incomincia a verificarsi allo step delle 168 ore di invecchiamento, poiché entro le prime 96 ore la variazione di colore si attesta su valori simili.

I ΔE^* ottenuti da misure prese senza vetrino sono più alti rispetto a quelli calcolati a partire da misure prese con il vetrino sopra a conferma del fatto che il vetrino non trattato, funge da barriera nei confronti della radiazione luminosa, diminuendo le differenze di colore.

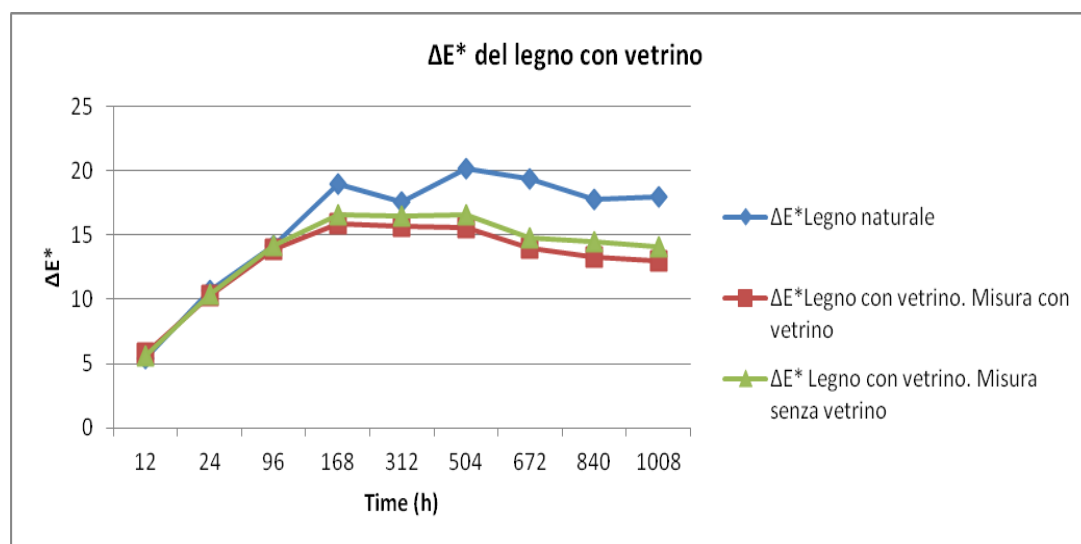


Figura 9.97 Confronto del ΔE^* del legno con e senza vetrino e del legno naturale

Anche la cera offre un certo grado di protezione dalla fotodegradazione poiché, come nel caso precedente i valori del ΔE^* del legno naturale sono più alti rispetto ai valori del ΔE^* derivanti dalle misure prese con e senza vetrino (fig. 9.98).

Nel caso delle misure prese senza vetrino i valori del ΔE^* , sono più alti fatta eccezione per il tempo a 24 ore, in cui invece si verifica il caso contrario, per cui il ΔE^* calcolato a partire da misure con vetrino è maggiore, e fatta eccezione anche per il tempo a 672 ore, in cui i ΔE^* delle due misure quasi si sovrappongono. In generale tutto ciò indica che seppur, la cera funge da protezione per il legno, poiché diminuisce le variazioni di colore, non inibisce completamente il processo di fotodegradazione superficiale dovuto alla radiazione luminosa che comunque riesce a penetrare oltre il film protettivo.

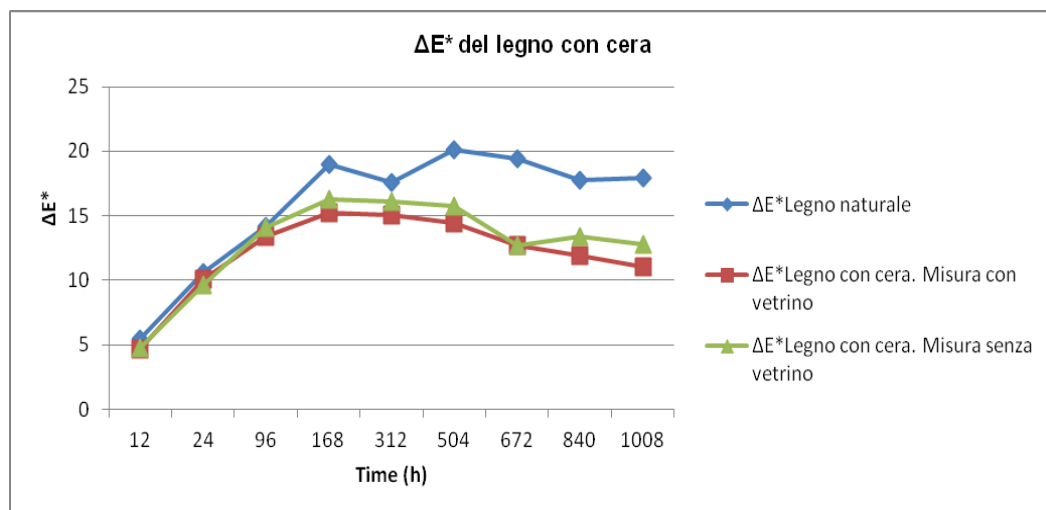


Figura 9.98 Confronto del ΔE^* del legno trattato con cera con e senza vetrino e del legno naturale

I campioni trattati con Linfoil®, hanno mostrato un cambiamento di colore inferiore rispetto ai campioni di legno naturale non trattato (fig. 9.99). Come dimostrato in altri studi, i minori cambiamenti di colore che si verificano nei campioni trattati con Linfoil® sono attribuiti all'effetto protettivo di questo prodotto nei confronti dell'esposizione alla radiazione luminosa che determina nel complesso una attenuazione delle variazioni di colore del legno. I valori del ΔE^* ottenuti a partire dalle misure prese senza vetrino e dalle misure prese con vetrino, non si discostano molto soprattutto nelle ore di esposizioni iniziali.

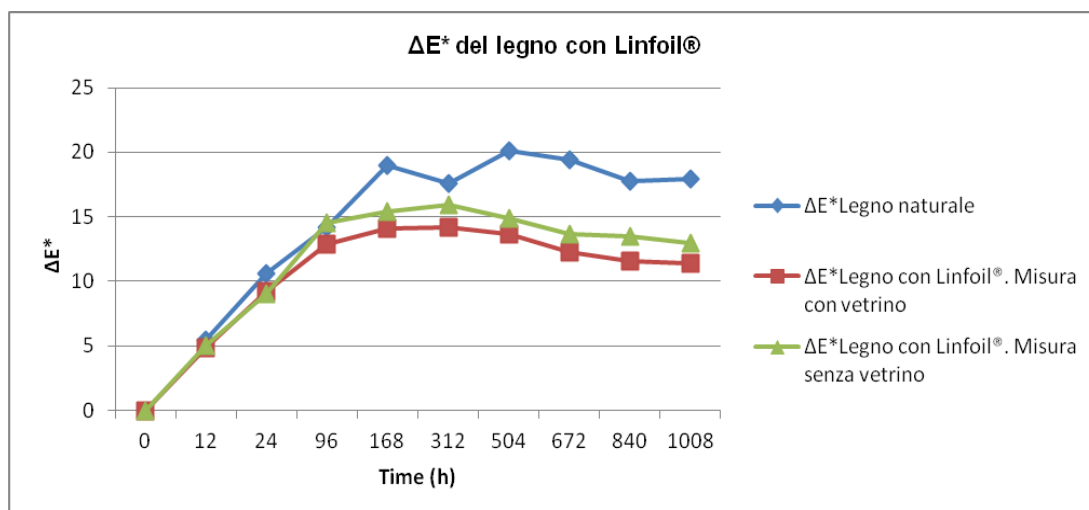


Figura 9.99 Confronto del ΔE^* del legno trattato con Linfoil® con e senza vetrino e del legno naturale.

Il trattamento con la gomma lacca, si discosta da quanto osservato per gli altri casi, infatti la differenza tra i valori del ΔE^* calcolati a partire dalle misure prese senza vetrino e con vetrino sopra è netta. Nel caso delle misure senza vetrino si osserva che comunque il legno ha subito fotodegradazione.

Si può notare che nei tempi di esposizione iniziali ($T=0, T=12, T=24, T=96, T=168, T=312, T=504$) il ΔE^* sia molto più elevato nelle misure prese senza vetrino. Al tempo di 672 ore invece si può notare una leggera differenza di valori di ΔE^* ; al tempo di 840 ore i due ΔE^* si sovrappongono; al tempo di esposizione finale ($T=1008$) invece, si verifica un aumento del ΔE^* preso da misure con il vetrino sopra.

L'andamento della variazione di colore del legno trattato con gomma lacca (fig. 9.100) è sicuramente differente dagli andamenti del legno trattato con gli altri prodotti presi in esame. Questo fenomeno si potrebbe spiegare dal fatto che la gomma lacca per buona parte dell'esposizione alla radiazione luminosa funge da barriera alla luce, diminuendo la variazione di colore del legno.

Con il procedere dell'esposizione la gomma lacca sembra perdere questa capacità preservante.

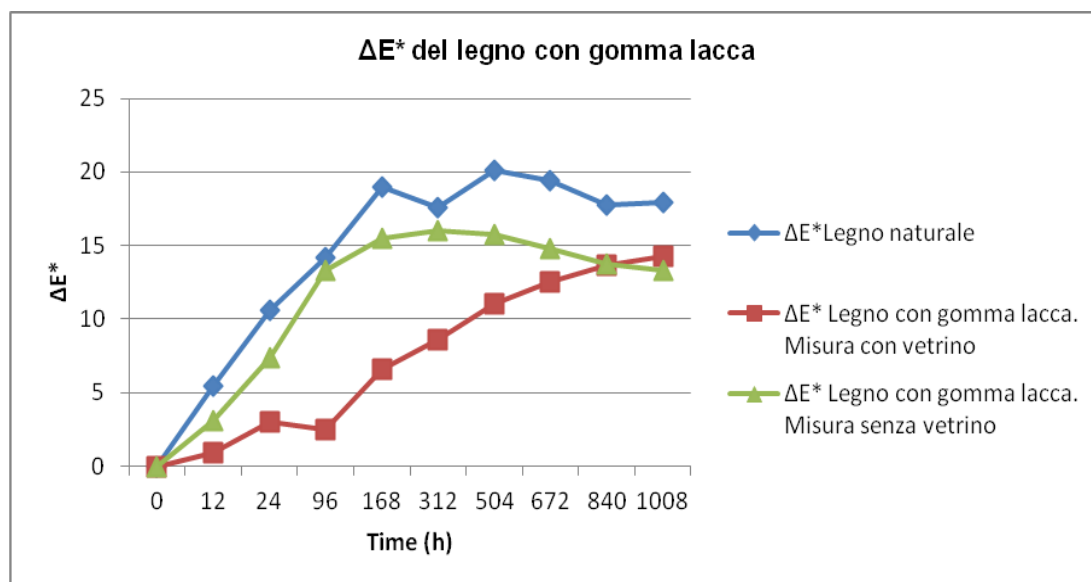


Figura 9.100 Confronto del ΔE^* del legno trattato con gomma lacca con e senza vetrino e del legno naturale

L'analisi della regressione, effettuata sui dati relativi alle misure del legno prese senza vetrino, ci ha permesso di capire le relazioni che legano l'andamento delle coordinate colorimetriche $L^*a^*b^*$ con il tempo di esposizione. Da questa analisi è stato possibile osservare come, per ognuno dei trattamenti effettuati, L^* è decrescente e i valori di a^* e b^* sono crescenti in funzione del tempo di esposizione, confermando l'andamento rilevato dalle medie ottenute a ciascun tempo di esposizione per ogni trattamento (tab 71.9)

Tabella 71.9 Risultati dell'analisi di regressione applicata alle coordinate cromatiche in funzione del tempo di irradiazione

Trattamento	Coordinata cromatica	Regressione	R^2_{adj}	p-level
legno naturale	L*	$t = 4823.962 - 60.505 L^*$	0,582	< 0.001
legno naturale	a*	$t = -441.965 + 107.369a^*$	0,554	< 0.001
legno naturale	b*	$t = -649.964 + 33.050b^*$	0,245	< 0.001
legno protetto con vetrino	L*	$t = 5069.585 - 62.710 L^*$	0,395	< 0.001
legno protetto con vetrino	a*	$t = -436.401 + 116.805a^*$	0,473	< 0.001
legno protetto con vetrino	b*	$t = -411.568 + 26.368b^*$	0,121	< 0.001
legno protetto con vetrino+ gomma lacca	L*	$t = 5898.174 - 73.212 L^*$	0,561	< 0.001
legno protetto con vetrino+ gomma lacca	a*	$t = -449.344 + 125.219a^*$	0,585	< 0.001
legno protetto con vetrino+ gomma lacca	b*	$t = -438.694 + 27.848b^*$	0,155	< 0.001
legno protetto con vetrino+ cera d'api	L*	$t = 6106.615 - 76.515 L^*$	0,437	< 0.001
legno protetto con vetrino+ cera d'api	a*	$t = -455.615 + 119.496a^*$	0,466	< 0.001
legno protetto con vetrino+ cera d'api	b*	$t = -295 + 22.309b^*$	0,085	< 0.001
legno protetto con vetrino+ Linfoil®	L*	$t = 5354.132 - 66.118 L^*$	0,375	< 0.001
legno protetto con vetrino+ Linfoil®	a*	$t = -503.386 + 130.064a^*$	0,107	< 0.001
legno protetto con vetrino+ Linfoil®	b*	$t = -365.086 + 24.993b^*$	0,375	< 0.001

I valori del *p-level* indicano che in tutti i casi studiati i dati sono statisticamente significativi (tab.71.9). In alcuni casi i valori di R^2_{adj} sono piuttosto bassi a causa della possibile dispersione tra i valori osservati e quelli ottenuti dal calcolo del modello di previsione.

L'andamento delle coordinate colorimetriche evidenzia una diminuzione del parametro L^* e un aumento di a^* e b^* . La diminuzione di L^* con l'aumento del tempo di all'irradiazione è stata ampiamente osservata e discussa e può essere associata alla fotodegradazione della lignina che produce gruppi cromofori assorbenti soprattutto nel campo UV della luce solare. La diminuzione della coordinata L^* è maggiore nel legno naturale senza alcuna protezione [$\Delta L^*(L^*_{1008h} - L^*_{0h}) = -10.261$] rispetto a quelli protetti con il vetrino [$\Delta L^*(L^*_{1008h} - L^*_{0h}) = -7.589$], con gomma lacca [$\Delta L^*(L^*_{1008h} - L^*_{0h}) = -6.504$], con cera d'api [$\Delta L^*(L^*_{1008h} - L^*_{0h}) = -6.778$] e con Linfoil® [$\Delta L^*(L^*_{1008h} - L^*_{0h}) = -6.893$]. Questo risultato suggerisce che sia il vetrino che i protettivi utilizzati hanno una chiara influenza sul processo di fotodegradazione del legno riducendo lo scurimento delle superfici.

La stessa tendenza si osserva per le coordinate cromatiche a^* e b^* . Infatti per i campioni di legno naturale senza alcuna protezione l'aumento di a^* [$\Delta a^*(a^*_{1008h} - a^*_{0h}) = 5.413$] e di b^* [$\Delta b^*(b^*_{1008h} - b^*_{0h}) = 13.522$] è maggiore rispetto a quelli protetti dal vetrino [$\Delta a^*(a^*_{1008h} - a^*_{0h}) = 4.285$]; [$\Delta b^*(b^*_{1008h} - b^*_{0h}) = 10.920$] con gomma lacca [$\Delta a^*(a^*_{1008h} - a^*_{0h}) = 4.424$]; [$\Delta b^*(b^*_{1008h} - b^*_{0h}) = 10.426$] con cera d'api [$\Delta a^*(a^*_{1008h} - a^*_{0h}) = 4.004$]; [$\Delta b^*(b^*_{1008h} - b^*_{0h}) = 10.245$] e con Linfoil® [$\Delta a^*(a^*_{1008h} - a^*_{0h}) = 3.899$]; [$\Delta b^*(b^*_{1008h} - b^*_{0h}) = 10.405$].

I risultati ottenuti indicano inoltre che il vetrino ha un importante effetto protettivo sul legno e che i prodotti testati hanno permesso di aumentare minimamente questo effetto.

I risultati del Tukey test hanno consentito di studiare i raggruppamenti statistici dei vari set di campioni durante i tempi di irraggiamento. In generale dopo 504 h ore di irradiazione non è osservabile nessun cambiamento, ciò suggerisce che dopo questo step non si verificano sostanziali modificazioni superficiali del legno. Per quanto riguarda il gruppo dei campioni di legno naturale senza alcuna protezione, il cambiamento si verifica dopo 24 ore di irradiazione, tale comportamento, conferma quanto già rilevato in studi precedenti ossia che il legno tal quale subisce le maggiori variazioni di colore entro le prime 24 ore di invecchiamento artificiale. D'altra parte, campioni di legno protetti da vetrino, vetrino + cera d'api e vetrino + Linfoil® mostrano un cambiamento del raggruppamento statistico a 96 ore di irraggiamento. Infine, i campioni trattati con gommialacca subiscono cambiamenti a 168 ore di esposizione. Questo risultato suggerisce che la gommialacca è in grado di proteggere la superficie del legno contro la fotodegradazione per un tempo maggiore rispetto agli altri prodotti protettivi testati.

9.2 Risultati FT-IR

La spettroscopia infrarossa ha permesso di misurare il grado di fotodegradazione della superficie legnosa dovuta all'ossidazione del legno. I risultati ottenuti attraverso l'utilizzo dello spettrometro a trasformata di Fourier Nicolet Avatar 360, mostrano l'alterazione delle composizione chimica che ha subito il legno di pioppo esposto a luce solare simulata in Solar Box. La tab. 72.9, riporta i valori dei picchi studiati nella sperimentazione riferiti a ciascun trattamento e che riguardano: il gruppo carbonilico (valore di picco 1737 cm^{-1}), il gruppo aromatico della lignina (valore di picco 1507 cm^{-1}) e la cellulosa (valore di picco 1376 cm^{-1}). (Pandey e Pitman, 2003).

Tabella 72.9 Medie dei picchi FTIR in funzione del tempo di esposizione per ciascun trattamento

Time (h)	Legno normale			Legno con vetrino			Legno con cera			Legno con Linfoil®			Legno con gomma lacca		
	I ₁₇₄₀	I ₁₅₀₅	I ₁₃₇₇	I ₁₇₄₀	I ₁₅₀₅	I ₁₃₇₇	I ₁₇₄₀	I ₁₅₀₅	I ₁₃₇₇	I ₁₇₄₀	I ₁₅₀₅	I ₁₃₇₇	I ₁₇₄₀	I ₁₅₀₅	I ₁₃₇₇
0	0,81	0,72	0,30	0,73	0,65	0,25	0,74	0,68	0,28	0,80	0,69	0,26	0,87	0,71	0,28
12	0,73	0,43	0,19	0,64	0,37	0,18	0,80	0,47	0,23	0,71	0,52	0,22	0,59	0,38	0,17
24	0,68	0,32	0,18	0,63	0,28	0,16	0,66	0,30	0,17	0,59	0,26	0,14	0,54	0,28	0,15
96	0,60	0,17	0,12	0,51	0,13	0,10	0,76	0,20	0,16	0,70	0,18	0,14	0,81	0,22	0,16
168	0,73	0,15	0,14	0,77	0,13	0,13	0,76	0,12	0,13	0,84	0,14	0,15	0,74	0,14	0,13
312	0,70	0,11	0,14	0,95	0,11	0,16	1,08	0,11	0,18	0,71	0,09	0,13	0,87	0,10	0,14
504	0,77	0,08	0,13	1,10	0,08	0,15	0,93	0,05	0,14	1,15	0,08	0,17	1,04	0,08	0,16
672	0,63	0,05	0,10	0,86	0,04	0,10	0,88	0,04	0,12	0,77	0,05	0,10	0,78	0,05	0,11
840	0,56	0,04	0,08	0,89	0,03	0,11	0,83	0,03	0,11	0,87	0,04	0,12	1,05	0,05	0,15
1008	0,82	0,05	0,12	1,00	0,04	0,10	1,10	0,03	0,14	0,73	0,03	0,10	0,87	0,04	0,11

In generale, si può notare come la composizione chimica del legno non trattato e quella del legno sul quale sono stati applicati i diversi trattamenti, subisca un andamento simile. Infatti si può osservare l'aumento del picco del gruppo carbonilico, la diminuzione del picco del gruppo aromatico della lignina e l'aumento del valore di picco della cellulosa, a testimonianza del fatto che l'ossidazione fotochimica riguarda principalmente la componente fenolica del legno (Bonamini et al., 2001; Giordano, 1981; Tsoumis, 1991). In particolare, prendendo in considerazione il tempo iniziale (T=0 ore), il tempo intermedio (T=312 ore) e il tempo finale di esposizione alla radiazione luminosa (T=1008 ore), si può notare che, nel caso del legno senza trattamento e del legno invecchiato con vetrini tal quali, il gruppo carbonilico e la cellulosa, mostrano un aumento del loro picco al tempo di esposizione intermedio (T=312). Nel caso del legno invecchiato con vetrini sui quali è stata applicata la cera d'api si può notare che il gruppo aromatico della lignina diminuisce dal tempo iniziale al tempo intermedio (T=312), per poi aumentare di poco al tempo finale (T=1008). Anche la cellulosa mostra il suo picco massimo

al tempo di esposizione intermedio (T=312) per poi diminuire di poco al tempo finale di esposizione (T=1008).

Dopo 312 h di irradiazione, la banda della lignina a 1507 cm^{-1} è quasi completamente scomparsa, dimostrando che, dopo questo tempo, il vetrino ed il vetrino + protezione non mostrano più una barriera nel limitare la fotodegradazione del legno: pertanto il loro effetto protettivo si esplica solo su brevi tempi di esposizione.

Il legno invecchiato con vetrini sui quali sono stati applicati il Linfoil® e la gomma lacca, mostra un andamento lineare dal punto di vista chimico con il trascorrere del tempo di esposizione alla radiazione luminosa, infatti vi è un aumento del gruppo carbonilico, una diminuzione della lignina e un aumento della cellulosa.

La fotodegradazione è correlata principalmente alla decomposizione della lignina, che porta alla generazione di gruppi cromofori assorbenti soprattutto nel campo UV dello spettro solare (Hon, 2001; George et al., 2005; Pandey, 2005a).

Al fine di determinare la relativa variazione del carbonile e della lignina durante la fotodegradazione, sono stati eseguiti i rapporti tra i picchi considerando come riferimento interno il picco a 1377 cm^{-1} identificativo della cellulosa, avendo subito minori variazioni rispetto a quelli considerati (tab. 73.9).

Tabella 73.9 Rapporti dei picchi in funzione del tempo di esposizione
(I_{1508}/I_{1377} ; I_{1740}/I_{1377} ; I_{1508}/I_{1740})

Time (h)	legno naturale			legno con vetrino			legno con vetrino + cera			legno con vetrino + Linfoil			legno con vetrino + gomma lacca		
	I_{1508}/I_{1377}	I_{1740}/I_{1377}	I_{1508}/I_{1740}	I_{1508}/I_{1377}	I_{1740}/I_{1377}	I_{1508}/I_{1740}	I_{1508}/I_{1377}	I_{1740}/I_{1377}	I_{1508}/I_{1740}	I_{1508}/I_{1377}	I_{1740}/I_{1377}	I_{1508}/I_{1740}	I_{1508}/I_{1377}	I_{1740}/I_{1377}	I_{1508}/I_{1740}
0	2,59	2,97	0,88	2,64	3,01	0,89	2,63	2,90	0,93	2,66	3,14	0,85	2,68	3,34	0,81
12	2,32	3,83	0,61	2,23	3,90	0,57	2,36	3,84	0,62	2,47	3,55	0,71	2,43	3,73	0,65
24	1,83	3,79	0,49	1,87	4,15	0,45	1,94	4,09	0,47	2,04	4,39	0,46	2,10	3,85	0,55
96	1,53	5,04	0,31	1,35	5,02	0,27	1,31	4,55	0,29	1,37	5,29	0,26	1,49	5,25	0,28
168	1,11	5,31	0,21	1,14	6,49	0,18	1,10	5,92	0,19	1,02	5,81	0,18	1,19	6,03	0,19
312	0,86	5,22	0,17	0,73	6,12	0,12	0,73	6,16	0,12	0,74	5,72	0,13	0,81	6,32	0,12
504	0,63	6,07	0,11	0,55	7,48	0,07	0,45	6,95	0,06	0,52	6,86	0,08	0,56	6,85	0,08
672	0,51	6,80	0,08	0,36	8,51	0,04	0,35	7,48	0,05	0,45	7,79	0,06	0,50	7,21	0,07
840	0,49	7,20	0,07	0,36	8,67	0,04	0,32	7,73	0,04	0,36	7,43	0,05	0,38	7,17	0,05
1008	0,43	6,51	0,07	0,37	9,32	0,04	0,27	8,47	0,03	0,31	8,15	0,04	0,43	8,80	0,05

In tutti i trattamenti effettuati il rapporto dell'intensità della banda della lignina a 1508 cm^{-1} contro il picco di riferimento della cellulosa 1377 cm^{-1} diminuisce con l'esposizione all'invecchiamento artificiale, infatti dopo 1008 ore di irraggiamento il valore diminuisce di più dell'80%.

L'aumento relativo dei gruppi carbonilici durante il foto-irraggiamento è stato calcolato considerando il rapporto dell'intensità della banda del carbonile a 1737 cm^{-1} contro picco di riferimento a 1376 cm^{-1} . L'intensità della banda dei gruppi carbonilici aumenta in funzione del

tempo di irradiazione. Questo può essere spiegato con la liberazione di gruppi C = O dovuti al processo di degradazione della lignina.

L'analisi della regressione, ci ha permesso di capire le relazioni che legano l'andamento dei picchi degli spettri con il tempo di esposizione (tab. 74.9).

Tabella 74.9 Risultati dell'analisi di regressione applicata ai dati FT-IR calcolato come rapporto tra l'altezza dei picchi riferiti alla lignina, carboidrati e carbonile in funzione del tempo di irradiazione

Trattamento	Rapporto dei picchi	Regressione	R^2_{adj}	p-level
legno naturale senza protezione	lignina/carboidrati	$I_{1507}/I_{1376} = 1.901360 - 0,001847t$	0,646	< 0.001
legno naturale senza protezione	carbonile/carboidrati	$I_{1737}/I_{1376} = 4.041962 + 0.003387t$	0,499	< 0.001
legno protetto con vetrino	lignina/carboidrati	$I_{1507}/I_{1376} = 1.861027 - 0.001933t$	0,645	< 0.001
legno protetto con vetrino	carbonile/carboidrati	$I_{1737}/I_{1376} = 4.213618 + 0.0056451t$	0,668	< 0.001
legno protetto con vetrino+ gomma lacca	lignina/carboidrati	$I_{1507}/I_{1376} = 1.996322 - 0.002034t$	0,619	< 0.001
legno protetto con vetrino+ gomma lacca	carbonile/carboidrati	$I_{1737}/I_{1376} = 4.235206 + 0.004456t$	0,595	< 0.001
legno protetto con vetrino+ cera d'api	lignina/carboidrati	$I_{1507}/I_{1376} = 1.891454 - 0.002057t$	0,632	< 0.001
legno protetto con vetrino+ cera d'api	carbonile/carboidrati	$I_{1737}/I_{1376} = 4.070576 + 0.004786t$	0,629	< 0.001
legno protetto con vetrino+ Linfoil®	lignina/carboidrati	$I_{1507}/I_{1376} = 1.902460 - 0.002001t$	0,609	< 0.001
legno protetto con vetrino+ Linfoil®	carbonile/carboidrati	$I_{1737}/I_{1376} = 4.304963 + 0.004260t$	0,493	< 0.001

I valori del *p-level* indicano che in tutti i casi studiati i dati sono statisticamente significativi.

Da questa analisi è stato possibile osservare come, per ognuno dei trattamenti effettuati, i rapporti lignina/cellulosa e lignina/carbonile sono decrescente mentre il rapporto carbonile/cellulosa è crescente in funzione del tempo di esposizione, confermando l'andamento rilevato dalle medie ottenute a ciascun tempo di esposizione per ogni trattamento.

Questa tendenza può essere osservata sia per il legno non protetto che per i campioni protetti. In generale, come indicato per i dati di colore, anche in questo caso nessun cambiamento può essere osservato dopo 504 ore di irradiazione, suggerendo che le modificazioni chimiche della superficie del legno non si verificano dopo tale step orario.

Così come per i parametri colorimetrici anche per i rapporti tra i picchi considerati è stata condotta un'analisi statistica volta a comprendere se tra i casi studiati ci fossero gruppi significativamente diversi tra loro e per capire tra quali gruppi esistono tali differenze. In tutti i set di campioni il cambiamento del raggruppamento, avviene entro 24 h di esposizione ciò suggerisce che le modificazioni chimiche del legno sono statisticamente significative sin dalle prime ore di irradiazione. Sono stati successivamente studiati i valori medi dei rapporti I_{1507}/I_{1377} ; I_{1737}/I_{1377} ; I_{1507}/I_{1737} ai vari tempi di irraggiamento, riferiti ad ognuno dei trattamenti effettuati.

Il maggior decremento del rapporto lignina/cellulosa, si nota nei campioni di legno trattati con cera d'api (0,26).

Nel caso del rapporto carbonile/cellulosa, si può osservare come, per ognuno dei trattamenti effettuati, si verifichi un progressivo incremento dei valori medi con l'esposizione alla radiazione solare. Si può notare che, nel caso del legno che non ha subito alcun trattamento, il valore medio del rapporto carbonile/cellulosa aumenti di meno rispetto ai campioni di legno trattati.

Il rapporto lignina/carbonile, analogamente al rapporto lignina/cellulosa, subisce un progressivo decremento con l'aumentare del tempo di esposizione a luce solare simulata.

Infatti si può notare come il valore medio del rapporto lignina/carbonile decresca notevolmente nel legno trattato con cera d'api (0,03), nel legno trattato con gomma lacca (0,04), nel legno trattato con Linfoil® (0,03) e anche nel legno sul quale sono stati applicati vetrini tal quali (0,03). Si nota invece un minore decremento del valore medio del rapporto lignina/carbonile nei campioni di legno non trattati (0,06).

Concludendo, si può osservare come il rapporto tra lignina e cellulosa e il rapporto tra lignina e carbonile, diminuisca con le ore di esposizione alla radiazione luminosa, mentre si nota un incremento del rapporto tra carbonile e cellulosa. Ciò è spiegato dal fatto che la componente del legno che maggiormente viene ossidata dalla radiazione luminosa è proprio la lignina.

10 CONCLUSIONI

L'effetto visibile della luce naturale o artificiale, soprattutto delle radiazioni UV, sul legno consiste in un cambiamento di colore, che di solito appare come un effetto di scurimento delle superfici. Questi cambiamenti visibili sono il risultato di modifiche chimiche superficiali che subiscono, in misura diversa, le principali componenti chimiche del legno (Hon 2001; Williams 2005; Teaca et al. 2013; Kataoka et al. 2007). Poiché il cambiamento di colore è il parametro più sensibile alla fotodegradazione del legno, lo studio delle coordinate di colore CIE Lab (L^* , a^* , b^*) e la differenza complessiva di colore ΔE , (che accumula l'effetto di tutte le coordinate colorimetriche) è stata la metodologia impiegata in questo lavoro per valutare le variazioni a causa della fotodegradazione (Timar et al., 2016). Studiare le variazioni superficiali del legno esposto a radiazione luminosa è importante al fine di capire i meccanismi che ne sono la causa, e per individuare possibili soluzioni a queste forme di degrado. Un particolare interesse per questo argomento è legato alla conservazione dei beni culturali di legno. In particolar modo qualora vengano pianificate interventi di restauro e sostituzioni di eventuali componenti degradate, queste devono essere adeguate e simili alla vera età del legno. La situazione diventa ancora più complessa quando diverse specie sono utilizzate contemporaneamente in un singolo manufatto storico esposto alle stesse condizioni di fotodegradazione. Al riguardo è importante conoscere il comportamento individuale di qualsiasi delle suddette specie dal momento che, alcune tendono a scurire, altre assumono una colorazione più chiara o possono essere soggette a variazioni di colore giallo e rosso in misura differente rispetto al loro colore originale (Timar et al., 2016). All'interno di questo contesto riveste particolare importanza l'utilizzo di protettivi naturali (resine, cere, leganti) e preservanti per migliorare la foto stabilità superficiale del legno. Questi materiali sono stati utilizzati fin dal medioevo dagli artisti per proteggere e abbellire le pitture, strumenti musicali e mobili (Azémard et al., 2014). Seppur anche questi possono essere soggetti a diversi processi di degrado (degradazione termica, biodegradazione e fotodegradazione), è importante valutare la loro stabilità nei confronti del foto invecchiamento e delle conseguenti reazioni fotochimiche che si possono innescare poiché i manufatti lignei sono esposti tutti i giorni agli effetti della luce sia naturale che artificiale. Alla luce di queste considerazioni di carattere generale, la sperimentazione esposta, si è resa utile sia per comprendere il grado di stabilità dei protettivi nei confronti dell'invecchiamento che il grado di protezione che questi offrono sullo strato superficiale del legno con il quale sono a contatto.

Nello specifico, lo scopo di questo lavoro è stato quello di studiare l'effetto dei materiali protettivi sulle modifiche in legno di pioppo, come conseguenza dell'invecchiamento artificiale

in ambiente controllato. A partire dai risultati ottenuti in precedenti lavori, si è cercato di comprendere cosa succede alla superficie del legno sotto lo strato protettivo. A tal fine materiali protettivi come la gomma lacca, la cera e il Linfoil® sono stati testati per confrontare gli effetti dei prodotti tradizionali e innovativi generalmente usati sul legno. I campioni coperti da questi strati protettivi sono stati invecchiati artificialmente per 1064 ore. Come confronto sono stati testati anche i campioni non coperti. A ciascun tempo stabilito dalla sperimentazione, ciascun campione è stato esaminato mediante spettrofotometria di riflettanza e FTIR al fine di studiare il colore e le modifiche chimiche che si sono verificate sul legno con e senza protettivo. I dati ottenuti sono stati elaborati al fine di verificare la loro significatività statistica. I risultati hanno evidenziato che i protettivi utilizzati riducono i cambiamenti di colore del legno rispetto ai campioni senza alcun trattamento. La spettroscopia FT-IR ha dimostrato che la fotodegradazione, causa principalmente una decomposizione della lignina con la produzione di nuovi gruppi cromofori sulla superficie del legno. Anche in questo caso il legno non protetto è stato sottoposto a maggiori modifiche rispetto a quello protetto. È interessante notare che i protettivi utilizzati hanno solo un effetto parziale sulla fotodegradazione del legno, riducendo di poco i cambiamenti chimici e colorimetrici. Tali risultati, possono contribuire a valutare gli effetti di protettivi del legno durante l'esposizione alla luce solare. Nel legno di pioppo non trattato i più grandi cambiamenti di colore, si sono verificati già entro le prime 24 ore di esposizione in solar box come riportato anche da altri autori Oltean et al. (2008), Pandey et al. (2003);, 96 h per il vetro, il vetro + cera d'api, vetro + Linfoil®, e 168 ore per il vetro + gomma lacca. Questo risultato suggerisce che i protettivi utilizzati hanno ridotto le modifiche di colore superficiale soprattutto nei primi step di invecchiamento. La gomma lacca ha dimostrato essere il prodotto di protezione più adatto agendo per tempi più lunghi rispetto agli altri protettivi testati.

L'aumento del ΔE diventa meno marcato su tempi di esposizione più lunghi ma raggiunge valori elevati dopo 504 ore ($\Delta E=20,2$). Il fatto che il legno esposto a radiazione luminosa subisca una variazione di colore ed un'alterazione delle sue componenti chimiche, è già stato studiato in letteratura. Il legno di pioppo, preso in esame, ha mostrato una diminuzione della coordinata colorimetrica L^* e un aumento dei parametri a^* e b^* sia nel legno senza alcun trattamento che nel legno trattato. La rapida diminuzione della luminosità (L^*), osservata per i campioni di legno non trattato entro le prime 24 ore di esposizione può essere attribuita a processi di fotodegradazione (Agresti et al 2013), che sono legati principalmente alla decomposizione della lignina, che porta alla generazione di gruppi cromofori assorbenti in particolare nel campo UV dello spettro solare (Hon, 2001; George et al, 2005; Pandey, 2005a).

Dal calcolo del ΔE , è stato possibile osservare che nel caso del legno non trattato, il valore di L^* è minore e a^* e b^* sono maggiori rispetto ai valori degli stessi parametri misurati nel legno trattato con Linfoil®, gomma lacca e cera d'api. Ciò giustifica l'azione preservante di questi prodotti sul legno nei confronti della radiazione luminosa. Le analisi statistiche effettuate hanno permesso di individuare le relazioni che legano l'andamento delle coordinate colorimetriche con il tempo di esposizione. Nei casi in cui sono stati utilizzati la gomma lacca, la cera d'api e il Linfoil®, è stato osservato che i campioni così trattati hanno mostrato una minore alterazione del colore. Le analisi del Linfoil® effettuate in studi precedenti, mediante la spettroscopia FTIR e la GAS Cromatografia di massa (Pelosi et al., 2013) hanno dimostrato che essendo un composto di resine alchidiche e additivi, presenta una elevata stabilità e resistenza nei confronti della radiazione luminosa, in accordo con i risultati di altri autori che hanno studiato la resistenza di questi composti alla fotodegradazione (Peng, 2012). La gomma lacca, è ancora conosciuta come una delle più eleganti finiture per mobili e attualmente utilizzata per il restauro di oggetti d'antiquariato in legno. Tuttavia, i trattamenti basati sulla gommalacca sono influenzati da diversi problemi, soprattutto per quanto riguarda la sensibilità alla luce nel lungo periodo. Sarebbero necessari quindi ulteriori studi al fine di migliorare alcune caratteristiche di questo protettivo, per esempio, resistenza alle modifiche chimiche indotte dalla radiazione luminosa mediante l'aggiunta di agenti chimici al fine di migliorare le prestazioni di questa vernice. (Lacchelli et al., 2013). Con prestazioni migliorate la gomma lacca potrebbe divenire un esempio promettente di vernice per proteggere per la superficie del legno dal foto degrado. L'indagine spettroscopica FT-IR ha mostrato che le modificazioni chimiche sono rilevanti sia su campioni di legno non protetti che protetti e sono causa della fotodegradazione della lignina. La valutazione dei dati FT-IR ha ulteriormente supportato i risultati ottenuti dalle misurazioni di colore. Infatti, anche in questo caso, lo studio degli spettri infrarossi ha dimostrato che i protettivi utilizzati non hanno un effetto significativo sulle modifiche chimiche del legno e che per lunghi tempi di esposizione la lignina degrada completamente. Così, si può affermare che l'effetto protettivo agisce solo su intervallo di tempo breve. Nello specifico le analisi svolte attraverso la spettroscopia FTIR hanno evidenziato che il picco legato alla lignina subisce un forte decremento ed un conseguente incremento viene osservato nel picco legato al gruppo carbonilico, così come per il picco della cellulosa. I picchi degli spettri FTIR normalizzati sono stati analizzati statisticamente. Le analisi svolte attraverso la statistica inferenziale, oltre a confermare quanto osservato sui dati grezzi degli spettri, hanno permesso di ottenere funzioni statisticamente significative, che descrivono l'andamento dei rapporti dei picchi in funzione del tempo di esposizione.

In riferimento ai lavori riscontrabili in letteratura, si può asserire che l'alterazione della lignina sia la causa delle variazioni di colore del legno esposto a luce in ambiente controllato. Questo risultato incoraggia ulteriori approfondimenti del rapporto tra i cambiamenti di colore e la modificazione chimica delle superfici di legno. Questo è di particolare importanza nel settore del patrimonio culturale, perché la comprensione di questo rapporto permette il controllo delle superfici di un manufatto dopo il lavoro di conservazione mediante un metodo semplice ed economico. I risultati di questo lavoro hanno inoltre evidenziato che i materiali di protezione possono avere un effetto parziale sulla fotodegradazione agendo su tempi brevi. Nessun effetto protettivo rilevante contro le modifiche chimiche superficiali è stato rilevato nel corso di tempi più lunghi di esposizione. Questo risultato è particolarmente rilevante in quanto può contribuire ad eseguire una corretta valutazione dei materiali protettivi per legno, per cercare nuovi prodotti e per definire ed impostare le migliori procedure di manutenzione per gli oggetti in legno e manufatti.

11 L'EFFETTO DELL'IRRAGGIAMENTO LASER SUL LEGNO DI PIOPPO TRATTATO

11.1 Premessa

L'applicazione delle finiture superficiali gioca un ruolo importante nell'estetica e nella protezione delle superfici di legno in quanto offre una serie di vantaggi: migliora la foto stabilità dimensionale, mantiene le qualità estetiche, morfologiche e cromatiche di un manufatto. Nel corso del tempo e in considerazione delle condizioni di conservazione, i manufatti hanno bisogno di interventi di pulizia che rimuovono gli strati di finitura invecchiati. I Conservatori spesso utilizzano sostanze chimiche, bisturi e micro sabbiatura. Questi metodi possono rimuovere piccoli frammenti del substrato sottostante o, nel caso di sostanze chimiche queste possono penetrare il manufatto con effetti imprevedibili. Inoltre, in molti casi è difficile controllare l'attività che si traduce facilmente in eccesso di pulitura della superficie, con possibile riduzione estetica complessiva di un oggetto e in casi estremi anche un'accelerazione dei processi di degradazione. In questo contesto, l'ablazione laser assistita dei rivestimenti è non solo utile, ma anche un metodo unico che racchiude la precisione e il controllo tutto ciò lo rende uno strumento ideale per l'utilizzo in conservazione e restauro dei reperti archeologici e opere d'arte. Lo scenario applicativo nel quale il laser è diventato uno strumento comune ampiamente utilizzato dai restauratori con risultati estremamente soddisfacenti è l'intervento conservativo su pietra (Pelosi et al., 2013). La pulitura di superfici biogenetiche è stata affrontata solo negli ultimi anni. All'interno di questo contesto ricade anche il legno, complesso eterogeneo di polimeri naturali (cellulosa emicellulosa e lignina) estremamente suscettibile alla degradazione fotochimica e fotomeccanica della luce (Koss et al., 2009). Studiare le alterazioni cromatiche dei manufatti lignei a seguito di trattamenti di rimozione laser, può essere interessante non solo per comprendere i meccanismi che sono alla base del degrado fotochimico, ma anche per valutare oggettivamente di volta in volta l'idoneità e l'efficacia di questo mezzo strumentale vista l'eterogeneità dei materiali da rimuovere e la diversità di comportamento delle varie specie legnose sottoposte a radiazione UV dovuto principalmente al loro contenuto di estrattivi.

11.2 Obiettivi

Sulla base di queste considerazioni generali è stata avviata una campagna di sperimentazione per la caratterizzazione dei processi fotodegradativi delle superfici lignee di pioppo non trattate e trattate con gomma lacca e cera d'api durante le operazioni di pulitura con laser al fine di poter valutare l'opportunità di intervenire mediante tali mezzi sul legno, avendo indicazioni

utili per operare in relativa sicurezza su materiali autentici (Reale, 2006). In particolare le fasi principali del presente lavoro sono state: quello di studiare le variazioni cromatiche del supporto ligneo sottoposto a test di irradiazione laser seguito da relativo monitoraggio delle modificazioni superficiali del legno nonché quello di valutare l'efficienza della rimozione laser di superfici lignee trattate, preventivamente sottoposte ad invecchiamento superficiale anche al fine di individuare soglie di intervento minimo utili per i conservatori. Per quest'ultima casistica è stato anche eseguito un monitoraggio delle variazioni cromatiche nei diversi step di invecchiamento. Lo scopo ultimo è quello di raccogliere dati utili alla creazione di modelli descrittivi e previsionali che colleghino trasformazione chimica della superficie del legno alla variazione di colore della superficie.

12 MATERIALI E METODI

12.1 Preparazione dei campioni

Sono stati predisposti campioni circolari, di circa 10 mm di diametro e 2 mm di spessore ottenuti dal taglio di tre tavole diverse ad umidità del 12%. Il numero dei campioni legnosi ottenuti è stato di 180 (60- tal quali, 60- gomma lacca, 60- cera d'api) suddivisi in modo seguente:

Tabella 75.12 Numero di campioni e tipologie di trattamento

Numero di campioni	Applicazione	Trattamento laser
15	Nessun trattamento	QS 1064 nm, Fluenza 0.01 J/cm ²
15	Nessun trattamento	QS 1064 nm, Fluenza 0.9 J/cm ²
15	Nessun trattamento	QS 532 nm, Fluenza 0.01 J/cm ²
15	Nessun trattamento	QS 532 nm, Fluenza 0.9 J/cm ²
15	Gomma lacca	QS 1064 nm, Fluenza 0.01 J/cm ²
15	Gomma lacca	QS 1064 nm, Fluenza 0.9 J/cm ² ,
15	Gomma lacca	QS 532 nm, Fluenza 0.01 J/cm ² ,
15	Gomma lacca	QS 532 nm, Fluenza 0.9 J/cm ²
15	Cera d'api	QS 1064 nm, Fluenza 0.01 J/cm ² ,
15	Cera d'api	QS 1064 nm, Fluenza 0.9 J/cm ²
15	Cera d'api	QS 532 nm, Fluenza 0.01 J/cm ²
15	Cera d'api	QS 532 nm, Fluenza 0.9 J/cm ²

La cera d'api è stata impiegata tal quale, sciolta a bagnomaria con una temperatura dell'acqua di circa 60° C. mentre, la gomma lacca, è stata preparata al 15% in etanolo.e tenuta per qualche ora su un agitatore magnetico. Al fine di ottenere uno strato omogeneo entrambe i preparati sono stati applicati mediante l'ausilio di un pennello.

12.2 Invecchiamento artificiale

Per poter raggiungere uno stato d'invecchiamento simile a quello dei manufatti legnosi vecchi e antichi che sono stati esposti per anni a diverse condizioni di luce e hanno subito i cambiamenti diversi nel colore è stato necessario sottoporre i campioni di questo lavoro ad invecchiamento forzato a luce artificiale. In particolar modo, ciascun set di campioni trattati (gomma lacca e cera d'api) sono stati sottoposti ai seguenti intervalli di esposizione: 0h, 96h,

168h, 312h, 504h, 672h, 840h, 1008h e successivamente irradiati con laser. L'invecchiamento accelerato ha permesso quindi di poter simulare casi reali di rimozione di strati polimerici invecchiati. Allo scopo è stata utilizzata una camera per invecchiamento artificiale (§5.3). Il Solar Box simula l'esposizione alla luce solare. Per i campioni di legno tal quale, non è stato previsto un ciclo di invecchiamento poiché per questa casistica l'obiettivo principale è stato quello di osservare quali cambiamenti provoca l'irraggiamento laser sulla superficie del legno naturale, per tanto la variazione di colore è stata calcolata mediante le misure eseguite prima e dopo l'esposizione laser.

12.3 Misurazione del colore

Le misure di colore sono state ottenute attraverso il sistema di misurazione del colore CIE $L^*a^*b^*$ (1976) utilizzando la strumentazione già descritta al paragrafo 5.4. Le misure sono state eseguite su tutti i provini prima dell'invecchiamento con e senza trattamento superficiale, dopo l'invecchiamento del trattamento ad ogni intervallo prefissato dalla sperimentazione (0-24-96-168-312-504-672-840-1008) ed infine dopo la pulitura. Il colore dei campioni di legno tal quale è stato misurato allo stato naturale e dopo il trattamento laser. In base alla norma tecnica di riferimento (UNI/EN 15886, 2010), ad ogni intervallo e per ognuno dei campioni considerati, i parametri indagati sono state le coordinate colorimetriche L^* , a^* , b^* di cui in seguito sono stati calcolate le differenze di luminosità ΔL , le coordinate cromatiche (Δb e Δa) e la differenza totale di colore ΔE . E' stato utilizzato il software in dotazione con lo strumento per esportare i dati in file tipo foglio elettronico.

12.4 Analisi della composizione chimica

Le modificazioni chimiche superficiali delle superfici lignee non trattate sono state rilevate mediante gli spettri infrarossi utilizzando uno spettrometro Nicolet Avatar 360 (§5.5). Sono stati indagati i picchi presenti nella regione spettrale compresa tra $1800-800\text{ cm}^{-1}$, essendo la parte dello spettro che permette di evidenziare l'influenza del trattamento laser sulla struttura in legno (Popescu et al., 2013). L'assegnazione dei picchi degli spettri ed i gruppi molecolari è stata eseguita secondo la letteratura disponibile, (Chang et al., 2003; Colom et al., 2003; Moore e Owen 2001, Pandey & Pitman, 2003). In merito a ciò va indicato che in letteratura non esistono molti lavori riguardanti gli effetti dell'interazione laser con il legno, per tanto nel presente lavoro è stata eseguita una caratterizzazione del legno di pioppo prima e dopo l'esposizione laser al fine di identificare quali sono le principali componenti chimiche del legno più sensibili al trattamento laser Nd:YAG e di quantificare tali variazioni.

12.5 Test laser

I test laser sono stati eseguiti con il sistema Q-Switch Nd:YAG della MEDICAM MDTT-45 alle seguenti condizioni sperimentali:

Tabella 76.12 Parametri sperimentali utilizzati nel test con laser

Sistema Laser	Lunghezza d'onda (nm)	Durata della pulsazione (s)	Frequenza di ripetizione (Hz)	Fluenza (J/cm^2)	Diametro dello spot (mm)	Energia massima dell'impulso (mJ)
Nd:YAG	1064	2	5	0,01	7	4
Nd:YAG	1064	2	5	0,9	7	348
Nd:YAG	532	2	5	0,01	7	4
Nd:YAG	532	2	5	0,9	5	176

All'interno del campionamento è stato previsto un gruppo di campioni sui quali sono state eseguite le prove distruttive ed osservazioni al SEM con le seguenti condizioni:

Tabella 77.12 Parametri sperimentali utilizzati nel test con laser

Sistema Laser	Lunghezza d'onda (nm)	Durata della pulsazione (s)	Frequenza di ripetizione (Hz)	Fluenza (J/cm^2)	Diametro dello spot (mm)	Energia massima dell'impulso (mJ)
Nd:YAG	1064	2	5	12,73	2	400
Nd:YAG	532	2	5	6,36	2	200

Questa prima fase dello studio è stata dedicata alla valutazione degli effetti provocati dal singolo irraggiamento laser. Dopo i test laser tutti i provini con trattamento superficiale sono stati nuovamente sottoposti a misure di colore mentre per quelli senza trattamento sono state eseguite le analisi FTIR al fine di poter valutare l'entità della fotodegradazione che i campioni di legno hanno subito subito a seguito di irraggiamento laser partendo dalle differenze principali tra i valori registrati prima dell'esposizione e dopo irraggiamento.

12.6 Osservazioni al SEM

Ciascun campione è stato fatto aderire ad un porta campione metallico mediante un nastro biadesivo conduttivo ed è stato ricoperto con oro usando l'evaporatore Union MED 010 della ditta Balzer. L'osservazione è stata condotta al Microscopio Elettronico a Scansione JEOL JSM 6010LA, con la finalità di mettere in luce trasformazioni a livello nano o micrometrico o

fenomeni chimici di vetrificazione o ossidazione indotti dalle alte temperature che si possono verificare in maniera localizzata sulle superfici.

12.7 Analisi statistica

Le differenze di luminosità (ΔL^*), le coordinate cromatiche (Δa^* e Δb^*) e il colore totale (ΔE^*) sono stati calcolati in base alla Norma EN 15886 (2010). I dati sono stati analizzati con il software di statistiche avanzate Stat Soft Statistica 2010. Per ogni caratteristica che è stata studiata nel presente lavoro è stata applicata la statistica descrittiva (media aritmetica, minimo, massimo, deviazione standard,). Al fine di valutare le differenze tra i vari set di campioni studiati è stata applicata l'analisi della varianza MANOVA (*Multivariate ANalysis Of VAriance*) è una tipologia di tecniche statistiche facenti parte della statistica inferenziale che permettono di confrontare due o più gruppi di dati confrontando la variabilità interna a questi gruppi con la varietà tra i gruppi (§5.6).

13 RISULTATI E DISCUSSIONE

13.1 Misura del colore durante l'invecchiamento artificiale dei campioni tal quali e con trattamento superficiale

Il monitoraggio del colore durante tutto il ciclo di invecchiamento artificiale ha avuto la finalità di verificare gli effetti degli stress indotti dagli agenti artificiali sulle finiture. Dall'analisi dei dati colorimetrici è stato possibile osservare che a seguito dell'invecchiamento accelerato i campioni testati hanno subito una variazione colorimetrica in funzione del tempo dando esiti differenti in base alla tipologia di trattamento superficiale utilizzato.

13.1.1 Legno non trattato

A seguito delle prove di irraggiamento, è stato possibile osservare che la variazione dei tre parametri del colore di legno naturale dimostrano valori molto vicini per le due lunghezze d'onda e fluenze diverse che sono state testate. Questo ci dimostra che probabilmente queste due fluenze con intensità diverse agiscono in modo più o meno uguale sulla superficie del legno naturale. In tab. 78.13 sono riportati i dati che confermano questa tesi:

Tabella 78.13 Parametri colorimetrici in funzione del sistema laser

Parametri laser	ΔL	Δa	Δb
WL 1064 nm F 0,01 J/cm ²	-0,55	0,002	0,40
WL 1064 nm F 0,9 J/cm ²	-1,03	0,06	0,40
WL 532 nm F 0,01 J/cm ²	-0,25	-0,03	0,59
WL 532 nm F 0,9 J/cm ²	-0,38	-0,03	0,44

I valori positivi di Δb * indicano un incremento di colore giallo colore e valori negativi un aumento di colore blu. I valori positivi di Δa * indicano una tendenza del legno di superficie al rossastro, mentre valori negativi significano tendenza al verdastro (Temiz et al., 2005). I valori di ΔE^* ci fanno capire quanto è cambiato il colore del legno dopo il trattamento con laser. Possiamo osservare che i campioni che hanno subito un trattamento con lunghezza d'onda 1064 nm e una fluenza di 0.9 J/cm² mostrano un cambiamento superiore nel colore rispetto agli altri tre parametri, che mostrano invece valori più o meno vicini tra di loro. In generale però non si notano differenze apprezzabili nel colore dopo il trattamento. Il ΔE^* nelle diverse

condizioni sperimentali di trattamento laser ha comunque valori che non supera la soglia di percezione dell'occhio umano che è intorno a 3. Questa evidenza è confermata dai valori del ΔE dopo irradiazione fig. 13.101

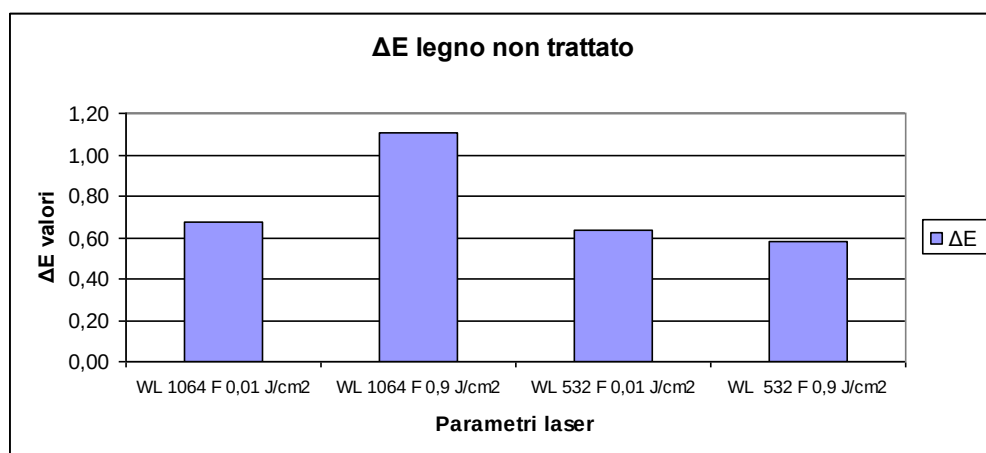


Figura 13.101 Variazione di colore a seguito di irraggiamento laser

Per i 5 trattamenti diversi – legno tal quale, legno trattato con laser con due lunghezze d'onda diverse e due fluenze diverse è stato applicato il test MANOVA per evidenziare se vi fossero differenze statisticamente significative. Il test è stato applicato per studiare il comportamento di ognuno dei tre parametri colorimetrici L^* , a^* , b^* .

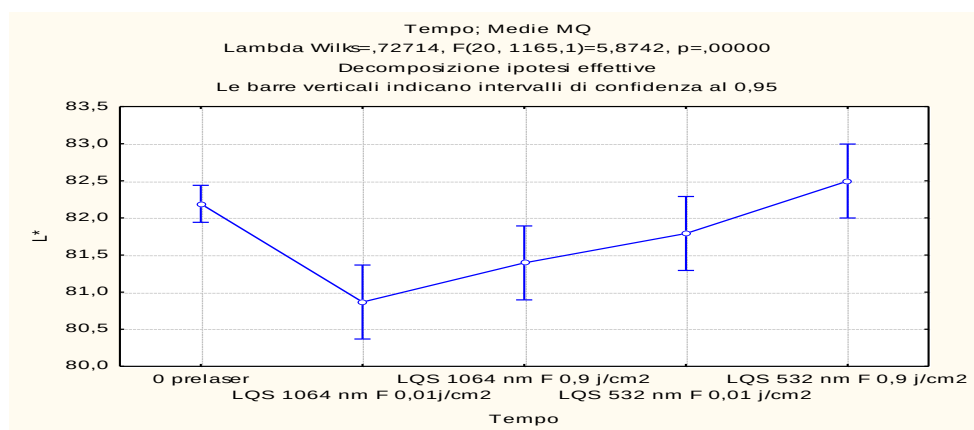


Figura 13.102 Comportamento del parametro L^* dopo il trattamento laser a diversa lunghezza d'onda e fluenza su legno tal quale (Test MANOVA)

Per il parametro L^* si osserva uno schiarimento con diminuzione della lunghezza d'onda e aumento della fluenza. I 5 trattamenti (legno tal quale, legno trattato con laser con due lunghezze d'onda diverse e due fluenze diverse) si dimostrano statisticamente diversi (fig. 13.102).

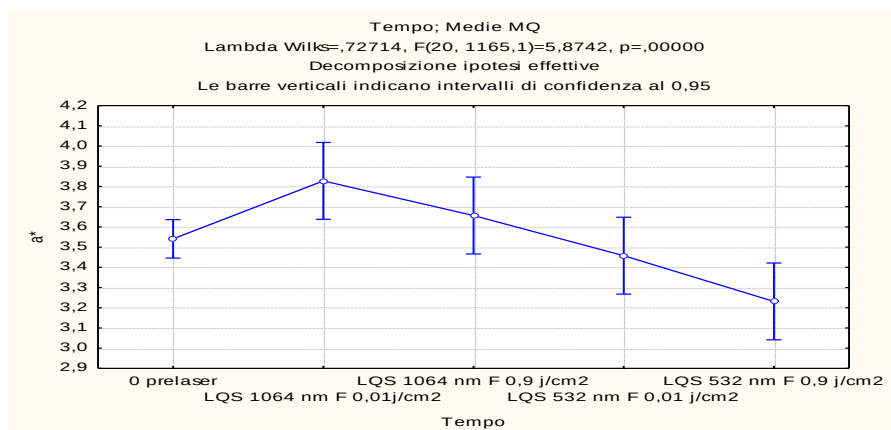


Figura 13.103 Comportamento del parametro a^* dopo il trattamento laser a diversa lunghezza d'onda e fluensa su legno tal quale (Test MANOVA).

Per il parametro a^* si osserva diminuzione del colore rosso con la diminuzione della lunghezza d'onda e aumento della fluensa. I 5 trattamenti (legno tal quale, legno trattato con laser con due lunghezze d'onda diverse e due fluense diverse) sono statisticamente diversi (fig. 13.103).

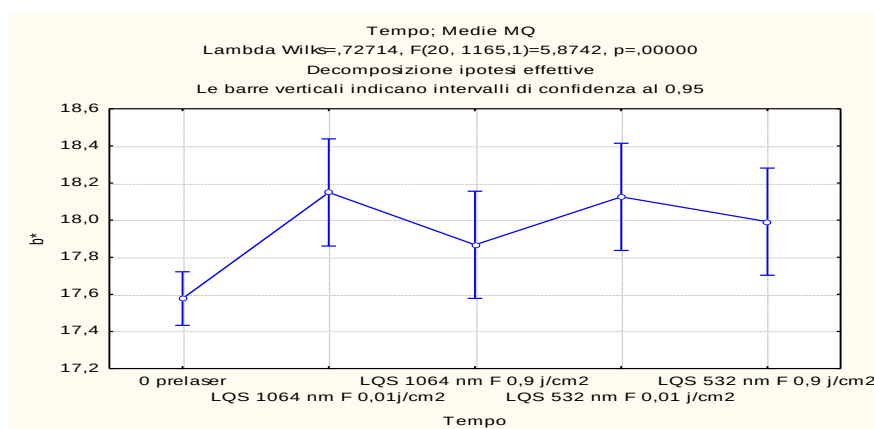


Figura 13.104 Comportamento del parametro b^* dopo il trattamento laser a diversa lunghezza d'onda e fluensa su legno tal quale (Test MANOVA).

Per il parametro b^* il legno tal quale si discosta da quanto osservato per L^* e a^* fig. 13.104. Il trattamento laser si differenzia per i parametri della fluensa. Per la stessa lunghezza d'onda il colore giallo diminuisce con l'aumentare della fluensa. I Trattamenti laser che influenzano maggiormente i parametri L^* , a^* e b^* su legno naturale sono quelli a 1064 nm e fluensa 0.01 J/cm² e 532 nm e fluensa 0,9 J/cm². Le variazioni di colore, tuttavia, non sono percepibili a occhio nudo. Questa prova è evidenziato dai valori del delta ΔE^* prima e dopo irradiazione. (tab. 79.13). Il ΔE^* è molto al di sotto dell'apprezzamento a vista, tuttavia le analisi statistiche mostrano che i parametri che lo generano ($L^*a^*b^*$) sono differenti in modo significativo.

Tabella 79.13 ΔE del legno tal quale dopo il trattamento laser

Parametri laser	ΔE^*
WL 1064 F 0,01 J/cm ²	1,12
WL 1064 F 0,9 J/cm ²	1,73
WL 532 F 0,01 J/cm ²	1,11
WL 532 F 0,9 J/cm ²	0,96

13.1.2 Cambiamenti chimici del legno non trattato

Dopo l'irraggiamento laser i campioni di legno tal quale sono stati sottoposti all'analisi con la spettroscopia FT-IR. Le seguenti figure, riportano le firme spettrali del legno suddiviso per ogni test laser effettuato e riguardante le misure prese prima dell'esposizione laser ($T=0$) e dopo il trattamento (post-laser). Su ogni grafico sono riportati i picchi presi in considerazione e derivanti dalle medie di tutti i campioni esaminati. Per tutte le tipologie di trattamento laser effettuato è possibile notare che gli spettri FTIR indicano che un certo numero di caratteristiche spettrali sembrano essere sensibili alle radiazioni. Tutte le bande relative alle principali componenti chimiche del legno (cellulosa emicellulosa e lignina) hanno subito una diminuzione. Nella fig. 13.105 viene riportata la firma spettrale del legno trattato con lunghezza d'onda a 1064 nm e fluensa 0,01 J/cm².

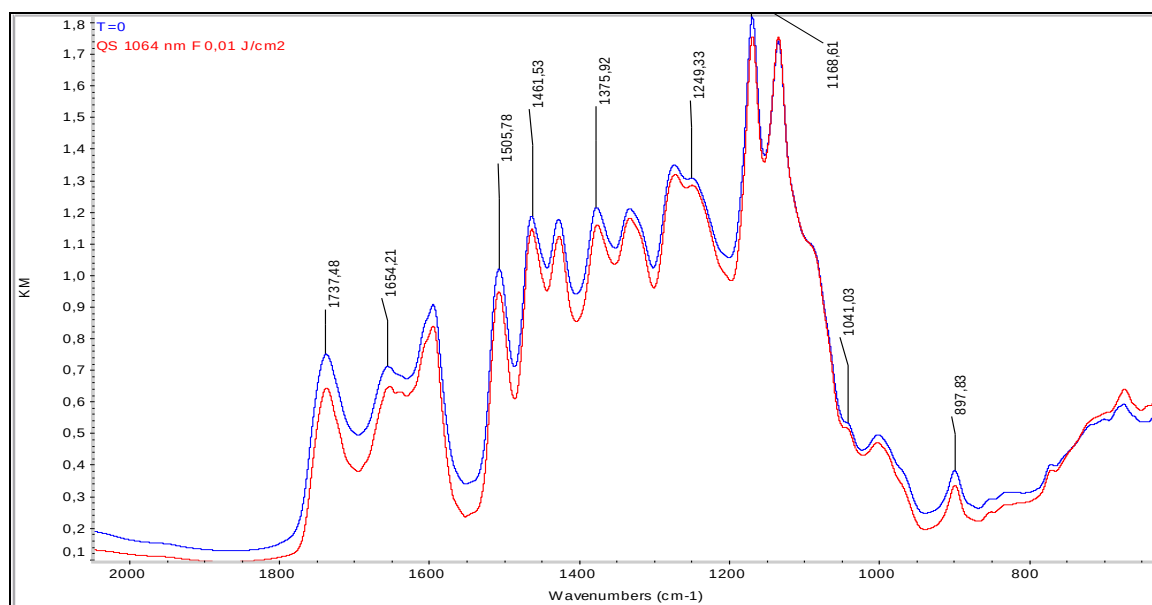


Figura 13.105 Firma spettrale del legno tal quale con trattamento laser WL 1064 F 0,01 J/cm²

L'entità di tale diminuzione dipende dalla tipologia di trattamento effettuato. Per quanto riguarda il trattamento laser WL 1064 F 0,01 J/cm², vengono riportate le medie delle altezze dei picchi nella seguente tabella (80.13).

Tabella 80.13 Modificazioni spettrali del legno di pioppo nella regione 1800-800 cm⁻¹ prima e dopo il trattamento con laser WL 1064 F 0,01 J/cm²

Trattamento laser	Tempo	I ₁₇₃₅	I ₁₆₅₀	I ₁₅₀₅	I ₁₄₆₄	I ₁₃₇₈	I ₁₂₃₅	I ₁₁₆₀	I ₁₀₃₀	I ₉₀₀
QS 1064 nm F 0,01 J/cm ²	0 (prelaser)	0,88	0,24	0,99	0,68	0,43	0,13	1,21	0,04	0,27
QS 1064 nm F 0,01 J/cm ²	post laser	0,39	0,11	0,49	0,35	0,21	0,07	0,54	0,03	0,13

Nella figura 13.106 viene riportata la firma spettrale del legno trattato con laser alla lunghezza d'onda a 1064 nm F 0,9 J/cm².

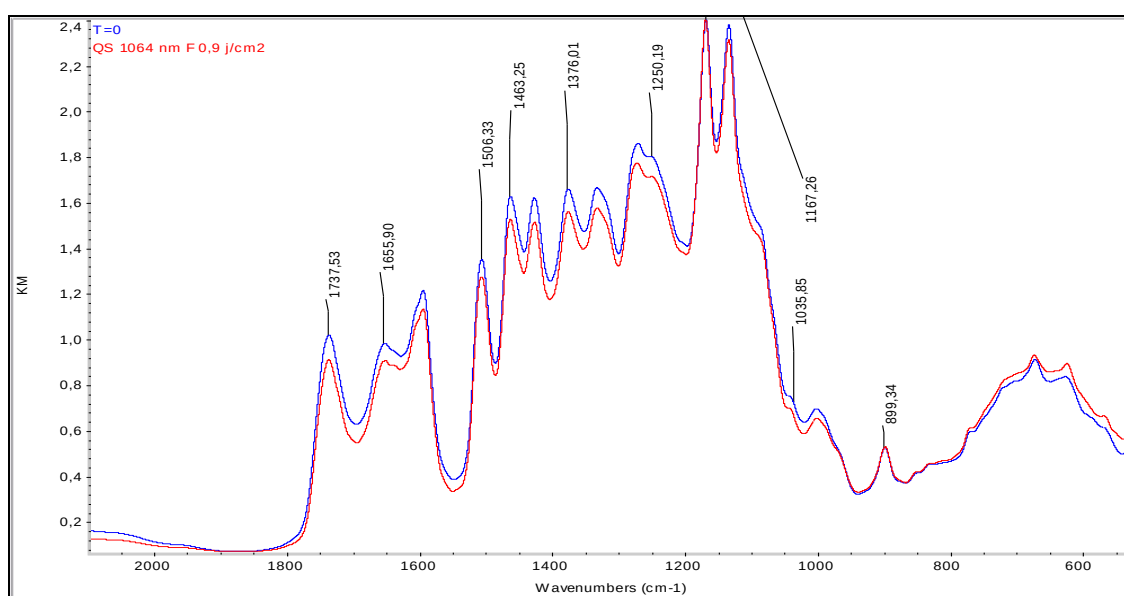


Figura 13.106 Firma spettrale del legno tal quale con trattamento laser WL 1064 F 0,9 J/cm².

Anche in tal caso è possibile evidenziare che il trattamento laser ha comportato una diminuzione delle intensità delle bande prese in considerazione (tab. 81.13).

Tabella 81.13 Modificazioni spettrali del legno di pioppo nella regione 1800-800 cm⁻¹ prima e dopo il trattamento con laser WL 1064 F 0,9 J/cm²

Trattamento laser	Tempo	I ₁₇₃₅	I ₁₆₅₀	I ₁₅₀₅	I ₁₄₆₄	I ₁₃₇₈	I ₁₂₃₅	I ₁₁₆₀	I ₁₀₃₀	I ₉₀₀
QS 1064 nm F 0,9 J/cm ²	0 (prelaser)	1,06	0,27	1,13	0,81	0,51	0,15	1,21	0,05	0,31
QS 1064 nm F 0,9 J/cm ²	post laser	0,57	0,16	0,63	0,44	0,27	0,08	0,61	0,03	0,17

In figura 13.107 viene riportata la firma spettrale del legno trattato con lunghezza d'onda a 534 nm e fluensa 0,01 J/cm². La tabella 82.13 riporta i valori dei picchi considerati a seguito del trattamento laser.

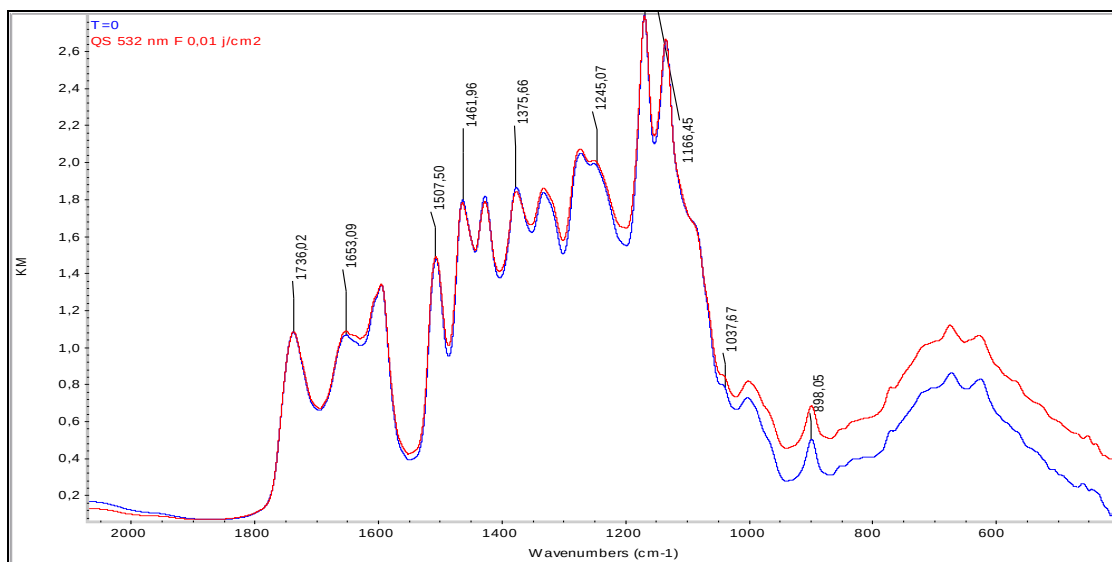


Figura 13.107 Firma spettrale del legno tal quale con trattamento laser WL 532 F 0,01 J/cm²

Tabella 82.13 Modificazioni spettrali del legno di pioppo nella regione 1800-800 cm⁻¹ prima e dopo il trattamento con laser WL 532 F 0,01 J/cm²

Trattamento laser	Tempo	I ₁₇₃₅	I ₁₆₅₀	I ₁₅₀₅	I ₁₄₆₄	I ₁₃₇₈	I ₁₂₃₅	I ₁₁₆₀	I ₁₀₃₀	I ₉₀₀
QS 532 nm F 0,01 J/cm ²	0 (prelaser)	0,99	0,40	1,10	0,76	0,54	0,15	1,33	0,06	0,30
QS 532 nm F 0,01 J/cm ²	post laser	0,67	0,19	0,71	0,50	0,30	0,09	0,85	0,03	0,20

In figura 13.108 viene riportato la firma spettrale del legno tal quale sottoposto a trattamento laser con lunghezza d'onda di 532 nm F 0,9 J/cm²

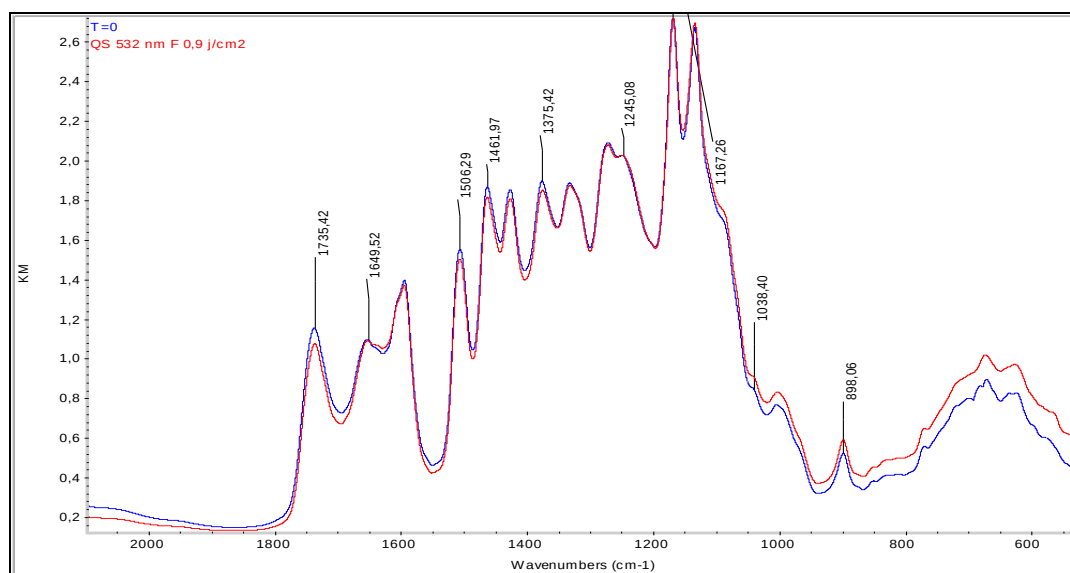


Figura 13.108 Firma spettrale del legno tal quale con trattamento laser WL 532 F 0,9 J/cm²

In tabella 83.13 vengono riportate le medie dei picchi considerati.

Tabella 83.13 Modificazioni spettrali del legno di pioppo nella regione 1800-800 cm^{-1} prima e dopo il trattamento con laser WL 532 F 0,9 J/cm^2

Trattamento laser	Tempo	I ₁₇₃₅	I ₁₆₅₀	I ₁₅₀₅	I ₁₄₆₄	I ₁₃₇₈	I ₁₂₃₅	I ₁₁₆₀	I ₁₀₃₀	I ₉₀₀
QS 532 nm F 0,9 J/cm^2	0 (prelaser)	0,92	0,26	1,00	0,71	0,46	0,14	1,09	0,04	0,26
QS 532 nm F 0,9 J/cm^2	post laser	0,64	0,20	0,73	0,53	0,32	0,11	0,79	0,03	0,20

Dall'analisi degli spettri FTIR e dei dati riportati nelle tabelle sopra esposte è possibile osservare che per tutti i trattamenti laser effettuati si riscontra una diminuzione delle intensità delle bande spettrali che sono state prese in considerazione per tanto non è stato possibile eseguire i rapporti tra i picchi per i quali sono stati considerati quindi solamente i valori assoluti.

Il picco a 1730 cm^{-1} identificativo dei gruppi carbossilici non coniugati (gruppo $\text{C}=\text{O}$) diminuisce a tutte le condizioni laser sperimentate nel presente lavoro. La maggiore diminuzione è stata riscontrata per il trattamento alla lunghezza d'onda di 1064 nm per il quale il carbonile è diminuito da 0,88 a 0,39 per la fluenza di 0,01 J/cm^2 e da 1,06 a 0,57 per la fluenza di 0,9 J/cm^2 . I trattamenti alla lunghezza d'onda di 532 nm hanno comportato una diminuzione di minore entità infatti alla fluenza di 0,01 J/cm^2 il carbonile è passato da 0,99 a 0,67, mentre alla fluenza di 0,9 J/cm^2 è passato da 0,92 a 0,64. Secondo alcuni autori (Papp et al. 2005) la diminuzione dell'assorbanza a 1730 cm^{-1} è da attribuire a reazioni di condensazione della lignina e al processo di deacetilazione delle emicellulose.

L'intensità della banda a 1650 cm^{-1} identificativa del carbonile coniugato, diminuisce a seguito di ciascun trattamento laser; Il declino potrebbe essere causato dalla scissione dei gruppi acetile dalle emicellulosa e dal conseguente rilascio di acido acetico, che può accelerare la depolimerizzazione dei carboidrati e favorire reazioni di condensazioni della lignina (Popescu et al. 2013). Secondo altri autori un'altra causa potrebbe risiedere nella elevata reattività dei siti delle catene laterali della lignina con i nuclei benzenici adiacenti, che, sia in condizioni acide che alcaline, formano strutture di difenilmetano (Rousset et al. 2009). La maggiore diminuzione è stata riscontrata per il trattamento alla lunghezza d'onda di 532 nm e fluenza di 0,01 J/cm^2 per il quale il picco considerato è diminuito da 0,40 a 0,19. Il trattamento laser a 532 nm e fluenza di 0,9 J/cm^2 è quello che invece ha comportato le minori variazioni infatti il picco è diminuito da 0,26 a 0,20. I restanti trattamenti a 1064 nm e fluenza di 0,01 e 0,9 sembrano aver comportato una diminuzione della stessa entità da 0,24 a 0,11 e da 0,27 a 0,16 rispettivamente.

L'assorbanza a 1505 cm^{-1} identificativa del gruppo aromatico della lignina, mostra una diminuzione secondo Colom et al, 2003 ciò può indicare dei cambiamenti nelle strutture del guaiacile e siringile che portano ad una diminuzione dei gruppi metossilici della lignina. In questo caso i trattamenti alla lunghezza d'onda di 1064 nm sembrano aver comportato la maggiore diminuzione dell'intensità della banda di assorbimento a 1505 cm^{-1} infatti alla fluena di 0,01 il picco è diminuito da 0,99 a 0,49 ed alla fluena di 0,9 è diminuito da 1,13 a 0,63. I trattamenti alla fluena di 534 nm hanno comportato minori diminuzioni per cui alla fluena di 0,01 il picco è diminuito da 1,10 a 0,71 ed alla fluena di 0,9 da 1,00 a 0,73.

La banda a 1460 cm^{-1} identificativa dei gruppi C-H (gruppi metilici e metilenici nella lignina e nelle emicellulose), subisce una diminuzione per tutti i trattamenti effettuati. Questa diminuzione potrebbe essere attribuita in primo luogo al processo di degradazione delle emicellulose. Weiland et al., 2003, hanno evidenziato l'intensità decrescente della banda a 1460 cm^{-1} nel legno di pino termicamente modificato ed hanno supposto che durante il trattamento termico si verifica un processo di eliminazione di acqua e metanolo che porta alla formazione di legami etilenici coniugati. Colom et al. (2003) hanno riportato che la banda a 1465 cm^{-1} scompare completamente dopo 20 settimane di irradiazione alla luce solare sia nel pioppo che nel bosso, confermando il processo di degradazione prodotta nella struttura della lignina. Il maggior degrado si è evidenziato nei due trattamenti con lunghezza d'onda a 1064 nm per i quali il valore della banda a 1460 cm^{-1} è diminuita da un valore di 0,68 a 0,35 per la fluena di 0,01 J/cm^2 e da 0,81 a 0,44 per la fluena di 0,9 J/cm^2 . Il trattamento che invece incide in misura minore sembra essere quello con lunghezza d'onda a 532 nm per il quale il valore è diminuito da 0,71 a 0,53 per la fluena di 0,9 J/cm^2 .

La banda di assorbimento a 1370 cm^{-1} corrisponde ai gruppi fenolici ossidrilici. In accordo secondo quanto riscontrato da altri autori (Kubovsky et al. 2014) la sua diminuzione nei trattamenti laser è da attribuire ai processi di condensazione della lignina. Il trattamento laser che sembra aver inciso con minore entità su questa banda è quello alla lunghezza d'onda di 532 nm e fluena di 0,9 J/cm^2 per il quale è diminuito da 0,46 a 0,32. I restanti trattamenti sembrano aver comportato una diminuzione della stessa entità infatti alla lunghezza d'onda di 1064 nm e fluena di 0,01 nm il picco è diminuito da 0,43 a 0,21, alla fluena di 0,9 J/cm^2 da 0,51 a 0,27 infine alla lunghezza d'onda di 532 nm e fluena di 0,01 è passato da 0,54 a 0,30.

La diminuzione di assorbanza a 1235 cm^{-1} (C-O vibrazioni della lignina e acetile), confermano la formazione di strutture condensate della lignina e di deacetilazione delle emicellulose (Kubovsky et al. 2014). Se pur tutti i trattamenti laser effettuati comportino una diminuzione

dell'intensità di questa banda di assorbimento è possibile notare che l'entità di tale diminuzione non è sostanziale, in particolar modo per il trattamento laser alla lunghezza d'onda di 532 nm e fluensa di $0,9 \text{ J/cm}^2$ per il quale il picco è diminuito da 0,14 a 0,11. Per i due trattamenti alla lunghezza d'onda di 1064 nm il picco è diminuito da 0,13 a 0,07 per la fluensa di $0,01 \text{ J/cm}^2$ e da 0,15 a 0,08 per la fluensa di $0,9 \text{ J/cm}^2$. Infine per il trattamento laser alla lunghezza d'onda di 532 nm e fluensa di $0,01 \text{ J/cm}^2$ è diminuito da 0,15 a 0,09.

La banda a 1160 cm^{-1} (vibrazioni asimmetriche del ponte C-O-C) diminuisce in tutti i trattamenti laser effettuati, il che indica una modifica nella struttura della cellulosa (Kubovsky et al. 2009). I trattamenti laser che sembrano aver inciso con maggiore entità su questa banda spettrale sono stati quelli alla lunghezza d'onda di 1064 nm per i quali il picco è diminuito da 1,21 a 0,54 per la fluensa di $0,01 \text{ J/cm}^2$ e da 1,21 a 0,61 per la fluensa di $0,9 \text{ J/cm}^2$. Per i trattamenti alla lunghezza d'onda di 532 nm il picco è diminuito da 1,33 a 0,85 per la fluensa di $0,01 \text{ J/cm}^2$ e da 1,09 a 0,79 per la fluensa di $0,9 \text{ J/cm}^2$.

La banda di assorbimento a 1030 cm^{-1} (vibrazione della deformazione in cellulosa) non ha subito variazioni sostanziali durante tutti i trattamenti effettuati.

La diminuzione della banda di assorbimento a 900 cm^{-1} (gruppo delle cellulose ed emicellulose) può essere dovuta alla degradazione termica dei legami glicosidici (Kubovsky et al. 2014). Per i due trattamenti alla lunghezza d'onda di 1064 nm il picco è diminuito da 0,27 a 0,13 per la fluensa di $0,01 \text{ J/cm}^2$ e da 0,31 a 0,17 per la fluensa di $0,9 \text{ J/cm}^2$. Infine per i trattamenti laser alla lunghezza d'onda di 532 nm il picco è diminuito da 0,30 a 0,20 per la fluensa di $0,01 \text{ J/cm}^2$ e da 0,26 a 0,20 per la fluensa $0,9 \text{ J/cm}^2$.

I lavori che trattano dei cambiamenti di colore del legno, sotto l'azione della radiazione nelle regioni del visibile e dell'ultravioletto, mostrano che questi tipi di radiazione determinano principalmente variazioni a carico della lignina (Pandey et al, 20). Tali radiazioni provocano delle transizioni elettroniche, mentre il laser (spettro infrarosso) dà luogo a particolari cambiamenti vibrazionali delle molecole che conducono ad un effetto termico a cui i saccaridi, specialmente l'emicellulosa e la parte amorfa della cellulosa risultano essere meno stabili (Kubovsky et al. 2014). Altri autori hanno verificato che l'irradiazione della superficie del legno mediante il laser provoca una diminuzione del loro contenuto e tale diminuzione dipende dalla quantità di energia con cui si opera sulla superficie del legno. I principali cambiamenti negli spettri FT-IR sono dovuti ad un calo del picco a 1637 cm^{-1} (C=O vibrazioni di valenza nel carbonile coniugato) e del picco a 1740 cm^{-1} (C=O vibrazione dei gruppi acetilici e

carbossilici). Questo tipo di strutture ossida facilmente dando origine ai chinoni che formano forti legami idrogeno con l'idrochinone ed il fenolo che influenzano il colore del legno (Kubovsky et al. 2011). Le emicellulose sono meno resistenti al trattamento termico e dalla loro decomposizione si formano principalmente acidi carbossilici. Gli acidi carbossilici causano depolimerizzazione della cellulosa e la scissione dei legami della lignina (principalmente etere-alchilico) (Kubovsky et al. 2011). Allo stesso tempo infatti l'analisi del legno trattato con il laser rivela una significativa degradazione della lignina evidenziata dalla riduzione dell'intensità della banda a 1637 cm^{-1} che diminuisce in tutti i trattamenti laser effettuati, secondo alcuni autori ciò può essere dovuto a reazioni di condensazione (Kubovsky et al. 2014; Popescu et al., 2013).

13.2 Misura del colore durante l'invecchiamento artificiale dei campioni con trattamento superficiale

Il monitoraggio del colore durante tutto il ciclo di invecchiamento artificiale ha avuto la finalità di verificare gli effetti degli stress indotti dagli agenti artificiali sulle finiture. Dall'analisi dei dati colorimetrici è stato possibile osservare che a seguito dell'invecchiamento accelerato i campioni testati hanno subito una variazione colorimetrica in funzione del tempo dando esiti differenti in base alla tipologia di trattamento superficiale utilizzato.

13.2.1 Legno trattato con gomma lacca

La gomma lacca ha modificato il colore originale della superficie del legno tal quale come si evince dai valori dei parametri colorimetrici misurati prima e dopo il trattamento con gomma lacca.

Tabella 84.13 parametri colorimetrici prima e dopo il trattamento con gomma lacca

Tempo	L*	a*	b*
Legno tal quale pre-trattamento	82,03	3,76	17,71
Legno con gomma lacca al tempo 0	57,15	23,67	77,55

Tutto ciò ha contribuito ad una modifica sostanziale del colore originale del legno ed infatti il ΔE calcolato tra il legno tal quale prima del trattamento e gli stessi provini trattati con gomma lacca al tempo zero prima cioè di tutto il ciclo successivo di invecchiamento assume un valore di 67,79. Anche l'esposizione alla luce in solar box ha determinato una variazione di colore evidenziata dall'andamento dei parametri colorimetrici in particolare la luminosità L*, ovvero la misura di quanto un'area appare luminosa e vicina al bianco, tende ad aumentare durante

l'intero periodo di osservazione, mentre i valori dei parametri colorimetrici a^* e b^* diminuiscono. In tabella 85.13 sono riportati i dati che dimostrano questa tesi.

**Tabella 85.13 Parametri colorimetrici
ai diversi step di invecchiamento artificiale**

Tempo	L^*	a^*	b^*
0	57,15	23,67	77,55
96	58,89	22,56	69,26
168	60,25	21,07	64,94
312	60,37	18,58	58,15
504	60,84	16,03	53,22
672	60,12	15,70	51,71
840	60,05	16,37	52,11
1008	59,07	16,09	50,80

Come accennato in precedenza il valore di L^* aumenta gradualmente nei primi di step di invecchiamento (57,15-60,84) per poi rimanere più o meno costante durante i restanti intervalli di esposizione. Le coordinate colorimetriche a^* e b^* tendono invece ad avere un andamento opposto evidenziato da una netta diminuzione osservabile durante tutto il ciclo di invecchiamento. Infatti la coordinata a^* al tempo 0 equivale a 23,67 e scende fino ad un valore di 16,09 dopo 1008 ore di esposizione. Anche la coordinata b^* subisce un decremento passando da 77,55 al tempo 0 fino a 50,80 a 1008 ore. Questi valori sono stati rappresentati anche in forma grafica come è evidente nel grafico in fig.13.109.

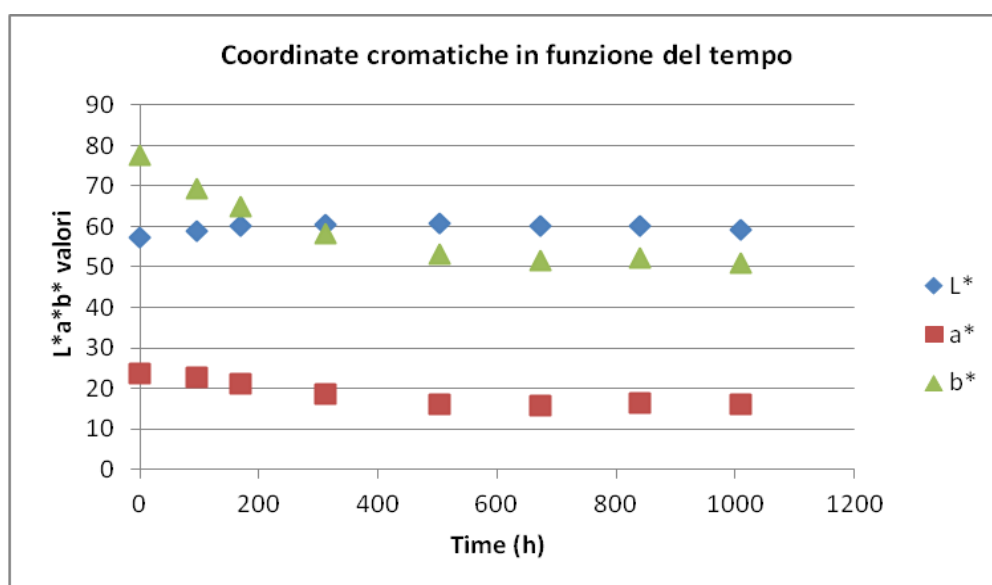


Figura 13.109 Coordinate cromatiche in funzione del tempo

Calcolando il ΔE in funzione del tempo è possibile individuare i cambiamenti di colore come riportato in tabella 12.86, in tal modo sono ancora più evidenti i cambiamenti che la gomma

lacca subisce quando esposta alla radiazione luminosa in solar box. Dall'analisi dei dati è possibile notare quanto già evidenziato per le singole coordinate cromatiche ossia che le massime variazioni colorimetriche si evidenziano in maggior modo entro i primi 4 step di invecchiamento corrispondenti alle 504 ore (8,54-25,76). Dopo questo trend la reazione colorimetrica tende a modificazioni minime e quindi rimane più o meno costante fino alla fine di tutto il ciclo di invecchiamento artificiale.

Tabella 86.13 ΔE in funzione del tempo di esposizione all'invecchiamento artificiale

Tempo	ΔE
0	0
96	8,54
168	13,24
312	20,30
504	25,76
672	27,20
840	26,62
1008	27,86

In generale il comportamento della gomma lacca con l'invecchiamento si traduce in un leggero aumento della luminosità evidenziato dall'aumento dei valori di L^* con il trascorrere delle ore ed un generale cambiamento di colore, infatti in origine leggermente giallo-arancio si è parzialmente ossidata assumendo una colorazione più bruno-ambrata come evidenziato dall'andamento opposto dei parametri a^* e b^* .

13.2.2 Test laser su gomma lacca

A seguito delle prove sperimentali di rimozione del rivestimento polimerico mediante laser è stato possibile osservare che le diverse condizioni dei test laser non hanno prodotto notevoli differenze in termini di ΔE^* , anche se occorre evidenziare che dopo il trattamento con laser, il colore ritorna ad uno “stato precedente”, anche se non allo stato naturale né al colore iniziale della gommialacca né a quello della superficie invecchiata per 1008 ore. Tutto ciò determina un'inversione di tendenza per tutti e 4 i sistemi testati come è osservabile dai grafici riportati che evidenziano l'andamento del ΔE^* in funzione del tempo:

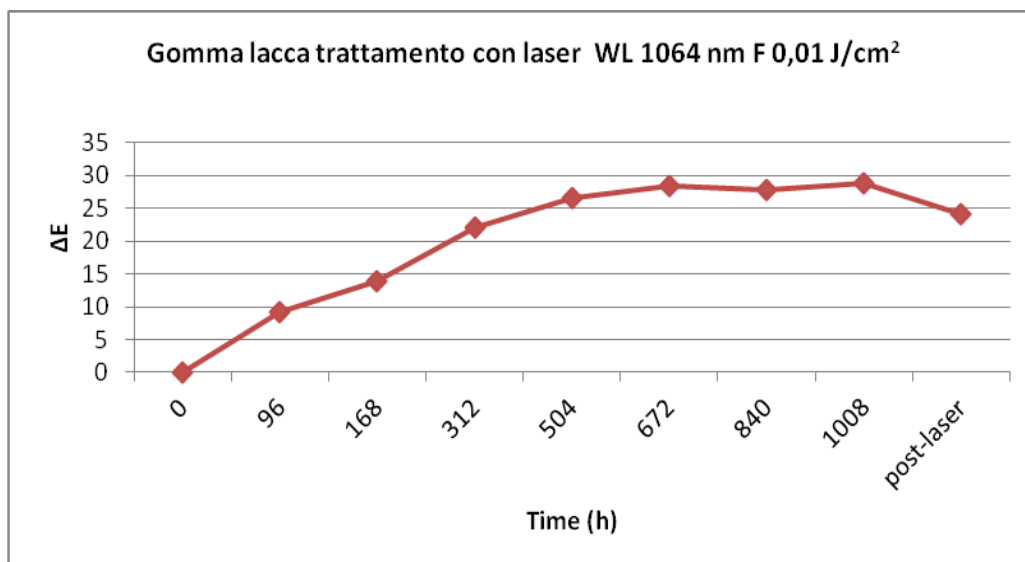


Figura 13.110 Comportamento della gomma lacca a seguito di invecchiamento artificiale e test laser WL 1064 nm F 0,01J/cm²

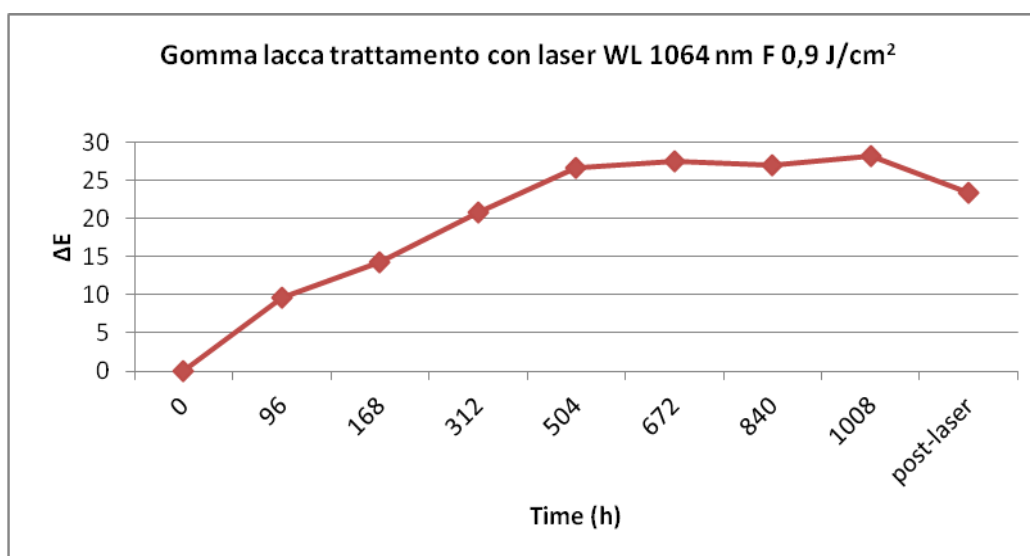


Figura 13.111 Comportamento della gomma lacca a seguito di invecchiamento artificiale e test laser WL 1064 nm F 0,9J/cm²

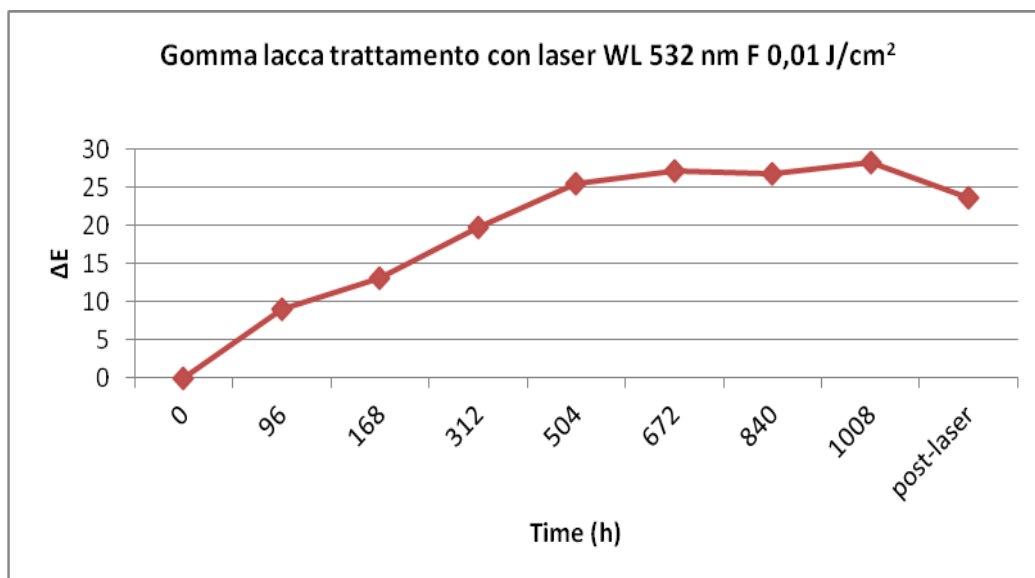


Figura 13.112 Comportamento della gomma lacca a seguito di invecchiamento artificiale e test laser WL 532 nm F 0,01J/cm²

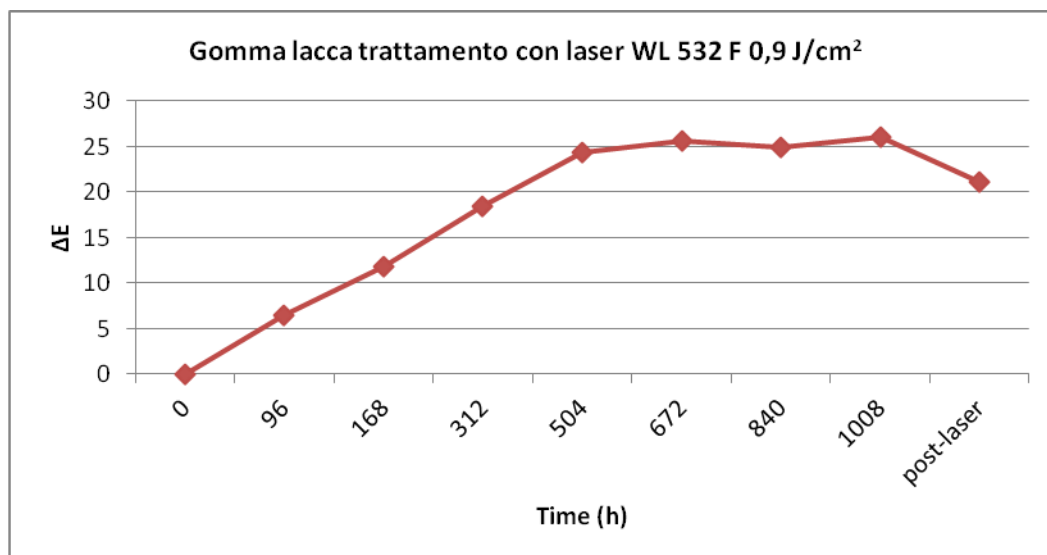


Figura 13.113 Comportamento della gomma lacca a seguito di invecchiamento artificiale e test laser WL 1064 nm F 0,01J/cm²

La differenza tra il ΔE calcolato a 1008 ore ed il ΔE calcolato a seguito di rimozione laser indica una variazione cromatica facilmente percettibile ad occhio nudo. In particolar modo il sistema laser con lunghezza d'onda a 532 nm e fluena a 0,9 J/cm² sembra aver apportato la maggiore variazione di colore ($\Delta E=5,2$). Mentre il laser con lunghezza d'onda a 532 nm e fluena a 0,1 J/cm² ha indotto minori trasformazioni a livello cromatico ($\Delta E= 4,8$) (fig.13.114).

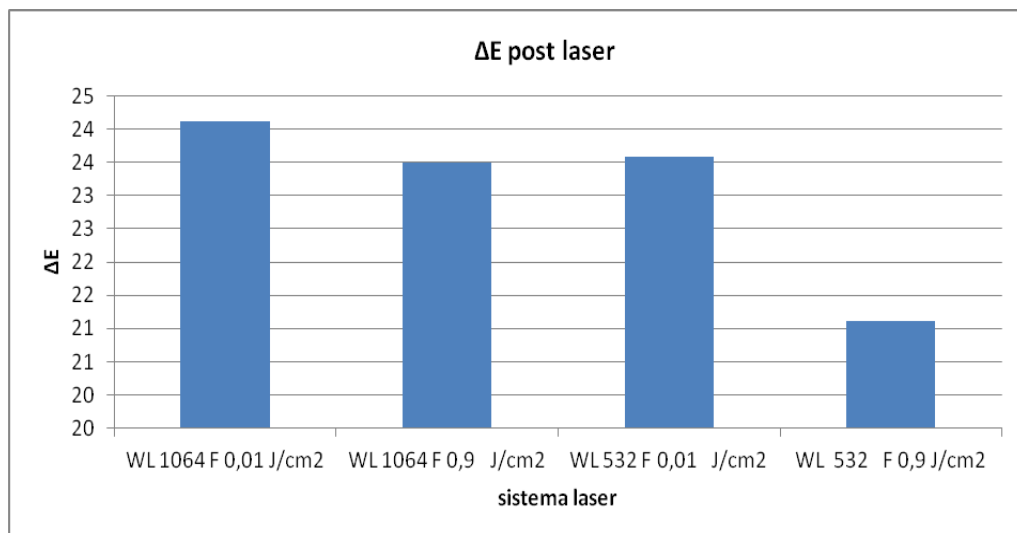


Figura 13.114 Variazione di colore a seguito di irraggiamento laser

L'andamento è confermato dalla variazione dei parametri colorimetrici che risulta essere abbastanza elevata per tutti i sistemi utilizzati. In particolare i parametri a^* e b^* assumono valori negativi il che indica una probabile rimozione della gomma lacca.

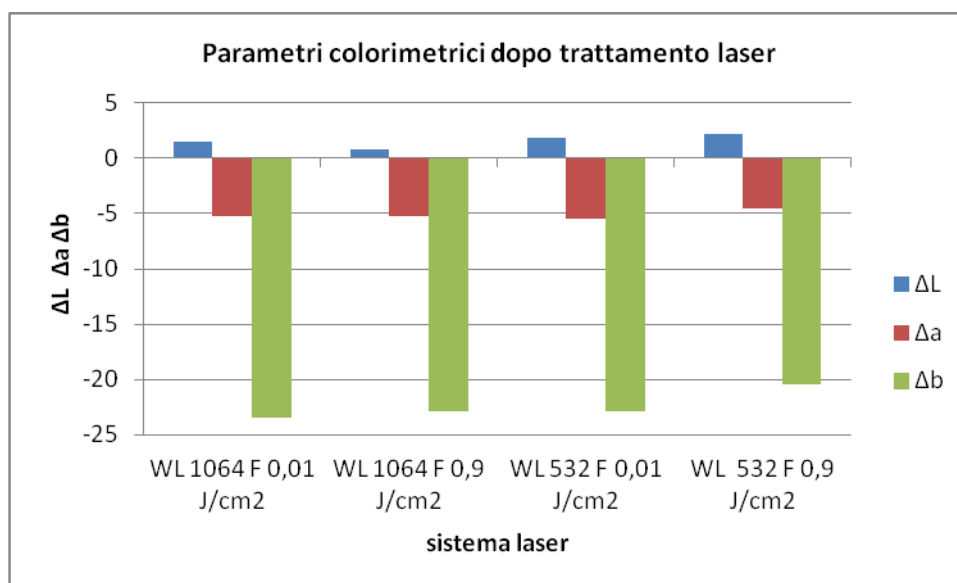


Figura 13.115 Variazione dei parametri colorimetrici ΔL^* , Δa^* , Δb^* nel legno trattato con gommalacca dopo il trattamento con laser.

13.2.3 Legno trattato con cera d'api

La cera d'api ha modificato il colore originale della superficie del legno tal quale come si evince dai valori dei parametri colorimetrici misurati prima e dopo il trattamento con cera d'api (tab.87.13).

Tabella 87.13 Parametri colorimetrici prima e dopo il trattamento con cera d'api

Tempo	L*	a*	b*
Legno tal quale pretrattamento	81,36	3,48	17,57
legno con cera d'api al tempo 0	76,14	3,70	25,94

Tutto ciò ha contribuito ad una modifica sostanziale del colore originale del legno ed infatti il ΔE calcolato tra il legno tal quale prima del trattamento e gli stessi provini trattati con cera d'api al tempo zero prima cioè di tutto il ciclo successivo di invecchiamento assume un valore di 18,33. Anche l'esposizione alla luce in solar box ha determinato una variazione di colore infatti all'aumentare delle ore di esposizione i valori di L^* subiscono una diminuzione, mentre i valori dei parametri colorimetrici a^* e b^* aumentano. In tabella 88.13 sono riportati i dati che dimostrano questa tesi.

Tabella 88.13 Parametri colorimetrici ai diversi step di invecchiamento artificiale

Tempo	L*	a*	b*
0	76,14	3,70	25,94
96	76,59	5,01	29,47
168	75,35	6,24	31,70
312	73,97	7,63	32,61
504	72,72	7,86	31,51
672	72,24	8,20	30,99
840	72,72	7,86	31,51
1008	71,86	8,78	30,74

Come accennato in precedenza il valore di L^* diminuisce maggiormente nei primi 3 step di invecchiamento artificiale (76,14-73,97) per poi rimanere più o meno costante durante i restanti intervalli di esposizione. Le coordinate colorimetriche a^* e b^* tendono invece ad avere un andamento opposto evidenziato da un generale aumento osservabile durante tutto il ciclo di invecchiamento. Infatti la coordinata a^* al tempo 0 equivale a 3,70 e sale fino ad un valore di 8,78 dopo 1008 ore di esposizione. Anche la coordinata b^* subisce un incremento passando da 25,94 al tempo 0 fino a 30,74 a 1008 ore. Questi valori sono stati rappresentati anche in forma grafica come è evidente nel grafico in fig.13.116.

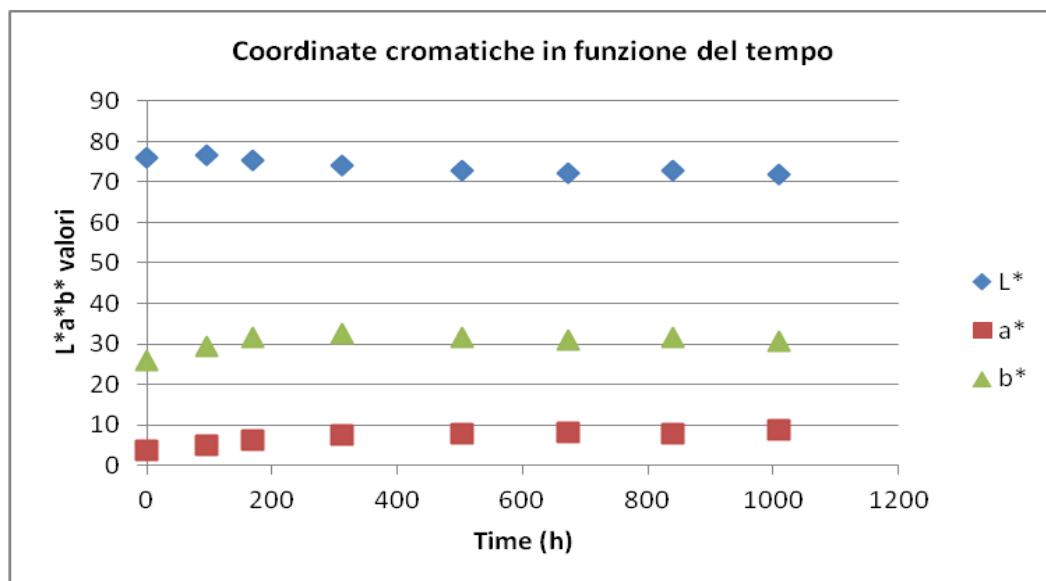


Figura 13.116 Coordinate cromatiche in funzione del tempo

Calcolando il ΔE in funzione del tempo è possibile individuare i cambiamenti di colore come riportato in tab. 89.13, in tal modo è evidente il comportamento della cera d'api quando esposta alla radiazione luminosa in solar box.

Tabella 89.13 ΔE in funzione del tempo di esposizione all'invecchiamento artificiale

Tempo	ΔE
0	0
96	3,80
168	6,35
312	8,04
504	7,75
672	7,81
840	7,75
1008	8,20

Durante la prova di invecchiamento artificiale, è stato possibile osservare che i provini trattati con cera d'api subiscono una diminuzione di luminosità. Contemporaneamente allo scurimento del colore (a causa della perdita di L^*), si ha un aumento della componente rossa (a^*) e, un aumento della componente gialla (b^*). Questa variazione è compatibile con la foto ossidazione dei raggi UV che determina un ingiallimento delle superfici.

13.2.4 Test laser su cera d'api

Per quanto riguarda le prove sperimentali di rimozione del rivestimento polimerico mediante laser è stato possibile osservare per tutti e 4 i sistemi una tendenza all'aumento della variazione di colore come è osservabile dai grafici riportati che evidenziano l'andamento del ΔE in funzione del tempo. In particolar modo il sistema laser con lunghezza d'onda a 532 nm e fluenza a $0,9 \text{ J/cm}^2$ sembra aver apportato la maggiore variazione di colore ($\Delta E=5,4$). Mentre il laser con lunghezza d'onda a 1064 nm e fluenza a $0,9$ ha indotto minori trasformazioni a livello cromatico ($\Delta E=4$).

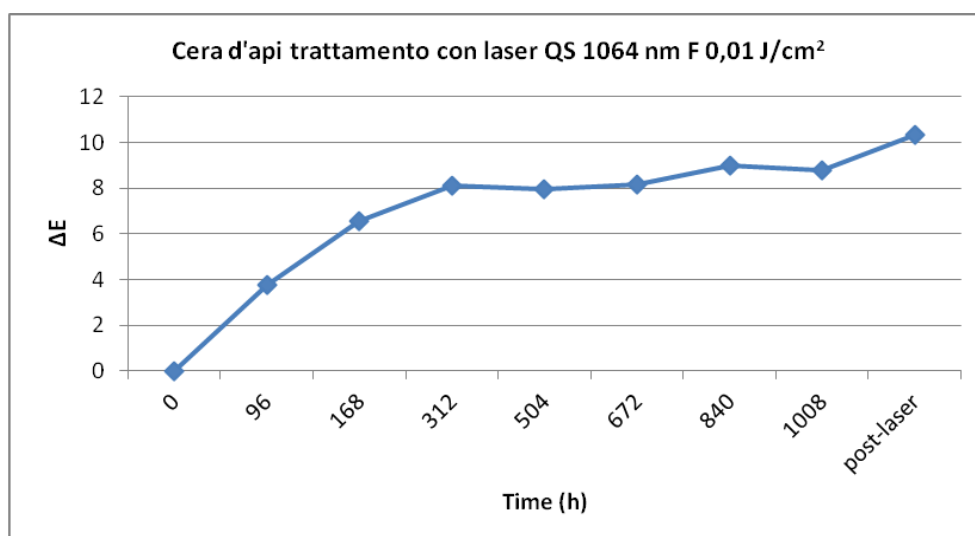


Figura13.117 Comportamento della cera d'api a seguito di invecchiamento artificiale e test laser WL 1064 nm F 0,01J/cm²

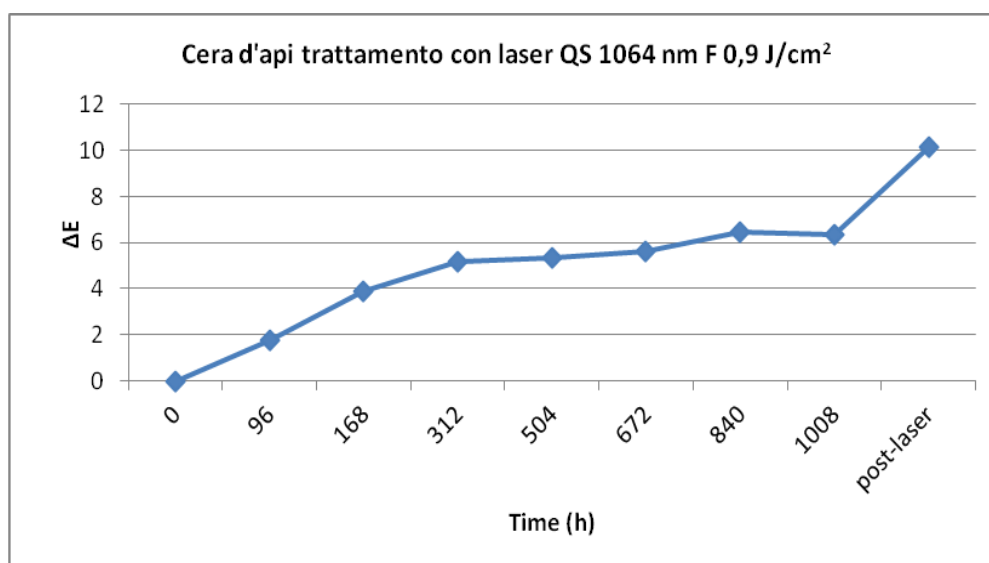


Figura13.118 Comportamento della gomma lacca a seguito di invecchiamento artificiale e test laser WL 1064 nm F 0,9J/cm²

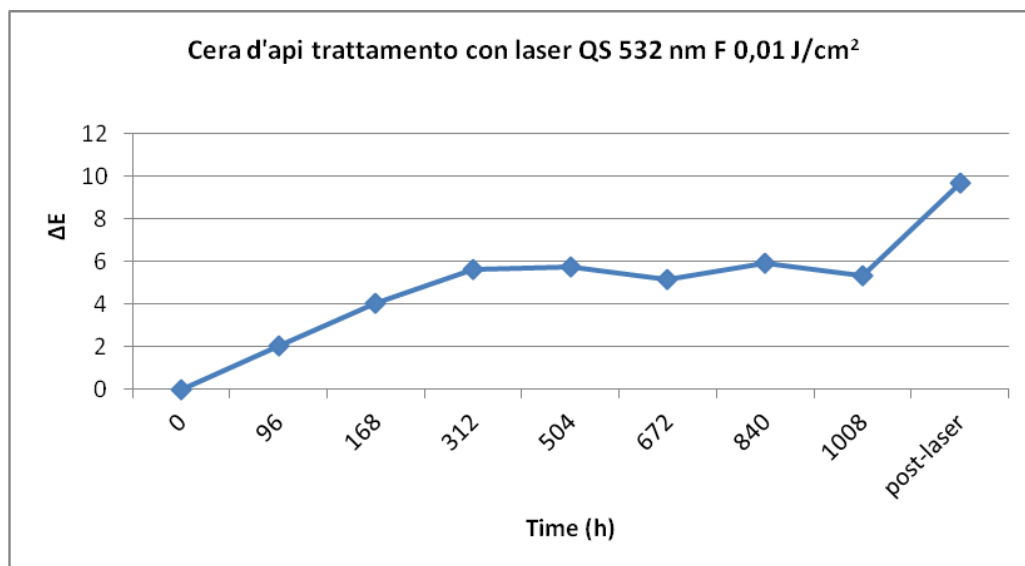


Figura 13.119 Comportamento della gomma lacca a seguito di invecchiamento artificiale e test laser WL 532 nm F 0,01J/cm²

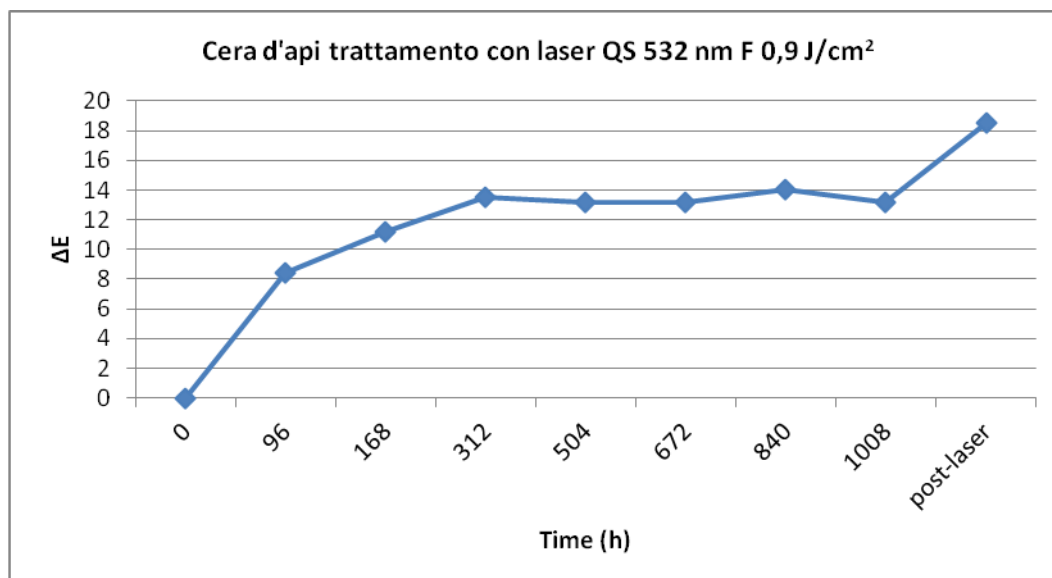


Figura 13.120 Comportamento della gomma lacca a seguito di invecchiamento artificiale e test laser WL 532 nm F 0,9J/cm²

La differenza tra il ΔE calcolato a 1008 ore ed il ΔE calcolato a seguito di rimozione laser indica un forte cambiamento di colore per tutti i trattamenti laser.

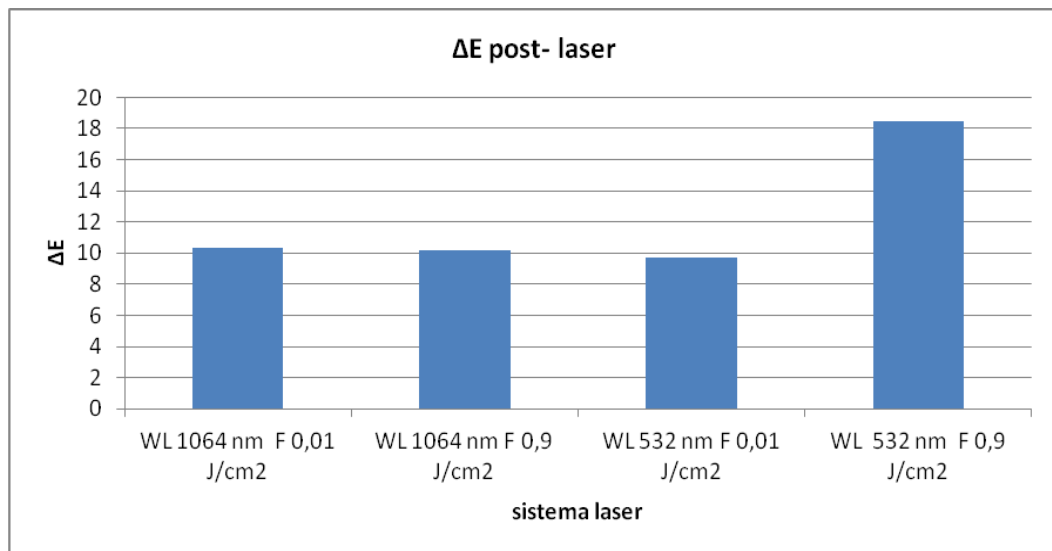


Figura 13.121 Variazione di colore a seguito di irraggiamento laser

L'andamento è confermato dalla variazione dei parametri colorimetrici che risulta essere abbastanza elevata per tutti i sistemi utilizzati.

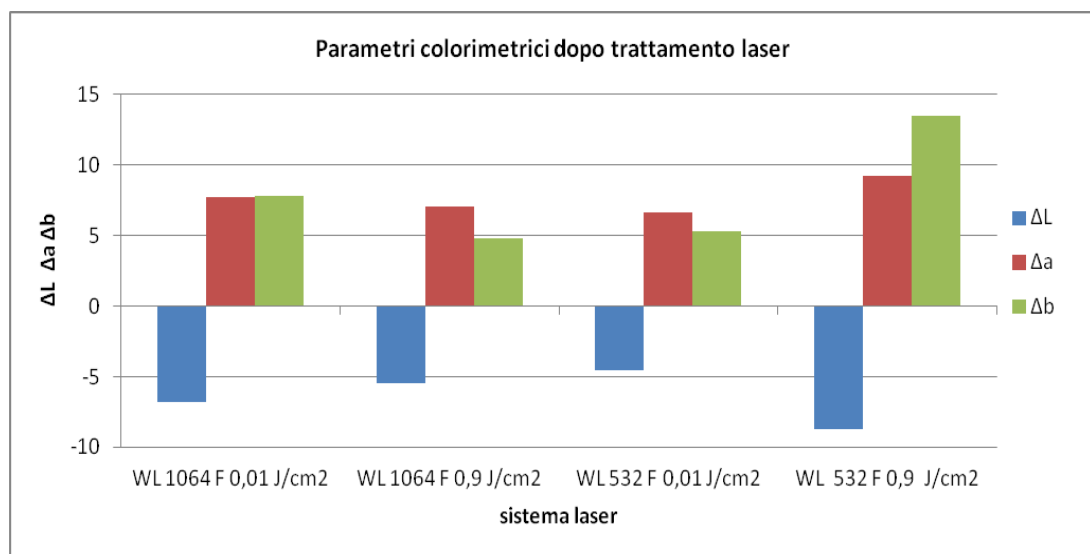


Figura 13.122 Comportamento del ΔL Δa e Δb a seguito di irraggiamento laser

In particolare i parametri a* e b* assumono valori positivi il che indica assenza di rimozione della cera d'api ma un viraggio di colore a causa del foto ingiallimento.

13.3 Prove distruttive

Le prove distruttive sono state eseguite sul legno nudo in condizioni sperimentali diverse rispetto ai parametri con i quali sono state condotte le prove precedentemente descritte. Il quadro che emerge dal calcolo dei parametri colorimetrici e del ΔE prima e dopo esposizione ai nuovi parametri è riassunto nelle seguenti tabelle:

Tabella 90.13 parametri delle prove distruttive

Parametri laser	tempo	L*	a*	b*	ΔE
WL 1064 nm	pre-laser	83,37	2,74	16,35	0,84
F 12,73 J/cm ²	post-laser	83,24	2,72	17,18	

Parametri laser	tempo	L*	a*	b*	ΔE
WL 532 nm	pre-laser	83,1	3,2	16,9	1,63
F 6,36 J/cm ²	post-laser	81,5	2,9	17,0	

Dall'analisi dei dati si evince che le fluenze testate non producono cambiamenti sostanziali nella colorazione superficiale del legno seppur il trattamento con lunghezza d'onda a 532 nm e fluenza a 6,36 J/cm² ha prodotto un cambiamento maggiore ($\Delta E = 1,63$) rispetto a quello con lunghezza d'onda a 1064 nm e fluenza a 12,73 J/cm² ($\Delta E = 0,84$). Le differenze non sono comunque percepibili infatti i valori del ΔE^* non superano la soglia di percezione dell'occhio umano che è intorno a 3.

13.4 Osservazioni al SEM

Nonostante le prove distruttive non abbiano prodotto cambiamenti cromatici percepibili ad occhio nudo le osservazioni al SEM hanno invece rilevato la presenza di modificazioni strutturali superficiali dovute a fenomeni localizzati di ossidazione indotti dalle alte temperature:

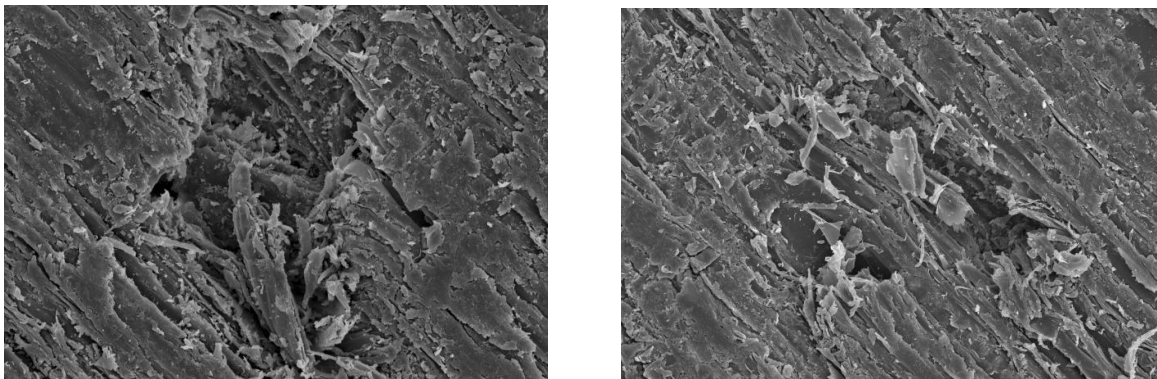


Figura 13.123 Osservazioni al SEM provino C68 WL1064 nm F12,73 J/cm²

Per fluenze più alte si sono verificate alterazioni di tipo meccanico, in questi casi l'irradiazione laser ha provocato all'interno del campione lo sviluppo di onde di stress che hanno generato microfratturazioni.

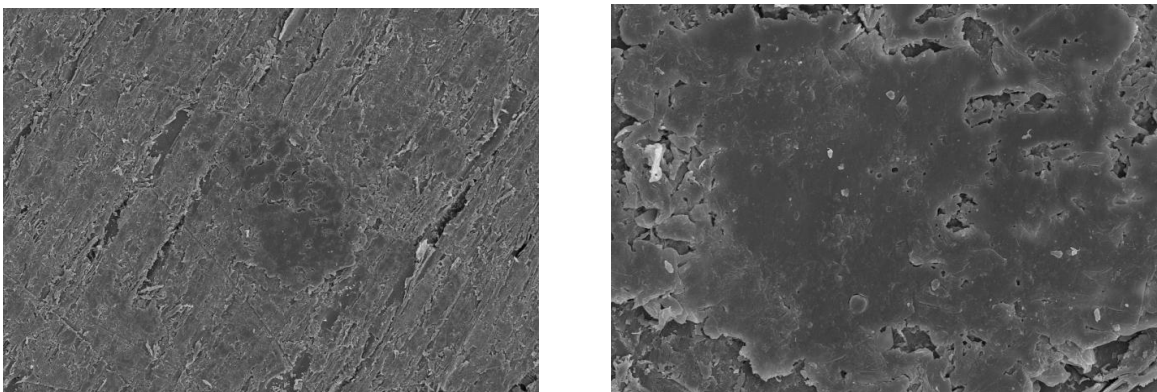


Figura 13.124 Osservazioni al SEM provino B66 WL 532 nm F6,36 J/cm²

Per fluenza laser più basse, l'energia incidente sulla superficie del legno è troppo piccola per l'ablazione. Pertanto, la temperatura superficiale ha dato luogo soltanto ad effetti termici come fenomeni di carbonizzazione che favoriscono la formazione di uno strato di alterazione superficiale.

14 CONCLUSIONI

Per il legno tal quale è stata calcolata la differenza di colore tra i parametri colorimetrici L^* , a^* , b^* misurati prima e dopo l'irraggiamento con il laser. I risultati ottenuti hanno mostrato che le due fluenze diverse hanno avuto impatto simile sulla superficie del legno. Il ΔE^* non ha mostrato una differenza apprezzabile nel colore tra lo stato naturale e post laser. Questo indica che a livello di percezione sensoriale il trattamento non modifica la superficie. Il test Manova invece ha evidenziato differenze statisticamente significative per i tre parametri colorimetrici e per i 4 trattamenti di irraggiamento laser (due lunghezze d'onda e due fluenze). Per il parametro L^* si osserva uno schiarimento di colore con diminuzione della lunghezza d'onda e aumento della fluenza. Per il parametro a^* si osserva diminuzione del colore rosso con la diminuzione della lunghezza d'onda e aumento della fluenza. Per il parametro b^* il legno tal quale si discosta da quanto osservato per L^* e a^* . Il trattamento laser si differenzia per i parametri della fluenza. Per la stessa lunghezza d'onda il colore giallo diminuisce con aumentare della fluenza. La spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier ha permesso di comprendere che la lignina ha subito il degrado maggiore dopo l'irraggiamento per la lunghezza d'onda di 1064 nm per le due flunze. I valori di carbossile, lignina e cellulosa sono tutti dimezzati di valore dopo il trattamento e quindi non è stato possibile prendere in considerazione i rapporti tra i picchi. In accordo a quanto riportato in letteratura, il trattamento laser sembra aver causato dei cambiamenti di colore simili a quelli che si verificano nel legno trattato termicamente. Secondo Tolvaj et al. 2014 la variazione nella componente rossa, (espressa dalla coordinata colorimetrica a^*) è determinata dalla presenza di cromofori che derivano dalla degradazione termica delle emicellulose. I cambiamenti nella componente gialla (espressa dalla coordinata colorimetrica b^*) potrebbe dipendere dal comportamento della lignina che subisce un processo fotodegradativo simile sia al trattamento termico che all'invecchiamento artificiale. Il quadro sarebbe in accordo a quanto emerso con la spettroscopia FT-IR seppur ulteriori indagini sono necessarie al fine di confermare la correlazione esistente tra parametri i colorimetrici e quelli chimici. I campioni trattati con gommalacca sono stati sottoposti all'invecchiamento artificiale (0-1008h) ed hanno subito un cambiamento del colore che è stato mostrato con il calcolo di ΔE^* . Dopo l'irraggiamento con il laser il valore di ΔE^* è diminuito rispetto i valori che sono stati osservati per gli ultimi intervalli di invecchiamento, però non è arrivato al valore iniziale. In questo caso la variazione del colore ΔE^* è percettibile ad occhio nudo. La variazione di colore ΔE , calcolata confrontando le superfici prima del trattamento, all'ultimo ciclo di invecchiamento (1008 h) e dopo la rimozione dello strato è risultata significativamente elevata indicando che tutte le

condizioni laser testate non hanno permesso di raggiungere un adeguato grado di pulitura (fig 14.125).

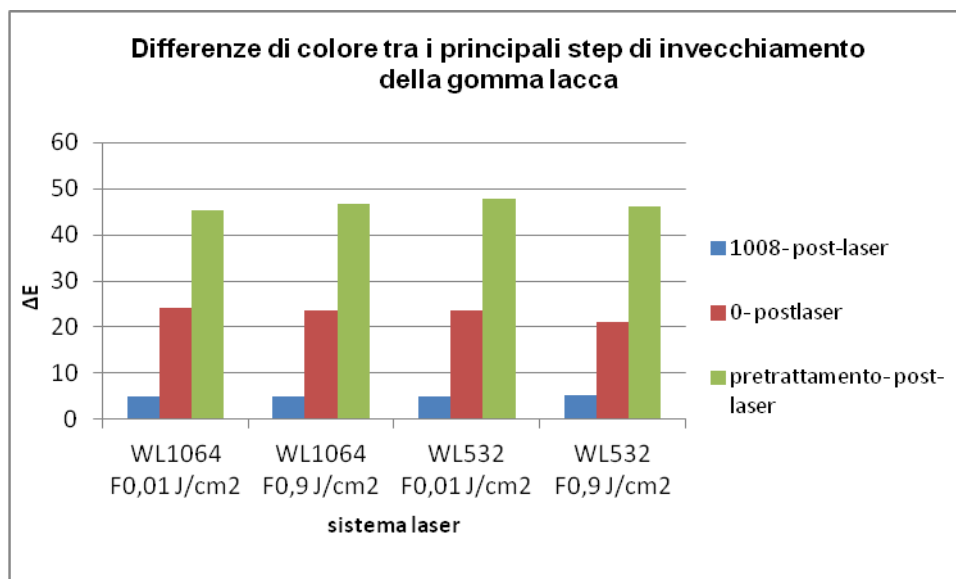


Figura 14.125 Differenze di colore tra i principali step di invecchiamento della gomma lacca

Infatti non è stato ripristinato né lo stato “legno tal quale” né lo stato “trattamento con gommalacca iniziale”. Questo significa che le lunghezze d'onda e le fluenze laser testati non sono idonei per il ripristino di colore del legno naturale.

I campioni trattati con cera d'api sono stati sottoposti all'invecchiamento artificiale (0-1008 h) ed hanno subito un cambiamento del colore che è stato mostrato con il calcolo di ΔE^* . Dopo l'irraggiamento con il laser il valore di ΔE^* è aumentato rispetto i valori che sono stati osservati per gli ultimi intervalli di invecchiamento, indicando una ulteriore evoluzione della colorazione superficiale dei provini. In questo caso la variazione del colore ΔE^* è percettibile ad occhio nudo. La variazione di colore ΔE , calcolata confrontando le superfici (prima del trattamento, ultimo ciclo a 1008 e dopo irradiazione laser) è risultata elevata indicando in tal caso che tutte le condizioni laser testate non hanno permesso di raggiungere un adeguato grado di pulitura (fig. 14.126).

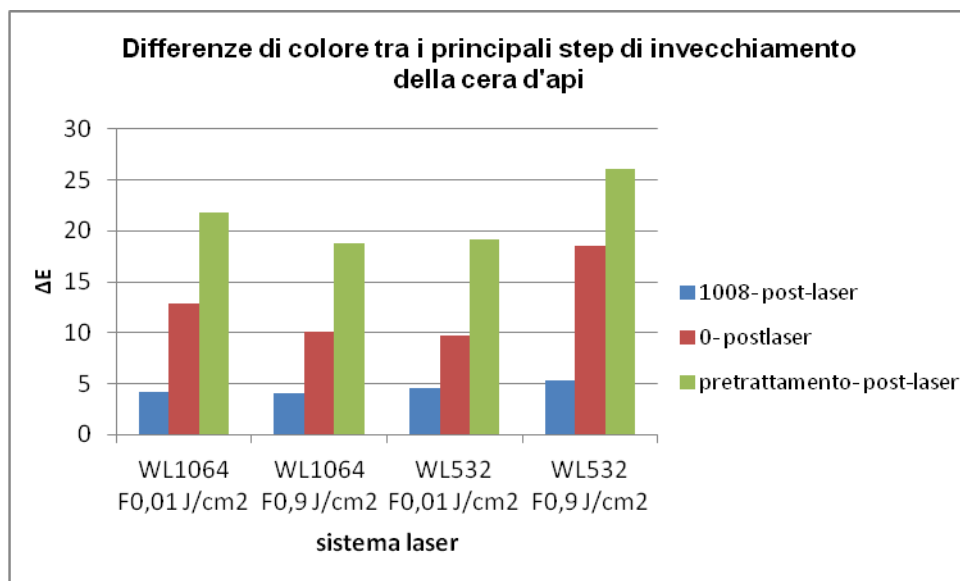


Figura 14.126 Differenze di colore tra i principali step di invecchiamento della cera d'api

Più in generale si può affermare che a tutte le lunghezze d'onda e fluenze testate si sono osservate solo limitate alterazioni cromatiche e lo strato di finitura superficiale non risulta essere mai rimosso. I dati, ottenuti mediante colorimetria hanno comunque fornito, indicazioni utili nel valutare quantitativamente la rimozione degli strati superficiali da qui la necessità di, approfondire gli studi per verificare ulteriori fluenze. Risulta infatti ancora carente uno studio approfondito e sistematico sull'azione del laser dove le sperimentazioni interessano per lo più eventuali alterazioni di diversi pigmenti, mentre sono pochi gli approfondimenti dedicati al comportamento del legno e dei protettivi utilizzati per questo materiale. Per poter intervenire in sicurezza su casi reali con strumentazione laser, sarebbe invece necessario incrementare i dati a disposizione. La sperimentazione condotta ha prodotto risultati per i quali la natura delle alterazioni deve essere ulteriormente indagata appare quindi evidente la necessità di considerare questa prima fase sperimentale come propedeutica ad ulteriori e focalizzati approfondimenti.

Le analisi FTIR hanno dimostrato che l'irradiazione laser determina dei cambiamenti chimici sulla superficie del legno la cui entità dipende dalle impostazioni e dai parametri laser che sono utilizzati. Panzner et al.(1998) ha concluso che l'effetto del trattamento laser sul legno è dato principalmente da una serie di processi termici che determinano differenti reazioni chimiche che si verificano simultaneamente. Le componenti chimiche più sensibili a questo tipo di trattamento sono le emicellulose e la lignina. Le emicellulose sono le componenti più reattive della parete cellulare, infatti, a causa del loro peso molecolare relativamente basso, si

degradano a temperature inferiori ($160-220\text{ }^{\circ}\text{C}$) rispetto alle altre componenti più stabili (Fengel e Wegener 1989; Kocaefe et. al. 2008).

La diminuzione del picco a 1507 cm^{-1} indica la scissione dei gruppi acetile in emicellulose allo stesso tempo la diminuzione del picco a 1736 cm^{-1} conferma la scissione delle catene laterali di acetile in emicellulose. Infine la banda a 895 cm^{-1} (cellulosa) indica degradazione termica delle emicellulose che vanno incontro a processo di depolimerizzazione. Queste osservazioni potrebbero essere in linea con i risultati di altri studi secondo i quali tali modifiche chimiche potrebbero essere spiegate con l'istaurarsi di un processo di fusione senza combustione e carbonizzazione che può essere raggiunto solo se il riscaldamento e il raffreddamento avviene in breve tempo. Ciò supporta la assunzione di ablazione termica principalmente a lunghezze d'onda laser sopra di 300 nm (Panzner et al. 1998). Le variazioni di colore del legno riflettono i cambiamenti chimici che avvengono durante la fotodegradazione. Questi cambiamenti di colore nelle superfici di legno sono indotte da reazioni fotochimiche che portano alla degradazione dei componenti del legno, principalmente lignina, che porta alla generazione di unità cromofori (Pandey et al., 2005) la cellulosa ha molto poco effetto e non si sa a cambiare colore sensibilmente, mentre la lignina è più suscettibile per reazioni fotochimiche e subisce facilmente modifiche strutturali dovute alle radiazioni per generare gruppi cromofori (Pandey et al., 2005).

Le caratteristiche cromatiche di campioni di legno non trattati dipendono dalle componenti chimiche che interagiscono con la luce all'interno della gamma di lunghezze d'onda comprese tra $380-780\text{ nm}$. Le molecole tipiche che hanno gruppi cromofori in legno sono la lignina che assorbe la luce sotto la lunghezza d'onda di 500 nm , ed gli estrattivi fenolici come i tannini, flavonoidi, stilbeni e chinoni, che invece assorbono la luce sopra la lunghezza d'onda di 500 nm (Hon, 2001). La cellulosa e le emicellulose nel legno non trattato non assorbono la luce nella regione del visibile; quindi non contribuiscono al cambiamento di colore. (Hon, 2001).

I risultati ottenuti incoraggiano lo studio degli effetti di nuove fluenze e di un contemporaneo monitoraggio delle temperature che le superfici trattate raggiungono con il trattamento laser al fine di poterne valutare i possibili effetti sullo stato di conservazione. Tutto ciò potrebbe essere estremamente utile per riuscire ad individuare i valori di soglia di irradiazione laser che potrebbero essere utili per la rimozione di finiture superficiali indesiderate con il rispetto sia per l'estetica sia per la composizione chimica del legno.

15 BIBLIOGRAFIA

- Acquaviva S., D'anna E., De Giorgi M.L., Della Patria E., Pezzati L., Pasca D., Vicari L., Bloisi F., Califano V. (2007). Laser cleaning of gilded wood: a comparative study of colour variations induced by irradiation at different wavelengths *Applied Surface Science* vol. 253 pp7715–7718.
- Agresti G., Calienno L., Lo Monaco A., Pelosi C., Picchio R. (2013). Experimental investigation on colour and chemical modification of normal and red heartwood beech (*Fagus sylvatica* L.). In: a cura di): S. Berti A. Achim M. Fioravanti T. Lihra V. Loewe Munoz R. Marchal J. Wiedenbaeck R. Zanuttini, 4th International Scientific Conference on Hardwood Processing 2013. pp.109-116© CNR IVALSA ISCHP 2013 ISBN: 9788890927300, Florence, Italy, 7th-9th October 2013.
- Agresti G., Bonifazi G., Calienno L., Capobianco G., Lo Monaco A., Pelosi C., Picchio R., Serranti S., (2013). Colour modification and hyperspectral imaging: non invasive analysis of photo-degraded wood surface. In (a cura di): Danilo Monarca, Massimo Cecchini, Proceedings of the 10th Conference of the Italian Society of agricultural Engineering Horizons in agricultural, forestry and biosystem engineering Horizons in agricultural, forestry and biosystem engineering Viterbo, Italy, Spetember 8-12, 2013. *Journal of agricultural engineering*, vol. XLIV (s2): e5, pp19-26, Pavia.
- Agresti G., Bonifazi G., Calienno L., Capobianco G., Lo Monaco A., Pelosi C., Picchio R., Serranti S., (2013). Surface investigation of photo-degraded wood by colour monitoring, infrared spectroscopy and hyperspectral imaging. *Journal of spectroscopy*, pp. 1-13.
- Allegri E. (1971). Sul riconoscimento delle specie e varietà dei Pioppi indigeni in Italia. *Annali Istituto Sperimentale per la Selvicoltura di Arezzo*, vol.2: pp 1-63.
- Altgen, M., Militz, H. (2016). Photodegradation of thermally-modified Scots pine and Norway spruce investigated on thin micro-veneers *European Journal of Wood and Wood Products* vol.74 (2), pp. 185-190
- Angelucci S., (2005) Rilevamento dello stato di conservazione di otto sculture in cera di Medardo Rosso della Civica Galleria d'Arte Moderna di Milano, ACRA, Relazioni di restauro dattiloscritte, presso GAM
- Arrighetti A. (1990). Nozioni introduttive alla conoscenza del legno come materia prima nella conservazione e nel restauro ; in collaborazione con Elisabetta Arrighetti Tomasoni. Collana Monografie didattiche, restauri, ricerche.
- Arrigoni O. (1983) Elementi di biologia vegetale: botanica generale. Casa Editrice Ambrosiana, Milano.
- Atkins P., de Paola J. (2006) *Physical Chemistry*. W. H. Freeman and Company, New York.

Azemard C., Vieillescazes C., Menager M., (2014) Effect of photodegradation on the identification of natural varnishes by FT-IR spectroscopy. *Microchemical Journal* vol.: 112 pp: 137-149.

Bacci M., Casini A., Lotti F., Picollo M., (1996), "Fiber optics reflectance spectroscopy and spectral imaging for conservation", *Proc. of the Int. Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property*, in *Spectrometric Examination in Conservation*, Tokyo National Research Institute of Cultural Properties pp. 97-107.

Barcikowski S. Koch G. Odermatt J. (2006). Characterisation and modification of the heat affected zone during laser material processing of wood and wood composites *Holz als Roh- und Werkstoff* vol. 64pp 94–103.

Beltran V., Salvadó N., Butí S., Cinque G., (2015). Micro infrared spectroscopy discrimination capability of compounds in complex matrices of thin layers in real sample coatings from artworks. *Microchemical Journal* vol 118, pp115–123.

Berti S., Nocetti M., Sozzi L. (2013) *Alterazioni del colore del legno - Prima parte*. Sherwood, vol. 190: pp.5-10.

Bianco M. Colore. (2011) *Colorimetria: Sistema di colore Carlieri-Bianco*. Collana Arte e restauro @nteprima Nardini editore.

Birshtein V.Y., Chinskii V.M.T. (1977). Determination of beeswax and some impurities by IR spectroscopy. *Chemistry of Natural Compounds* vol. 13, pp 232-235.

Bonamini G., Noferi M., Togni M., Uzielli L. (2001) *Manuale del legno strutturale - Vol 1 - Ispezione e diagnosi in opera*. Mancusu editore, Roma.

Bosetto M., Lozzi I. (2008) *Chimica del legno*. Aracne, Roma

Bowyer J. L., Shmulsky R., Haygreen J. G. 2003. *Forest Products and Wood Science An introduction*. Fifth Edition. UK: Blackwell Publishing Ltd

Bracco P., Lanterna G. Matteini M., Nakahara K., Sartiani O., De Cruz A., Wolbarsht M., Colombini M.P. (2003) Er:YAG laser: an innovative tool for controlled cleaning of old paintings: testing and evaluation *Journal of Cultural Heritage* vol. 4 pp. 202s–208s.

Brandi C., *Teoria del restauro*, Torino 1963; U. Baldini, *Teoria del restauro e unità di metodologia*, vol. II, Firenze 1981

Browning B. L. 1963. *The chemistry of wood*. New york, London: Interscience publishers a division of John Wiley and sons

Brunetto A. (2008)– Cesmar7 (a cura di), *APLAR 1 - Applicazioni Laser nel restauro*. Primo convegno nazionale (Laser 01) - ISBN 978-88-6336-000-4

Brunetto A. (2004) *L'utilizzo della strumentazione laser per la pulitura delle superfici nei manufatti artistici* . Collana i talenti - Il prato

- Calienno L., Lo Monaco A., Pelosi C., Balletti F., Agresti G., Picchio R., Santamaria U. (2015) Light-induced color changes and chemical modification of treated and untreated chestnut wood surface *Studies in Conservation* Vol. 60, Issue 2, 1, Pages 131-139.
- Calienno L., Lo Monaco A., Pelosi C., Picchio R., (2014) Colour and chemical changes on photodegraded beech wood with or without red heartwood *Wood Science and Technology* Vol. 48, Issue 6, pp 1167-1180.
- Campanella L. et al. (2007) *Chimica per l'arte*. Zanichelli (Bologna).
- Carmona N., Oujja M., Roemichc H., Castillejo M. (2011). Laser cleaning of 19th century Congo rattan mats *Applied Surface Science* Vol. 257, Issue 23 pp 9935-9940.
- Castillejo M., Martín M., Oujja M., Rebollar E., Concepción D., García-Ramos V., Sánchez-Cortés S. (2003). Effect of wavelength on the laser cleaning of polychromes on wood. *Journal of Cultural Heritage* Vol. 4, Issue 3, pp. 243–249.
- Castro G., Fragnelli, G., Zanuttini R. (1994). *La Pioppicoltura e il compensato di Pioppo dell'industria italiana*. Lampi di stampa, Vignate (MI).
- Castro G. (1977) Il legno di pioppo e i suoi possibili impieghi strutturali. *Sherwood – Foreste ed alberi oggi*: pp 41-46.
- Chang H. T., Yeh T. F., Chang S. T. (2002) Comparisons of chemical characteristic variations for photodegraded softwood and hardwood with/without polyurethane clear coatings. *Polymer Degradation and Stability* Vol.77 Issue 1, pp. 129–135.
- Chang T.-C., Chang H.-T., Wu C.-L., Chang S.-T. (2010) Influences of extractives on the photodegradation of wood. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 95, Issue 4 pp 516–521.
- Coelho C., Verney V., Nanabala R., Ménager M., Commereuc S. (2012). Molecular changes during natural biopolymer ageing. The case of shellac. *Polymer Degradation and Stability* Vol. 97, Issue 6, pp. 936–940.
- Comelli D., Valentini G., Cubeddu R., Toniolo L. (2005). Fluorescence lifetime imaging and Fourier transform infrared spectroscopy of Michelangelo's David. *Applied Spectroscopy*. Vol.59, Issue 9, pp 1174-1181
- Cordaro M., Borelli E., Santamaria U., Il problema della misura del colore delle superfici in ICR: dalla colorimetria tristimolo alla spettrofotometria di riflettanza, *Colorimetria e Beni Culturali*, Collana Quaderni di ottica e fotonica 6, SIOF, Centro Editoriale Toscano, Firenze (2000).
- Colom X., Carrillo F., Nogués F., Garriga P., (2003). Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy, *Polym. Degrad. Stabil.* Vol. 80, Issue 3 pp. 543–549.
- Colombini M.P., Andreotti A., Lanterna G., Rizzi M. (2003). A novel approach for high selective micro-sampling of organic painting materials by Er:YAG laser ablation. *Journal of Cultural Heritage* Vol.4 s 1 pp.355s–361s.

- Fengel e Wegener (1989) Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter
- Fisher R. A. (1958) Statistical Methods for Research Workers 13th ed. Hafner, New York
- Forest Products Laboratory (2010) Wood Handbook: Wood as an Engineering Material. US Department of Agriculture, Washington.
- Fotakis C., Georgiou S., Anglos D., Tornari V., Zafiropoulos V. (2007). Laser in the preservation of cultural heritage principles and applications. Series in Optics and Optoelectronics Taylor & Francis Group.
- Gaspara P, Rochab M, Kearns A, Watkins K, Vilard R. (2000). A study of the effect of the wavelength in the Q-switched Nd:YAG laser cleaning of gilded wood. Journal of Cultural Heritage Vol. 1 Issue 2 pp.133–144.
- Gellini R., Grossoni P. (1998). Botanica forestale. II. Angiosperme. Padova, Italy: CEDAM.
- Genco G, Lo Monaco A., Pelosi C., Picchio R., Santamaria U., (2011). Study of colour change due to accelerated sunlight exposure in consolidated wood samples. Wood research Vol56(4): pp 511-524.
- Genco G, Lo Monaco A., Pelosi C., Picchio R., Santamaria U., (2010). Valutazione del colore in legni consolidati. VI Convegno Nazionale di Archeometria (AIAR) Pavia 15-18 febbraio 2010.
- Genco G., Lo Monaco A., Pelosi C., Picchio R., Santamaria U., (2009). La valutazione sperimentale di consolidanti per il legno. In: Atti del Convegno di studi di scienza e beni culturali. Bressanone, 23-26 Giugno 2009, Marghera (VE): Arcadia Ricerche s.r.l., vol. XXV, pp. 475-484, ISBN/ISSN: 978-88-95409-13-9.
- George B., Suttie E., Merlin A., Deglise X. (2005). Photodegradation and photostabilisation of wood – the state of the art. Polymer degradation and stability Vol. 88 Issue 2, pp.268-274.
- Giordano G. (1981) Tecnologia del legno vol. 1. UTET, Torino.
- Giordano G. (1988) Tecnologia del legno. vol. 3, tomo 2. UTET, Torino.
- Giardino C. Prove ed analisi non distruttive e non invasive. Tecniche di studio e diagnostica per i Beni Culturali. Estratto da: Raccolta di scritti in memoria di Villani A.: pp 1269-1291.
- Giovagnoli et al., (2011) Il laser. Pulitura su materiali di interesse artistico. Attività sperimentale. Kermes Quaderni. Nardini Editore.
- Gioventù E., Lorenzi P.F., Villa F., Sorlini C., Rizzi M., Cagnini A., Griffo A., Cappitelli F. (2011). Comparing the bioremoval of black crusts on colored artistic lithotypes of the Cathedral of Florence with chemical and laser treatment International Biodeterioration & Biodegradation Vol. 65 pp. 832-839.

Gonzalez-Pena, Marcos M.; Curling, Simon F.; Hale, Michael D. C. (2009). On the effect of heat on the chemical composition and dimensions of thermally-modified wood polymer degradation and stability Vol.94 Issue: 12 pp 2184-2193.

Güngör Gündüz, (2015) Chemistry, Materials, and Properties of Surface Coatings: Traditional and Evolving Technologies DEStech Publications, Inc, pp. 307-312.

Hagenmaier R.D., Shaw P.E. (1991). Permeability of shellac coatings to gases and water vapor. Journal of Agricultural and Food Chemistry vol.9 (5), pp 825–829.

Hagenmaier R.D., Baker R.A. (1993). Reduction in gas exchange of citrus fruit by wax coatings. Journal of Agricultural and Food Chemistry. Vol. 41 Issue 2 pp.283-287.

Holloway P. J. (1969). The Composition of Beeswax Alkyl Esters. Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol.46, Issue 4, pp 189-190.

Hoang-Dao B.T., Hung H.T., Tran-Hung L., Camps J., Koubi G., About I.,(2007). Evaluation of a natural resin-based new material (Shellac F) as a potential desensitizing agent. Elsevier, Science Direct Vol.14 Issue 7 pp. 1001-1007.

Hon D. N. S., Ifju G. (1978) Measuring penetration of light into wood by detection of photo-induced free radicals. Wood Science, Vol.11: pp. 118-127

Hon D. N. S., Shiraishi N. (2001) Wood and cellulosic chemistry. Marcel Dekker, New York.

Horn B. A., Qiu J., Owen N. L., e Feist W. C. 1992. FT-IR Studies of weathering effects in western redcedar and southern pine. Chemical modification of cellulose. Forest research institute. In The handbook of wood chemistry and wood composites, ed. M. R. Rowell, pp142-175. CRC press

Huang X., Duygu K., Yasar K., Yaman B., Cornélia K.(2013) Structural analysis of heat-treated birch (*Betula papyrifera*) surface during artificial weathering Applied surface science. Vol. 264 pp117-127.

Kacíková D., Kacík F., Cabalová I., Durkovic J., (2013). Effects of thermal treatment on chemical, mechanical and colour traits in Norway spruce wood, Bioresour.Technol. Vol. 144 pp.669–674.

Kataoka and M. Kiguchi, (2001) Depth profiling of photo-induced degradation in wood by FT-IR microspectroscopy, Journal of Wood Science, vol. 47, no. 4, pp. 325–327

Kataoka Y., Kiguchi M., Fujiwara T., Evans P. D. (2005) The effects of within-species and between-species variation in wood density on the photodegradation depth profiles of sugi (*Cryptomeria japonica*) and hinoki (*Chamaecyparis obtusa*). Journal of Wood Science, Vol. 51(5): pp. 531–536.

Kataoka Y., Kiguchi M., Williams R. S., Evans P. D. (2007) Violet light causes photodegradation of wood beyond the zone affected by ultraviolet radiation. Holzforschung, Vol. 61(1): pp. 23–27.

- Kubelka P. J. (1948) New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I. Journal of the Optical Society of America, Vol. 38: pp. 448–457.
- Kubelka P. J., Munk F. (1931) Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. Zeitschrift für Technische Physik, Vol.11a: pp. 593–601
- Kubovsky, I., Kacik, F. (2014). Colour and chemical changes of the lime wood surface due to CO₂ laser thermal modification Applied Surface Science Vol.321 pp261-267 .
- Kubovsky, I., Kacik, F. (2013). Effects of CO₂ laser irradiation on changes in colour and saccharides of beech wood culsp Conference: 5th International Conference on Trends in Agricultural Engineering Location: Prague, Czech Republic sep 03-06-2013 Trends in agricultural engineering pp: 372-376
- Kubovsky, I., Kacik, F. (2013). Changes of the wood surface colour induced by CO₂ laser and its durability after the xenon lamp exposure wood research vol.: 58 Issue: 4 pp.581-589.
- Kubovsky, I., Kacik, F. (2011). Chemical changes of beech wood due to CO₂ laser irradiation Journal of photochemistry and photobiology a-chemistry 2011 Vol. 222 Issue: 1 pp105-110.
- Kubovsky I., Kacik F. (2009). FT-IR study of maple wood changes due to CO₂ laser irradiation cellulose chemistry and technology Vol.43 Issue: 7-8 pp 235-240
- Kubovsky I., Babiak M. (2009) Color changes induced by CO₂ laser irradiation of wood surface wood research vol: 54 Issue: 3 pp 61-66
- Kocafe D. Poncsak S., Boluk Y., (2008) effect of thermal treatment on the chemical composition and mechanical properties of birch and aspen. BioResources Vol.3 Issue 2 pp. 517-537.
- Koss A., Lubryczynska M., Czernichowska J., Uchman-Laskowska I., Chmielewski K., Mazur M., Marczak J., Strzelec M. (2009). Conservation of wooden art works and laser cleaning SPIE 7391, O3A: Optics for Arts, Architecture, and Archaeology II, 73910S (July 10, 2009).
- Kogou, S., Selimis, A., Pouli, P., Georgiou, S., Fotakis, C. (2011). The role of the substrate in the laser cleaning process: A study on the laser assisted removal of polymeric consolidation materials from various substrates. Lasers in the Conservation of Artworks VIII - Proceedings of the International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks VIII, LACONA VIII, pp. 23-2
- Leone C., Lopresto V., De Iorio I. (2009). Wooden graving by Q switched diode-pumped frequency-doubled Nd:YAGgreen laser Optics and Lasers in Engineering vol. 47 pp.161–168.
- Licchelli M., Malagodi M., Somaini M., Weththimuni M., Zanchi C., (2013) Surface treatments of wood by chemically modified shellac - Taylor & Francis Surface Engineering Vol 29, Issue 2, Special Issue: Arts and Surfaces pp121-127.
- Limmatvapirat S., Limmatvapirat C., Luangtana-anan M., Nunthanid J., Oguchi T., Tozuka Y., Yamamoto K., Puttipatkhachorn S., (2004). Modification of physicochemical and

mechanical properties of shellac by partial hydrolysis. *International Journal of Pharmaceutics* Vol. 278, Issue 1, pp 41–49.

Limmatvapirat S., Limmatvapirat C., Puttipipatkachorn S., Nuntanid J., Luangtana-anan M. (2007). Enhanced enteric properties and stability of shellac films through composite salts formation. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* Vol. 67, Issue 3, pp. 690–698.

Lo Monaco A., Calienno L., Pelosi C., Fodaro D., Agresti G., Picchio R. (2014). Innovative methodologies for the analysis of the conservation state on wooden surface. In: *Proceedings of the second international congress of silviculture Florence, November 26th-29th 2014*. pp. 1-6

Lo Monaco A., Calienno L., Pelosi C., Balletti F., Agresti G., Picchio R. (2015). Timber quality from coppiced woodlands in transition: Technical properties of Italian Beech wood from aged coppice. *IForest*, vol.8 pp.82-88, ISSN: 1971-7458.

Lo Monaco A., Marabelli M., Pelosi C., Picchio R. (2011) Colour measurements of surfaces to evaluate the restoration materials. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* Vol. 8084 80840P-1.

Luangtana-Anan M., Limmatvapirat S., Nunthanid J., Wanawongthai C. (2007). Effect of salts and plasticizers on stability of shellac film. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol.55(3), pp 687-692.

McGuire R.G., Hagenmaier R.D. (1996). Shellac coatings for grapefruits that favor biological control of *Penicillium digitatum* by *Candida oleophila*. *Biological Control*. Vol.7 Issue 1 pp.100-106.

Mercuri F., Scudieri F. (2010) *Scienza e diagnostica dei Beni Culturali*. L'enciclopedia Italiana Treccani.

Mitsui K. 2004. Changes in the properties of light-irradiated wood heat treatment. Part 2. Effect of light irradiation time and wavelength. *Holz Roh Werkst*. In *The handbook of wood chemistry and wood composites*, ed. M. R. Rowell, pp 142-175. CRC press

Moore A. K., Owen N. L. (2001) *Infrared Spectroscopic Studies of Solid Wood*. *Applied Spectroscopy Reviews*, Vol 36: pp. 65–86.

Muller U., Ratzsch M., Schwanninger M., Steiner M. e Zobl H. (2003) Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation *Journal of Photochemistry and Photobiology: Biology* 69 Issue 2 pp.97-105.

Napoli A., Pelosi C., Vinciguerra V. (2010) *Principi di analisi spettroscopica con applicazioni ai beni culturali*. Aracne, Roma.

Nardi Berti R. (2006) *La struttura anatomica del legno ed il riconoscimento dei legnami italiani di più corrente impiego*. CNR – IVALSÀ.

Nzokou P., Kamdem, P. D. (2006) Influence of Wood Extractives on the Photo-Discoloration of Wood Surfaces Exposed to Artificial Weathering. *Industrial Applications*, vol.31: pp. 425–34.

Oleari C. (2008) Misurare il colore. Hoepli editore, Milano.

Oltean, L., Teischinger, Hansmann, C. (2008). Wood surface discolouration due to the simulated indoor sunlight exposure, Holz als Roh- und Werkstoff Vol. 66, pp. 51-56.

Pandey K.K., Vuorinen T. (2008) Comparative study of photodegradation of wood by a UV laser and a xenon light source Polymer Degradation and Stability Vol. 93, pp. 2138–2146.

Pandey, K.K.(2005a). Study of the Effect of Photo-Irradiation on the Surface Chemistry of Wood. Polymer Degradation and Stability, Vol. 90 pp. 9–20.

Pandey, K.K. (2005b). A Note on the Influence of Extractives on the Photo-Discoloration and Photo-Degradation of Wood. Polymer Degradation and Stability, Vol. 87 pp. 375-379.

Pandey, K.K. & Pitman, A.J. (2003). FTIR Studies of the Changes in Wood Chemistry Following Decay by Brown-Rot and White-Rot Fungi. International Biodeterioration & Biodegradation, Vol. 52 pp.151–60.

Pandey K. K., Pitman, A. J. (2002) Weathering Characteristics of Modified Rubberwood (*Hevea brasiliensis*). Journal of Applied Polymer Science, Vol. 85 pp. 622–631.

Pandey K. K. (1999). A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy Journal of Applied Polymer Science Vol. 71 Issue 12, pp. 1969-1975.

Panzner M., Wiedemann G., K. Henneberg K., Fischer R., Wittke Th., Dietsch R. (1998) Experimental investigation of the laser ablation process on wood surfaces. Applied Surface Science Vol.127–129 pp. 787–792.

Patel A.R., Schatteman D., De Vos W.H., Lesaffer A., Dewettinck K. (2013). Preparation and rheological characterization of shellac oleogels and oleogel-based emulsions. Elsevier, Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 411, pp 114–121.

Papp G., Barta E., Preklet E., Tolvaj L., Berkesi O., Nagy T., Szatmári S. (2005). Changes in DRIFT spectra of wood irradiated by UV laser as a function of energy, J. Photochemistry and Photobiology: A Chemistry Vol. 173 pp.137–142.

Pelosi C., Fodaro D., Sforzini L., Lo Monaco A. (2013). Laser Cleaning Experiences on Sculptures' Materials: Terracotta, Plaster, Wood and Wax, SPIE 9065 - Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies, Vol. 9065, Article nr. 16, p. 1-21. ISBN: 9780819499929.

Pelosi C., Fodaro D., Calienno L., Lo Monaco A Borrelli E., Rubino A.R., Sforzini L. (2016). An integrated approach to the conservation of a wooden sculpture representing Saint Joseph by the workshop of Ignaz Günther (1727-1775): Analysis, laser cleaning and 3D documentation . Journal of Cultural Heritage Vol.17, pp.114-122.

Pelosi C., Agresti G., Calienno L., Lo Monaco A., Picchio R., Santamaria U., Vinciguerra V. (2013). Application of spectroscopic techniques for the study of the surface changes in poplar wood and possible implications in conservation of wooden artefacts Editors Luca Pezzati; Piotr

Targowski, Proc. SPIE 8790 Optics for Arts, Architecture, and Archaeology IV. SPIE8790, doi: 101117/12.2020418

Pelosi C., Agresti G., Balletti F., Calienno L., Lo Monaco A., Picchio R. (2015). Photo-degradation of treated and untreated chestnut wood: colour change and surface chemical modification. *Studies in Conservation*, vol. 60, pp131-139 ISSN: 00393630, doi: DOI10.1179/2047058413Y.0000000119.

Persze L., Tolvaj L. (2012). Photodegradation of wood at elevated temperature: Colour change. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* Vol. 8 pp. 44–47.

Poli T., Piccirillo A., Chiantore O., Zoccali A., Conti C., Nervo M. (2014). The role of zinc white pigment on the degradation of shellac resin in artworks. Elsevier, *Polymer Degradation and Stability*. Vol.102 pp.138-144.

Popescu M.C., Froidevaux J., Navi P., Popescu C.M. (2013). Structural modifications of Tilia cordata wood during heat treatment investigated by FT-IR and 2D IR correlation spectroscopy, *J. Mol. Struct.* Vol.1033 pp. 176–186.

Pouli P., Nevin A., Andreotti A., Colombini P., Georgiou S., Fotakis C. (2009). Laser assisted removal of synthetic painting-conservation materials using UV radiation of ns and fs pulse duration: Morphological studies on model samples. *Applied Surface Science* Vol. 255 pp. 4955–4960.

Prasad M.B.S., Siano S. (2010). Laser yellowing *Pramana - Journal of Physics*, Vol. 75 (6), pp. 1249-1252.

Reale R. (2006), *Laser e manufatti artistici: analisi qualitativa-quantitativa e pulitura di superfici*. Rivista on line Associazione Italiana Esperti in Diagnostica Applicata ai Beni Culturali, Numero 1 I semestre.

Regert M., Colinart S., Degrand L., Decavallas O. (2001). Chemical alteration and use of beeswax through time: accelerated ageing tests and analysis of archeological samples from various environmental contexts, *Archaeometry* Vol. 43, (4) pp.549-569.

Romagnoli M. (2013) *Santa Maria Nuova a Viterbo : nuove chiavi di lettura della chiesa alla luce del restauro della copertura / a cura di Manuela Romagnoli e Marco Togni*. Collana Kermes quaderni Nardini editore.

Rosu D., Teaca C.-A., Bodirlau R., Rosu L. (2010) FTIR and color change of the modified wood as a result of artificial light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology B* 99:(3) pp. 144–149.

Rowell R. M. (2005) *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. Taylor and Francis, Boca Raton.

Rousset P., Lapierre C, Pollet B., Quirino W., Perre P. (2009). Effect of severe thermal treatment on spruce and beech wood lignins, *Ann. For. Sci.* Vol. 66 pp. 110–117.

- Rüther P. e Jelle B. P. (2013). Color changes of wood and wood-based materials due to natural and artificial weathering. *Wood Material Science and Engineering*: Vol. 8 pp 13-25
- Sandberg D. 1999. Weathering of radial and tangential wood surface of pine and spruce. *Holzforschung*. In *The handbook of wood chemistry and wood composites*, ed. M. R. Rowell, pp.142-175. CRC press
- Schnabel T., Zimmer B. e Petutschnigg A. J. (2009). On the modelling of colour changes of wood surfaces. *European Journal of. Wood. and Wood Products*. pp 67-141
- Sharma S.K., Shukla S.K. & Vaid D.N. (1983). Shellac-Structure, Characteristics & Modification. *Defence Science Journal* Vol. 33 pp 261-271.
- Sharratt, V., Hill, C.A.S., Kint, D.P.R. (2009), A study of early colour change due to simulated accelerated sunlight exposure in Scots pine (*Pinus sylvestris*) *Polymer Degradation and Stability* Vol. 94, pp.1589-1594
- Sheskin D. J. (2000) *Handbook of Parametric and Nonparametric Statistical Procedures*. 2nd edn. Chapman & Hall/ CRC, London.
- Soliani L. (2005) *Manuale di statistica per la ricerca e la professione*. Uninova, Parma
- Srinivas K. e Pandey K. K. 2012. Photodegradation of thermally modified wood. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* Vol.117 pp140-145.
- Stummer S., Salar-Behzadi S., Unger F.M., Oelzant S., Penning M., Viernstein H. (2010). Application of shellac for the development of probiotic formulations. *Food Research International*. Vol.43, Issue 5 pp.1312-1320.
- Sutherland K., Del Río J.C (2014). Characterisation and discrimination of various types of lac resin using gas chromatography mass spectrometry techniques with quaternary ammonium reagents. *Journal of Chromatography A* Vol. 1338, pp 149–163.
- Teacă C.A., Roşu D., Bodîrlău R., Roşu L. (2013). Structural Changes in Wood under Artificial UV Light Irradiation Determined by FTIR Spectroscopy and Color Measurements. *Review, BioResources* vol.8(1), pp.1478-1507.
- Temiz A., Yildiz UC., Aydin I. (2005). Surface roughness and color characteristics of wood treated with preservatives after accelerated weathering test. *Applied Surface Science* Vol. 250 Issue: 1-4 pp: 35-42.
- Temiz, A., Terziev N., Eikenes M. (2007). Effect of accelerated weathering on surface chemistry of modified wood *Applied Surface Science* Vol. 253 Issue: 12 pp: 5355-5362.
- The P.D., Debeaufort F., Luu D., Voilley A. (2008). Moisture barrier, wetting and mechanical properties of shellac/agar or shellac/cassava starch bilayer biomembrane for food applications. *Journal of Membrane Science*. Vol.325 Issue1, pp.277-283.
- Theodorakopoulos C., Zafiropulos V. (2005) *Laser Cleaning Applications for Religious Objects*. *European Journal of Science and Theology*, Vol.1, No.1: pp 63-76.

- Timar M.C., Varodi A. M., Lidia Gurau L. (2016). Comparative study of photodegradation of six wood species after short-time UV exposure *Wood Science and Technology* Vol.50, Issue 1, pp 135-163
- Tolvaj L., Nemeth R., Pasztory Z., Bejo L., and Takats P. (2014). Colour stability of thermally modified wood during short-term photodegradation. *BioRes.* Vol. 9(4), pp.6644-6651.
- Tolvaj L., Persze L., Lang E. (2013) Correlation between Hue Angle and lightness of wood species grown in Hungary. *Wood Research* Vol.58(1):pp. 141-145.
- Tolvaj L., Varga D. (2012) Photodegradation of Timber of Three Hardwood Species Caused by Different Light Sources. *Acta Silvatica et Lignaria Hungarica*, Vol.8: pp. 145–155.
- Tolvaj L., Mitsui K., Varga D. (2011) Validity Limits of Kubelka-Munk Theory for DRIFT Spectra of Photodegraded Solid Wood. *Wood Science and Technology*, Vol.45: pp. 135–46.
- Tolvaj L., Mitsui K. (2010) Correlation between hue angle and lightness of light irradiated wood. *Polymer Degradation and Stability*, Vol.95: pp. 638-642.
- Tolvaj L., Faix O. (1995) Artificial Ageing of Wood Monitored by DRIFT Spectroscopy and CIE L*a*b* Color Measurements. *Holzforschung*, Vol.49: pp. 397–404.
- Trezza T.A., Krochta J.M. (2001). Specular reflection, gloss, roughness and surface heterogeneity of biopolymer coatings. *J. Appl. Polym. Sci.* Vol.79, pp. 2221–2229.
- Tsoumis G. (1991) Science and technology of wood. Structure, properties, utilization. Chapman & Hall, New York.
- Tukey J. W. (1949) Comparing individual means in the analysis of variance. *Biometrics* Vol.5, n.2 pp. 99-114
- Turkoglu, T., Baysal E.; Kureli I.(2015). The effects of natural weathering on hardness and gloss of impregnated and varnished scots pine and oriental beech wood *Wood research* Vol.: 60 Issue: 5 pp: 833-844 .
- Turkulin H., Arnold M., Derbyshire H., e Sell J. 1997. SEM study of weathering effects on painted wood. *Drvna industrija* 48. In *The handbook of wood chemistry and wood composites*, ed. M. R. Rowell, 142-175. CRC press
- UNI/EN (Ente Nazionale Italiano di Unificazione/European Norm) (2010) 15886 - Conservazione dei Beni Culturali - Metodi di prova - Misura del colore delle superfici. UNI/EN, Milano.
- Valencia-Chamorro S.A., Pérez-Gago M.B., del Río M., Palou L. (2009). Effect of antifungal hydroxypropyl methylcellulose (HPMC)-lipid edible composite coatings on postharvest decay development and quality attributes of coldstored ‘Valencia’ oranges. *Postharvest Biology and Technology*. Vol.54, Issue 2, pp.72-79.
- Walker J. C. F. 1993. Primary Wood Processing. Principles and practice. Chapman and Hall.

Weiland JJ., Guyonnet R., Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. *Holz als Roh-und Werkstoff*. Vol.61 Issue 3 pp.216-220.

Wiedemann G., Schulz M., Hauptmann J., Kusch H., Muller S., Panzner M., Wust H. (2000). Laser cleaning applied in the restoration of a medieval wooden panel chamber at Pirna. *J. Cult. Heritage* Vol.1: pp S247–S258

Williams R. S. 2005. Weathering of wood. In *The handbook of wood chemistry and wood composites*, ed. M. R. Rowell, 142-175. CRC press

Wolbers R.C. (2000). *Cleaning Painted Surfaces. Aqueous Methods*; Archetype Publications, London.

Yildiz S., Yildiz U. C. e Tomak E. D. (2011). The effect of natural weathering on the properties of heat-treated alder wood. *Bioresources* Vol. 6. pp 2504-2521.

Zahri S., Belloncle C., Charrier F., Pardon P., Quideau S. e Charrier B. (2007). UV light impact on ellagitannins and wood surface colour of European oak (*Quercus petraea* and *Quercus robur*). *Applied Surface Science* .Vol. 253 Issue 11 pp.4985-4989.

Zhanga W, Xiao H., Qian L. (2014). Beeswax–chitosan emulsion coated paper with enhanced water vapor barrier efficiency. Elsevier, *Applied Surface Science*. Vol. 300 pp. 80-85

Živković V., Arnold M., Radmanović K., Richter K., Turkulin H. (2014) Spectral sensitivity in the photodegradation of fir wood (*Abies alba* Mill.) surfaces: colour changes in natural weathering. *Wood Science and Technology*, Vol 48: pp. 239–252

Zimnicka B., Hacura A. (2006). An Investigation of molecular structure and dynamics of crude beeswax by Vibrational Spectroscopy. *Polish Journal of Environmental Studies* Vol. 15 pp 112-114.