



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

*Il degrado dei materiali lignei
indotto
dalle radiazioni elettromagnetiche*

Dottorato di ricerca
**Scienze Applicate alla Protezione
dell'Ambiente e dei Beni Culturali**
Dipartimento di Scienze della Terra

Maria Teresa Lepone

XXV Ciclo

Coordinatore:
Prof.ssa Adriana Maras
Tutore scientifico:
Prof. Francesco De Luca
Docenti esaminatori:
Prof. Ruggero Caminiti
Prof.ssa Manuela Romagnoli

Indice

Introduzione	1
Cap.1	
Il materiale legno	
1.1 Il legno come materia prima	5
1.2 La struttura macroscopica del legno	6
1.3 Le sezioni diagnostiche	8
1.4 La struttura microscopica del legno	9
1.5 Le cellule legnose	9
1.5.1 Le tracheidi	11
1.5.2 I vasi	12
1.5.3 Le fibre	12
1.5.4 Le cellule parenchimatiche	14
1.5.5 Le cellule secretrici	16
1.5.6 Le punteggiature	17
1.5.7 Le tille	17
1.6 Legno eteroxilo e omoxilo	18
1.6.1 Il legno delle Gimnosperme	18
1.6.2 Il legno delle Angiosperme	19
1.7 Principali componenti molecolari del legno	20
1.7.1 La lignina	20
1.7.1.1 La reattività della lignina	23
1.7.2 Le emicellulose	24
1.7.3 La cellulosa	25
1.7.3.1 Reattività della cellulosa	28
1.7.3.2 L'idrolisi	29
1.7.3.3 L'ossidazione	30
1.8 Percentuali compositive e caratteristiche dei composti molecolari in differenti specie	32
Cap.2	
Il fattore di danno e gli effetti delle radiazioni elettromagnetiche dell'UV-visibile	33
2.1 Il fattore di danno e le Normative vigenti	33
2.2 Effetti delle radiazioni elettromagnetiche dell' UV-visibile su alcune specie lignee	34
2.3 Il degrado cromatico delle superfici lignee	35
2.4 Altri effetti delle radiazioni elettromagnetiche dell'UV-visibile sul legno	48
2.5 Inquinamento indoor e gli effetti della luce sui materiali cellulosici	53

Cap.3

Il degrado indotto dalle radiazioni ionizzanti X

3.1 Descrizione degli effetti dei raggi ionizzanti nella materia	56
3.1.1 L'effetto fotoelettrico	57
3.1.2 L'effetto Compton	59
3.2 L'effetto ageing delle radiazioni ionizzanti X	65
3.3 Il coefficiente di attenuazione di massa	69
3.4 L'effetto della radiazione ionizzante sui polimeri	71

Cap.4

L'NMR e le mappe di correlazione bidimensionali

4.1 Aspetti base dell'NMR	74
4.2 Caratterizzazione delle porosità mediante i tempi di rilassamento	76
4.3 Tecniche di misura del tempo di rilassamento longitudinale T_1	80
4.4 Tecniche di misura del tempo di rilassamento trasversale T_2	80

Cap.5

Le mappe NMR di correlazione bidimensionali T_1 - T_2

5.1 Le mappe di correlazione bidimensionali T_1 - T_2	86
5.2 Esempi di lettura delle mappe NMR di correlazione bidimensionali	91

Cap.6

Il nostro studio sperimentale

6.1 Introduzione	98
6.2 L'Mq-Profiler	99
6.3 La teca e l'idratazione dei campioni	99
6.4 I campioni	100
6.5 Metodo e tecnica di irraggiamento dei campioni lignei	101
6.6 Le mappe NMR di correlazione bidimensionali dei campioni lignei	109
6.7 Commenti alle forme delle mappe	158
6.8 Le tavole delle intensità	159
6.9 Conclusioni	166

Bibliografia

169

Introduzione

L'idea di questo lavoro è conseguente a un monitoraggio della radiazione, in particolare di quella solare, incidente su alcuni manufatti artistici presenti nella Sala XII del Museo Napoleonico in Roma.



La Sala XII del Museo Napoleonico in Roma

Nel monitoraggio [1] si rilevarono livelli d'illuminamento naturale molto elevati, fino a 900 lux nelle ore mattutine (fig.I.1) contro i 150 lux consigliati come massimi dalla Normativa vigente UNI 10829:1999 per la tutela e la conservazione di materiali d'interesse per i Beni Culturali (Tab.1) [2]. Lo scolorimento delle opere esposte nella sala monitorata fu ovviamente attribuito a questo impatto luminoso, dovuto principalmente ad ampie finestre non opportunamente schermate. Questo percorso sperimentale, tuttavia, ha sollevato molte domande sull'adeguatezza dei limiti consigliati per l'illuminamento E e sulla completezza della definizione del fattore d'esposizione energetica Q fornita nella Normativa ([3,4]), per mezzo del quale, tra l'altro, altri limiti sono stabiliti.

Il presente lavoro intende studiare gli effetti indotti dalla radiazione elettromagnetica nella struttura microscopica del legno, uno dei più comuni materiali dei Beni Culturali, al fine di chiarire il ruolo di fattori legati alle peculiari caratteristiche del materiale e alla composizione spettrale della radiazione nella prospettiva conservativa del Bene. Gli aspetti strutturali e compositivi del Bene, così come i parametri spettrali della radiazione non sono, infatti, esplicitamente inclusi nell'attuale Normativa basata principalmente su grandezze fotometriche.

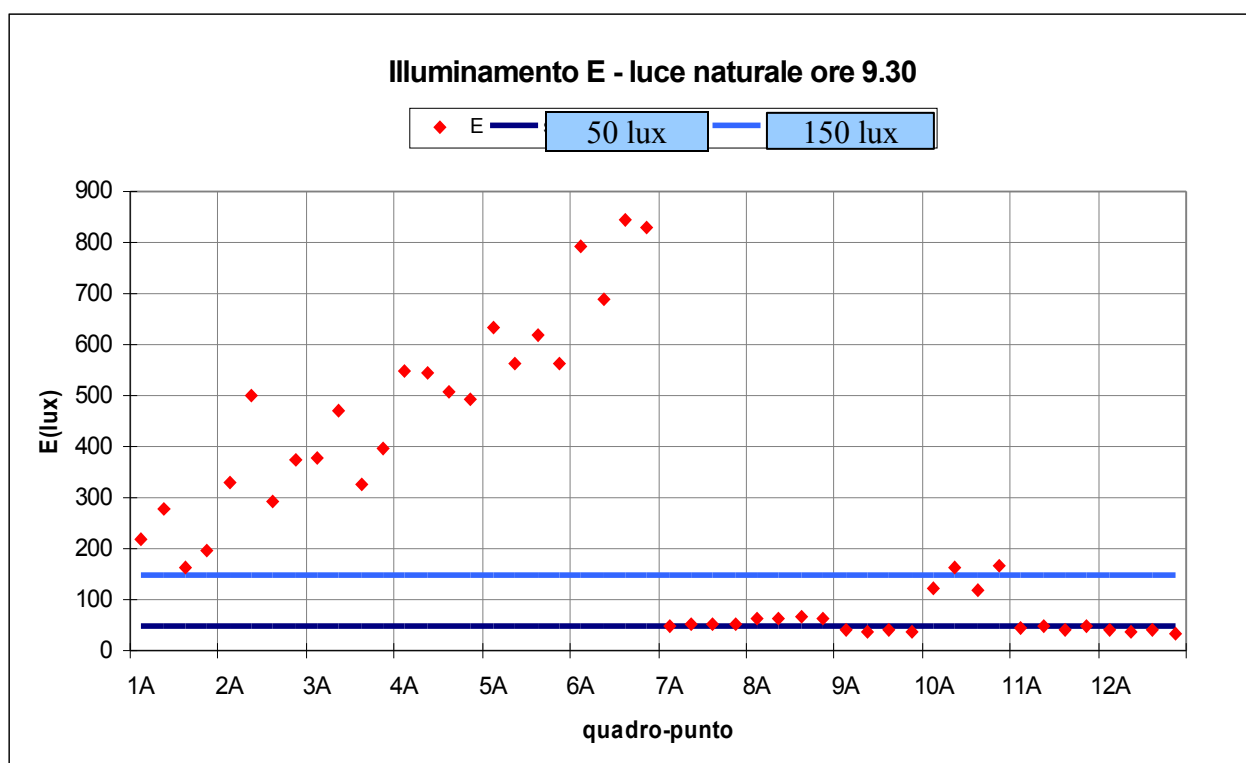


Fig.I.1. I valori di illuminamento naturale rilevato sui dipinti esposti nella Sala XII del Museo Napoleonico in Roma; in celeste e in blu i valori consigliati dalla normativa UNI 10829:1999, per alcune tipologie di materiali [1].

Categoria di sensibilità	Oggetti	Illuminamento Raccomandato
Non sensibili	Metalli, pietra, ceramica, smalto, la maggior parte dei minerali	Nessun limite
Moderatamente sensibili	Dipinti a pittura e a olio, affreschi, cuoio non dipinto, ossa, legno e lacca non dipinti, alcune plastiche.	150 Lux
Fortemente sensibili	Fibre tessili, abiti, arazzi, iscrizioni su carta o pergamena, cuoio e legno colorati, specie botaniche, pellicce e piume	50 Lux

Tab. 1. Illuminamenti raccomandati nelle normative per vari oggetti museali [2].

In altre parole questo studio vuole far emergere eventuali aspetti legati all'interazione tra la specifica struttura microscopica del legno e la radiazione elettromagnetica nella sua composizione energetica, al fine di verificare la dipendenza del danno da questi aspetti e ottenere indicazioni sull'efficacia della Normativa, in particolare nella definizione del fattore Q. Il range delle lunghezze d'onda studiato include anche i raggi X allo scopo di descrivere i meccanismi di degrado comuni alle radiazioni ionizzanti e per valutare se la radiazione X sia in grado di indurre un degrado accelerato rispetto a quello innescato dalla radiazione ionizzante UV: gli effetti di ionizzazione dei raggi X si differenziano da quelli indotti dagli UV principalmente per le ionizzazioni secondarie causate dai prodotti dello scattering Compton o dagli elettroni emessi per effetto fotoelettrico. Questo aspetto potrebbe rivelarsi molto interessante per simulare, su diversa scala temporale e con diversa sezione d'urto, i danni indotti dalle radiazioni ionizzanti sul legno e sulla carta.

Gli effetti del degrado indotto dalle radiazioni ionizzanti sono stati studiati sperimentalmente principalmente utilizzando mappe di correlazione NMR T_1 - T_2 . Essendo il legno un materiale ad alto contenuto d'acqua, tale metodo è particolarmente adatto poiché utilizza i protoni mobili, appunto quelli dell'idrogeno della molecola acqua, come sonda microscopica per investigare gli eventuali cambiamenti strutturali che possono avvenire nella struttura del legno a causa delle radiazioni ionizzanti. Le variazioni dei tempi di rilassamento longitudinale e trasversale delle popolazioni di spin presenti nei campioni lignei analizzati in differenti condizioni possono, infatti, fornire informazioni sulla reticolazione della cellulosa della parete cellulare e dare indicazioni sulla dinamica di

scambio tra i differenti siti di residenza delle molecole di acqua, e quindi fornire dati sulla variazione del rapporto acqua libera-acqua legata dei campioni irraggiati.

La tesi è stata organizzata in modo da presentare le principali caratteristiche chimico-fisiche del materiale legno (Capitolo 1), le principali caratteristiche della definizione del fattore di danno insieme a un excursus sui principali effetti delle radiazioni dall'IR al vicino UV (Capitolo 2), la descrizione dei meccanismi di invecchiamento da radiazioni ionizzanti (Capitolo 3), la teoria base della correlazione rilassometrica NMR (Capitolo 4), la definizione parametrica delle mappe T_1 - T_2 , alcuni esempi di dati NMR in letteratura (Capitolo 5), e infine la presentazione dei risultati sperimentali relativi agli spettri X e relativi alle mappe di correlazione NMR (Capitolo 6).

Capitolo 1

Il legno

1.1 Il legno come materia prima

La materia prima legno ci viene fornita dalle Gimnosperme (alcune conosciute comunemente con il nome di Conifere per la forma prevalentemente a cono delle pigne contenenti semi, come abeti, pini, larici) e dalle Angiosperme, relativamente alla sola classe delle dicotiledoni (chiamate Latifoglie poiché dotate di una lamina foliare generalmente espansa, come l'acero, il castagno, il faggio) [5]. Il fusto di un albero è formato da diversi strati che possono essere sintetizzati come lo xilema vero e proprio e la parte esterna detta corteccia.

La corteccia è formata da uno strato esterno morto detto ritidoma che ha una funzione esclusivamente protettiva e da uno strato più interno, il floema, vitale, che ha lo scopo di trasportare la linfa, una volta elaborata dalle foglie, verso tutte le parti del tronco. Verso l'interno si trova poi il cambio che produce le cellule xilematiche verso l'interno e il floema verso l'esterno.

Nelle zone temperate, lo xilema si forma con una cadenza annuale in molte specie e forma, in sezione trasversale, degli anelli di accrescimento più o meno visibili in base alla maggiore o minore differenza esistente tra i tessuti che hanno avuto origine all'inizio (legno primaverile o primaticcio) o alla fine del periodo vegetativo (legno estivo o tardivo). La conformazione degli anelli, in genere, varia in relazione al clima e alle condizioni stagionali; in particolare varia l'ampiezza ed il rapporto tra la quantità di legno primaticcio e di quello tardivo.

1.2 La struttura macroscopica del legno

Il fusto di un albero si può dividere, dall'interno verso l'esterno, in (fig.1.1):

- midollo;
- xilema (durame e albarno);
- cambio, libro e corteccia;

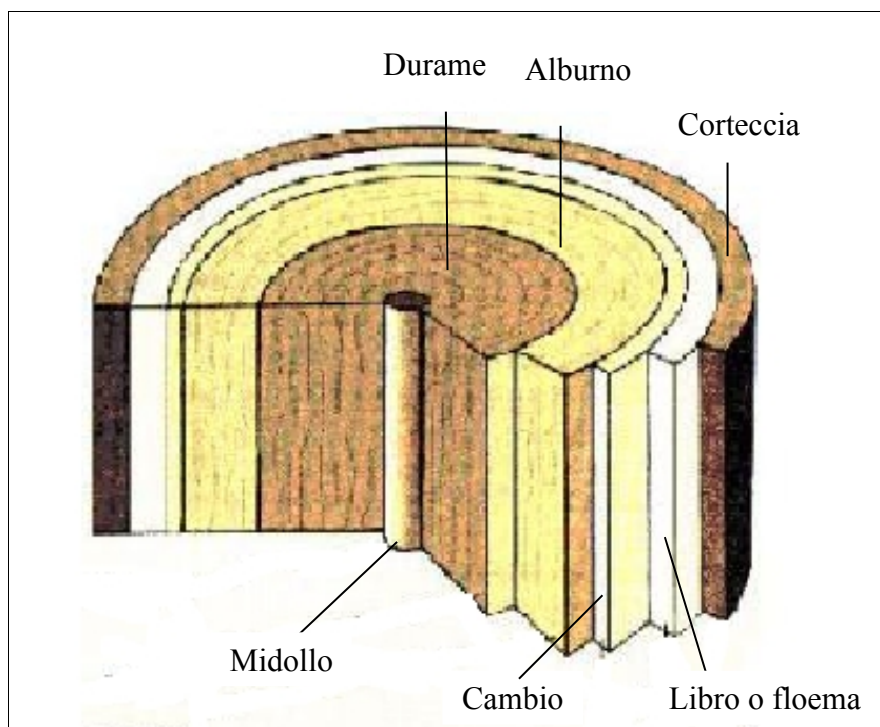


Fig.1.1.Schematizzazione di un fusto di albero maturo [6].

Il midollo occupa una parte ridotta del fusto e non aumenta di dimensioni durante la crescita dell'albero. Lo xilema, costituito dall'albarno e dal durame, circonda il midollo.

Annualmente si aggiunge legno più giovane allo strato di albarno già presente. In una rotella di legno gli anelli formati da più tempo sono quindi quelli che si trovano vicino al midollo.

Nelle zone temperate, i tronchi tagliati in sezione trasversale mostrano una serie di anelli concentrici. Il disegno ad anelli è consequenziale ad una diversa morfologia cellulare prodotta nel periodo di accrescimento. Infatti le cellule prodotte nel periodo primaverile sono in genere più ampie e a parete sottile rispetto alle cellule, a lume più piccolo e a parete spessa, del legno che cresce nel periodo estivo-autunnale, detto legno tardivo (vs legno primaticcio, meno denso di inizio stagione). Occorre precisare che non tutte le specie formano uno xilema con anelli visibili e con una cadenza annuale. Inoltre possono intervenire anomalie anulari per particolari condizioni climatiche di un determinato periodo o anno.

L'alburno ha la funzione di trasportare acqua dalle radici alle foglie. Il durame è il risultato di un processo fisico-chimico di modificazione dello xilema detto di duramificazione. Nel durame si viene a perdere la funzionalità di trasporto dell'acqua e si genera spesso un cambiamento cromatico (fig. 1.2). La differenziazione cromatica è dovuta al deposito di estrattivi, sostanze di diversa natura chimica come oleoresine, polifenoli e chinoni.



Fig.1.2.Sezione trasversale di un fusto [7].

1.3 Le sezioni diagnostiche

Le caratteristiche visive, ma anche le proprietà fisiche e meccaniche, cambiano notevolmente a seconda di come il legno sia tagliato. Si individuano sostanzialmente tre piani principali ortogonali che identificano un sistema di riferimento. I tre piani sono (fig.1.3):

- la sezione trasversale;
- la sezione longitudinale radiale;
- la sezione longitudinale tangenziale.

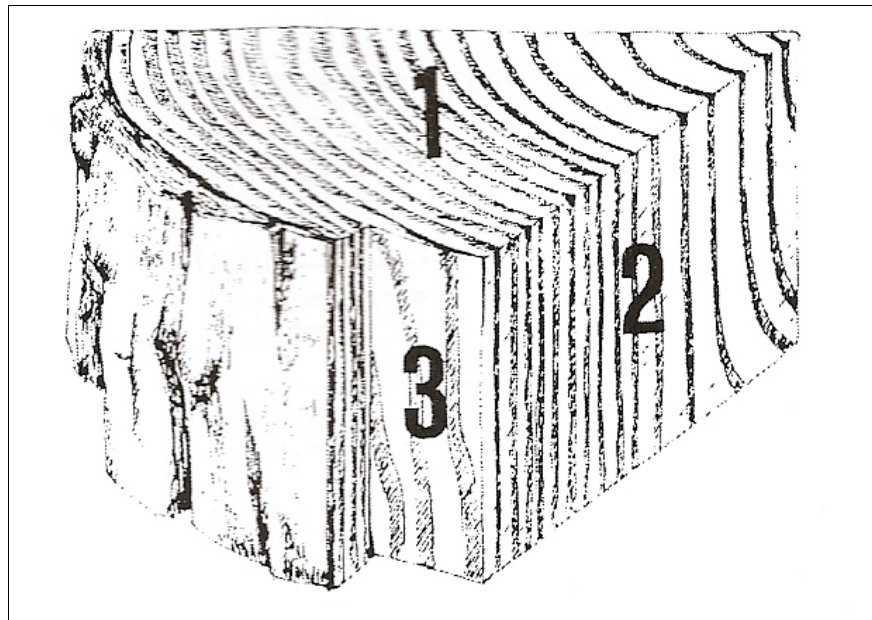


Fig.1.3. 1) Sezione trasversale -2) Sezione radiale -3) Sezione tangenziale [8].

In riferimento alla fig. 1.3, un taglio effettuato lungo una sezione trasversale rivela gli anelli di accrescimento come cerchi concentrici mentre lungo la sezione radiale gli anelli compaiono sotto forma di linee quasi parallele. Lungo la sezione tangenziale gli anelli si risolvono in rami di parabole. Bisogna comunque dire che nella maggior parte dei casi si hanno tagli con caratteristiche intermedie tra la direzione radiale e tangenziale e prendono il nome dalla sezione a cui risultano approssimarsi meglio.

1.4 La struttura microscopica del legno

Lo xilema è formato da cellule morte in cui si è venuto a perdere sia il citoplasma che il nucleo. Ciò che conferisce la maggior parte delle proprietà fisiche e meccaniche al materiale è la struttura e la composizione chimica della parete cellulare. La parete è costituita principalmente da cellulosa e, in quantità inferiore, da lignina. Il processo di lignificazione avviene in un secondo momento rispetto alla formazione delle cellule ed aumenta la resistenza e la rigidità della parete cellulare senza diminuirne la permeabilità.

Nel legno possono trovarsi poi altre sostanze come ossalato di calcio e granuli di silice.

La lamella mediana cementifica le cellule tra loro ed è costituita essenzialmente da composti peptici e da lignina (circa il 70%).

Le pareti delle cellule sono costituite principalmente da:

- microfibrille di cellulosa orientate diversamente, formanti la struttura portante della parete;
- lignina;
- emicellulose.

La cellulosa e la lignina sono presenti in diverse percentuali nelle Latifoglie e nelle Conifere.

La cellulosa ha come struttura base una lunga macromolecola (biopolimero) che le conferisce una forte resistenza meccanica a trazione longitudinale mentre scarsa o nulla è la sua resistenza a compressione assiale.

La lignina ha come struttura base una macromolecola chimicamente meno stabile della cellulosa, adesiva e termoplastica.

Nella parete cellulare si distinguono vari strati: la parete primaria, secondaria e terziaria (fig.1.4). La parete primaria è formata da materiale cellulosico in forma di microfibrille orientate in modo quasi random rispetto all'asse cellulare, da sostanze pectiche, emicellulose e lignina (la lignina nel legno si trova per la maggior parte concentrata qui e nella lamella mediana).

La parete secondaria è più spessa ed è costituita principalmente da microfibrille di cellulosa ben organizzate. Può essere suddivisa in tre strati di cui il centrale è molto più spesso degli

altri e presenta le microfibrille di cellulosa orientate quasi parallelamente all'asse longitudinale della cellula mentre negli altri due strati le microfibrille sono orientate quasi perpendicolarmente a quelle dello strato centrale. Lo strato centrale della parete secondaria (denominato S_2) è il maggior responsabile delle caratteristiche fisiche della parete cellulare.

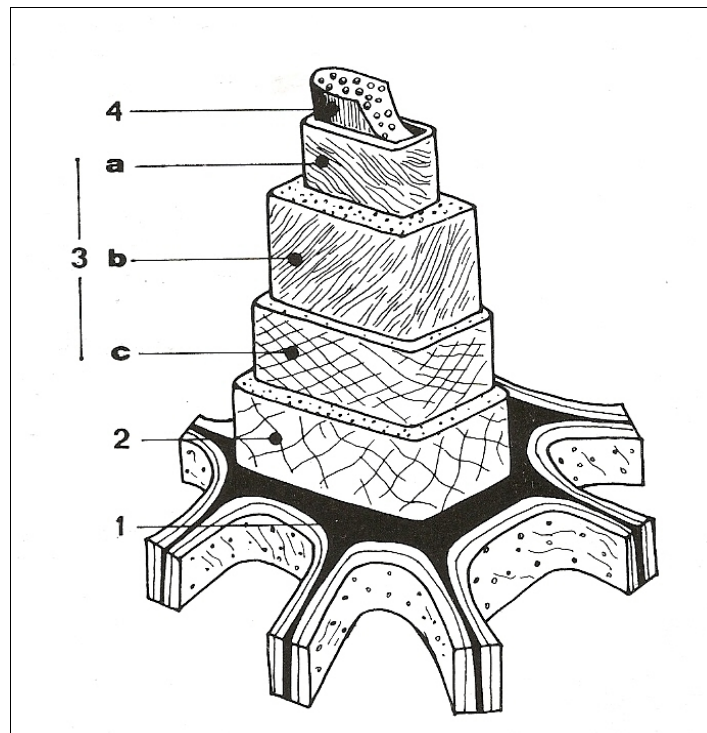


Fig.1.4. Struttura schematizzata della parete cellulare. 1) Lamella mediana.-2) Parete primaria.-3) Parete secondaria [9].

1.5 Le cellule legnose

Il legno è costituito da cellule ben differenziate per forma, grandezza e numero. Cellule dello stesso tipo caratterizzano le specificità funzionali di ogni tessuto. Infatti si può distinguere un:

- tessuto conduttore;
- tessuto meccanico fondamentale o di sostegno;
- tessuto parenchimatico o di riserva;

Nella tabella che segue (tab.2) si riportano il tipo di cellule che costituiscono i tessuti legnosi di differenti specie [7].

Tipo di tessuto	Cellule in Conifere	Cellule in Latifoglie
Tessuto conduttore	Tracheidi	Vasi
Tessuto di riserva	Cellule parenchimatiche	Cellule parenchimatiche
Tessuto di sostegno	Tracheidi (a parete spessa)	Fibre (fibre libriformi, fibrotracheidi)
Tessuto secretore	Cellule epiteliali dei canali resiniferi	Canali gommiferi e strutture che secernono sostanze di diverso tipo

Tab.2 . Tipi di cellule che costituiscono i tessuti legnosi di Conifere e Latifoglie [7].

1.5.1 Le tracheidi

Sono lunghe cellule che svolgono la funzione di conduzione e di sostegno. Hanno pareti più o meno spesse e sezione trasversale a forma sub-poligonale. L'ampiezza del lume cellulare e lo spessore delle pareti varia a seconda che esse si siano formate all' inizio o alle fine del periodo vegetativo. Le pareti presentano punteggiature areolate attraverso le quali avvengono gli scambi di linfa grezza tra tracheide e tracheide (fig.1.5) e tra tracheidi e cellule parenchimatiche.

Le tracheidi costituiscono gran parte del legno delle Conifere arrivando a rappresentare fino al 95% del volume e il 97 % del peso.

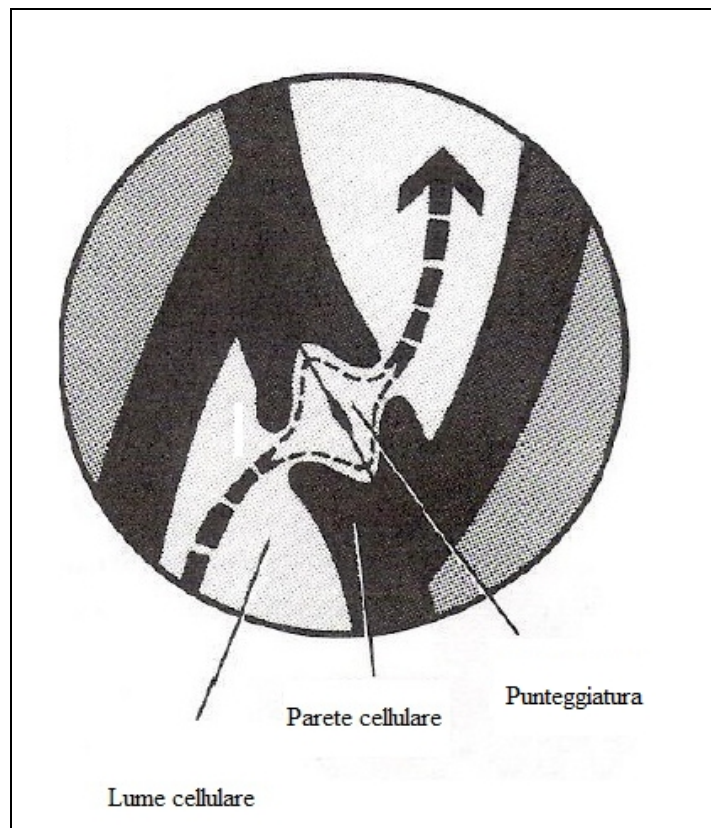


Fig.1.5. Disegno di parti terminali di tracheidi di un legno omoxilo [10].

1.5.2 I vasi

Sono cellule che hanno la funzione di condurre acqua e sostanze elementari dalle radici alle chiome. Hanno forma cilindrica, un grande lume cellulare e pareti sottili.

Le dimensioni e la forma, la distribuzione e lo stato di aggregazione dei vasi varia da specie a specie. Notevole, soprattutto nella dimensione dei vasi, è anche l'influenza del periodo vegetativo in cui si sono formati e comunque del clima in cui sono vissuti gli alberi. I vasi che si sono formati all'inizio della ripresa vegetativa avranno un lume cellulare maggiore di quelli che si sono formati alla fine di tale periodo (vasi tardivi) (fig.1.6).

Quando la differenza tra la zona primaticcia a vasi grandi e la zona tardiva dell'anello di accrescimento è molto marcata si ha la formazione dei cosiddetti anelli porosi, visibili anche ad occhio nudo. Le pareti dei vasi presentano punteggiature che permettono il passaggio della linfa grezza da un vaso ad una cellula vicina, che può essere un altro vaso (si parlerà di punteggiature intervascolari) o una cellula parenchimatosa (punteggiature raggio-vaso). Le punteggiature intervascolari sono molto diverse per dimensioni e forma, nonché per disposizione. Queste cellule, nonostante abbiano pareti sottili, sono in grado di sopportare notevoli pressioni dal momento che le loro pareti sono saldate, in modo rigido, alle cellule limitrofe mediante la lamella mediana.

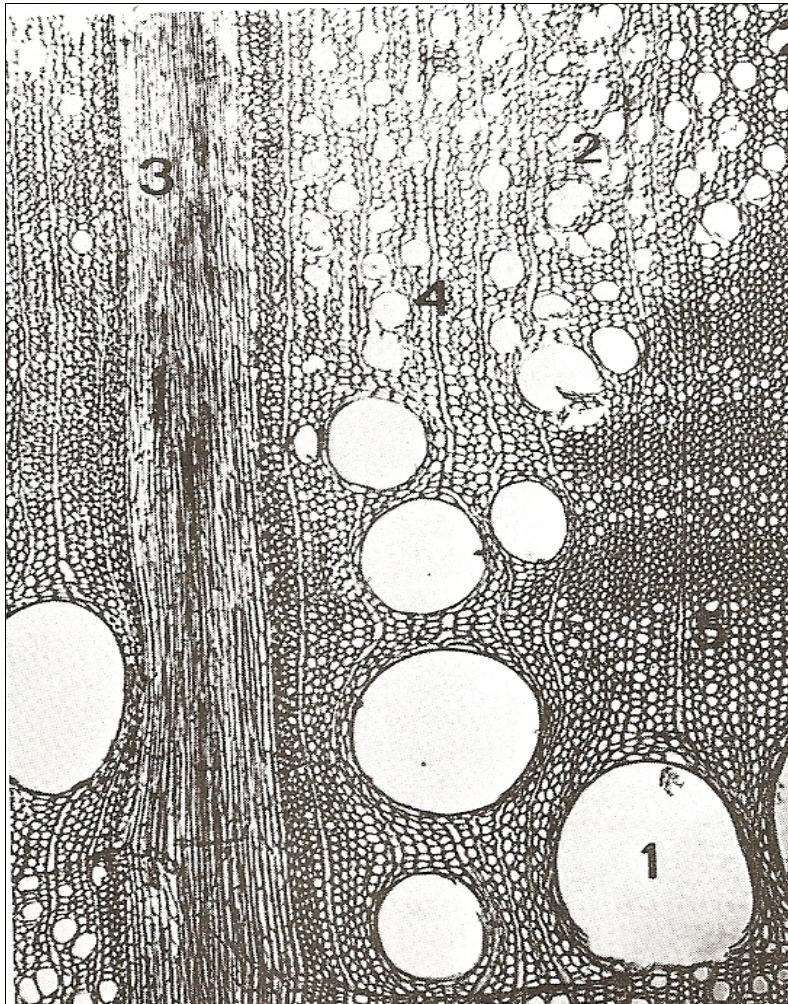


Fig.1.6. Sezione trasversale di un legno di Latifoglia presentante anello poroso.1) Vasi primaticci molto grandi formanti anello poroso. 2) Vasi tardivi. 3) Raggio parenchimatoso pluriseriato. 4) Raggio parenchimatoso monoseriato. 5) Fibre [5].

1.5.3 Le fibre

Le fibre sono cellule allungate, con pareti spesse e lignificate, senza punteggiature. La loro lunghezza non supera quasi mai i 3 mm e svolgono essenzialmente la funzione di resistenza meccanica. Il notevole spessore delle loro pareti e la proporzione con cui si presentano nei diversi legni condizionano fortemente le caratteristiche fisico-meccaniche del materiale tra cui la durezza e l'entità dei ritiri, caratteristiche di notevole importanza nell'ambito dei beni culturali. Vi sono poi alcune cellule che, pur presentando l'aspetto delle fibre, hanno alcune caratteristiche delle tracheidi, come le punteggiature areolate sulle pareti. La loro funzione è quindi intermedia tra i due tipi di cellule e sono pertanto dette fibrotracheidi. Per la presenza di vasi e fibre, le Latifoglie vengono comunemente dette specie a legno eteroxilo.

1.5.4 Le cellule parenchimatiche

Sono cellule che contengono sostanze nutritive, principalmente amido. Sono utilizzate dalla pianta soprattutto nella ripresa vegetativa. Hanno le pareti perforate da punteggiature semplici.

Le cellule parenchimatiche, nelle Conifere, rappresentano in volume circa il 7-8% e sono disposte prevalentemente in direzione radiale formando raggi uniseriati (cioè formati in larghezza da una sola fila di cellule) (fig.1.7).

Nelle Latifoglie rappresentano invece oltre il 20% del volume e sono disposte sia in direzione radiale che, e talora in maniera piuttosto cospicua, in senso assiale. Il parenchima è sotto forma di raggi sia uniseriati che, in alcune Latifoglie, pluriseriati (fig.1.8). Tali raggi svolgono una duplice funzione: quella di vie di comunicazione tra pareti interne ed esterne del legno e quella di accumulo di sostanze di riserva, come amido, nel periodo di stasi vegetativa.

La morte di tali cellule, evidenziata dalla trasformazione delle sostanze in esse contenute in sostanze duramificanti, è indice della trasformazione dell'alburno (dove avvengono le funzioni di conduzione della linfa grezza negli alberi) in durame (dove i vasi e le tracheidi non svolgono più alcuna funzione di conduzione ma servono da sostegno).

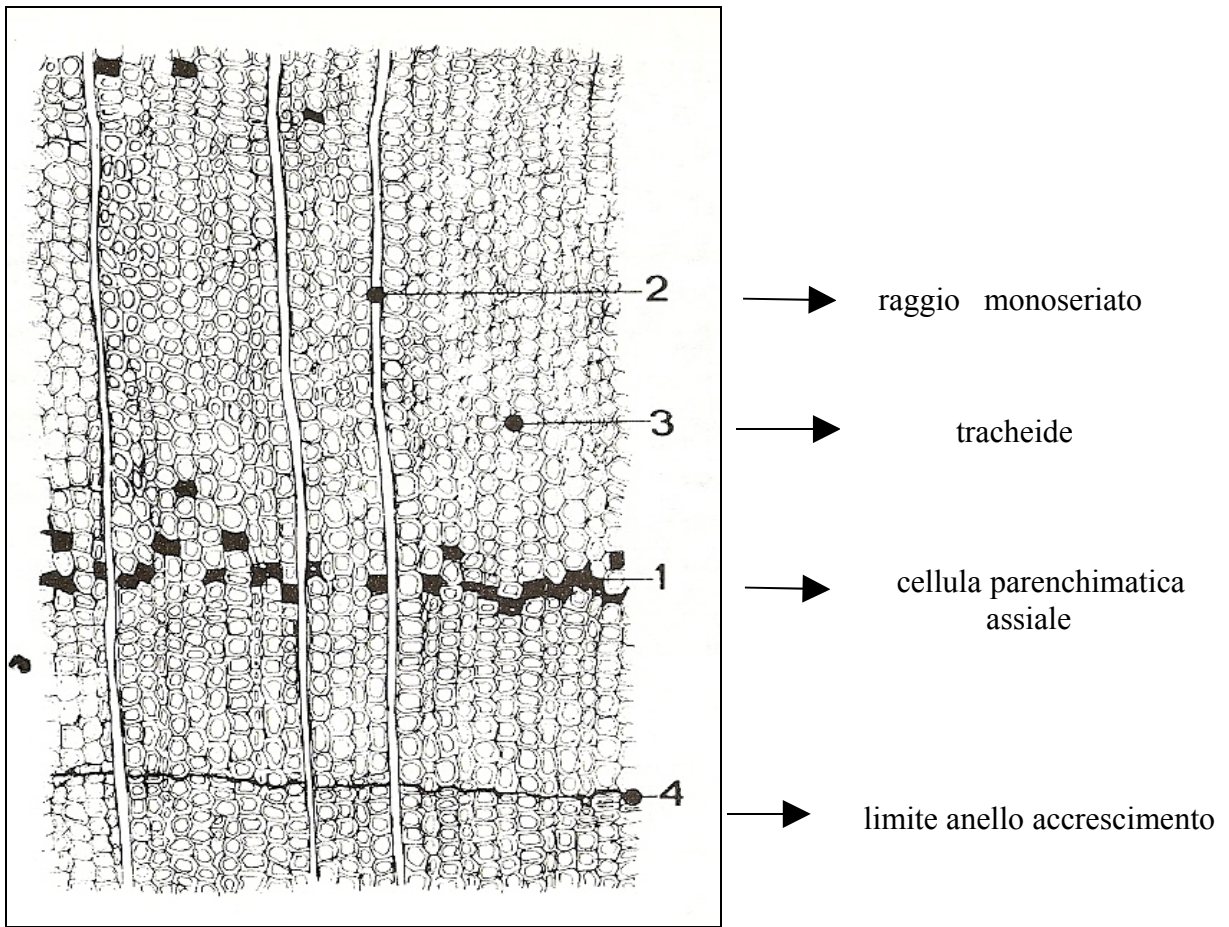


Fig.1.7. Cellule parenchimatice assiali viste in sezione trasversale (Conifere) [5].

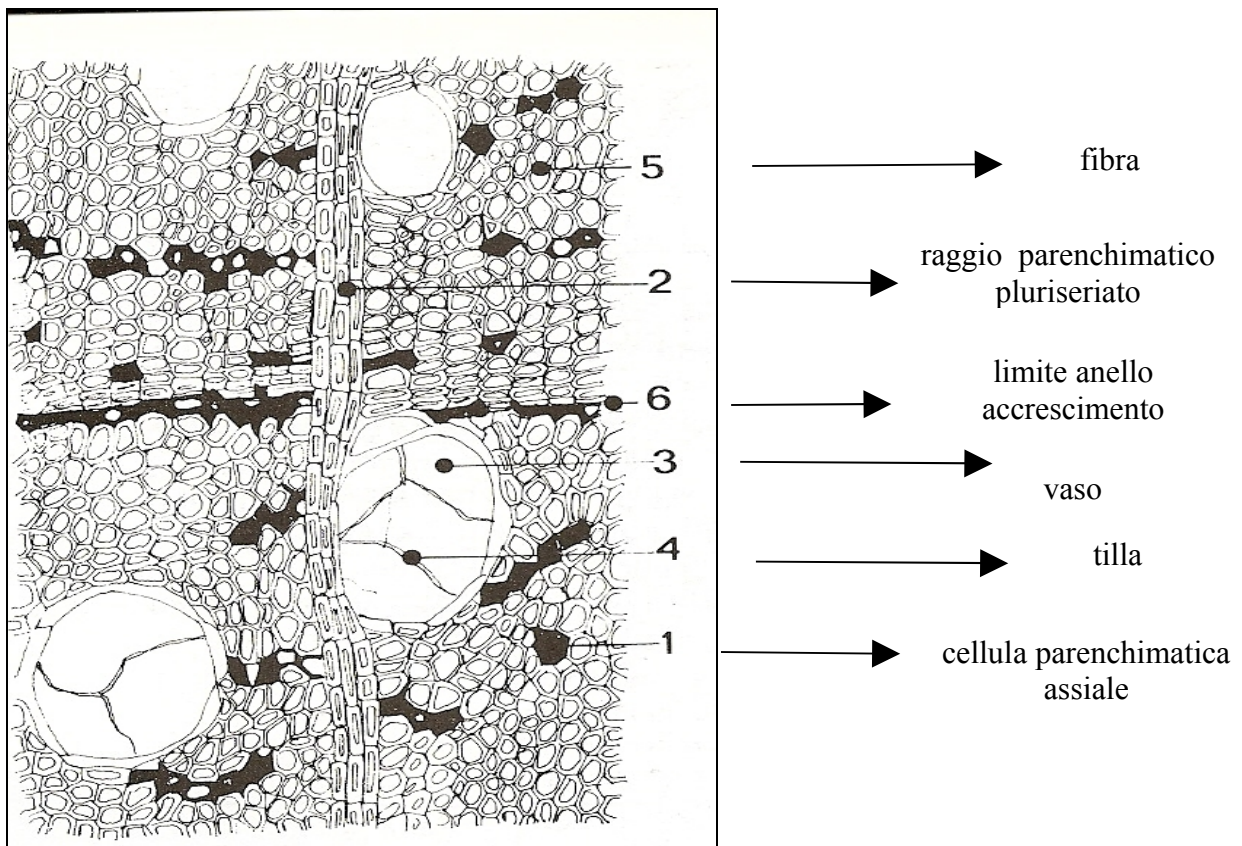


Fig.1.8.Cellule parenchimatice assiali viste in sezione trasversale (Latifoglie) [5].

1.5.5 Le cellule secrete

Molti legni di Gimnosperme contengono una sostanza scura, detta resina, formata da sostanze la cui composizione varia da specie a specie. Questa resina è prodotta da cellule a pareti molto sottili e nucleo grosso, dette cellule epiteliali, che occupano le pareti dei canali resiniferi. Le cellule epiteliali dei canali resiniferi hanno pareti cellulari di diverso spessore e tale caratteristica è molto utile ai fini diagnostici per il riconoscimento del legno.

Anche nelle Latifoglie si hanno cellule secrete che sono in grado di produrre sostanze di diversa estrazione chimica come gomme ed olii. Nelle Latifoglie ci sono tasche o cisti ma non presentano un'organizzazione come quella tipica dei canali resiniferi.

1.5.6 Le punteggiature

Sono interruzioni delle pareti cellulari attraverso le quali i liquidi passano da una cellula all'altra. Per permettere il passaggio dei liquidi, le punteggiature di due cellule adiacenti sono poste appaiate e possono distinguersi in:

- punteggiature semplici, se le cellule adiacenti sono entrambe parenchimatiche;
- punteggiature areolate, se le cellule adiacenti sono entrambe tracheidi o vasi (anche se il termine areolato è utilizzato prevalentemente per le Conifere; nelle Latifoglie si usa il termine intervascolare);
- punteggiature semiareolate, se le cellule adiacenti sono, una, parenchimatica e, l'altra, un vaso o una tracheide.

1.5.7 Le tille

Le tille sono estroflessioni della parete delle cellule parenchimatiche penetrate, attraverso le punteggiature, nel lume dei vasi adiacenti, che vengono così ad essere totalmente o parzialmente occlusi. All'interno di esse possono trovarsi molte sostanze, quali amido, resine, gomme, cristalli.

Le tille si formano durante la duramificazione o come conseguenza di traumi. Il durame delle principali Latifoglie presenta un numero di tille dipendente dal tipo di specie legnosa. Quando il lume del vaso viene occluso è impedito il suo attraversamento da parte di liquidi, cosa che ostacola, ad esempio, l'impregnazione del legno con antisettici e i processi di essiccazione.

1.6 Legno eteroxilo e legno omoxilo

Gli alberi utilizzati per la produzione di legname possono distinguersi in Latifoglie e Conifere. La separazione tra questi due gruppi è dovuto al fatto che le prime presentano un legno eteroxilo, cioè formato da vari tipi di cellule (vasi e fibre) mentre le Conifere presentano un legno omoxilo, cioè formato pressoché esclusivamente dallo stesso tipo di cellule ovvero da tracheidi.

1.6.1 Il legno delle Gimnosperme (Conifere): omoxilo

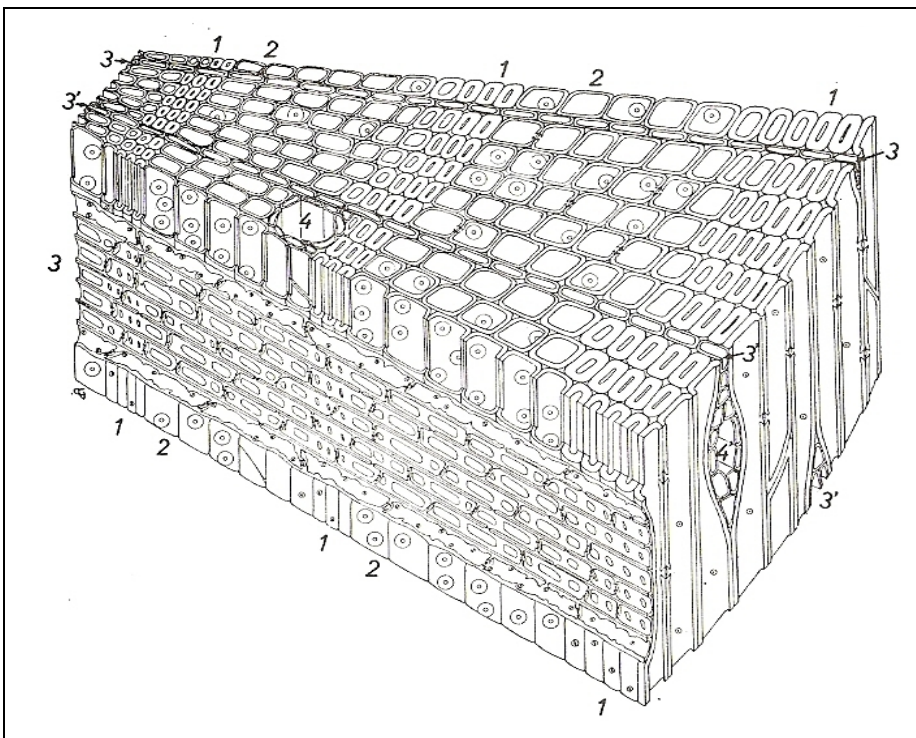


Fig.1.9. Struttura schematizzata di un legno di Conifera. *Pinus sylvestris*. 1) Tracheidi tardive. 2) Tracheidi primitivce. 3) Raggio parenchimatico monoseriato. 4) Canali resiniferi [11].

Il legno omoxilo delle Gimnosperme è costituito quasi totalmente da tracheidi.

Le cellule parenchimatiche sono per la maggior parte disposte radialmente formando raggi uniseriati. Questo tipo di legno può contenere canali resiniferi, posti assialmente ma anche posti in direzione radiale all'interno dei raggi parenchimatici, ad eccezione dell'abete bianco, del cipresso, del tasso e dei cedri che però possono presentarli come conseguenza di traumi: in questo caso i canali resiniferi hanno una disposizione localizzata.

Il legno delle Conifere può presentare anelli di accrescimento marcati in quanto le tracheidi che si sono formate al termine del periodo vegetativo sono caratterizzate da pareti più spesse di quelle che si sono formate all'inizio di tale periodo. Anomalie anulari, come falsi anelli o anelli mancanti, possono presentarsi come conseguenza di un periodo climaticamente difficile per la crescita dell'albero. Il falso anello nelle Conifere talora si distingue perché presenta il legno tardivo meno evidente e soprattutto non si osserva sull'intera circonferenza dell'albero.

1.6.2 Il legno delle Angiosperme (Latifoglie): eteroxilo

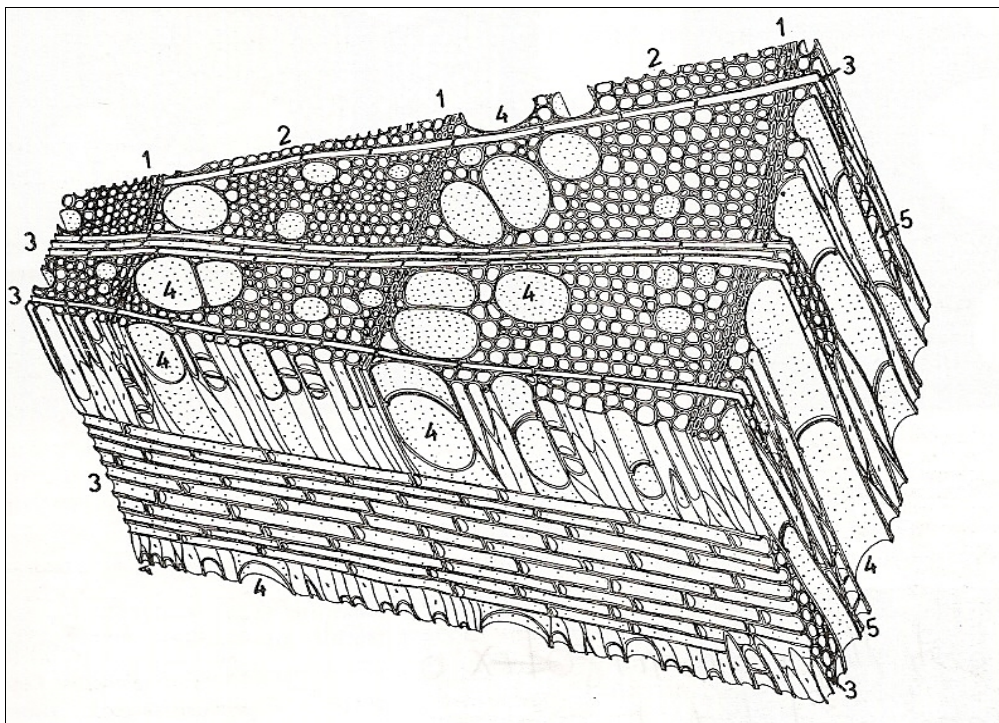


Fig.1.10. Struttura schematizzata di un legno di Latifoglie. Frassino, *Fraxinus excelsior* L. 1) Zona tardiva. 2) Zona primaticcia. 3) Raggi parenchimatici. 4) Vasi. 5) Parenchima assiale [11].

Il legno delle Angiosperme, paragonato a quelle delle Conifere, appare più complesso in seguito ad una maggiore specializzazione delle cellule presenti. Così i vasi condurranno liquidi, le fibre svolgeranno funzioni meccaniche di resistenza mentre le cellule parenchimatiche svolgono, come nelle Conifere, la funzione di accumulo di sostanze di riserva. In alcune specie i vasi differiscono notevolmente, a livello dimensionale, tra le zone del legno primaticcio e di quello tardivo; in altri casi la differenza di dimensioni tra le due porzioni anulari non è poi così marcata. La conformazione dei vasi è un elemento diagnostico utile per il riconoscimento del legno.

Le fibre sono abbastanza omogenee, per dimensioni e spessori delle pareti, sia nella zona del legno tardivo che in quella del legno primaticcio. Sono le maggiori responsabili delle caratteristiche fisiche e meccaniche del legno anche perché spesso si presentano in una proporzione maggiore nel tessuto xilematico rispetto ai vasi.

Le cellule parenchimatiche sono presenti nelle Latifoglie in maggior numero che nelle Conifere e sono disposte radialmente formando raggi parenchimatici uniseriati e, in alcune specie, pluriseriati.

Una stessa specie può presentare sia raggi uniseriati che pluriseriati contemporaneamente.

1.7 Principali componenti molecolari del legno

1.7.1 La lignina

La lignina è il composto chimico più abbondante in natura dopo la cellulosa. E' un polimero aromatico tridimensionale ad elevato peso molecolare la cui struttura risulta difficilmente rappresentabile in modo univoco: infatti si differenzia in base alle differenti specie vegetali per forma e per dimensione [12].

Strutturalmente risulta formata da un complesso di polimeri aromatici costituiti da unità fenilpropanoidiche, legate fra loro da legami di tipo C-O-C e C-C. Questi ultimi sono i più resistenti agli attacchi chimici. La lignina è una macromolecola dal peso molecolare elevato e compreso tra 2000 e 15.000 u.m.a.

Questa macromolecola contribuisce all'impermeabilità della parete cellulare legandosi chimicamente e fisicamente con i polisaccaridi di questa e incrementandone così anche la resistenza e la rigidità.

Dal punto di vista biosintetico, la lignina deriva da tre precursori monomerici alcolici a struttura aromatica:

-l'alcol coniferilico [4-(3-idrossipropenil)-2-metossifenolo];

-l'alcol p-cumarilico[4-(3-idrossipropenil)-fenolo];

-l'alcol sinapilico [4-(3-idrossipropenil)-2,6-dimetossifenolo],

indicati in fig.1.11 rispettivamente come a), b), c). Questi differiscono fra loro per la presenza o meno di gruppi metossilici.

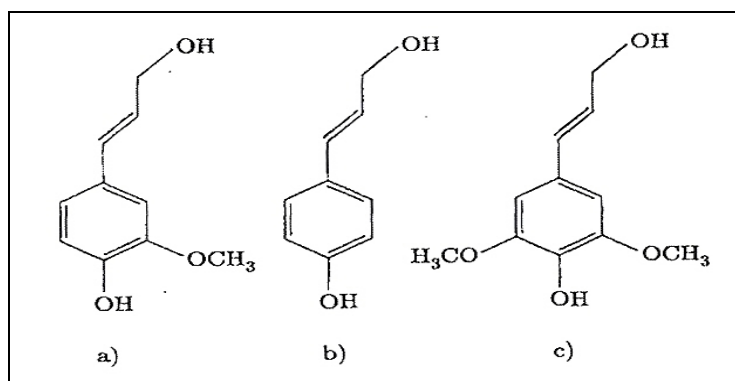


Fig. 1.11. I precursori monomerici della lignina [12].

Tali precursori alcolici hanno una differente distribuzione percentuale nelle specie vegetali. Le piante a legno omoxilo contengono maggiori quantità di alcol coniferilico mentre quelle a legno eteroxilo uguali proporzioni di monomeri con uno o due gruppi metossilici (tab.3) [12].

Piante	% monomero alcol coniferilico	% monomero alcol cumarilico	% monomero alcol sinapilico
Gimnosperme	80	14	6
Angiosperme	46	8	46

Tab.3. Percentuali di monomeri precursori presenti in differenti specie legnose [12].

Pertanto la lignina presente nella parete delle Angiosperme differisce da quella delle Gimnosperme in quanto nel primo caso si forma prevalentemente dalla polimerizzazione degli alcoli coniferilico e sinapilico, nel secondo caso da alcol coniferilico.

Nella tab. 4 sono riportate le composizioni percentuali della lignina di alcuni legni.

	Abete	Pino	Betulla
Carbonio	63,15	63,7	58,8
Idrogeno	6,21	6,29	6,5
Gruppi metossilici	15,9	15,5	21,5

Tab.4. Composizione percentuale della lignina di alcuni legni [12].

Il contenuto di gruppi metossilici è maggiore nelle Latifoglie rispetto alle Conifere e questo è ascrivibile alla differente abbondanza dei metossili nei precursori della lignina presente nei due diversi tipi di legno. Una rappresentazione d'insieme dei principali legami in un tipo di lignina è riportata nella figura che segue.

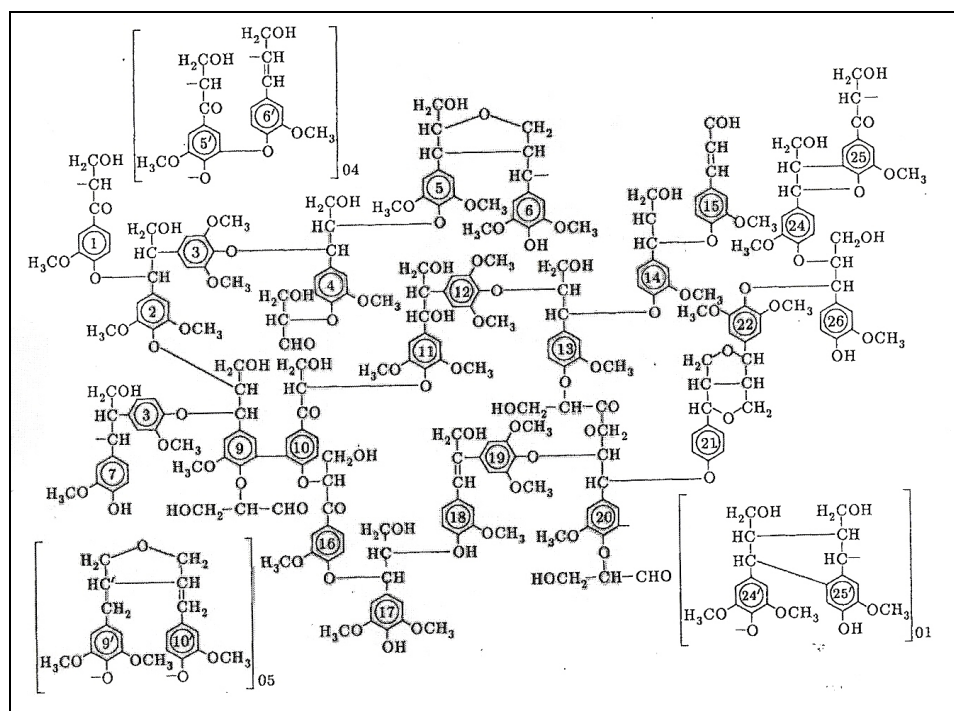


Fig.1.12. Un esempio di lignina (lignina di Faggio) [12].

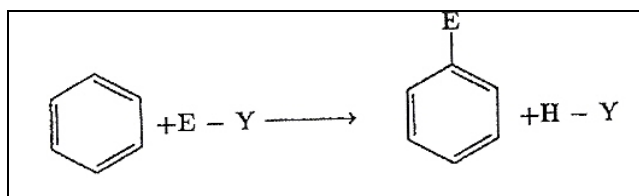
1.7.1.1 Reattività della lignina

La reattività della lignina è implicata sia dai gruppi ossidrilici, benzilici, carbonilici e carbossilici presenti sulle catene propanoidiche che dai gruppi fenolici e dai nuclei aromatici.

Le reazioni a cui essa è soggetta sono:

- reazioni di sostituzione;
- reazioni di ossidazioni;
- reazioni di idrolisi.

I nuclei aromatici subiscono reazioni di sostituzione elettrofila aromatica del tipo seguente [12]:



in grado di dare luogo a diversi prodotti solubili.

I sistemi fenolici possono partecipare a diverse reazioni in quanto sono in grado di dare luogo a intermedi reattivi di tipo radicalico, chinonico e anionico.

Per la presenza di gruppi fenolici e di gruppi carbossilici, la lignina è poi sensibile all'attacco delle basi; la formazione di sali renderà la lignina più soggetta a reazioni di ossidazione [12]. L'ossidante più comune è l'ossigeno molecolare che però non attacca la lignina a meno che il processo non sia catalizzato dalla luce o da ioni metallici di transizione, come accade, in quest'ultimo caso, se il legno è stato in contatto con manufatti metallici per un certo periodo di tempo. Altre condizioni ossidanti possono portare alla formazione di aldeidi aromatiche (p-idrossibenzaldeide, vanillina e siringaldeide) a partire dai monomeri e sono in grado di degradare la lignina agendo sulle catene laterali dei nuclei aromatici. I gruppi ossidrilici nella catena e gli ossidrili di tipo benzilico possono reagire con composti solforati come il bisolfito per dare luogo a sali di acidi solfonici con conseguente parziale degradazione della lignina.

1.7.2 Le emicellulose

Sono polisaccaridi non-strutturali a basso peso molecolare con grado di polimerizzazione inferiore a quello della cellulosa (poche centinaia di unità) e di struttura amorfa. Sono presenti nelle pareti cellulari delle piante dove sono associate, per lo più tramite legami idrogeno, con la cellulosa; alla lignina sono legate attraverso legami covalenti [12].

La composizione chimica delle emicellulose varia non soltanto per differenti specie ma anche nella stessa specie durante il differenziamento cellulare.

Sono costituite da acidi uronici e da zuccheri, tra cui:

- i pentosi D-xilosio;
- i pentosi L-arabinosio;
- gli esosi D-mannosio, D-glucosio e D-galattosio.

I monosaccaridi tipici delle emicellulose sono riportati in fig.1.13.

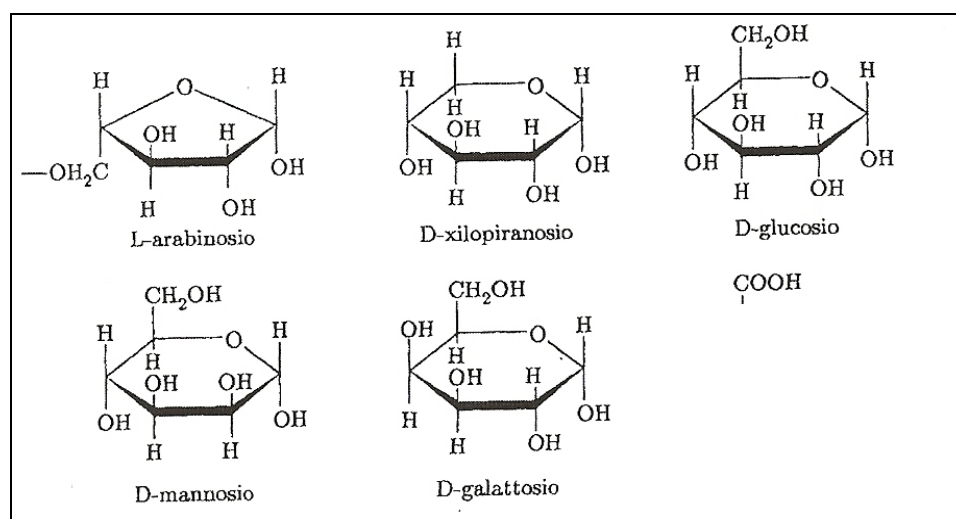


Fig 1.13. I monosaccaridi delle emicellulose [12].

Nei legni eteroxili i polimeri più abbondanti hanno una catena di unità β -D-xilopiranosidiche unite con legami β (1-4)-glicosidici, mentre nei legni omoxili i polimeri più abbondanti hanno una catena di unità di D-glucopiranosio e D-mannopiranosio [12].

Le catene possono essere lineari o ramificate e, a causa della loro minore lunghezza, della presenza di ramificazioni e delle caratteristiche non cristalline, le emicellulose sono molto più solubili e rigonfiabili in acqua rispetto alla cellulosa.

Per la presenza dei gruppi carbossilici, inoltre, le emicellulose hanno una discreta solubilità in ambiente alcalino.

1.7.3 La cellulosa

La cellulosa è una macromolecola polimerica costituita da una sequenza di unità monosaccaridiche di glucosio (fig. 1.14) che, in ambiente acquoso, esiste prevalentemente in forma ciclica [12].

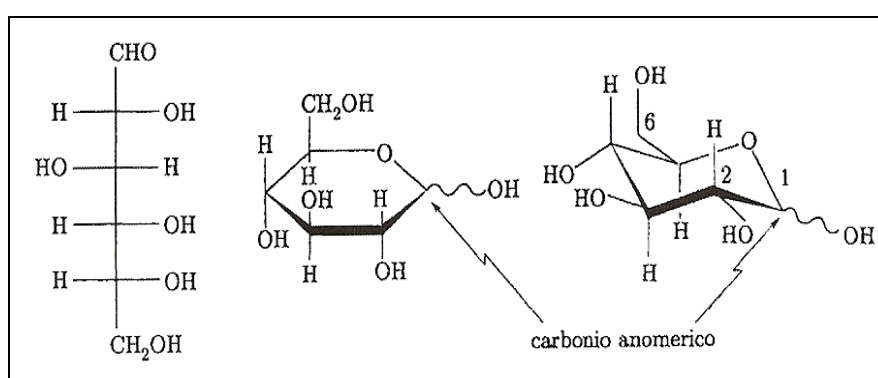


Fig.1.14. Il glucosio: forma aperta (sinistra); forma ciclica, proiezione di Haworth (centro); formula conformazionale (destra) [12].

Il C(1), che si trova allo stato di ossidazione di aldeide, è detto carbonio anomerico. L'unità ripetitiva disaccaridica della catena della cellulosa è chiamata cellobiosio (in fig. 1.15).

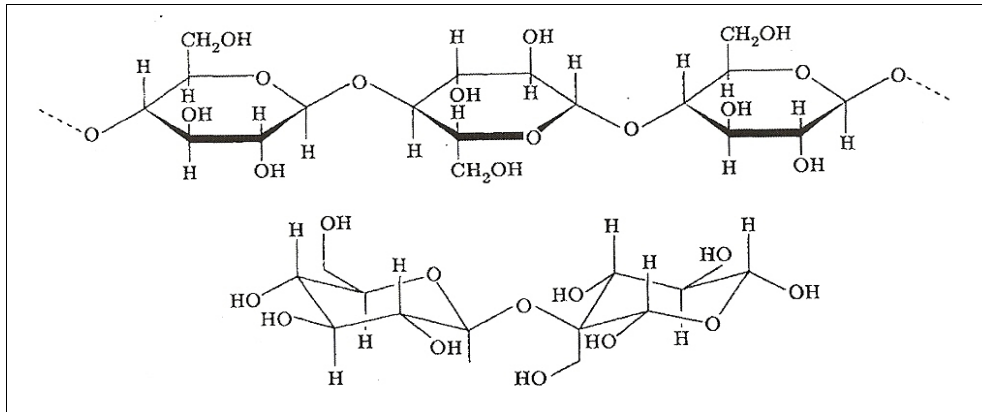


Fig.1.15. La cellulosa, in alto; il cellobiosio β -anomero, in basso [12].

Il grado di polimerizzazione medio n (numero di unità anidroglicosidiche) è in genere superiore a 5000. Le unità di glucosio sono legate tra loro mediante legami $\beta(1-4)$ glicosidici (tra il sito 1 di una unità e quello 4 dell'unità successiva, con l'OH anomero equatoriale) (fig.1.16) .

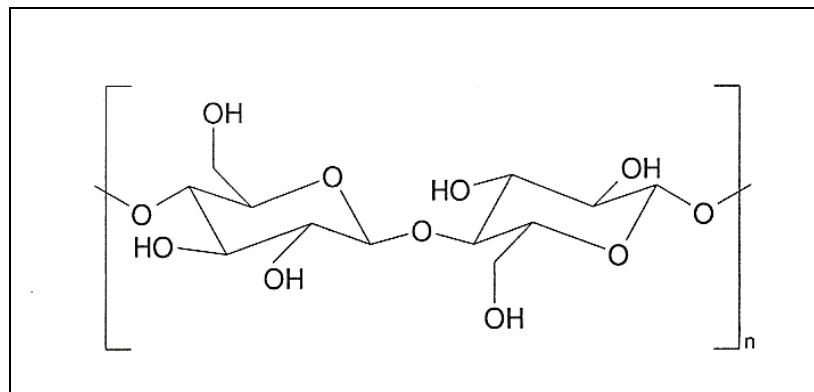


Fig.1.16. I legami $\beta(1-4)$ glicosidici [12].

Tali legami (β -glicosidici) promuovono i legami idrogeno intramolecolari fra le singole unità di glucosio che costituiscono la molecola lineare della cellulosa, conferendole grande stabilità. Le singole catene sono poi in grado di associarsi tra loro mediante legami idrogeno intermolecolari fra gruppi ossidrilici presenti sulle catene adiacenti: ne consegue la formazione di fasci di catene polimeriche molto robuste e insolubili in acqua (fig. 1.17).

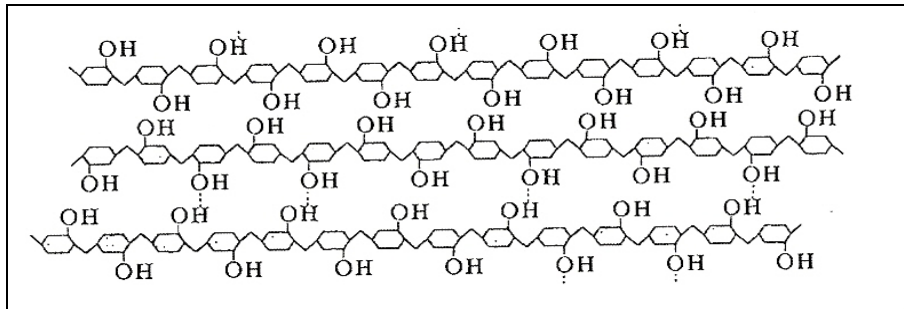


Fig.1.17. Schema del legame idrogeno intercatena nella cellulosa (cellulosa cristallina) [12].

Tali fasci, molto ordinati, prendono il nome di microfibrille. In fig.1.18 e in fig.1.19, maggiori dettagli.

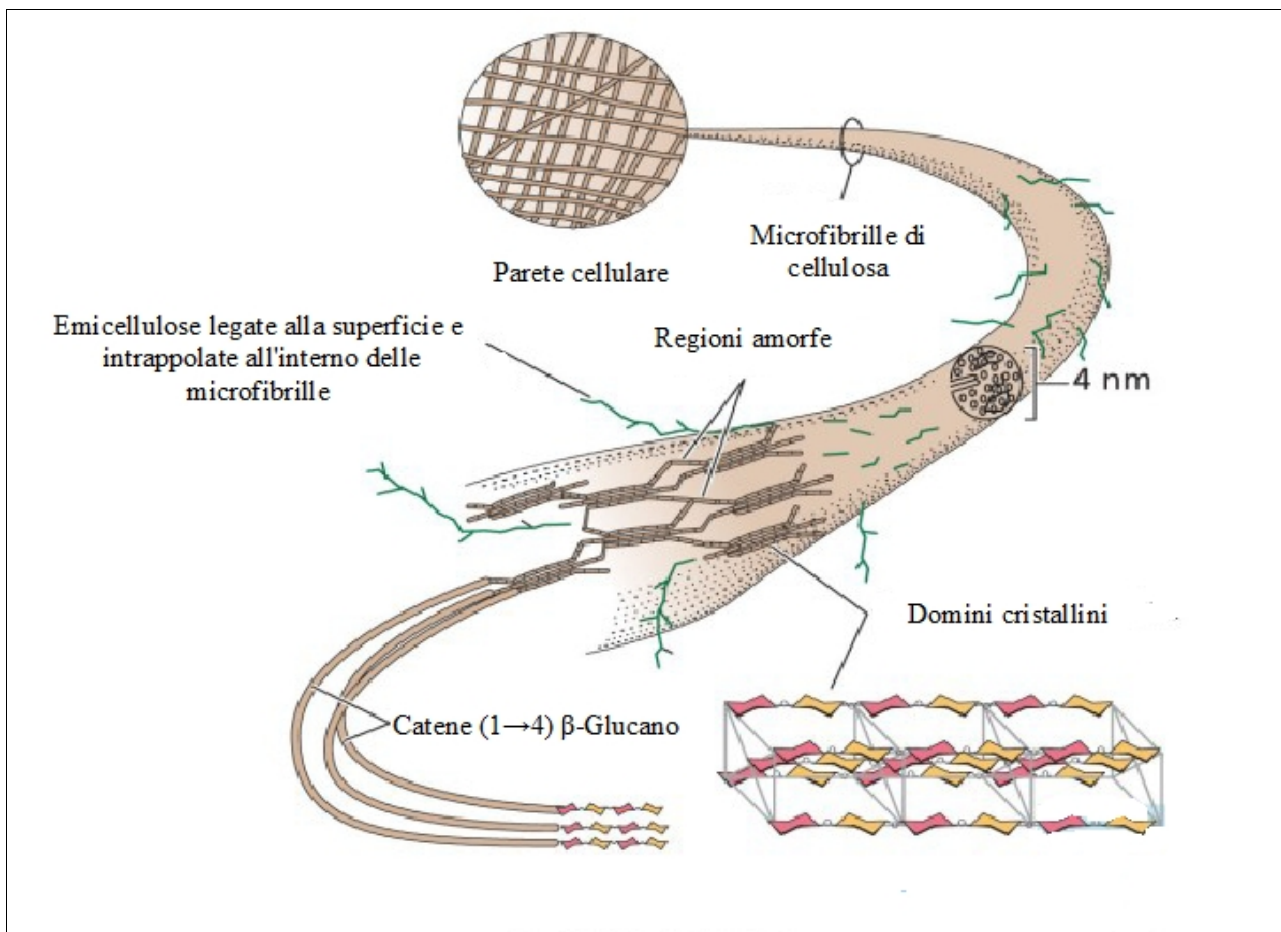


Fig.1.18. Organizzazione fibrillare della cellulosa [13].

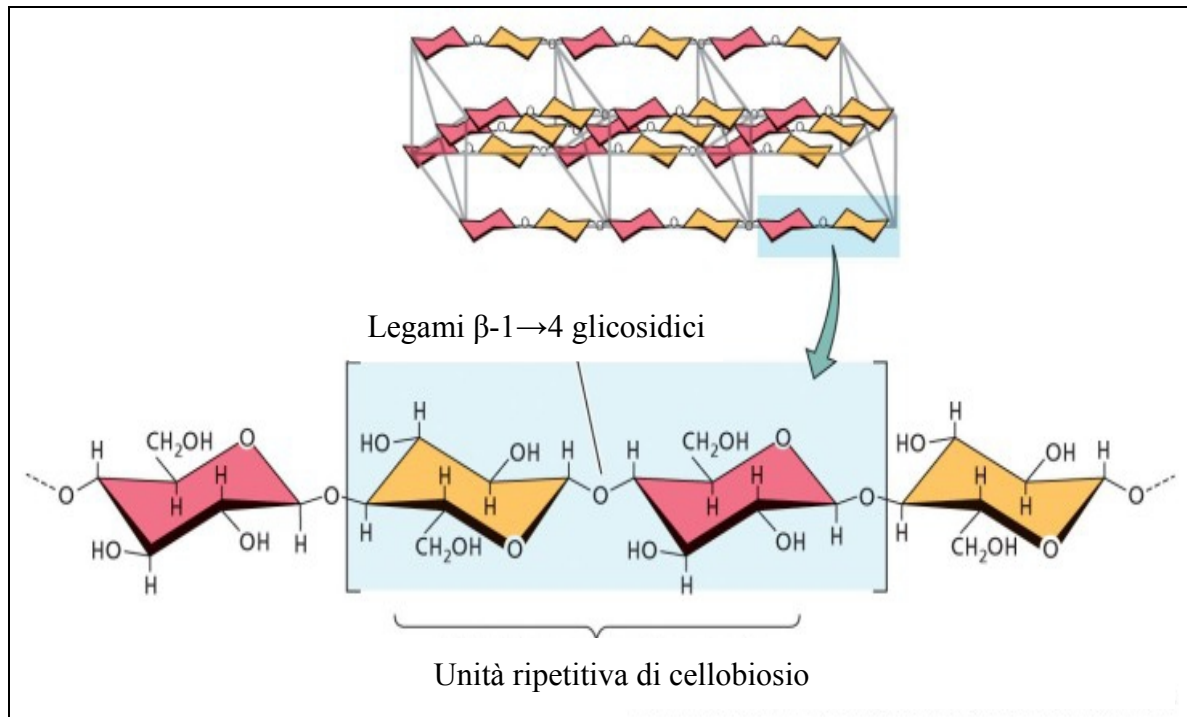


Fig.1.19. Ingrandimento dei domini cristallini [13].

1.7.3.1 Reattività della cellulosa

Come visto, la cellulosa è organizzata in microfibrille ed è caratterizzata da domini cristallini e da zone amorphe (fig.1.18 e fig.1.19). Fenomeni dovuti ad adsorbimenti di umidità, come il rigonfiamento, si limitano agli interstizi fra le catene e agiscono solo nelle zone amorphe delle microfibrille. Il punto più reattivo della cellulosa è il legame glicosidico tra le unità di glucosio ma anche alcuni gruppi ossidrilici (come il gruppo ossidrilico primario al C(6) e i gruppi ossidrilici secondari) sono soggetti, sotto opportune condizioni, a reazioni di ossidazione e sostituzione tipiche dei monosaccaridi.

Anche l'estremità riducente delle catene di cellulosa è un punto che può essere soggetto a processi ossidativi [12].

1.7.3.2 L'idrolisi

Il legame glicosidico, come tutti i sistemi acetalici, può essere scisso per azione di acidi. I residui che si formano dalla degradazione acida della struttura polimerica della cellulosa sono oligomeri del glucosio. La reazione e la sua velocità dipendono notevolmente dal pH e possono avvenire a temperature relativamente basse (ad esempio l'idrolisi in presenza di H_3PO_4 avviene a 25 °C. Questo ci induce a riflettere sulle conseguenze che una deposizione acida in ambienti indoor può avere sui materiali cellulósici, vedesi paragrafo relativo). L'idrolisi acida avviene attraverso la protonazione dell'ossigeno emiacetalico, l'uscita dell'unità nucleofila e quindi l'ingresso dell'acqua (fig. 1.20), con conseguente separazione della catena cellulósica.

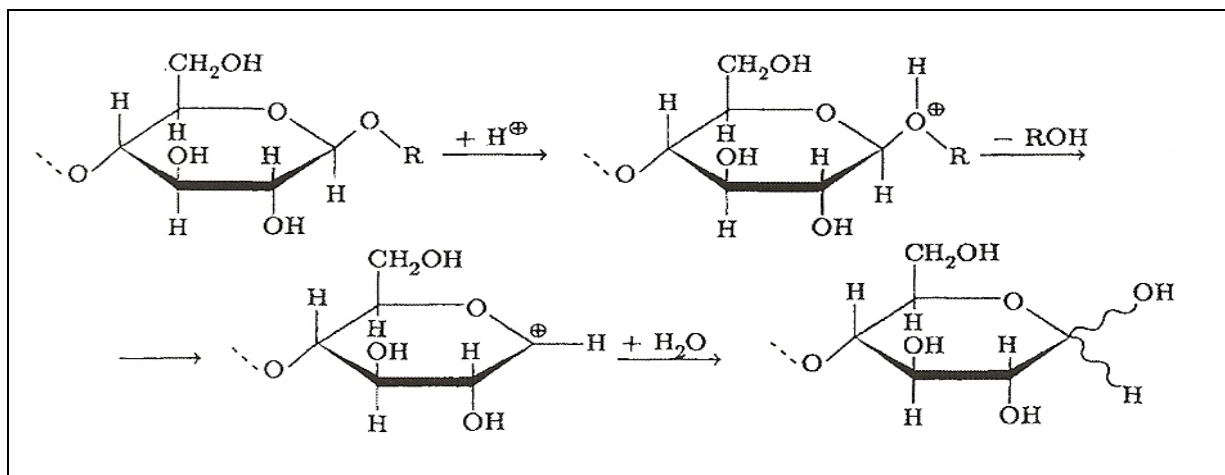


Fig.1.20. Idrolisi acida della cellulosa [12].

1.7.3.3 L'ossidazione

Le funzionalità più soggette ai processi ossidativi sono le estremità riducenti delle catene. Un gruppo aldeidico può essere ossidato ad acido carbossilico; i gruppi ossidrilici secondari possono essere ossidati a chetone mentre il gruppo ossidrilico primario può essere ossidato ad aldeide o ad acido carbossilico. La presenza nella cellulosa di gruppi ossidati sul C(6), C(3) e C(2) può incrementare notevolmente i fenomeni degradativi perché le idrolisi, sia acida che alcalina, risentono degli effetti elettronici di tali gruppi.

Anche la conversione del gruppo ossidrilico primario in gruppo aldeidico favorisce modificazioni della catena cellulosa: la degradazione acida in questo caso è accelerata dall'indebolimento del legame glicosidico e la degradazione può essere ancora maggiore in ambiente alcalino; a pH 9 e a temperatura ambiente possono avvenire reazioni di β -eliminazione (fig.1.21)[12].

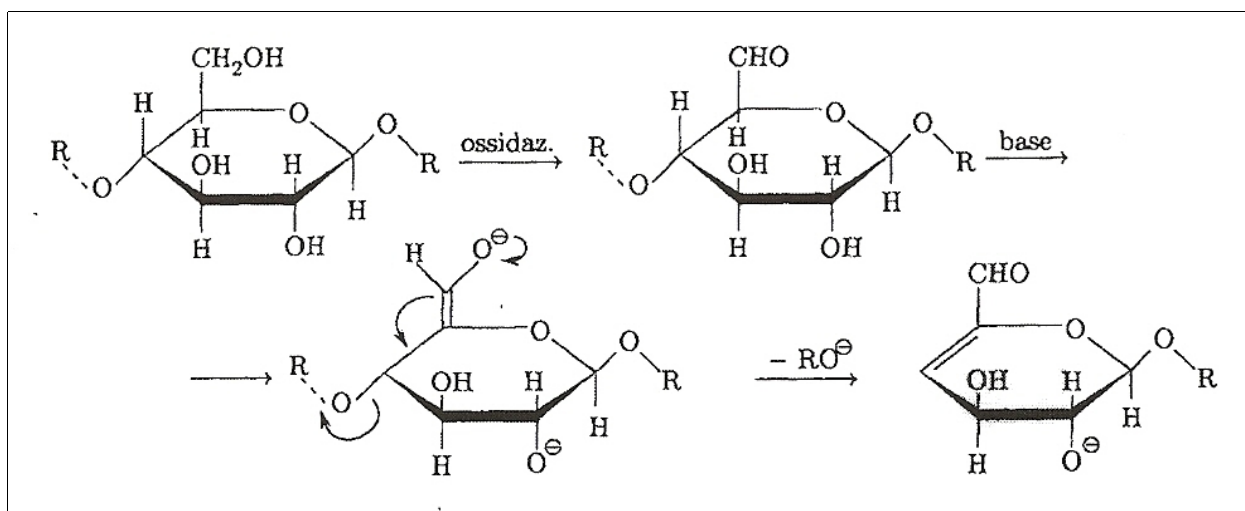


Fig.1.21. β -eliminazione su 6-aldeidocellulosa [12].

La formazione di sistemi carbonilici α , β – insaturi è responsabile della comparsa del colore sui materiali cellulose. La natura dell'agente ossidante è responsabile di una specifica ossidazione. Il biossido di azoto ad esempio ossida preferenzialmente il gruppo ossidrilico primario ad acido, piuttosto che i gruppi ossidrilici secondari a chetone.

Anche l'ossigeno atmosferico può ossidare la cellulosa in ambiente alcalino, per catalisi di composti del ferro, cobalto e manganese. Un'altra via ossidativa da non trascurare è quella fotoindotta. L'esposizione alla luce solare ed ultravioletta è infatti in grado di provocare, per scissione ossidativa, un incremento del numero di gruppi carbonilici e carbossilici, con conseguente degrado strutturale della catena stessa.

1.8 Percentuali compositive e caratteristiche dei composti molecolari in differenti specie lignee.

Costituenti in % del legno	Caratteristiche e funzioni
Cellulosa: 41-51 %	Macromolecola non ramificata a catena lunga. Assorbimento delle forze meccaniche, come quelle di trazione.
Emicellulose: 25-30 % nelle conifere 27-40% nelle latifoglie	Macromolecola non ramificata a catena corta. Sostanza legante e garante di flessibilità.
Lignina: 28-41% nelle conifere 18-25% nelle latifoglie	Macromolecola tridimensionale. Sostanza legante nella struttura primaria della cellulosa; lignificazione delle pareti cellulari; assorbimento delle forze di compressione.
Pectine: 0,5% nelle conifere 1-2 % nelle latifoglie	Sostanza legante, funge da collante tra le cellule dei tessuti.
Altre sostanze: fino al 10% nei legni delle zone temperate fino al 30 % nei legni tropicali	A struttura micromolecolare, influiscono sulle caratteristiche chimiche, biologiche e fisiche del legno come la resistenza all'esposizione solare, l'infiammabilità, la durabilità, l'odore.

Tab.5. Percentuali compositive e funzionalità delle componenti molecolari del legno in differenti specie [7].

Capitolo 2

Il fattore di danno e gli effetti delle radiazioni elettromagnetiche dell'UV-visibile

2.1 Il fattore di danno e le Normative vigenti

Nell'ambito dei beni culturali l'effetto delle radiazioni incidenti sui materiali lignei è valutato attraverso un fattore di danno probabile D_r [4]. Per quanto concerne la valutazione del degrado indotto dalla luce visibile in differenti categorie di materiali è presente nella letteratura corrente un fattore esposizione energetica $Q=E \cdot t \cdot D_r$ [3-4] connesso all'illuminamento E incidente sui materiali. Tale fattore è però legato ad una grandezza fotometrica (l'illuminamento appunto) e non energetica. Inoltre il fattore di danno D_r è funzione di un fattore di danno spettrale $\delta(\lambda)$ che storicamente è riferito al degrado indotto dalla luce visibile su un particolare materiale di riferimento: la carta [4]. E' pertanto giustificabile l'ipotesi che il fattore d'esposizione energetica convenzionale annua, Q , sia poco attendibile. Infatti gli effetti della radiazione elettromagnetica sulla materia sono fortemente connessi alle specificità strutturali dei materiali oltre che all'energia trasportata dal fascio e alla lunghezza dell'onda incidente. La formulazione di un nuovo fattore di danno probabile che tenga conto di quanto appena osservato necessita dei dettagli dell'interazione radiazione-materia.

Come varia questo D_r in funzione di λ e della tipologia del materiale potrebbe infatti fornire una stima più realistica del danno che può essere indotto da una radiazione incidente su un materiale rispetto a quanto previsto dal fattore di danno spettrale $\delta(\lambda)$, di cui l'attuale D_r è funzione, in quanto riferito, come detto, esclusivamente al danno indotto nella carta dalle radiazioni visibili.

Come esempio della necessità di riconsiderare un nuovo fattore di danno probabile vedremo come differenti lunghezze d'onda inducano, in uno stesso tipo di legno, differenti tipi di

danno e come questi danni, a parità di lunghezza d'onda incidente, differiscano da specie a specie.

Un altro fattore che rende poco adeguato il fattore d'esposizione energetica Q per la conservazione dei Beni Culturali è, come si è detto, il fatto che questo sia funzione di una grandezza fotometrica (l'illuminamento E) e non energetica. In seguito si vedrà invece come, nel caso del legno ad esempio, il degrado sia legato alla differente capacità di penetrazione delle lunghezze d'onda. Pertanto l'attività sperimentale in questo campo fornisce una necessaria base di partenza per una più corretta valutazione dei danni che possono essere indotti nella materia dalle radiazioni elettromagnetiche ed in particolare di quelli indotti dall'UV-visibile rispetto a quanto previsto dagli attuali parametri di valutazione espressi dal fattore Q ed illuminamento massimo incidente.

2.2 Effetti delle radiazioni dell' UV-visibile su alcune specie lignee

Tutti i costituenti del legno sono suscettibili di degradazione per effetto delle onde elettromagnetiche. Le energie associate alle radiazioni della regione dell'ultravioletto, che caratterizzano lo spettro solare, ad esempio, ed alcuni spettri di luce artificiale, sono sufficienti a rompere molti legami chimici presenti nei costituenti del legno. Analisi chimiche possono evidenziare la degradazione della lignina, della emicellulosa e la depolimerizzazione della cellulosa per effetto dell'esposizione all'irraggiamento da parte delle onde elettromagnetiche della regione dell'UV-visibile [14-18]. Le conseguenze delle reazioni fotochimiche sui materiali lignei sono la perdita di contenuti metossilici, la fotodissociazione dei legami C-C e la formazione di carbonili caratterizzanti gruppi cromofori [14,15]. Tra i polimeri costituenti il legno, la lignina è quella più reattiva alla luce. Uno degli effetti più visibili della degradazione indotta dall'irraggiamento solare, ad esempio, è il cambiamento di colore che subisce la superficie del legno esposto. Questo è conseguenziale infatti al principale assorbimento di radiazioni dell' UV-visibile da parte della lignina, con conseguente formazione di radicali liberi ed aromatici [14]. I radicali liberi sono quindi causa della degradazione della lignina e della foto-ossidazione della cellulosa e delle emicellulose. Questo degrado si manifesta attraverso cambiamenti cromatici implicati dalla

formazione di componenti carbonilici insaturi colorati che conferiscono il caratteristico ingiallimento alle superfici lignee esposte [16].

I cambiamenti cromatici sono in generale funzione dell'energia dell'irraggiamento, del tempo di esposizione e del tipo di legno analizzato, ma differenti campioni lignei, a parità di tempi di esposizione, di energia di irraggiamento e di lunghezze d'onda incidenti, danno risposte differenti [16].

I cambiamenti cromatici, quantificabili attraverso il sistema CIELAB [19], sono quindi correlabili, come vedremo, ai differenti cambiamenti della composizione chimica che avvengono in differenti specie lignee in seguito all'irraggiamento. Tali variazioni delle componenti chimiche sono evidenziati mediante la spettroscopia FTIR.

2.3 Il degrado cromatico delle superfici lignee

Al fine dunque di evidenziare la poca adeguatezza del fattore di danno D_r , attualmente accettato dalle Normative vigenti per la tutela dei Beni Culturali, qui di seguito si riportano i risultati ottenuti da una serie di studi ([16,20]) condotti sugli effetti delle radiazioni elettromagnetiche, presenti nello spettro solare e in alcuni spettri di sorgenti artificiali (utilizzate talvolta anche in ambienti espositivi), su alcune specie lignee. I primi risultati sono inerenti ad uno studio riguardante l'esposizione di campioni lignei di *Pinus roxburghii* e di *Hevea brasiliensis* a radiazioni dell' UV-visibile, emesse da una sorgente allo Xenon [16]. I cambiamenti cromatici $\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$ delle superfici lignee esposte a tali radiazioni sono stati rilevati mediante i parametri CIELAB, L^*, a^*, b^* (rispettivamente luminosità, L^* , e coordinate di cromaticità: $+ a^*$ è per il rosso, $-a^*$ per il verde, $+b^*$ per il giallo, $-b^*$ per il blu). Le fig. 2.1 (a) e 2.1 (b) riportano i cambiamenti cromatici, indotti dalla fotodegradazione, dei campioni lignei sopra menzionati (di *Pinus roxburghii* in fig. 2.1 (a) e di *Hevea brasiliensis* in fig.2.1 (b)), in funzione delle ore di esposizione.

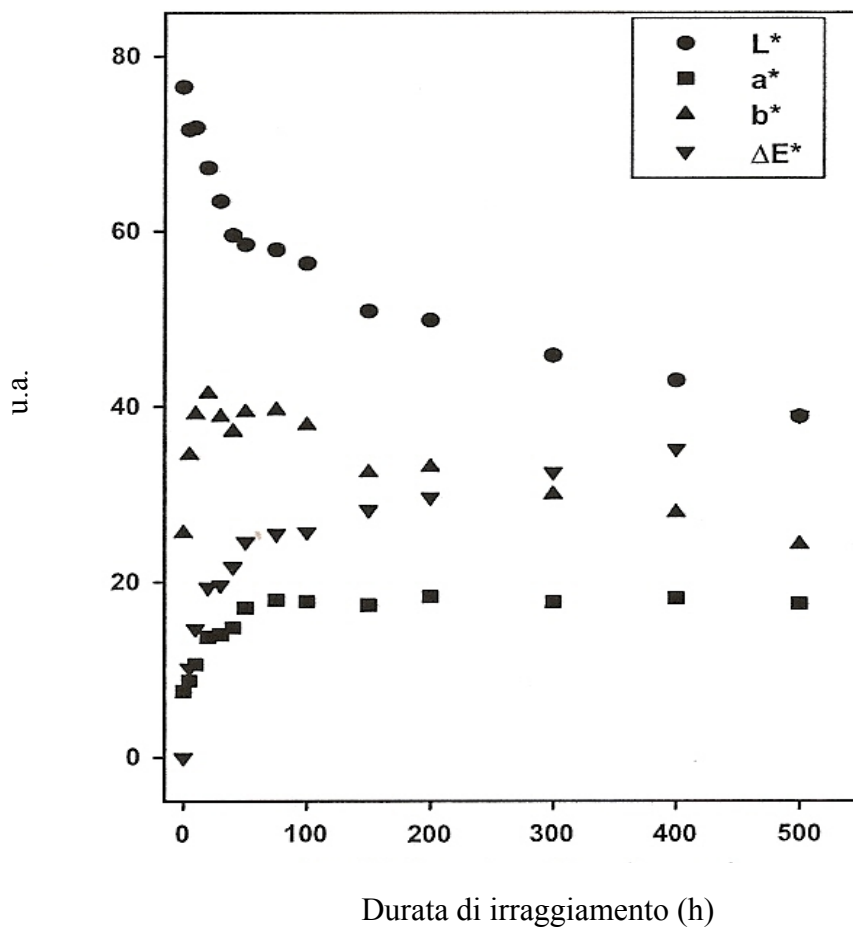


Fig.2.1 (a). Cambiamenti cromatici del campione di legno di *Pinus roxburghii* dovuti all'irraggiamento di una sorgente allo Xenon. Tali cambiamenti sono registrati mediante la variazione dei parametri del sistema CIELAB (L^* , a^* , b^*), per differenti tempi di esposizione all'irraggiamento [16].

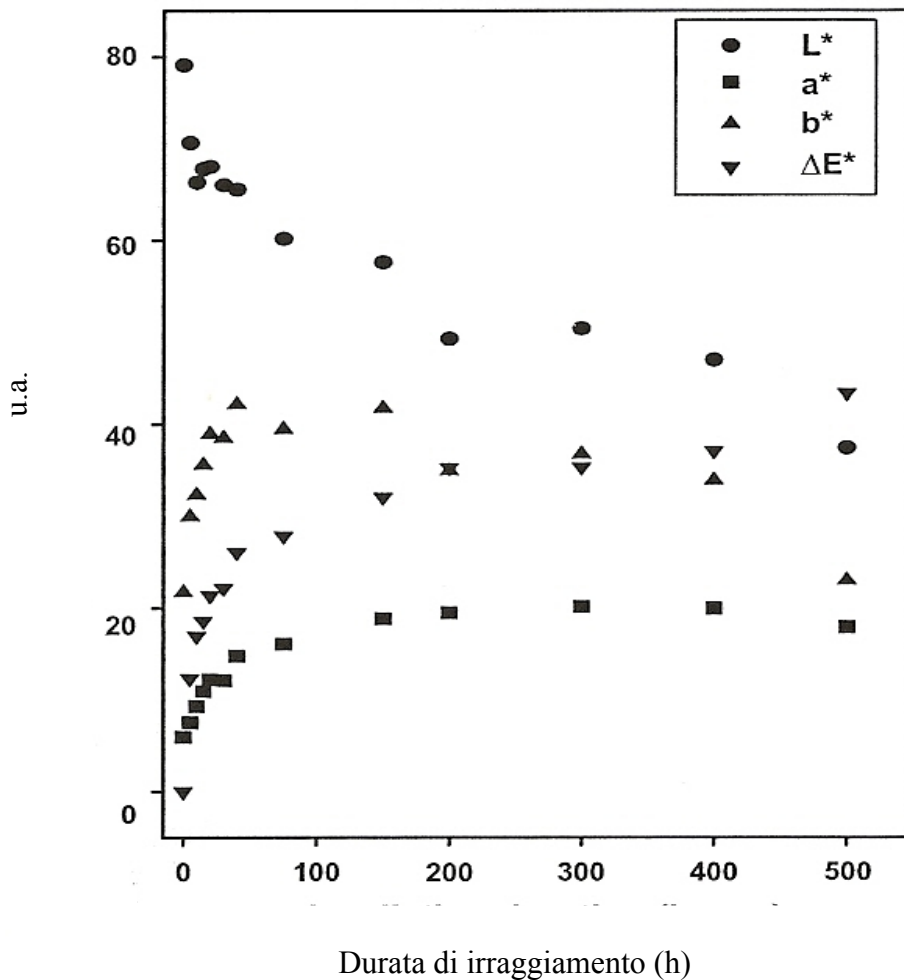


Fig.2.1 (b). Variazioni cromatiche di un campione di *Hevea brasiliensis* in seguito ad irraggiamento UV-visibile di una sorgente allo Xenon. Tali cambiamenti sono registrati mediante la variazione dei parametri CIELAB (L^* , a^* , b^*), in funzione dei tempi di irraggiamento [16].

Dai grafici 2.1 (a) e 2.1 (b) si osserva come poche ore dopo l'esposizione alla sorgente allo Xenon la luminanza delle superfici decresca rapidamente mentre i parametri di cromaticità subiscono un rapido incremento al quale segue un andamento più costante al passare delle ore. Tali cambiamenti cromatici, rilevanti nelle prime ore di esposizione, sono il riflesso di cambiamenti chimici che avvengono durante il processo di foto-degradazione. L'ingiallimento delle superfici lignee dei campioni suddetti, come si evince dal rapido incremento del parametro b^* , è infatti indice della modificazione della lignina. Infatti la lignina è un buon assorbitore di radiazioni elettromagnetiche fino a 400 nm, con un picco in

corrispondenza di 280 nm [14]. La degradazione della lignina porta alla formazione di unità cromofore responsabili dell'ingiallimento [14]. Infatti i gruppi idrossil-fenolici reagiscono con le radiazioni dell'UV-visibile rapidamente dando luogo a radicali fenolici che a loro volta si trasformano in strutture chinoidi orto o para mediante la demetilazione o la scissione della catena laterale [14] e conseguente formazione di gruppi cromofori [21]. La cellulosa invece dà contributi pressoché irrilevanti a tali cambiamenti cromatici [14,18].

Tornando ai campioni in esame, nello stato di non irraggiati, i loro spettri FTIR mostrano la stessa struttura fondamentale: un ampio picco corrispondente alle frequenze di stretching del legame O-H; un picco a 2800-3000 cm^{-1} corrispondente a C-H [18], oltre ad una serie di picchi ben distinti nella zona dell'impronta digitale, compresa tra 500 e 1750 cm^{-1} . Queste ultime bande hanno contributi dalla cellulosa, dall'emicellulosa e dalla lignina [18, 22]. In fig. 2.2 e 2.3 si riportano gli effetti dell'irraggiamento UV-visibile, ad opera della sorgente allo Xenon, sullo spettro FTIR dei due campioni lignei (di *Pinus roxburghii* e di *Hevea brasiliensis*), per differenti ore di irraggiamento. Dagli spettri dei campioni non irraggiati si evince che il campione di *Pinus roxburghii* (campione di legno omoxilo) ha la banda aromatica della lignina ad un numero d'onda maggiore di quella del campione di *Hevea brasiliensis* (campione di legno eteroxilo), ovvero a 1511 cm^{-1} vs i 1506 cm^{-1} del secondo (fig.2.2 a e fig.2.3), e che l'intensità della banda della lignina è più elevata nel caso del *Pinus roxburghii* rispetto a quella dell'*Hevea brasiliensis*. L'intensità della banda del carbonile, a 1734 cm^{-1} nel primo caso e a 1738 cm^{-1} nel caso dell' *Hevea brasiliensis*, è invece più alta nel secondo caso che nel caso del *Pinus roxburghii* [16, 18, 22]. I picchi a 1375, 1158 e 898 cm^{-1} , per entrambi i tipi di legni, sono significativamente dovuti ai carboidrati (cellulosa ed emicellulose) mentre non hanno un contributo rilevante dalla lignina [22-23].

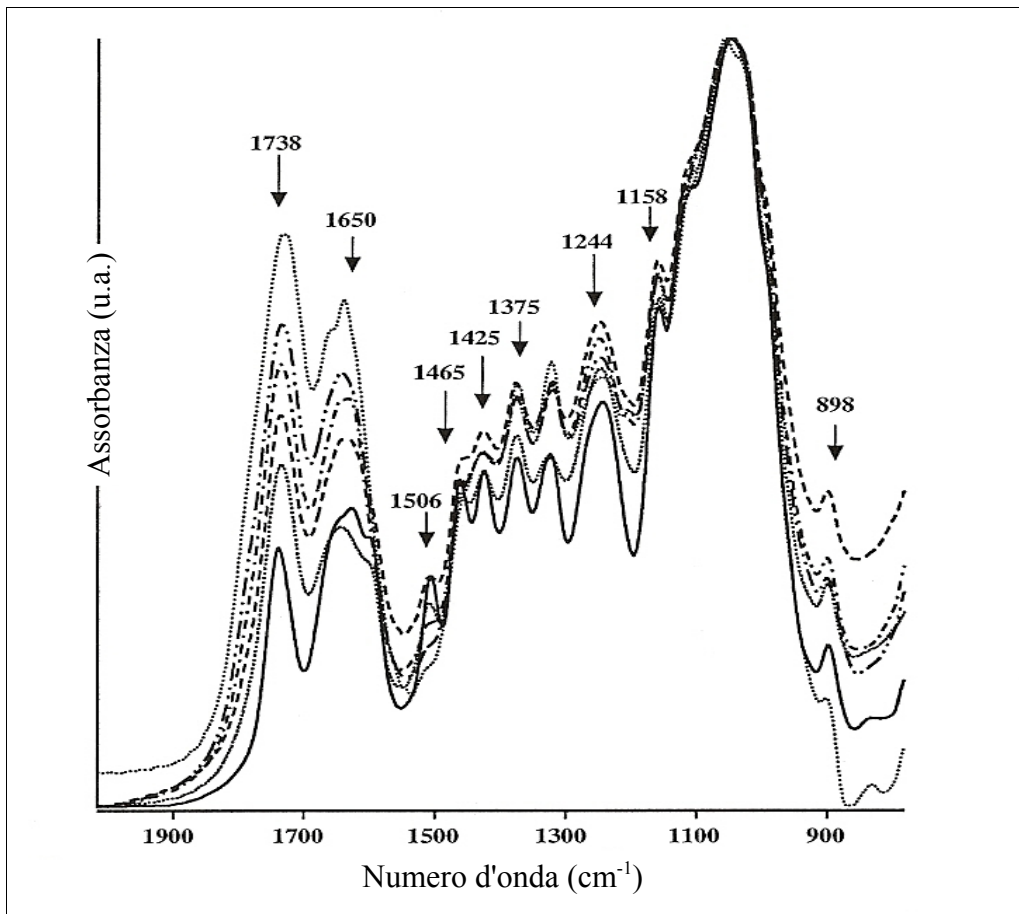


Fig.2.2. Influenza dell'irraggiamento UV- visibile (di una sorgente allo Xenon) sullo spettro FTIR del campione di legno di *Hevea brasiliensis* irraggiato per (dal basso verso l'alto):0 h; 10 h; 20 h; 50 h; 100 h; 500 h [16] .

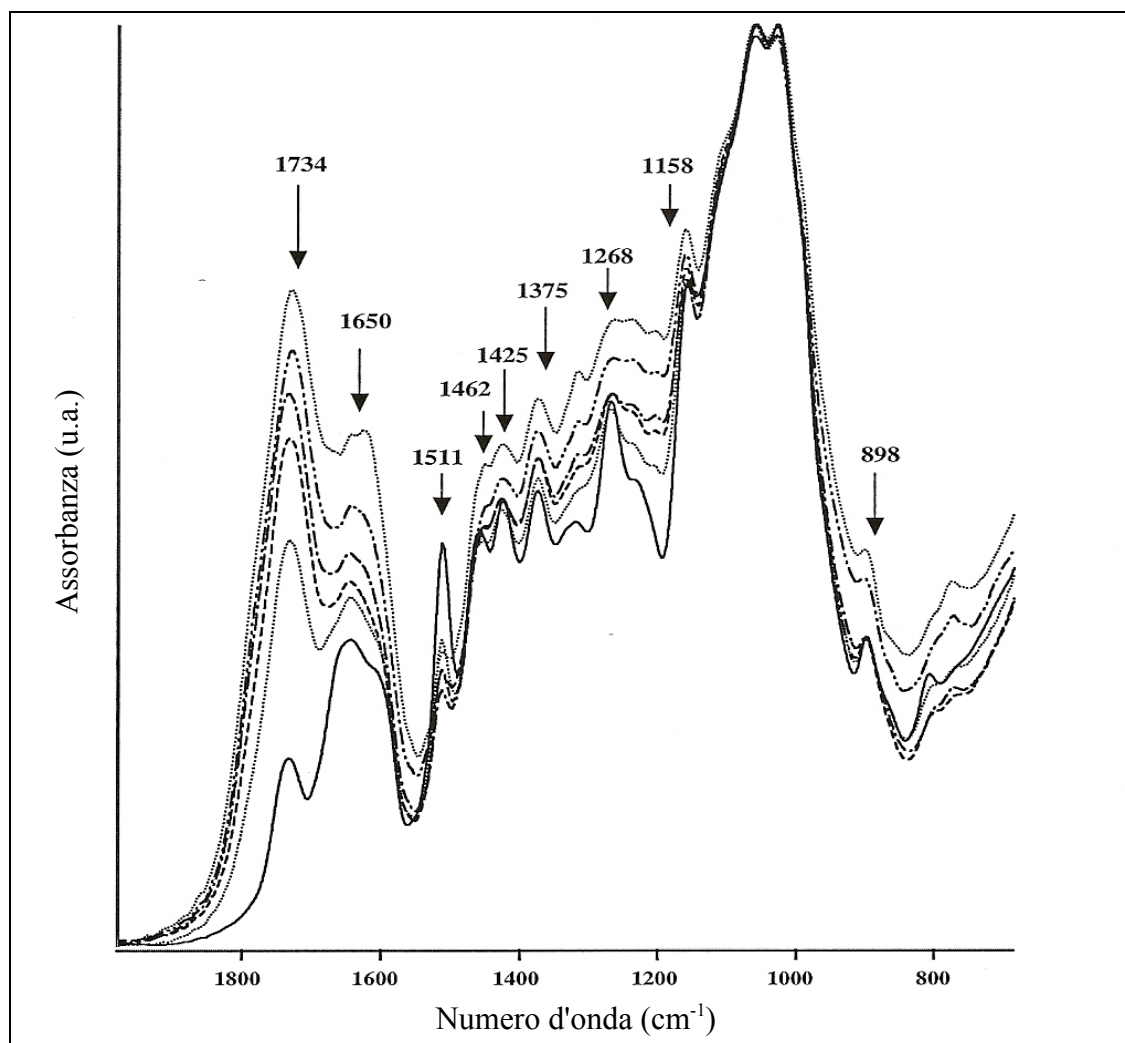


Fig.2.3. Influenza dell'irraggiamento UV- visibile (di una sorgente allo Xenon) sullo spettro FTIR del campione di *Pinus roxburghii* esposto per (lettura dal basso verso l'alto):0 h; 10 h; 20 h; 50h; 100 h; 500 h [16].

Dal confronto degli spettri relativi ai due campioni, nel caso di non esposizione e dopo l'esposizione, si evidenziano decrementi significativi per le intensità delle bande a 1506 e a 1511 cm^{-1} , bande C=C della lignina aromatica, che dopo poche ore di esposizione si riducono fino a quasi scomparire. Tale degradazione della lignina è accompagnata dalla contemporanea formazione di carbonili che accentuano le intensità delle bande di assorbimento localizzate, nei due campioni, intorno a 1738 e a 1734 cm^{-1} . Le intensità dei picchi dei carboidrati (cellulosa ed emicellulosa) a 1375 e a 1158 cm^{-1} sono invece meno significativamente affette dall'impatto elettromagnetico. Tuttavia le intensità a 898 cm^{-1} decrescono per esposizioni prolungate, indice della degradazione dei carboidrati per lunghe esposizioni. Poiché la fotodegradazione, in entrambi i campioni, non ha effetti significativi sulle intensità delle bande a 1375 cm^{-1} e a 1158 cm^{-1} , queste possono essere utilizzate come riferimento per valutare la quantità di lignina degradata e l'incremento di carbonili avuto durante la foto-degradazione [16,24]. I cambiamenti nel rapporto delle intensità $I_{\text{lignina}}/I_{\text{carboidrati}}$ e $I_{\text{carbonili}}/I_{\text{carboidrati}}$, per differenti durate di esposizione e per entrambi i campioni, sono riportati in fig.2.4 e fig. 2.5.

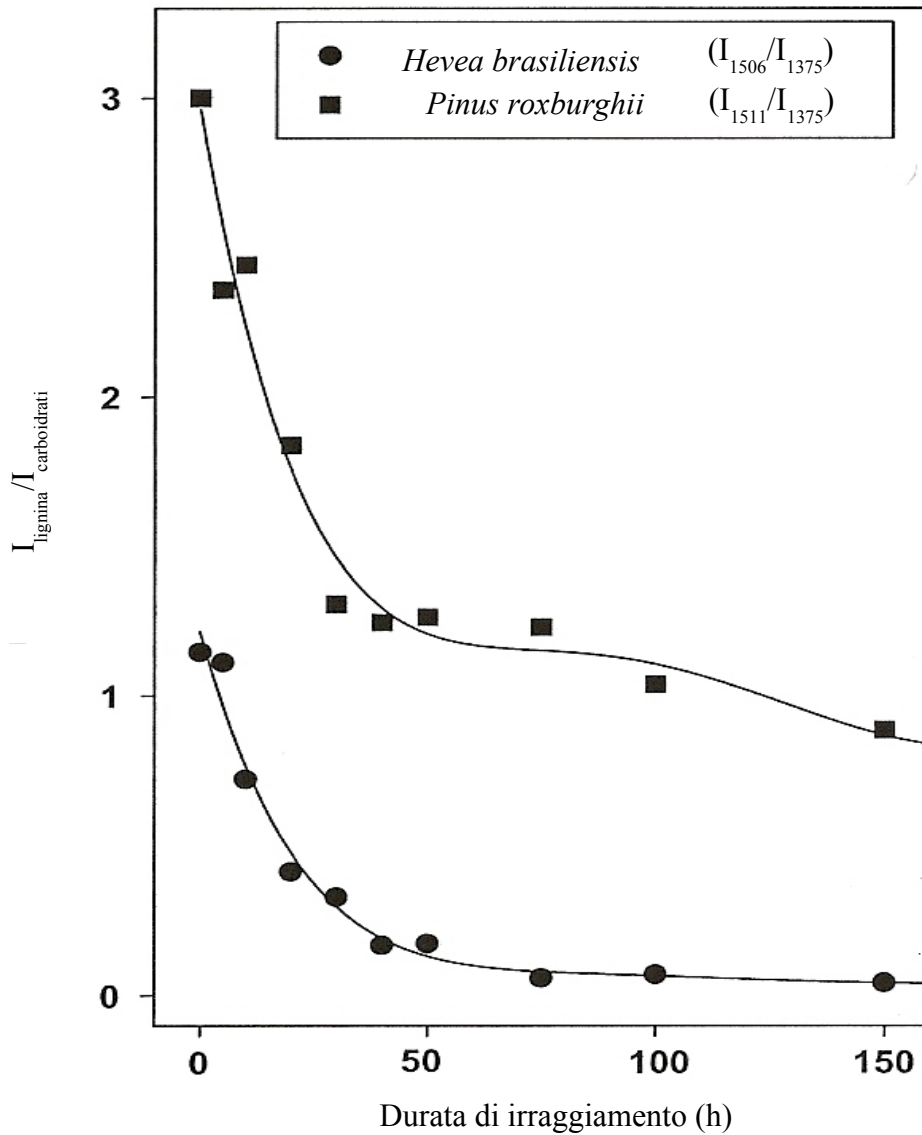


Fig.2.4. Variazioni del rapporto del picco di riferimento IR della banda di lignina aromatica C=C a 1506-1511 cm^{-1} con il picco di riferimento dei carboidrati a 1375 cm^{-1} , per i due campioni di legno, durante l'irraggiamento [16].

Il rapporto $I_{\text{lignina}}/I_{\text{carboidrati}}$ (fig.2.4) decresce rapidamente in funzione del tempo di esposizione per entrambi i tipi di legno. Nel caso del *Pinus roxburghii*, dopo 50 ore di esposizione, l'intensità della banda della lignina aromatica a 1511 cm^{-1} è pari a circa la metà del suo valore iniziale, mentre l'intensità del campione di *Hevea brasiliensis* (a 1506 cm^{-1}) è pari a circa 1/5 del suo valore iniziale. Inoltre la ripidità del cambiamento del rapporto $I_{\text{lignina}}/I_{\text{carboidrati}}$ è alto durante le prime ore di esposizione all'UV-visibile. Dopo 50 ore, il degrado della lignina, in entrambe le specie, si attenua di molto.

L'incremento relativo nella proporzione di carbonili durante l'irraggiamento si evidenzia anch'esso rapportando l'intensità della banda carbonile dei due campioni (a 1734 e a 1738 cm^{-1}) con l'intensità di uno dei picchi di riferimento dei carboidrati (posti a 1375 cm^{-1} e a 1158 cm^{-1}).

Gli andamenti di I_{1734}/I_{1375} e di I_{1738}/I_{1375} , per i due campioni, come funzioni del tempo di esposizione, sono riportati in fig.2.5.

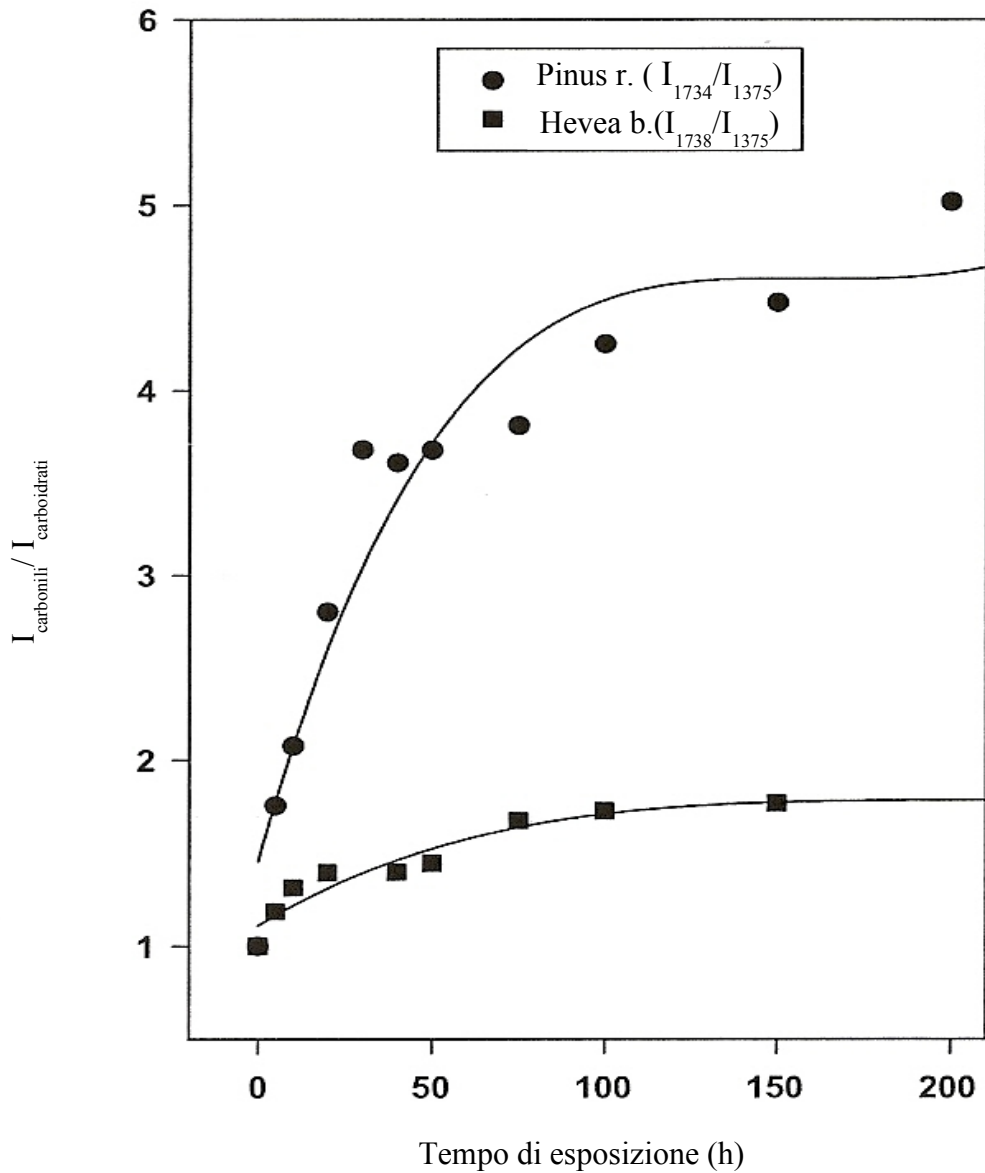


Fig.2.5. Variazioni del rapporto del picco IR dei carbonili a 1734 e 1738 cm^{-1} , per i due campioni di legno, con il picco di riferimento dei carboidrati a 1375 cm^{-1} , per differenti tempi di esposizione [16].

Come si vede in fig.2.5, l'incremento di carbonili riguarda entrambe le specie ma è enormemente più elevato nel caso del *Pinus roxburghii* per tutto il tempo di esposizione rispetto al caso dell' *Hevea brasiliensis*. Nel caso di quest'ultimo, infatti, l'incremento è più contenuto e dopo 50 ore di esposizione sembra stabilizzarsi.

Confrontando le figure 2.4 e 2.5 si vede che la velocità di degrado della lignina è maggiore nel campione di *Hevea brasiliensis* rispetto al campione di *Pinus roxburghii* mentre la formazione di carbonili è maggiore nel caso del *Pinus roxburghii* rispetto al caso del campione di *Hevea brasiliensis*. Infatti dopo 50 ore di esposizione l'intensità del picco della lignina (I_{1511}/I_{1375}) nel campione di *Pinus roxburghii* si è ridotto alla metà del suo valore iniziale mentre l'intensità dei carbonili (I_{1734}/I_{1375}) cresce quasi del quadruplo. Nel caso del campione di *Hevea brasiliensis* l'incremento dell'intensità dei carbonili, dopo 50 ore di esposizione, è 1.5 volte il suo valore iniziale mentre l'intensità della lignina decresce di circa 5 volte. Dunque la velocità di formazione dei carbonili nel campione di *Pinus roxburghii* è più rapida della degradazione della lignina. Altri studi hanno confermato andamenti simili per differenti specie di legni omoxili ed eteroxili [15]. I cambiamenti cromatici sulle superfici lignee sarebbero quindi dovuti alla formazione di carbonili generati durante l'irraggiamento. Nella fig.2.6 (a) è riportata l'intensità del picco di assorbimento del carbonile C=O in funzione della differenza cromatica ΔE^* mentre nella fig. 2.6 (b) è riportata l'intensità della lignina in funzione della variazione cromatica.

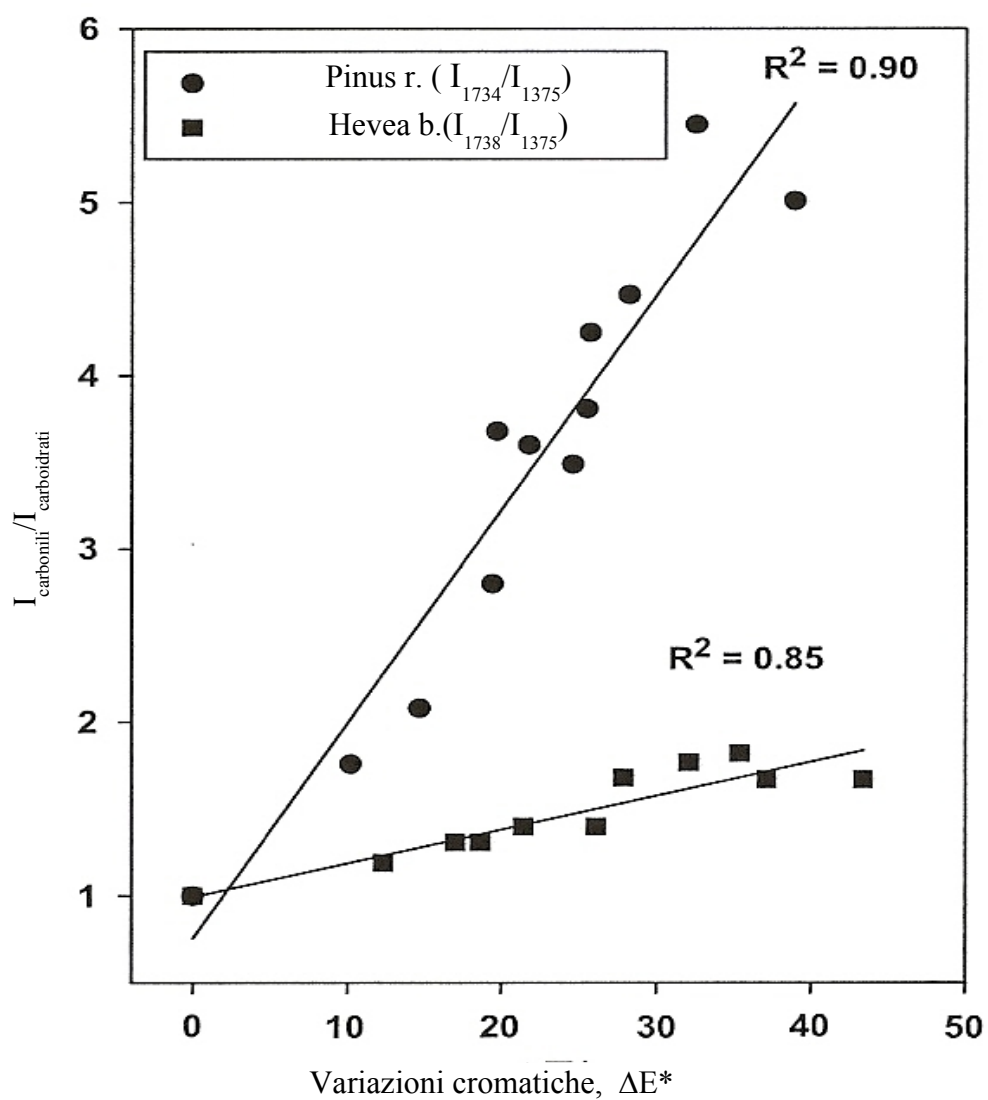


Fig.2.6 (a). Correlazione tra le variazioni cromatiche ΔE^* e la formazione di carbonili durante l'irraggiamento dei campioni di *Pinus roxburghii* e di *Hevea brasiliensis*. R^2 , coefficiente di correlazione [16].

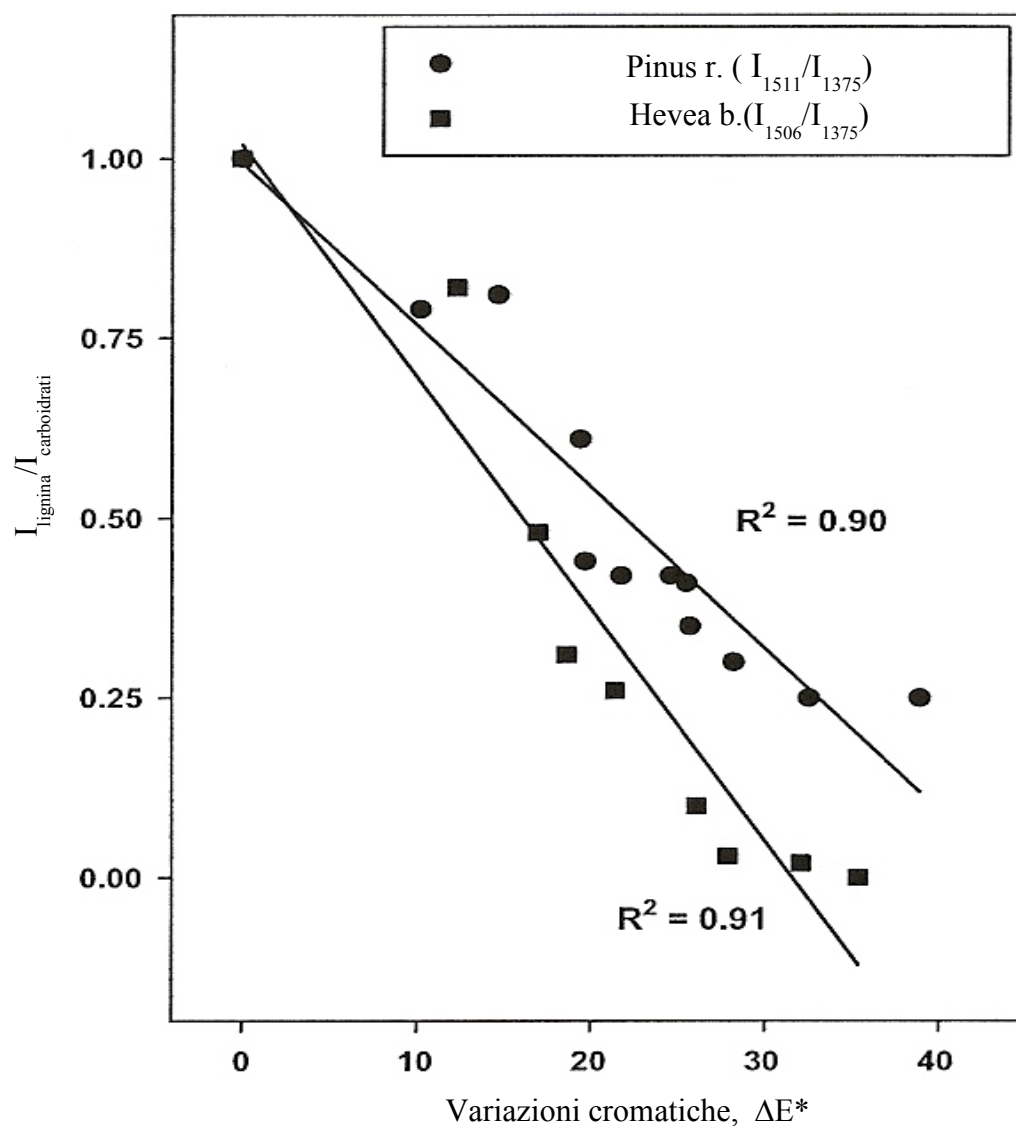


Fig.2.6 (b). Correlazione tra le variazioni cromatiche ΔE^* e la degradazione della lignina durante l'irraggiamento dei campioni [16].

Come si vede dagli andamenti appena riportati, mentre nel primo caso si ha una relazione lineare, nel secondo caso la relazione è inversa: questo conferma come sia la formazione di carbonili a favorire le variazioni cromatiche riscontrate sulle superfici lignee irraggiate [25].

2.4 Altri effetti delle radiazioni elettromagnetiche dell'UV-visibile sul legno.

In alcuni casi gli effetti delle radiazioni sui materiali lignei non sembrano essere così prevedibili. In alcuni studi si è infatti rilevato come la luce visibile, a dispetto della sua energia più bassa, sia in grado di interessare spessori più ampi di quelli investiti dal degrado da UV ([20]). Nella figura che segue (fig.2.7) si mostra la trasmissione di lunghezze d'onda comprese tra 246 e 496 nm attraverso un campione di legno primaticcio di *Cryptomeria japonica* [20].

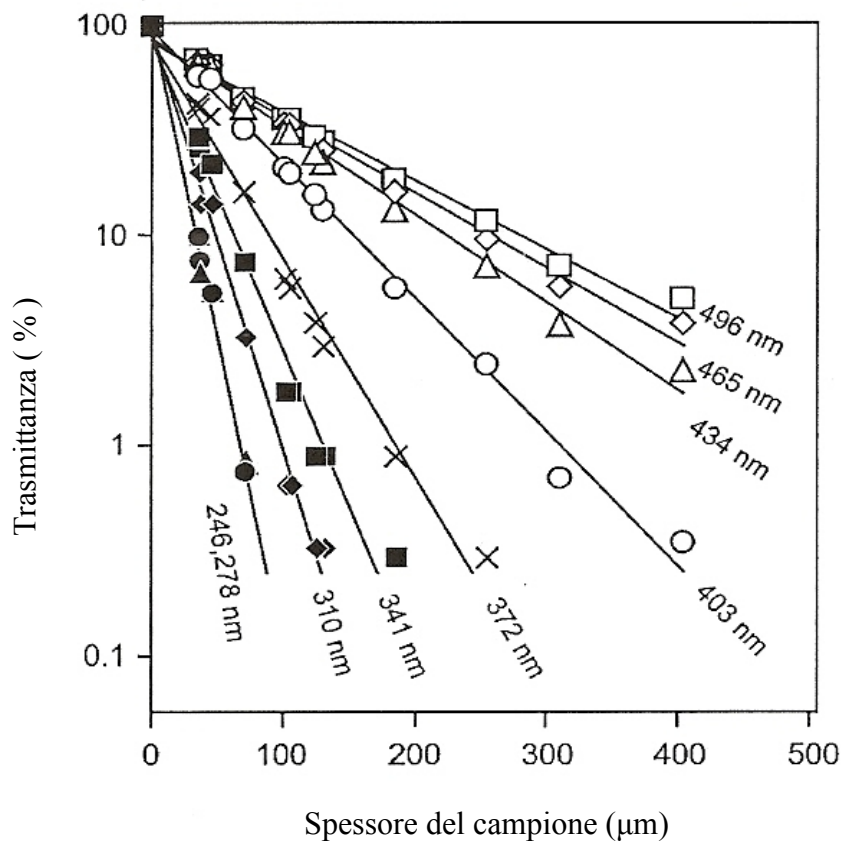


Fig.2.7. Percentuali di trasmissione di luce monocromatica attraverso un campione di legno primaticcio di *Cryptomeria japonica* [20].

Come si vede nella fig.2.7, con l'incremento della lunghezza d'onda si ha un incremento della capacità di penetrazione della radiazione trasmessa. In particolare si ha un incremento pronunciato in corrispondenza delle lunghezze d'onda comprese tra 341 e 434 nm.

La fig.2.7 inoltre mostra anche che l'intensità di ciascuna lunghezza d'onda decresce esponenzialmente con l'incremento dello spessore. Nella tabella 6 si mostrano gli spessori in corrispondenza dei quali si ha la presenza dell' 1% e del 10% della radiazione incidente, per differenti lunghezze d'onda [20].

Lunghezze d'onda (nm)	Spessore (μm) Attenuazione al 10%	Spessore (μm) Attenuazione all' 1%
246	33	66
278	33	67
310	48	99
341	63	131
372	87	178
403	153	311
434	224	463
465	257	536
496	279	585

Tab. 6. Spessori in corrispondenza dei quali si ha la presenza dell'1% e del 10% della radiazione incidente, per differenti lunghezze d'onda dell' UV e del visibile[20].

Gli spettri FTIR del campione di *Cryptomeria japonica*, irraggiato con lunghezze d'onda pari a 341, 372 e 403 nm (fig.2.8), mostrano l'indebolimento della banda di assorbimento IR a 1510 cm^{-1} dovuto alla foto-degradazione della lignina e l'incremento della banda in corrispondenza di 1730 cm^{-1} , dovuto alla formazione di gruppi carbonilici non coniugati [20].

Come si vede in fig. 2.8, l'UV ha un effetto di degradazione maggiore sulla superficie del legno e a livello sub-superficiale rispetto alla luce viola (linea c in fig.2.8); tuttavia questa ultima causa un degrado chimico maggiore negli strati più profondi (fig. 2.8, linea a e b).

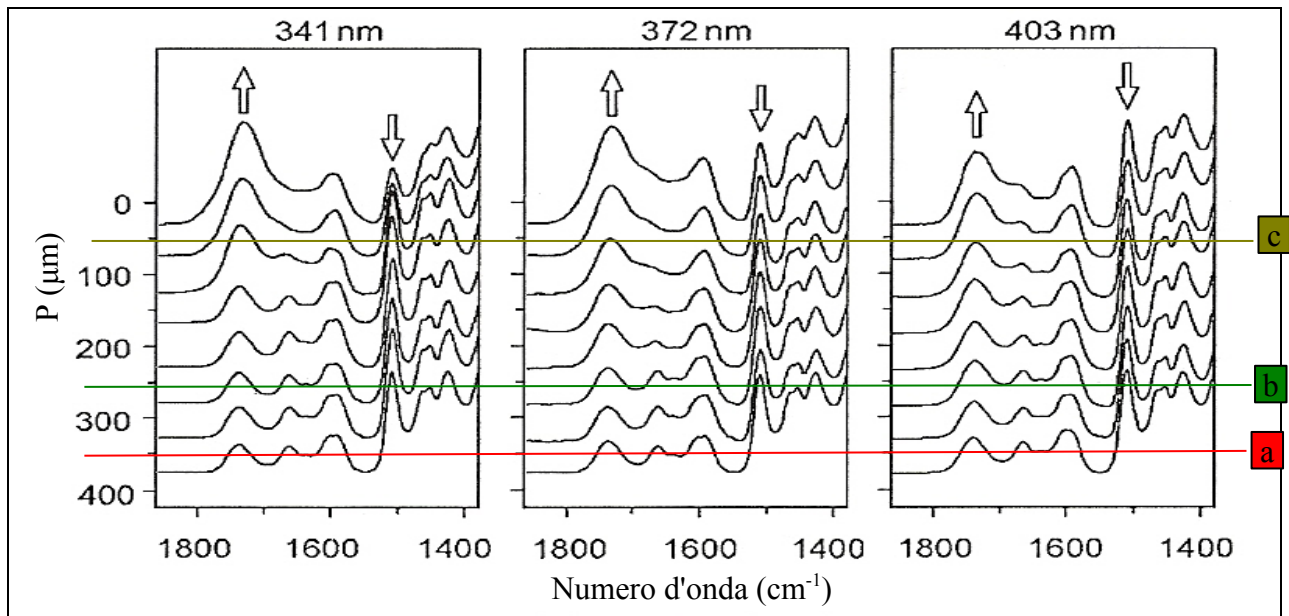


Fig.2.8. Spettro FT-IR nel range 1800-1400 cm^{-1} di un campione di *Cryptomeria japonica* irraggiato con lunghezze d'onda pari a 341 nm, 372 nm (al centro) e con luce viola (403 nm, a destra). Gli spettri sono in unità di assorbanza e le frecce evidenziano i cambiamenti avvenuti nelle altezze dei picchi. In ordinata, la profondità di azione delle onde incidenti [20].

Informazioni sulla massima profondità di azione per ciascuna lunghezza d'onda sono fornite dai cambiamenti dell'intensità relativa I_{1730}/I_{1370} in funzione della profondità di cammino (fig. 2.9).

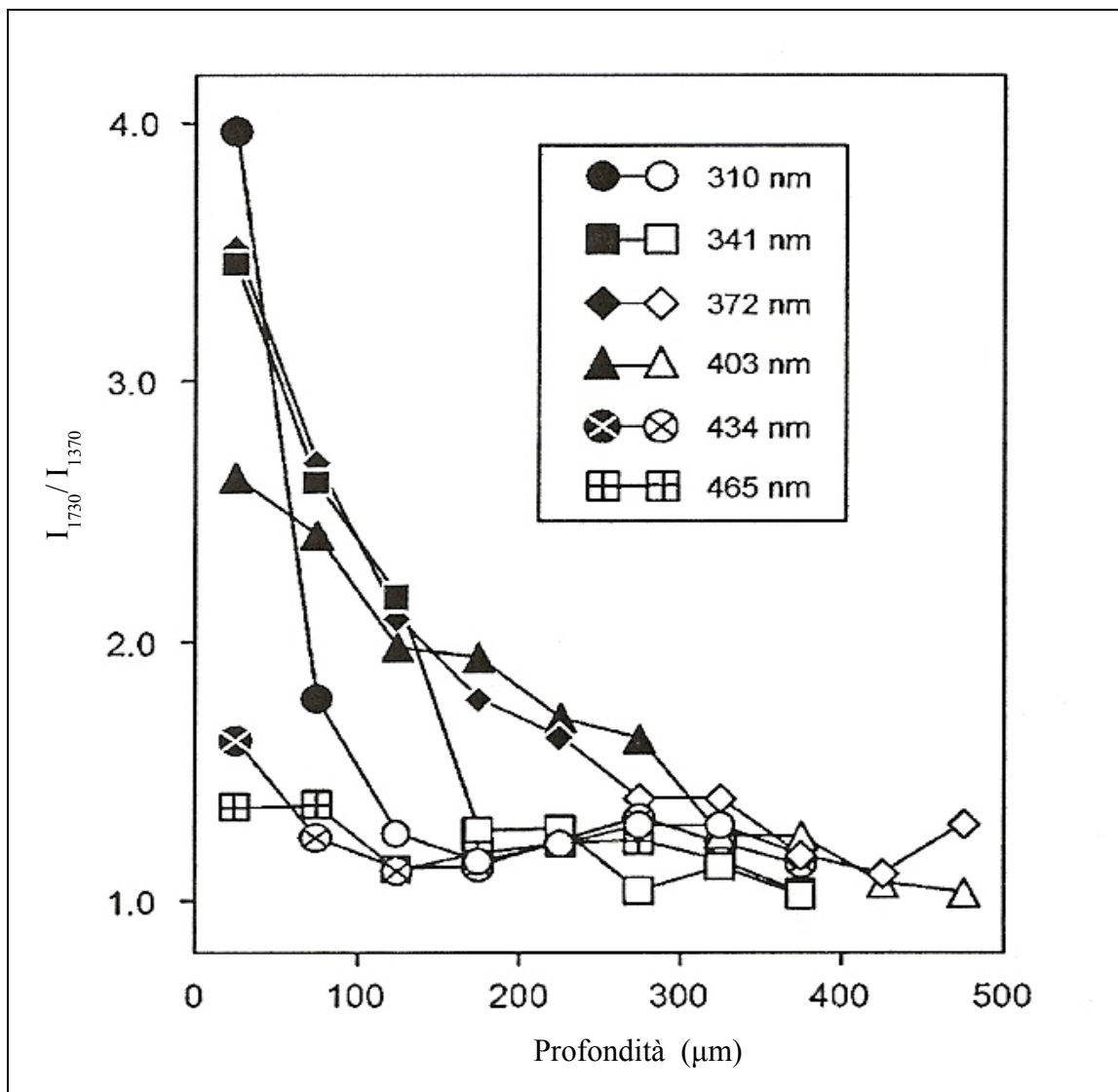


Fig.2.9. Cambiamenti relativi in assorbimento a 1730 cm^{-1} per differenti spessori di un campione di *Cryptomeria japonica* esposto a differenti lunghezze d'onda [20].

I simboli pieni sono indice di cambiamenti significativi dell'intensità e forniscono una misura del grado di degradazione indotto. Tali cambiamenti si evidenziano, per la banda dei carbonili, fino a $100\ \mu\text{m}$ (circa) per tutte le lunghezze d'onda (fig.2.9) tranne che per quella di 434 nm , che interessa invece spessori fino a $50\ \mu\text{m}$ (circa). Da $100\ \mu\text{m}$ in poi sono le lunghezze d'onda di 341 , 372 e di 403 nm ad indurre maggiori cambiamenti. Nessun significativo effetto sulla banda dei carbonili si evidenzia in spettri ottenuti per lunghezze d'onda maggiori di 434 nm .

La fig. 2.10 mostra i cambiamenti cromatici del legno irraggiato dopo un tempo di esposizione di 4 ed 8 ore, per differenti lunghezze d'onda. Si possono osservare le maggiori transizioni di luminosità e di cromaticità in corrispondenza delle lunghezze d'onda comprese tra 403 nm (viola) e 434 nm (blu). La luce viola causa variazioni cromatiche (ingiallimento) in seguito alla formazione di gruppi carbonilici e di strutture chinoniche che hanno origine da radicali chetilici e fenossi-radicali [26 e 27]; la luce blu non degrada la lignina quanto la luce viola ma comporta comunque variazioni cromatiche sullo strato superficiale del campione ligneo analizzato (fig.2.10).

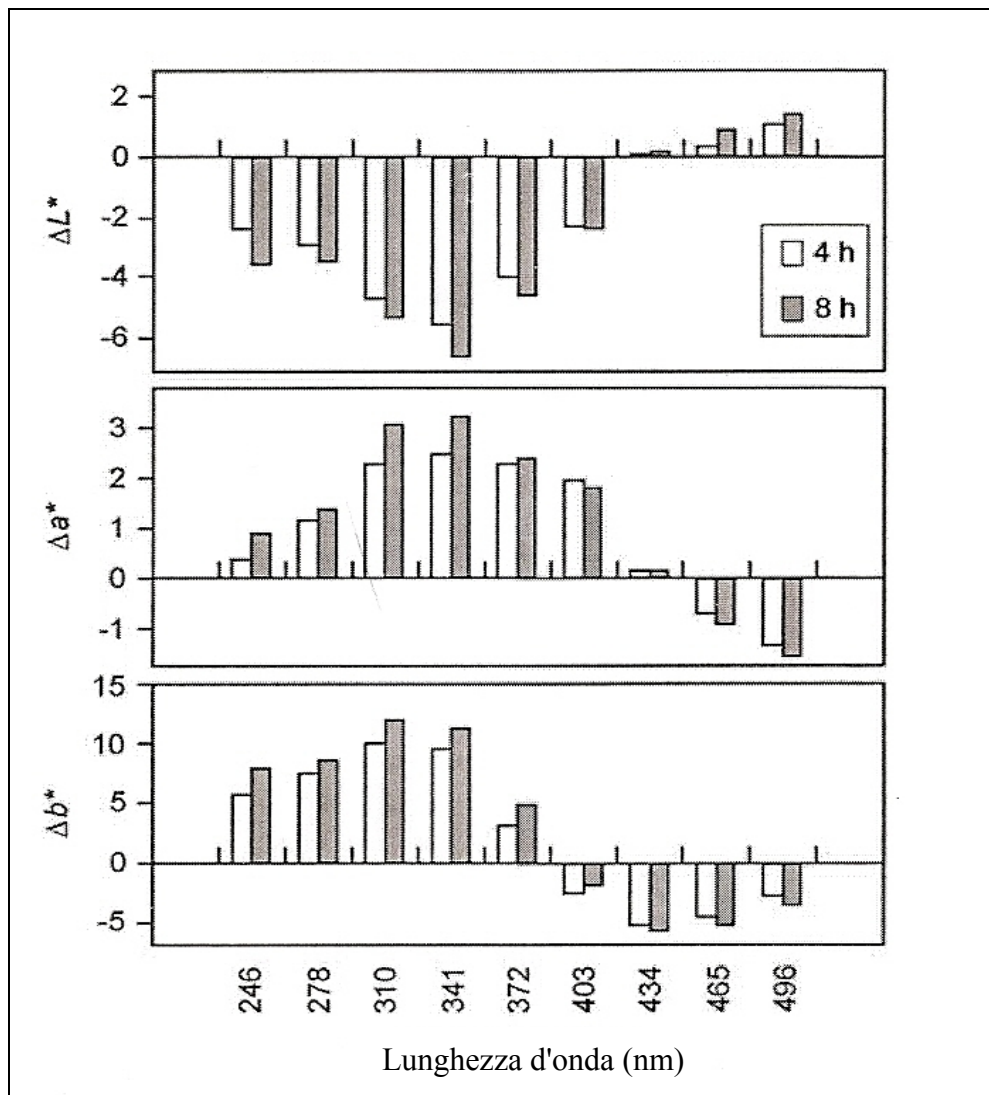


Fig.2.10. Cambiamenti dei parametri CIELAB inerenti al campione di legno di *Cryptomeria japonica* in funzione delle lunghezze d'onda e per tempi di esposizione differenti [20].

Quanto fin qui detto legittima la nostra perplessità verso gli attuali valori consigliati dalle Normative per una corretta esposizione dei materiali di interesse culturale alle radiazioni elettromagnetiche e nei confronti dei metodi di valutazione utilizzati per dedurli e ci consente di affermare che i limiti di illuminamento massimo e di esposizione energetica annuale consigliati (come nella Normativa UNI 10829:1999) per la tutela di differenti categorie di materiali sono inadeguati alle reali necessità conservative dei Beni esposti (occorre anche osservare che in una medesima categoria di Beni da tutelare compaiono materiali differenti, senza alcuna specificazione tutelativa ulteriore a loro riguardo (vedesi Tab.1)).

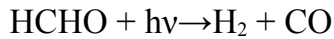
2.5 Inquinamento indoor e gli effetti della luce sui materiali cellulosici

La degradazione della cellulosa dei materiali lignei è anche fortemente connessa ai fenomeni di deposizione degli inquinanti, specialmente in ambienti indoor.

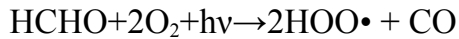
Infatti gli inquinanti chimici sono presenti sotto forma di miscele complesse negli ambienti confinati; alcuni hanno origine all'interno degli ambienti stessi, altri penetrano dall'esterno tramite fessurazioni nelle strutture edilizie o in corrispondenza degli infissi soprattutto in presenza di alto inquinamento esterno, di natura veicolare ad esempio.

Tra i principali contaminanti chimici si hanno i prodotti di combustione come SO₂, NO₂ e CO, fumo di tabacco e composti organici volatili (VOC) [28]. Appartengono a questa classe numerosi composti tra cui: idrocarburi alifatici, aromatici e clorurati, aldeidi, terpeni, alcoli, esteri e chetoni. I VOC sono maggiormente legati ad ambienti confinati in quanto derivano da colle, vernici impiegate in arredi a base di truciolato, da deodoranti e termicidi. Alcuni sono particolarmente nocivi anche alla salute umana, come la formaldeide. Questa è un composto organico che, in fase di vapore, è emesso, in particolare, da resine urea-formaldeide usate per l'isolamento termico e da resine usate per il truciolato e compensato, per tappezzerie, moquette e altro materiale di arredamento. Inoltre la formaldeide può essere oggetto di fenomeni di fotolisi in presenza di raggi UV con conseguente formazione di radicali e di monossido di carbonio.

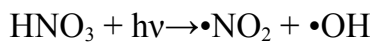
Infatti per $\lambda_{UV} < 370$ nm, si ha [29]:



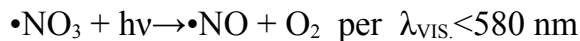
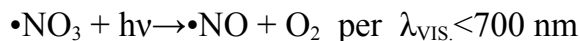
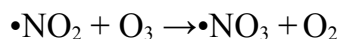
mentre per $\lambda_{UV} < 340$ nm:



La fotolisi può riguardare anche un tipo di acido che può essere presente in ambienti confinati come l'acido nitrico. Infatti per lunghezze d'onda comprese tra 200 nm e 350 nm l' HNO_3 subisce la seguente reazione:



a cui può seguire una deposizione secca o umida. Nel caso della seconda è evidente che l'adsorbimento di questa da parte di superfici o materiali cellulosici può comportare la realizzazione di un ambiente acido con innesco di processi degradativi. Inoltre se nell'ambiente è presente anche ozono sono le lunghezze d'onda del visibile a innescare una serie di reazioni a catena in grado di produrre radicali fortemente aggressivi. Infatti:



Se in presenza di UV, per $\lambda_{UV} < 320$ nm:



In generale, gli effetti dell'ozono sui materiali organici sono molto dannosi. Infatti esso procura danni come:

-rottura dei doppi legami nelle catene di carbonio e conseguente alterazione della struttura del materiale organico;

-perdita di colore;

-aumento della velocità di ossidazione di alcuni materiali.

Da quanto detto si rende evidente come la presenza di questi inquinanti, congiuntamente alla presenza di cicli termoigrometrici e di radiazioni visibili e dell'ultravioletto, possa innescare, a seguito di fenomeni di deposizione e di adsorbimento, una serie di reazioni fortemente degradative in alcuni materiali. Legno, carta e ceramiche sono tra i materiali più a rischio.

Capitolo 3

Il degrado indotto dalle radiazioni ionizzanti X

3.1 Descrizione degli effetti dei raggi ionizzanti nella materia

Si supponga che l'energia del fotone incidente su un elettrone legato sia maggiore della sua energia di legame. In questa ottica non considereremo i meccanismi di fluorescenza che coinvolgono atomi ad alto Z , sia perché nel legno sono in numero trascurabile, sia perché i meccanismi di ageing o danno sono legati principalmente all'espulsione di un elettrone da atomi leggeri, in particolare dall'idrogeno, con effetti di rottura della catena cellulosica o produzione di crosslinking, come vedremo in seguito.

I meccanismi con cui la radiazione ionizzante agisce su atomi o molecole possono essere schematizzati, in funzione dell'energia del fotone incidente, nella figura seguente (fig. 3.1). Questi sono sostanzialmente tre: l'effetto fotoelettrico, l'effetto Compton e la produzione di coppie e^+e^- (attiva per fotoni γ ad alta energia). La produzione di elettroni per effetto fotoelettrico o Compton può, a sua volta, generare radiazione X di frenamento (bremsstrahlung) che, per semplicità, in quanto segue non sarà presa in considerazione.

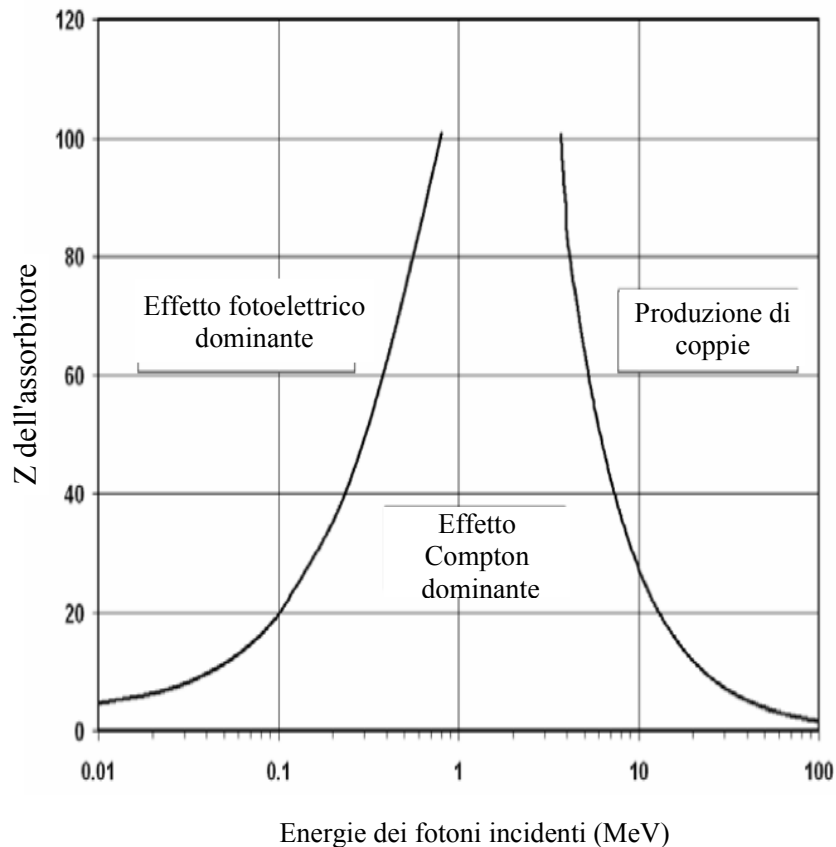


Fig. 3.1 - Il grafico mostra la prevalenza dei meccanismi di interazione di fotoni ionizzanti in funzione del numero atomico dell'assorbitore. Per i raggi X e basso numero atomico il meccanismo dominante è l'effetto Compton [30].

3.1.1 L'effetto fotoelettrico

Gli elettroni generati per effetto fotoelettrico [30] hanno energia cinetica E_k pari a:

$$E_k = h\nu - E_b \quad (1)$$

dove E_b è l'energia di legame dell'elettrone e $h\nu$ l'energia del fotone incidente. In Fig. 3.2 è riportata, schematicamente, la rappresentazione dell'effetto fotoelettrico.

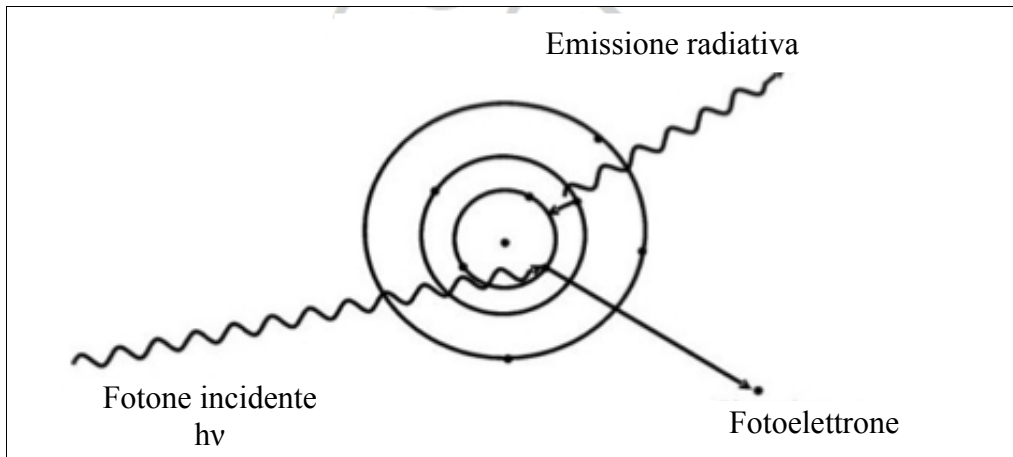


Fig. 3.2 - Rappresentazione schematica dell'effetto fotoelettrico [30].

Ogni evento di fotoionizzazione può essere accompagnato da un decadimento di tipo radiativo o non radiativo. Nel caso non radiativo l'eccesso di energia disponibile può essere trasferito ad un altro elettrone che a sua volta può essere espulso e così via. La sezione d'urto di questa catena di processi dipende da Z , dall'energia del fotone incidente, dalla catena di eventi di interazione con l'assorbitore (processo Coster-Kroning [31], emissione Auger [31], bremsstrahlung, etc.), dalla struttura molecolare interessata dall'irraggiamento, e una sua espressione, anche approssimata, non è disponibile. Si vedrà tuttavia come il meccanismo di fotoemissione di elettroni nel range degli UV abbia, nel caso di espulsione di elettroni da atomi a basso Z , trascurabili effetti "a cascata" mentre nel caso di radiazione X la probabilità di effetti di ionizzazione indotta dai fotoelettroni cresce al crescere dell'energia del fotone incidente: questo indica che nel caso dei raggi X c'è un effetto di amplificazione del danno da ionizzazione che li rende efficaci per accelerare le dinamiche di ageing.

3.1.2 L'effetto Compton

Prima di procedere alla descrizione di tale effetto, dominante con l'effetto fotoelettrico nel caso di irraggiamento di atomi a basso Z (fig. 3.1), osserviamo che per energie maggiori di 10^4 eV (per $\lambda_i < 1$ Angstrom, dunque nel range dei raggi X), essendo tali energie molto maggiori dell'energia di legame di molti elettroni, l'urto del fotone può essere trattato come un urto su particella libera [30]. Inoltre facciamo le seguenti considerazioni dedotte dalla teoria della relatività.

Sia m_0 la massa a riposo di un oggetto. La sua massa relativistica [31] sarà:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (2)$$

con v velocità della particella. Quadrando la (2) e moltiplicando per c^4 si ottiene, ricordando che il momento p di una particella è mv e che $E = mc^2$,

$$(pc)^2 = E^2 - E_0^2 \quad (3)$$

Da questa si evidenzia che $pc = E$, ovvero:

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (4)$$

Consideriamo ora la fig.3.3 e la fig. 3.4.

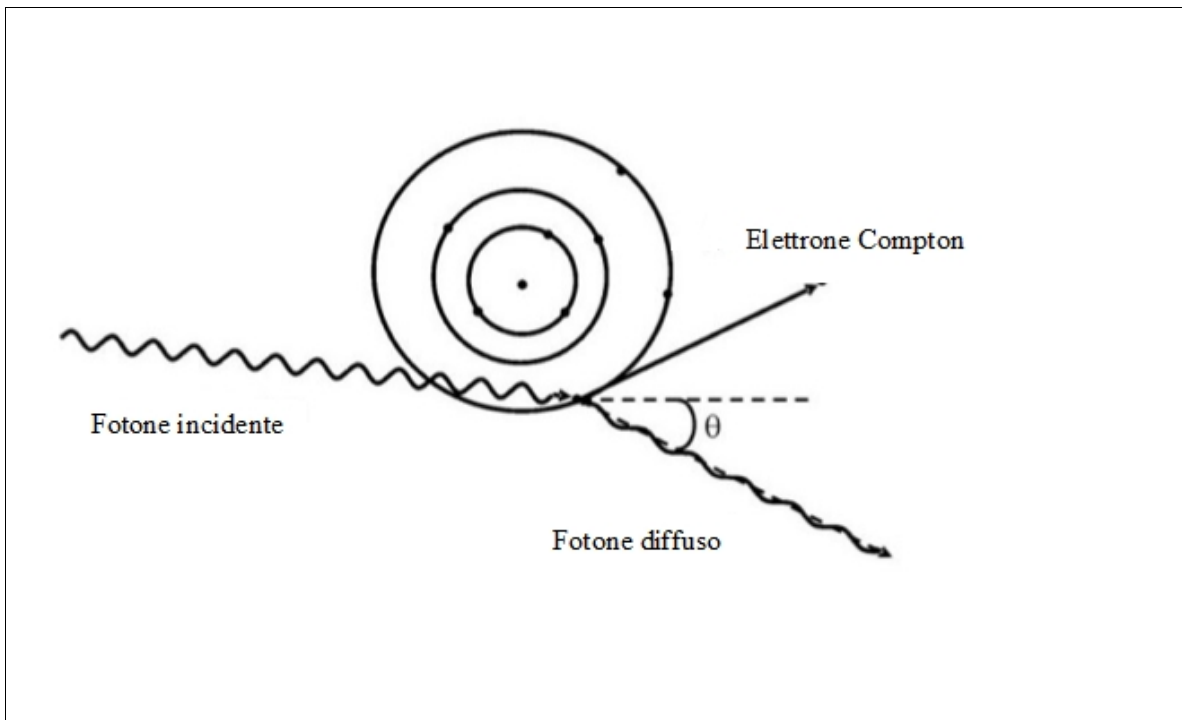


Fig. 3.3 – Rappresentazione schematica dell'effetto Compton [31].

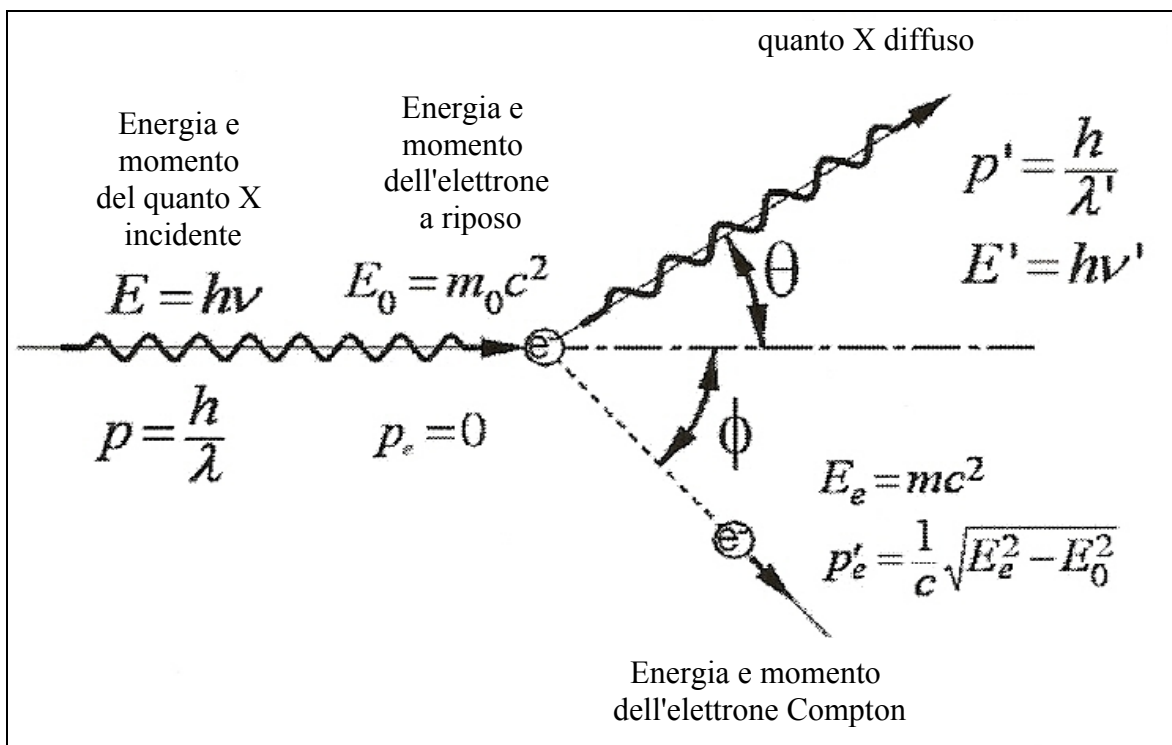


Fig. 3.4. Formule relative alle energie e ai momenti delle particelle coinvolte nell'effetto Compton, prima e dopo l'urto [31]

Nella figura 3.4 è illustrato lo scattering del fotone $h\nu$ con l'elettrone di momento $p_e = 0$ ed energia a riposo $E_0 = m_0c^2$. P' ed E' sono il momento e l'energia del quanto X diffuso. L'elettrone subirà uno scattering secondo l'angolo Φ e avrà momento [31]:

$$p'_e = \frac{1}{c} \sqrt{E_e^2 - E_0^2} \quad (5)$$

ed energia:

$$E_e = mc^2 \quad (6)$$

Dopo lo scattering, per la legge di conservazione dell'energia, si ha:

$$h\nu + E_0 = h\nu' + E_e \quad (7)$$

da cui, tenendo conto della (5), si ottiene:

$$h\nu + E_0 = h\nu' + \sqrt{(p'_e c)^2 + E_0^2} \quad (8)$$

dove ν e ν' sono le frequenze del fotone incidente e diffuso.

Passando alle quantità di moto e riarrangiando la (8), si ha:

$$p^2 + p'^2 - 2pp' + \frac{2(p - p')E_0}{c} = p_e'^2 \quad (9)$$

Riferendoci alla figura 3.4 e proiettando lungo gli assi dimensionali la legge di conservazione della quantità di moto totale si ha:

$$\begin{aligned} p &= p' \cos \theta + p_e' \cos \phi \\ 0 &= p' \sin \theta - p_e' \sin \phi \end{aligned} \quad (10)$$

Isolando le quantità di moto relative all'elettrone Compton, quadrando, sommando membro a membro e utilizzando la prima relazione fondamentale della goniometria si ottiene:

$$p_e'^2 = p^2 + p'^2 - 2pp' \cos \theta \quad (11)$$

Uguagliando la (9) con la (11), riducendo ed utilizzando la relazione che lega le energie alle quantità di moto, si ottiene l'equazione che lega l'energia del fotone diffuso E' all'energia E del fotone incidente e all'angolo di scattering θ , ovvero la seguente equazione:

$$\frac{1}{E'} - \frac{1}{E} = \frac{1}{E_0}(1 - \cos \theta) \quad (12)$$

Applicando la legge di conservazione dell'energia, si otterrà quindi l'energia dell'elettrone Compton ($E^{(e)} = E - E'$) in funzione di θ e di E , ovvero:

$$E - E' = E - \frac{Em_0c^2}{m_0c^2 + E(1 - \cos \theta)} = E \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{E}{m_0c^2}(1 - \cos \theta)} \right) \quad (13)$$

da cui si osserva che il massimo dell'energia cinetica dell'elettrone di rinculo è dato da :

$$E_{\text{max}}^{(e)} = E \left(1 - \frac{1}{1 + 2 \frac{E}{m_0 c^2}} \right) = h\nu \frac{2\varepsilon}{(1 + 2\varepsilon)} \quad (14)$$

dove

$$\varepsilon = \frac{h\nu}{m_0 c^2} \quad (15)$$

Per quanto concerne la sezione d'urto differenziale per la diffusione degli elettroni Compton sotto l'angolo Φ all'interno di un angolo solido $d\Omega$, questa è data dalla (16), qui di seguito riportata [31]:

$$d\sigma_e(\phi) = 4r_e^2 \frac{(1 + \varepsilon)^2 \cos \phi}{(1 + 2\varepsilon + \varepsilon^2 \sin^2 \phi)^2} \left\{ 1 + \frac{2\varepsilon^2 \cos^4 \phi}{((1 + 2\varepsilon + \varepsilon^2 \sin^2 \phi))^2 [1 + \varepsilon(\varepsilon + 2) \sin^2 \phi]} - \frac{2(1 + \varepsilon)^2 \sin^2 \phi \cos^2 \phi}{[1 + \varepsilon(\varepsilon + 2) \sin^2 \phi]^2} \right\} d\Omega$$

La probabilità, ovvero la sezione d'urto differenziale, che sia invece un fotone X ad essere diffuso sotto un angolo θ all'interno di un angolo solido $d\Omega$ è data dalla seguente formula di Klein-Nishina-Tamm [31]:

$$d\sigma(\theta) = \frac{r_e^2}{2} \frac{1 + \cos^2 \theta}{[1 + \varepsilon(1 - \cos \theta)]^2} \left\{ 1 + \frac{\varepsilon^2 (1 - \cos \theta)^2}{(1 + \cos^2 \theta) [1 + \varepsilon(1 - \cos \theta)]} \right\} d\Omega \quad (17)$$

dove:

$$r_e = \frac{e^2}{m_e c^2} \quad (18)$$

è il raggio classico dell'elettrone.

L'intensità I della radiazione diffusa alla distanza R dal centro diffondente è legata all'intensità I_0 del fascio incidente nel modo seguente [31]:

$$I = \frac{I_0}{R^2} \frac{v'}{v} \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} \quad (19)$$

dove il rapporto tra le frequenze:

$$\frac{v'}{v} \quad (20)$$

è dato dalla formula di Compton.

Quando $h\nu \gg m_0 c^2$, $d\sigma(\theta)$ diminuisce rapidamente con l'incremento di θ e la radiazione è diffusa in avanti, secondo il fascio incidente. Se $h\nu \ll m_0 c^2$ la formula di Klein-Nishina-Tamm si trasforma nella formula classica di Thomson per l'effetto fotoelettrico:

$$d\sigma(\theta) = \frac{r_e^2}{2} (1 + \cos^2 \theta) d\Omega \quad (21)$$

3.2 L'effetto ageing delle radiazioni ionizzanti X

Le sezioni d'urto riportate hanno una forte dipendenza dall'energia del quanto incidente e all'incremento dell'energia corrisponde una maggiore probabilità di eventi di ionizzazione. Infatti le sezioni d'urto sono correlate al numero di eventi dalla seguente relazione [30]:

$$n_e = n_i \sigma N$$

dove n_i è il numero di fotoni incidenti, N il numero di particelle contenute nell'unità di area del bersaglio, n_e il numero di eventi che avvengono nell'unità di tempo e σ è la sezione d'urto totale, ovvero pari ai contributi di tutte le sezioni d'urto correlate ai processi reattivi in atto che, nel caso dell'irraggiamento X, consistono non solo nell'effetto Compton, ma anche in processi di ionizzazione secondari. Naturalmente i dettagli di questi meccanismi richiederebbero un'accurata valutazione della sezione d'urto dei processi, cosa piuttosto complicata da poter ottenere se si includono i meccanismi "a cascata" della radiazione secondaria ma si vedrà come, se si tiene conto solo del processo di espulsione degli elettroni dai legami molecolari, i raggi X possono essere considerati più efficienti della radiazione UV nelle dinamiche di ageing. Infatti, per quanto concerne l'UV, se per frequenze, ad esempio, dell'ordine di 10^{16} Hz si ha:

$$E_{inc.}^{UV} = h\nu = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J s } \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1} = 41.32 \text{ eV},$$

energia confrontabile con l'energia di ionizzazione di molti atomi (vedesi tab.7, [44]), per raggi X con frequenza di 10^{18} Hz invece si ha un'energia incidente pari a 4132 eV, da cui già le prime considerazioni riguardo al numero di possibili eventi di ionizzazione che possono essere indotti dai raggi X rispetto agli UV.

elemento	configuraz. elettronica					energie di ionizzazione [eV]							
	1s	2s	2p	3s	3p	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
idrogeno	1					13,6							
elio	2					24,6	54,4						
litio	2	1				5,4	75,6	122,4					
berillio	2	2				9,3	18,2	153,9	217,7				
boro	2	2	1			8,3	25,1	37,9	259,3	340,1			
carbonio	2	2	2			11,3	24,4	47,9	64,5	392,0	489,8		
azoto	2	2	3			14,5	29,6	47,4	77,5	97,9	551,9	666,8	
ossigeno	2	2	4			13,6	35,1	54,9	77,4	113,9	138,1	739,1	871,1
fluoro	2	2	5			17,4	35,0	62,6	87,2	114,2	157,1	185,1	953,6
neon	2	2	6			21,6	41,1	64,0	97,2	126,4	157,9		
sodio	2	2	6	1		5,1	47,3	71,7	98,9	138,6	172,4	208,4	264,2
magnesio	2	2	6	2		7,6	15,0	80,1	109,3	141,2	186,9	225,3	266,0
alluminio	2	2	6	2	1	6,0	18,8	28,4	120,0	153,8	190,4	241,9	285,1
silicio	2	2	6	2	2	8,1	16,3	33,4	45,1	166,7	205,1	246,4	303,9
fosforo	2	2	6	2	3	11,0	19,7	30,2	51,4	65,0	220,4	263,3	309,3
zolfo	2	2	6	2	4	10,4	23,4	35,0	47,3	72,5	88,0	281,0	328,8
cloro	2	2	6	2	5	13,0	23,8	39,9	53,5	67,8	96,7	114,3	348,3
argo	2	2	6	2	6	15,8	27,6	40,9	59,8	75,0	91,3	124,0	143,5

Tab. 7. Energie di ionizzazione dei primi tre periodi [44].

Inoltre, nel caso dei raggi X, sia il fotone diffuso che l'elettrone Compton possono indurre nuovi processi di ionizzazione, con amplificazione degli eventi ionizzanti che possono essere invece indotti da un irraggiamento UV. Riferiamoci, a tale proposito, alla fig. 3.5:

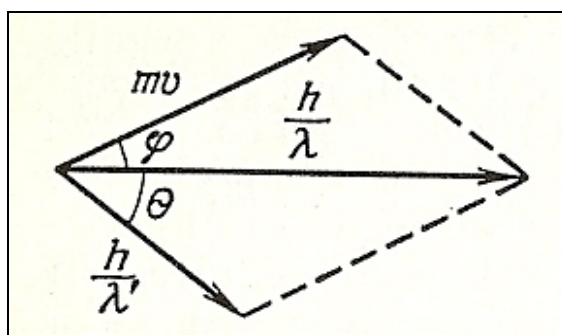


Fig.3.5. Illustrazione dell'effetto Compton [31].

Dalla legge di conservazione dell'energia :

$$\frac{hc}{\lambda} + m_0c^2 = \frac{hc}{\lambda'} + mc^2 \quad (22)$$

(dove λ e λ' sono le lunghezze d'onda del fotone incidente e diffuso, m_0 la massa dell'elettrone a riposo, m , la massa relativistica dell'elettrone, pari a (2)) e dalla legge di conservazione della quantità di moto:

$$(mv)^2 = \left(\frac{h}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{h}{\lambda'}\right)^2 - \frac{2h^2}{\lambda\lambda'} \cos\theta \quad (23)$$

(dove θ è l'angolo formato dalle direzioni dei fotoni incidente e diffuso) se

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda' \quad (24)$$

segue:

$$\Delta\lambda = \frac{2h}{m_0c} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (25)$$

La grandezza $\lambda_c = h/(m_0c) = 2.4 \times 10^{-12}$ m è detta lunghezza Compton dell'elettrone.

La formula di Compton per la frequenza del fotone, dopo la diffusione, nel sistema di riferimento del laboratorio, è quindi:

$$\nu' = \frac{\nu}{1 + \varepsilon (1 - \cos\theta)} \quad (26)$$

dove, si ripete, ε è pari alla (15), ovvero è l'energia del fotone incidente in unità pari alla energia di riposo dell'elettrone (511 KeV).

A questo punto è possibile valutare il valore di energia minima (calcolata per $\theta = 180^\circ$) trasportata dal fotone diffuso, energia che è pari al 98.4 % dell'energia incidente per frequenze, come detto, dell'ordine di 10^{18} Hz. Dunque questo fotone è ancora in grado di indurre ionizzazioni in quanto caratterizzato da un'energia pari a 4066 eV rispetto ai 4132 eV del fotone incidente, ovvero da un'energia ancora sufficiente a ionizzare molti elementi chimici.

Per quanto concerne l'elettrone Compton, questo acquisisce, nell'urto con il fotone X incidente, un'energia pari a (13) che possiamo riscrivere, in funzione di ϕ , fig.3.4, come [31]:

$$E^{(e)} = hv \frac{2\varepsilon}{1 + 2\varepsilon + (1 + \varepsilon)^2 \tan^2 \phi} \quad (27)$$

dove ϕ è compreso tra $-\pi/2$ e $\pi/2$, per ogni θ .

Il valore di $E^{(e)}$ massimo si ha per $\phi=0$ che dà, come visto (14):

$$E^{(e)}_{\max} = h\nu\varepsilon/(1+2\varepsilon)$$

Quindi, per quanto concerne l'energia dell'elettrone Compton, per frequenze incidenti di 10^{18} Hz, questa avrà un valore massimo pari a circa 66.28 eV, ovvero a circa l'1.6% dell'energia del fotone incidente, energia ancora sufficiente a indurre ionizzazioni.

Per la radiazione UV quello che invece accade è che, oltre alla differente sezione d'urto per lo scattering, gli eventuali fotoelettroni hanno energia troppo bassa per innescare rilevanti effetti a cascata secondari. Pertanto, poiché molte strutture atomiche e molecolari coinvolte nel legno hanno energia di prima ionizzazione che si sovrappone all'intervallo energetico della radiazione UV allora, specialmente per l'idrogeno dei gruppi OH e CH₂, sia la radiazione UV che X possono innescare ionizzazione, con la differenza che nei raggi X

l'effetto dei prodotti secondari dell'assorbimento è rilevante ed in grado di contribuire con un numero maggiore di eventi ai processi di ionizzazione. Dunque sono gli effetti secondari ovvero il numero di eventi ionizzanti ad essere differenti nell'irraggiamento X rispetto all'irraggiamento UV. Sotto questo punto di vista l'irraggiamento X è reputabile essere un agente di degrado accelerato rispetto alle stesse dinamiche di degrado per effetto ionizzante indotte da un irraggiamento UV.

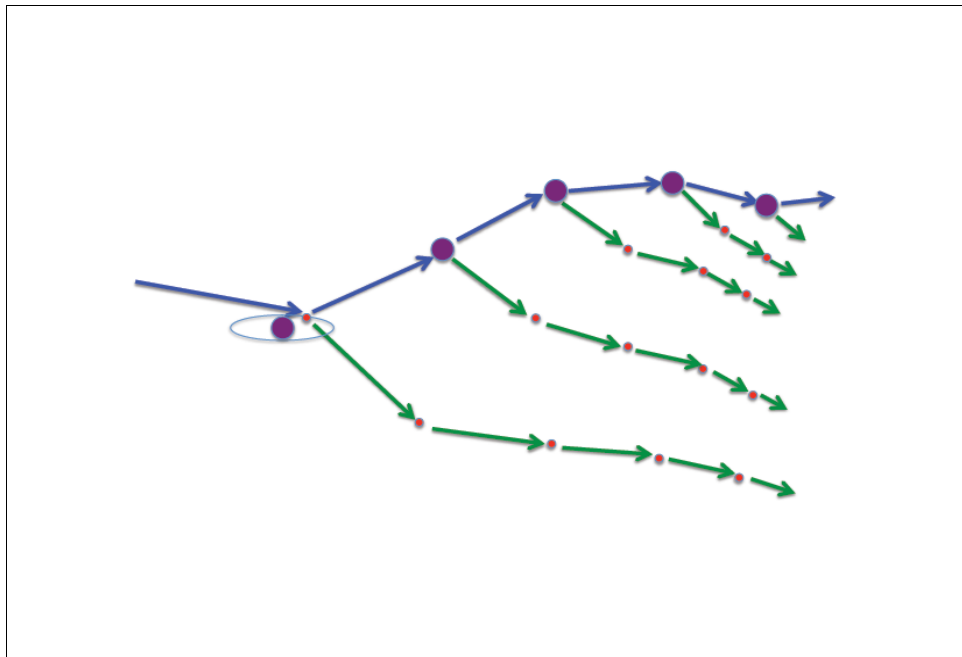


Fig.3.6. Una schematizzazione delle ionizzazioni a cascata indotte dai raggi X; in blu le radiazioni ionizzanti X del ramo principale dovuto ai fotoni diffusi; in verde le ionizzazioni indotte dagli elettroni Compton; in rosso gli elettroni a riposo prima degli urti.

3.3 Descrizione macroscopica

Macroscopicamente, nel caso di radiazione ionizzante, la relazione tra le intensità dei raggi trasmessi ed incidenti [32-39] viene descritta attraverso la relazione:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (28)$$

dove

I è l'intensità del fascio trasmesso attraverso il campione ligneo;

I_0 è l'intensità del fascio incidente;

μ è il coefficiente di attenuazione;

x lo spessore del campione.

Il coefficiente di attenuazione, secondo quanto presente in letteratura [40], dipende dalla densità ρ (Kg/m³) del campione ligneo e dal coefficiente di attenuazione di massa μ' (m²/Kg), secondo la relazione:

$$\mu = \mu' \rho \quad (29)$$

L'equazione (28) può essere allora riscritta come:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu' \rho x} \quad (30)$$

da cui si può ricavare il coefficiente di attenuazione μ' [41].

Il coefficiente di attenuazione di massa μ' è stato determinato mediante l'uso di raggi X e raggi gamma per numerose specie lignee di differenti spessori e per differenti valori della sorgente di radiazioni e, in condizioni omogenee, ovvero a parità di spessore e umidità del campione, risulta sostanzialmente indipendente dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente. Moschler e Dougal (1988) ottennero il valore $\mu' = 0.185 \text{ cm}^2/\text{g}$ [42]; Malan e Marais (1992), usando raggi γ , ottennero valori di μ' compresi tra $0.1858 \text{ cm}^2/\text{g}$ e $0.1797 \text{ cm}^2/\text{g}$ [43]. Tuttavia mentre i processi di assorbimento dei fotoni dipendono dalla sezione d'urto dei processi precedentemente descritti, sostanzialmente simili in un vasto intervallo di energie (Fig. 3.1), è in realtà l'effetto dei processi secondari che determina la rapidità e l'efficacia del danno della radiazione ionizzante, fatti questi che non sono possono essere inclusi nella descrizione macroscopica fornita dalla (28).

3.4 Effetto delle radiazioni ionizzanti sui polimeri.

La formazione di un legame covalente (cross-link) è il risultato di un danno da radiazione ionizzante [45-46]. Tale legame viene definito intramolecolare quando avviene tra due parti di una stessa catena polimerica e intermolecolare quando una catena polimerica si lega con un'altra.

I polimeri possono essere oggetto di crosslinking, per effetto di radiazioni ionizzanti, sia se in stato solido che in soluzione. In soluzione possono avvenire due tipi di processi: uno conseguente all'impatto diretto della radiazione, l'altro per effetto indiretto. Nel primo caso, il polimero interagisce direttamente con la radiazione ionizzante; nel secondo caso, la radiolisi dell'acqua produce crosslinking attraverso la formazione di radicali OH^\bullet , H^\bullet ed e^-_{acq} . [47].

Il crosslinking diretto può essere descritto schematicamente dalle seguenti fasi [47-49]:

a) radiolisi del polimero:



b) ricombinazione dei radicali polimerici (fig.3.7):

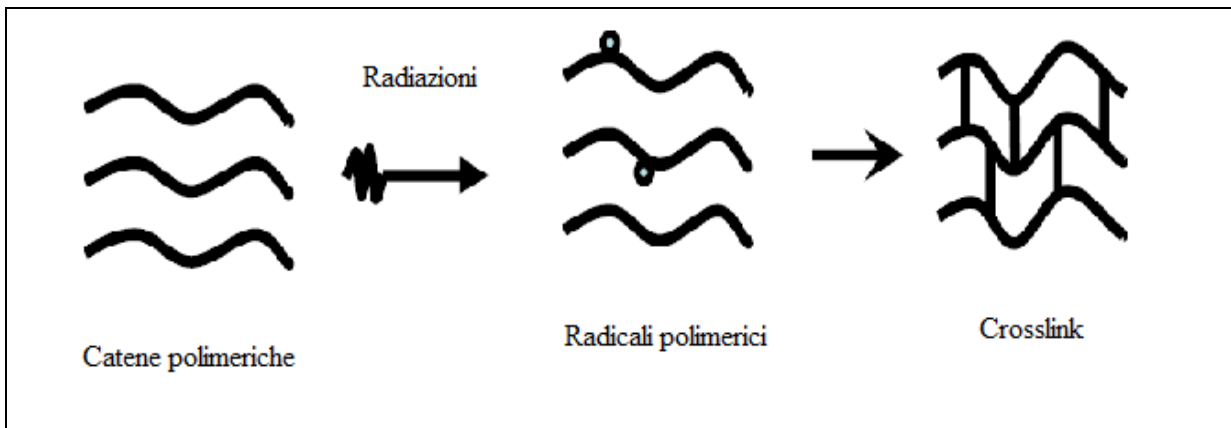
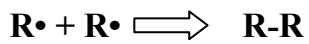


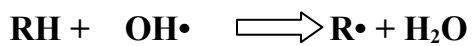
Fig.3.7. Un' illustrazione schematica del fenomeno di crosslinking [47].

Il crosslinking indiretto è invece descritto dalle seguenti fasi:

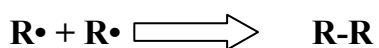
a) radiolisi dell' acqua:



b) estrazione di un idrogeno:



c) ricombinazione dei radicali polimerici:



Le catene possono così connettersi per dare luogo a una rete tridimensionale, come ad esempio nella schematizzazione di fig. 3.8, in cui i fenomeni di adsorbimento dell'acqua sono limitati dal grado di crosslinking: maggiore sarà il numero di crosslinking, minore sarà la quantità di acqua che può essere adsorbita e quella presente all'interno della “rete” risulta essere confinata.

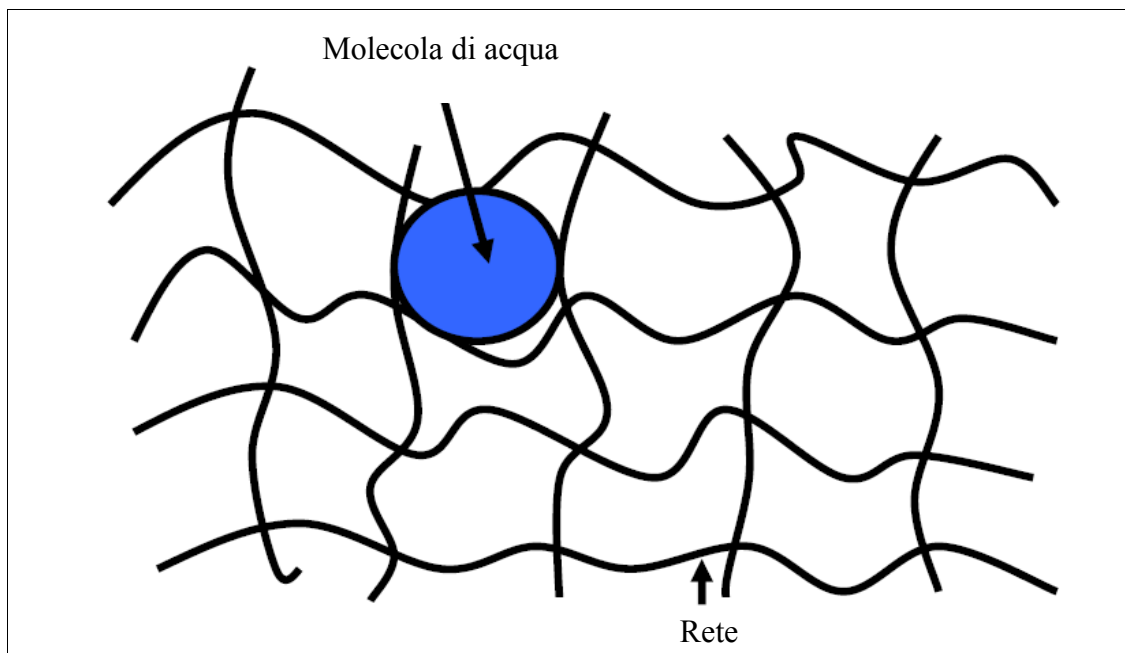


Fig.3.8. Formazione di una rete di polimeri mediante crosslinking [47].

Un altro effetto della radiazione ionizzante è il degrado del polimero mediante rottura della catena [47], fig.3.9. Quando l'effetto della rottura della catena predomina, il peso molecolare decresce con l'incremento della dose della radiazione incidente.

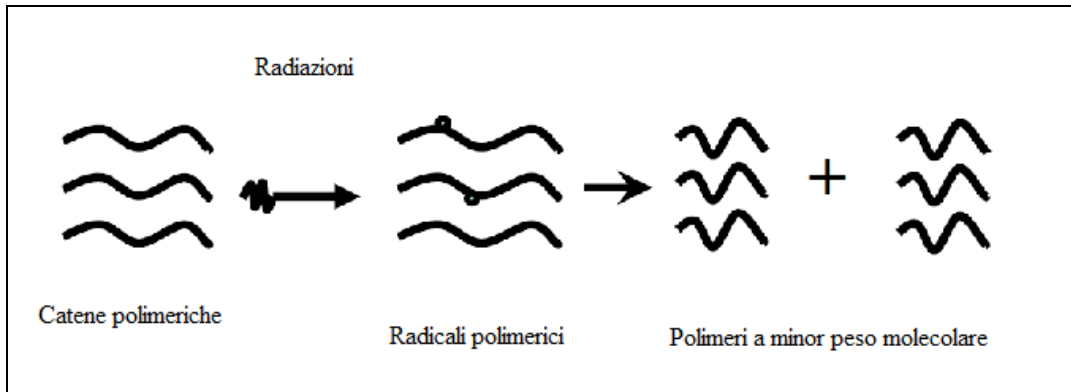


Fig.3.9. Esempio di scissione per effetto ionizzante [47].

Capitolo 4

L'NMR e le mappe di correlazione bidimensionali

4.1 Aspetti base dell'NMR

L'NMR è una tecnica importante per la caratterizzazione delle proprietà del legno. Questa è in grado di fornire un numero di parametri di bulk che non può essere fornito da altri metodi, come la distribuzione del contenuto di umidità all'interno del legno, la porosità del legno, la diffusione dei protoni e l'assorbimento come funzione del tempo [50-52]. Si è inoltre rivelata una valida tecnica per l'indagine del degrado indotto dalle radiazioni ionizzanti nei campioni lignei.

Alcuni nuclei d'interesse per il legno, come l' ^1H e il ^{13}C , possiedono un momento angolare o di spin diverso da zero a cui è associato un momento magnetico.

Secondo i principi della meccanica quantistica, i momenti magnetici dei nuclei con spin $\frac{1}{2}$ possono allinearsi soltanto in modo parallelo o antiparallelo alla direzione del campo, con il numero maggiore di nuclei orientato parallelamente a tale direzione essendo questo lo stato a minore energia. Ne risulterà un momento magnetico netto del campione che sarà orientato parallelamente alla direzione del campo magnetico applicato (magnetizzazione \mathbf{M}). All'equilibrio termodinamico [50-52]:

$$\vec{M} = N \left(\frac{h}{2\pi} \right) \frac{\gamma^2 I (I+1)}{3KT} \vec{B}_0 \quad (31)$$

con I numero quantico di spin, T , temperatura, N , numero di spin.

La frequenza di assorbimento degli spin è pari alla frequenza di Larmor ω_0 , proporzionale al rapporto giromagnetico γ del nucleo e al campo \mathbf{B}_0 applicato:

$$\omega_0 = \gamma B_{0z} \quad (32)$$

L'assorbimento NMR viene prodotto attraverso un campo magnetico oscillante perturbativo

$$B_1(t) = B_{10} \cos \omega_0 t \quad (33)$$

con $B_{10} \ll B_0$.

Dipendentemente dalla durata t_p della perturbazione si avrà un effetto di rotazione della magnetizzazione \mathbf{M} di un angolo

$$\theta = \gamma B_{10} t_p \quad (34)$$

rispetto alla sua direzione d'equilibrio lungo \mathbf{B}_0 . Il massimo segnale di induzione, indotto nel rivelatore, si avrà quando l'impulso di eccitazione sarà sufficientemente lungo da ruotare M_z di 90° nel piano XY. Alla rimozione di \mathbf{B}_1 la magnetizzazione ritorna all'equilibrio con due tempi caratteristici. L'ampiezza della componente $M_{X,Y}$ si ridurrà a zero secondo la relazione:

$$M_{X,Y} = M_0 \exp(-t / T_2) \quad (35)$$

con T_2 tempo di rilassamento trasversale o spin-spin, mentre M_z ritorna all'equilibrio secondo la relazione:

$$M_z = M_0 [1 - \exp(-t / T_1)] \quad (36)$$

dove T_1 è il tempo di rilassamento longitudinale o tempo di rilassamento spin-reticolo.

I tempi di rilassamento per un decadimento delle componenti Z ed X,Y della magnetizzazione sono fortemente dipendenti dall'ambiente microscopico degli spin. L'equazione di Bloch descrive gli effetti combinati del rilassamento e della precessione [50].

In generale T_1 differisce da T_2 perché coinvolge un trasferimento di energia dal sistema di spin all'ambiente circostante mentre T_2 descrive l'energia che concerne la perdita della coerenza di fase all'interno del sistema di spin.

Il decadimento del segnale che deriva dalla precessione dei nuclei nel campo statico è descritta da una curva di decadimento (FID). La trasformata di Fourier di questo decadimento consente di ottenere lo spettro NMR convenzionale nel quale l'ampiezza del segnale è riportato in funzione della frequenza. I valori del rilassamento possono essere quindi utilizzati per avere informazioni relative al grado di mobilità delle varie componenti protoniche.

4.2 Caratterizzazione delle porosità mediante i tempi di rilassamento

In generale l'interazione responsabile dei processi di rilassamento è essenzialmente l'interazione dipolare [50-52]. Considerando tale interazione tra due spin I identici i rate di rilassamento sono dati da:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma^4 \left(\frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 I(I+1) [J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0)] \quad (37)$$

e

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{2} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma^4 \left(\frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 I(I+1) \left[\frac{1}{4} J^{(0)}(0) + \frac{5}{2} J^{(1)}(\omega_0) + \frac{1}{4} J^{(2)}(2\omega_0) \right] \quad (38)$$

dove:

$-\omega_0$ è la frequenza di Larmor;

$-\gamma$ è il rapporto giromagnetico e

$$J^{(q)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G^{(q)}(\tau) e^{(-i\omega\tau)} d\tau \quad (39)$$

sono le componenti della densità spettrale del moto molecolare. $G(\tau)$, funzione di correlazione, data da:

$$G(\tau) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N B_{loc,i}(0) B_{loc,i}(\tau) = \overline{B_{loc}(0) B_{loc}(\tau)} \quad (40)$$

caratterizza la dipendenza dal tempo del moto random delle molecole all'interno di un campione e consente di stimare, attraverso la densità spettrale $J(\omega)$, quanta parte del moto degli spin avviene alla frequenza di Larmor e quindi contribuisce al rilassamento.

I liquidi sono caratterizzati da moti molecolari di natura casuale ma gli accoppiamenti tra gli spin nucleari, descritti mediante i campi magnetici locali \mathbf{B}_{loc} , risultano ridotti da questi moti. Per i nuclei di spin $1/2$, come già detto, l'interazione dominante responsabile del rilassamento viene dall'interazione dipolare che per l'acqua risulta essere quella tra i protoni degli idrogeni (interazione intramolecolare).

I rate di rilassamento, nel caso dell'acqua, sono quasi completamente ascrivibili alla diffusione rotazionale isotropa che esemplifica il tipo di fluttuazioni nelle interazioni dipolari che avvengono nella maggior parte dei liquidi. In questo caso la funzione densità spettrale sarà una lorenziana:

$$J(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \overline{B_{loc}^2} \quad (41)$$

le cui componenti $J^{(q)}$ sono:

$$J^{(0)}(\omega) = \frac{24}{15r^6} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (42)$$

$$J^{(1)}(\omega) = \frac{4}{15r^6} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (43)$$

$$J^{(2)}(\omega) = \frac{16}{15r^6} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (44)$$

con r distanza tra i due spin nucleari dell'acqua.

A seconda che i tempi di correlazione rotazionali τ_c siano molto minori o molto maggiori di $1/\omega_0$, è possibile distinguere tra due tipi di moti molecolari:

- moto veloce, caso in cui $\omega_0 \tau_c \ll 1$;
- moto molto lento, per $\omega_0 \tau_c \gg 1$.

Pertanto, nel limite di moto veloce, proprio della maggior parte delle molecole di un liquido, come ad esempio l'acqua deionizzata e demineralizzata a temperatura ambiente, i due rate di rilassamento diventano:

$$\frac{1}{T_1} = 2\gamma^2 \tau_c \overline{B_{loc}^2} \quad (45)$$

e

$$\frac{1}{T_2} = 2\gamma^2 \tau_c \overline{B_{loc}^2} \quad (46)$$

per cui coincidono.

Nel limite di regime molto lento, i due rate invece si diversificano nelle seguenti forme:

$$\frac{1}{T_1} = 2\gamma^2 \overline{B_{loc}^2} / \omega_0^2 \tau_c \quad (47)$$

e

$$\frac{1}{T_2} = \gamma^2 \overline{B_{loc}^2} \tau_c \quad (48)$$

Tale condizione si verifica sostanzialmente per liquidi molto viscosi o per effetto di confinamento o di impurezze.

I tempi di rilassamento possono essere correlati anche alle caratteristiche microscopiche della struttura porosa [52-55]. Infatti essi sono connessi ad alcune proprietà microscopiche del mezzo poroso, come:

-al rapporto superficie / volume del poro, rapporto che porremo pari a d ed in base al cui valore si parlerà di micropori (per $d < 100$ nm); di mesopori (per valori di d compresi tra 100 e 1000 nm); di macropori (per d maggiori o uguali a 1000 nm);

-alla rilassività superficiale $\rho(r)$, ovvero alla forza di interazione tra il fluido presente nel mezzo e le pareti del poro (è cioè la velocità di rilassamento superficiale); è un fattore che dipende dalle caratteristiche chimico-fisiche delle pareti del poro.

-alla “wettability”, che definisce il grado di affinità che ha una matrice porosa rispetto ai fluidi, differenziandosi questa affinità da fluido a fluido. In altre parole consente di avere informazioni sulla tendenza che un fluido ha di aderire ad una superficie solida.

Nell'ipotesi di uno scambio veloce tra le molecole di acqua prossime alla superficie del poro e quelle del bulk, il tempo T_1 è dato dalla (49):

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1bulk}} + \rho_1(r) \frac{S}{V} \quad (49)$$

Un'espressione analoga si ha anche per il tempo di rilassamento trasversale dato da:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2s}} + \frac{1}{T_{2bulk}} \quad (50)$$

dove T_{2s} è il rilassamento superficiale e T_{2bulk} quello di bulk.

Solitamente $T_{2bulk} \gg T_{2s}$ e pertanto il contributo T_{2bulk} può essere trascurato. Si ha quindi:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2s}} = \rho_2(r) \frac{S}{V} \quad (51)$$

e per il tempo di rilassamento longitudinale:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1s}} = \rho_1(r) \frac{S}{V} \quad (51.b)$$

Si rende così evidente la dipendenza dei tempi di rilassamento dal rapporto S/V e dalle caratteristiche chimico-fisiche del contorno topico. Nel caso di presenza di impurezze paramagnetiche è il tempo di rilassamento trasversale T_2 ad esserne fortemente condizionato, tanto da non poter essere più preso in considerazione come parametro indicativo del rapporto S/V [56].

4.3 Tecniche di misure del tempo di rilassamento longitudinale T_1

- Inversion Recovery (IR)

Questa tecnica utilizza la sequenza: 180- τ - 90- Signal acquisition.

Essa prevede di inviare un primo impulso a 180° seguito da un altro impulso a 90° per poi

ottenere l'ampiezza del segnale. La misura di T_1 viene avviata utilizzando inizialmente valori di τ molto piccoli. Successivamente, al termine di ogni acquisizione, tali valori vengono incrementati di volta in volta fino ad uguagliare il tempo in cui la magnetizzazione longitudinale raggiunge l'equilibrio. Inizialmente il vettore M è lungo l'asse z nella sua posizione d'equilibrio (fig. 4.1)[57 e 58].

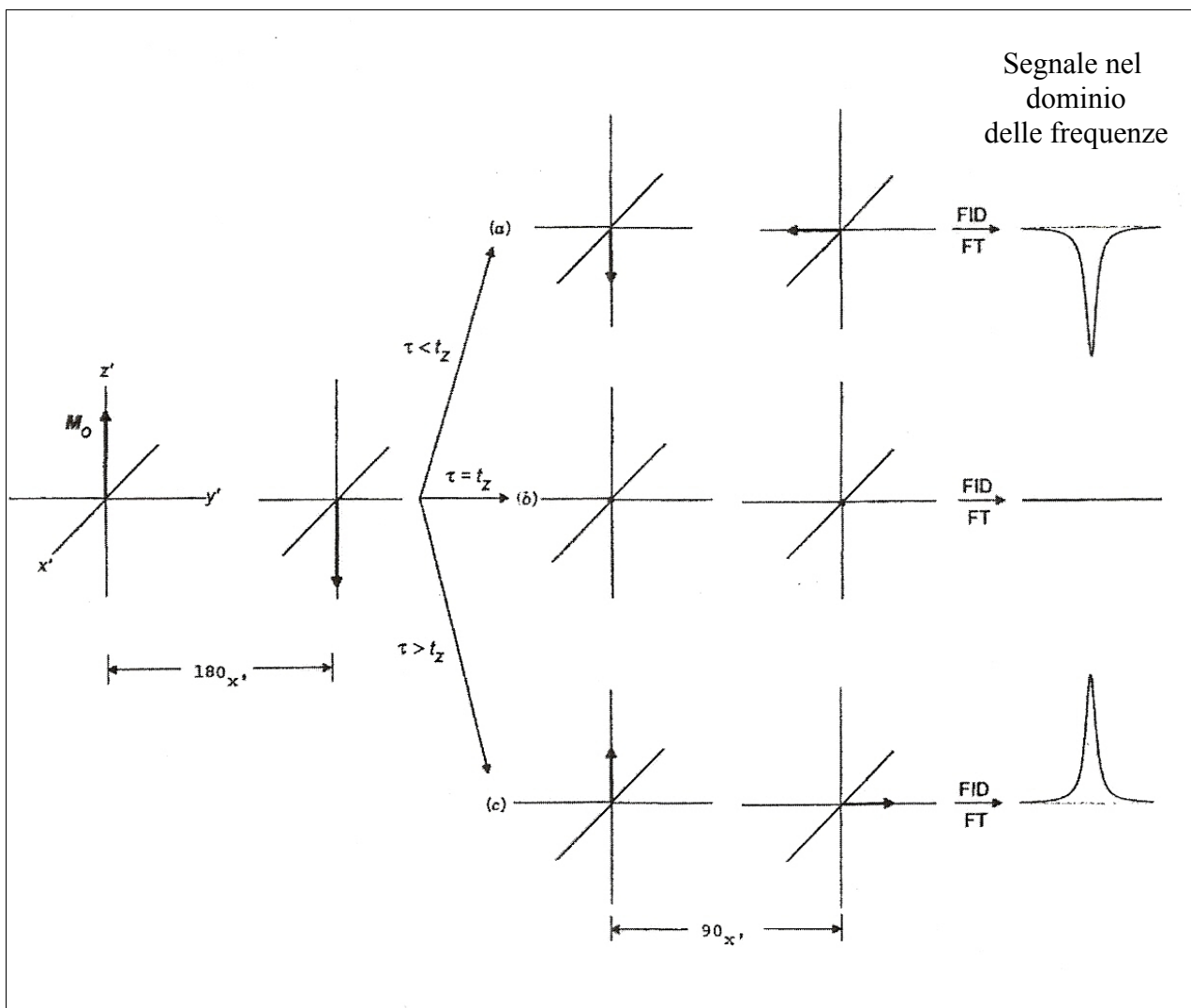


Fig.4.1. Effetti della sequenza IR sulla magnetizzazione, per la misura di T_1 [57].

Dopo il primo impulso a 180° M si porta lungo l'asse $-z$. A questo punto, a causa del rilassamento spin-reticolo, all'aumentare di τ il valore di M ritorna al suo valore di equilibrio (fig.4.1, sequenza a, b e c). Affinché il segnale possa essere costruito per punti,

nella situazione $\tau < \tau_z$, viene dato un impulso a 90° che porta M lungo l'asse $-y$ in modo da poter essere rilevato. Per valori di τ crescenti dal valore iniziale τ_z (dove τ_z è il tempo tra l'impulso a 180° e quello a 90° durante il quale il ricevitore registra un segnale nullo) dando l'impulso a 90° verrà costruita la parte negativa del segnale; infatti per questi valori di τ l'impulso a 90° porta M lungo $-y$ facendogli assumere di volta in volta valori via via crescenti.

Per $\tau > \tau_z$, viene costruita, incrementando il valore di τ ad ogni acquisizione, la parte positiva del segnale. L'impulso a 90° , per $\tau > \tau_z$, porta infatti M ad essere rilevata lungo l'asse $+y$. Il segnale viene quindi costruito incrementando il valore di τ finché si arriverà ad un valore in corrispondenza del quale la magnetizzazione termina il rilassamento ed il segnale raggiunge la sua massima ampiezza M_0 .

· Saturation Recovery (SR)

E' un altro metodo per calcolare T_1 , che utilizza la sequenza: $90-\tau-90-$ Signal acquisition.

L'impulso a 90° porta M dall'asse z lungo $+y$. Aspettando un tempo τ , M tende a riportarsi verso l'asse z ma prima che ciò avvenga viene dato un altro impulso a 90° che porta la componente longitudinale di M nel piano x,y per poter essere rilevata, mentre la componente trasversale, a seguito dell'impulso a 90° , viene portata nel semipiano delle z negative. Come nell'Inversion Recovery, il segnale è ottenuto partendo da valori bassi di τ e incrementandolo fino ad avere il completo rilassamento.

Il segnale che si ottiene con questa tecnica è descritto dalla formula:

$$M_\tau = M_0 \left(1 - e^{\left(\frac{-\tau}{T_1} \right)} \right) \quad (52)$$

A differenza dell'IR, con la Saturation Recovery il segnale parte da zero.

4.4 Tecniche di misure del tempo di rilassamento trasversale T_2

· Spin Echo

Questa tecnica utilizza per la misura di T_2 la sequenza: 90° - τ - 180° - τ – Signal acquisition.

Inizialmente il vettore M è lungo l'asse z (figura 4.2,a), dopodichè, applicando l'impulso a 90° , M viene deflessa lungo l'asse y (figura 4.2,b). Al cessare dell'impulso i nuclei avvertono un campo magnetico B_0 non omogeneo; pertanto alcuni nuclei cominceranno a muoversi più velocemente della frequenza di Larmor (indicati con $+$ in figura 4.2,c) mentre altri si muoveranno più lentamente (indicati con $-$ in figura 4.2,c). I primi ruoteranno in senso orario mentre i secondi in senso antiorario. Questo comporta un'apertura a ventaglio degli spin nel piano x,y provocando una diminuzione della magnetizzazione trasversale (essendo questa massima quando gli spin sono tutti paralleli all'asse y). Trascorso un tempo τ si applica un altro impulso, a 180° , lungo l'asse x . L'impulso a 180° farà ruotare il sistema di spin di 180° lungo l'asse x facendo sì che il vettore medio, che viaggia a frequenza ν_0 , punti verso l'asse $-y$ (figura 4.2, d). Nonostante la rotazione di 180° attorno all'asse x subita dai vettori, quelli che prima dell'impulso si muovevano più velocemente e in senso orario continueranno a muoversi in senso orario anche dopo l'applicazione dell'impulso. Quelli più lenti invece continueranno a muoversi in senso antiorario. Poiché i vettori, anche dopo l'impulso, mantengono il loro verso di rotazione, dopo un tempo τ dall'impulso a 180° si assiste alla rifocalizzazione degli spin lungo l'asse $-y$ (figura 4.2,e). Raggiunta la rifocalizzazione, al tempo 2τ , si rileva il segnale di Echo. Al tempo 2τ il segnale ha la massima ampiezza, dopodichè all'aumentare del tempo, gli spin cominceranno di nuovo a sfasarsi ed il segnale di Echo diminuirà (figura 4.3). I dati sperimentali del decadimento del segnale vengono ottenuti ripetendo la sequenza Spin-Echo aumentando di volta in volta il valore di τ finchè il segnale è completamente decaduto. Il segnale di Echo ad ogni sequenza viene prelevato al tempo 2τ .

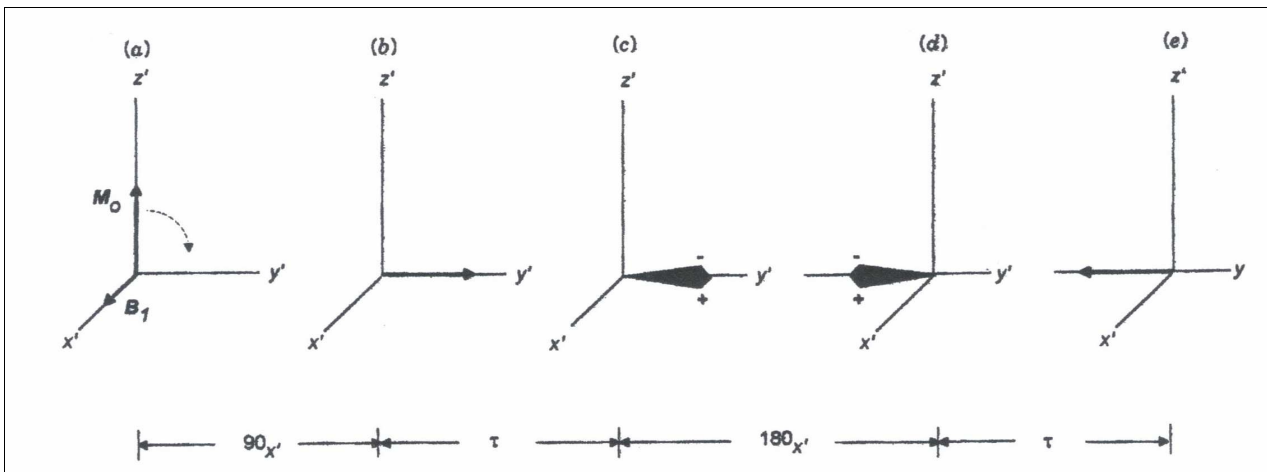


Fig.4.2. Effetti della sequenza di spin-echo per la misura di T_2 [57].

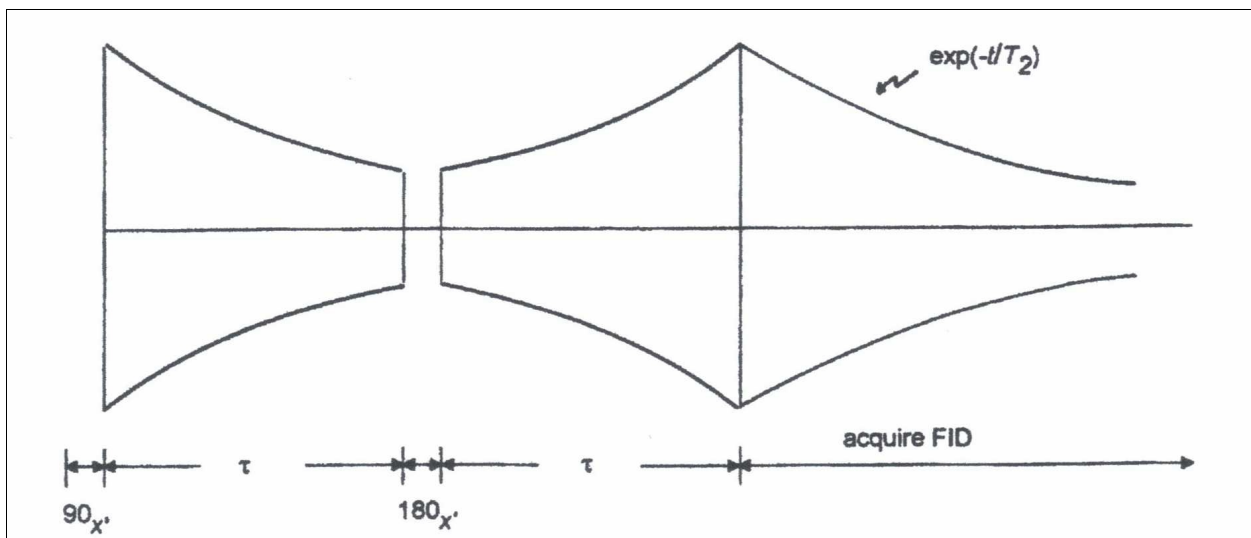


Fig.4.3. Effetto dello sfasamento degli spin sul segnale [57].

· Carr Purcell

La tecnica Carr Purcell utilizza la sequenza: $90-[\tau -180 -\tau]_n$.

Il segnale è costruito andando a valutare le diminuzioni in ampiezza del segnale di Echo che si ottengono al tempo 2τ , 4τ , ..., le quali formano l'involuppo del segnale dipendente dal tempo T_2 (figura 4.4) [58].

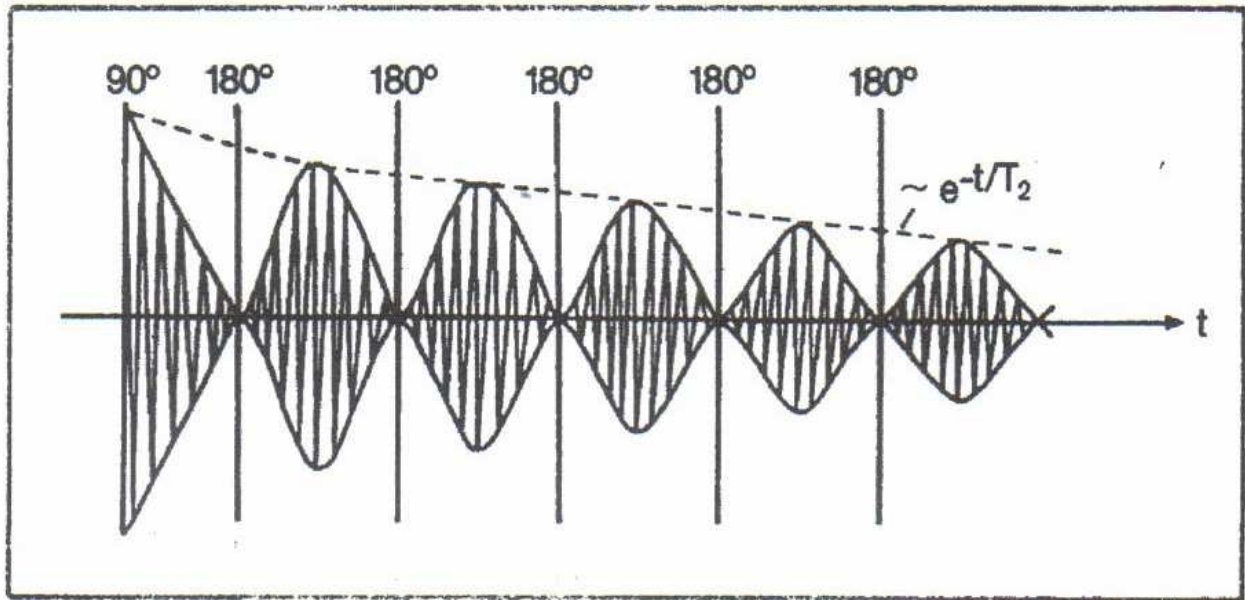


Fig.4.4. Involuppo del segnale nella tecnica Carr-Purcell [58].

A differenza della Spin Echo, in questa tecnica si utilizza un unico valore di τ e lo si sceglie il più piccolo possibile per contrastare il probabile contributo al rilassamento provocato dalla diffusione. La Carr Purcell costruisce il segnale durante una singola scansione. La versione CPMG (Carr -Purcell-Meiboom-Gill) $[\tau - 180 - \tau]_n$ limita l'errore di rotazione degli impulsi a 180° .

Capitolo 5

Le mappe NMR di correlazione bidimensionali T₁-T₂

5.1 Le mappe di correlazione bidimensionali T₁-T₂

Poniamoci ora nel caso di un esperimento T₁-T₂. La sequenza utilizzata sarà una Sat-CPMG, schematizzata come segue [59-60] :

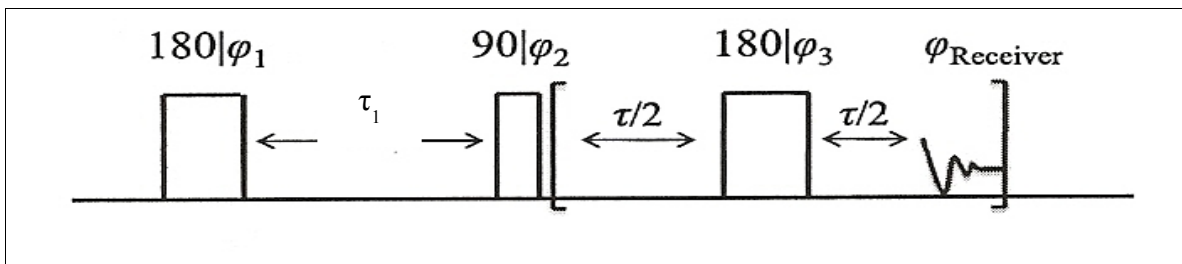


Fig.5.1. Schematizzazione della sequenza relativa alla misura di T₁-T₂ [59].

Questa è una sequenza in cui la magnetizzazione recupera il suo status di equilibrio iniziale attraverso il rilassamento longitudinale T₁ che avviene durante l'arco temporale descritto dal tempo τ_1 , dopo che l'ensemble di spin è stato sottoposto ad un primo impulso a 180°. Informazioni sul T₂ si hanno in seguito ad un secondo impulso a 90° che porta la magnetizzazione nel piano trasversale e il segnale NMR è così rilevato attraverso una sequenza di tipo CPMG.

Tale sequenza è detta Sat-CPMG ed è stata la sequenza utilizzata nel nostro studio.

Al termine del periodo τ_1 , la magnetizzazione risultante è data da:

$$m(\vec{r}, \tau) = \sum_{p=0}^{\infty} a_p \Phi_{1,p}(\vec{r}) e^{-\frac{\tau}{T_{1,p}}} \quad (53)$$

Dopo tale periodo, una seconda sequenza di impulsi CPMG viene mandata affinché la magnetizzazione ruoti dall'asse del campo esterno nel piano trasverso ad esso.

Da qui inizia il processo di rilassamento trasversale, con tempo di eco pari a τ_2 , al termine del quale la magnetizzazione è descritta da:

$$m(\mathbf{r}, \tau_1, \tau_2) = \sum_{q=0}^{\infty} b_q \Phi_{2,q}(\mathbf{r}) e^{-\frac{\tau_2}{T_{2,q}}} \quad (54)$$

dove l'ampiezza di ciascun modo b_q , associato alle autofunzioni $\Phi_{2,q}$ e agli autovalori $T_{2,q}$, soluzioni dell'equazione di Helmotz con le condizioni al contorno specifiche del caso, è data da [61]:

$$b_q = \int \Phi_{2,q}^*(\vec{r}) m(\vec{r}, \tau_1) dv \quad (55)$$

Il segnale rilevato sarà l'integrale della (54). Lo spettro di correlazione T_1 - T_2 si otterrà mediante un'inversione di Laplace bidimensionale dei dati sperimentali rispetto ai differenti τ_i . Nel dominio T_1 - T_2 tale spettro sarà caratterizzato dall'espressione:

$$S(T_1, T_2) = \sum_{p,q} \langle f | \Phi_{2,q} \rangle \langle \Phi_{2,q} | \Phi_{1,p} \rangle \langle \Phi_{1,p} | i \rangle \times \delta(T_1 - T_{1,p}) \times \delta(T_2 - T_{2,q}) \quad (56)$$

Si avranno quindi, in tale dominio, picchi diagonali, indicati dai modi $p=q$, e comportamenti fuori diagonale, con p diverso da q . Poiché i modi differiscono soltanto per le rispettive rilassività, se queste sono identiche non si osserva nessun comportamento fuori diagonale.

La stessa cosa accade nel limite di diffusione veloce, caso in cui i modi associati a T_1 e T_2 sono sostanzialmente gli stessi. In questo caso anche per differenti pori non risultano comportamenti fuori diagonali mentre nel caso in cui si abbia una sola tipologia di classe di pori, ovvero un solo poro ma con differenti tempi di rilassamento, compare un picco fuori diagonale [61]. Generalmente un picco fuori diagonale, come è stato dimostrato da modelli computazionali, è indice di uno scambio diffusivo tra pori interconnessi [62]. In tali modelli inoltre si è potuto verificare come per pori fortemente accoppiati si possa avere, come riscontro nel dominio T_1 - T_2 , un unico picco simile a quello che produrrebbe il segnale risolto per un solo poro ma di dimensioni pari alla somma delle dimensioni dei pori accoppiati. In altre parole, se si suppone di avere due pori A e B con rispettive dimensioni L_A ed L_B , con L_B un ordine di grandezza inferiore, se L_c è la lunghezza di accoppiamento, sotto le differenti condizioni:

- a) $L_c / L_A = 10^{-2}$ (caso di pori fortemente accoppiati);
- b) $L_c / L_A = 5$
- c) $L_c / L_A = 10^6$ (caso di pori totalmente disaccoppiati)

nel dominio T_1 - T_2 possono verificarsi i tre seguenti, diversi, comportamenti (fig.5.2):

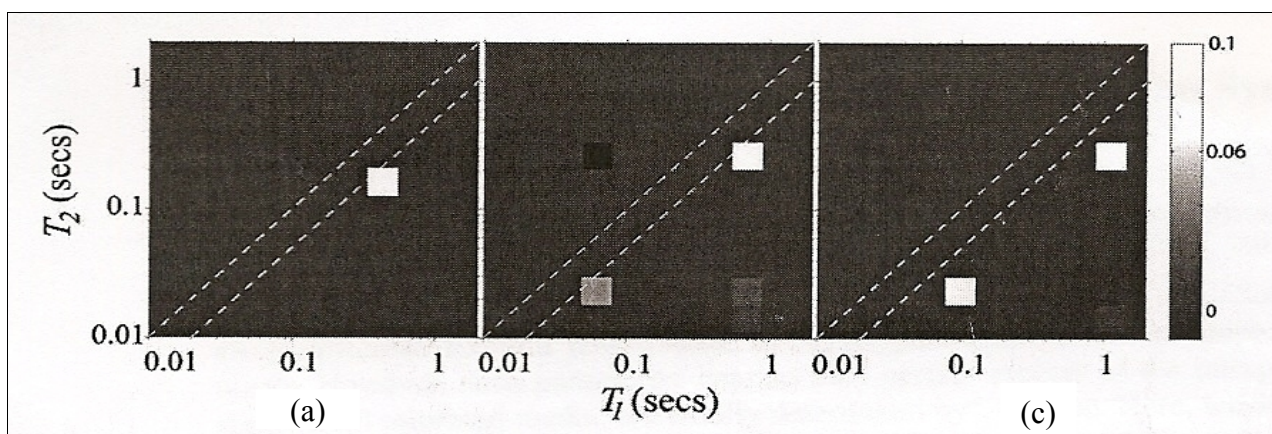


Fig.5.2 Scambi diffusivi tra pori interconnessi [61].

Come si vede nel primo caso si ha un solo stato associato ai due pori. Nel caso c), di pori fortemente disaccoppiati, le dinamiche diffusive sono ben differenziate in due differenti stati, ciascuno corrispondente ai modi di rilassamento in ciascun poro, mentre nel caso di accoppiamenti intermedi, caso b), le dinamiche diffusive si fanno più complicate e questo si riflette nella comparsa di più picchi fuori diagonale. Infatti, al crescere di L_C , il picco iniziale comincia a risolversi in due picchi: uno verso un valore di T_1 maggiore, e corrispondente alle dimensioni del poro maggiore, l'altro verso un T_1 minore, e corrispondente al poro di dimensione minore; inoltre compaiono dei picchi di scambio, la cui comparsa come detto in precedenza, è vincolata dalla condizione ρ_1 diverso da ρ_2 . Quanto detto dà una panoramica generale sul tipo di informazioni che possono essere dedotte dalle mappe di correlazione bidimensionale di tipo T_1 - T_2 .

Per quanto concerne l'inversione di Laplace, sono da fare le seguenti osservazioni. Se si indica con $F(T_1, T_2)$ la densità di probabilità (dunque una funzione strettamente positiva o al più nulla) che le molecole abbiano tempi di rilassamento pari a T_1 o a T_2 e con $E(\tau_1, \tau_2)$ il contributo dell'errore sperimentale, il segnale rilevato dallo strumento, passando al continuo, è [63]:

$$S(\tau_1, \tau_2) = \iint k(\tau_1) \xi(\tau_2) \cdot F(T_1, T_2) \cdot dT_1 \cdot dT_2 + E(\tau_1, \tau_2) \quad (57)$$

dove $k(\tau_1) \cdot \xi(\tau_2)$, il kernel, correla i tempi di decadimento τ_i ed i tempi di rilassamento T_i mediante la relazione:

$$k(\tau_1) \cdot \xi(\tau_2) = \left(1 - 2e^{-\frac{\tau_1}{T_1}} \right) \cdot e^{-\frac{\tau_2}{T_2}} \quad (58)$$

La (57) è un integrale di Fredholm la cui inversione è un problema mal posto [64]. In che modo dunque si poteva rendere F il più stabile possibile considerando l'aleatorietà del rumore? Le strategie per risolvere questo problema sono discusse nella letteratura matematica.

Una tecnica consiste nell'approssimare la (57) con la matrice M^* :

$$M^* = K_1 F \zeta_2^t + E \quad (59)$$

dove $K_1 F \zeta_2^t$ sono le versioni discretizzate di $k(t_1)$, di $\zeta(t_2)$ e di F . E è il rumore che si assume gaussiano e a media nulla. Invertire questa relazione rimane tuttavia ancora un problema mal posto poiché piccole variazioni di E portano a risultati dell'inversione differenti. Il problema viene risolto attraverso una funzione di regolarizzazione di cui si avvale l'algoritmo di elaborazione [65]. Si ottiene così una possibile distribuzione F^* minimizzando l'espressione :

$$\|M - K_1 F \zeta_2^t\|^2 + \alpha \|F\|^2 \quad (60)$$

dove il primo termine è la differenza tra i dati ed il fit e il secondo è una misura della *smoothness* desiderata per F , controllata da α , in grado di rendere il risultato dell'inversione il più stabile possibile. Quindi il termine di regolarizzazione,

$$\alpha \|F\|^2 \quad (61)$$

sommato alla norma di Frobenius $\|M - K_1 F \zeta_2^t\|$, deve bilanciare l'errore residuo sul fit e l'errore sperimentale in modo da contenerne il più possibile gli effetti. Per stimare il coefficiente di *smoothing* α vengono eseguite diverse elaborazioni ad α fissato e il programma sceglie, tra le diverse prove effettuate, l'elaborazione caratterizzata dal coefficiente che fornisce l'errore sul fit più basso. La scelta avviene in base ad una sigmoide che descrive l'andamento di $\log \chi$ in funzione di $\log \alpha$ [66-67]; il valore di α ottimale è quello che soddisfa la condizione:

$$\left. \frac{\partial \log \chi}{\partial \log \alpha} \right|_{\alpha = \alpha_{heel}} = 0.1 \quad (62)$$

L' α ottimale, scelto dal nostro programma di elaborazione, bilancerà nel miglior modo possibile l'errore residuale sul fit e la varianza del rumore rendendo la soluzione dell'inversione la migliore ottenibile. Infatti valori troppo elevati del coefficiente α , rispetto a quello fornito come ottimale, possono impedire di evidenziare popolazioni differenti di spin in seguito ad allargamenti delle mappe.

5.2 Esempi e considerazioni sulle mappe NMR bidimensionali

Il vantaggio delle mappe di correlazione bidimensionali, rispetto alla rappresentazione tradizionale dei tempi di rilassamento, consiste nel risolvere alcune ambiguità che potrebbero presentarsi. Ad esempio le bidimensionali consentono di risolvere eventuali sovrapposizioni dei picchi, presenti nelle mappe relative al T_1 o al T_2 , dovute ad acqua confinata in ambienti differenti ma caratterizzata da stessi tempi di rilassamento. Queste sovrapposizioni sono risolte appunto dalle mappe T_1 - T_2 in quanto consentono di identificare spostamenti di molecole di acqua tra diversi siti e di avere informazioni sulle interconnessioni tra i pori. La figura 5.3 (a) mostra, ad esempio, lo spettro di correlazione di un campione di Indiana limestone [63], esteso su un ampio range di valori di T_1 e di T_2 (di circa due ordini di grandezza, da 0.03 ad 1 sec.). Distribuzioni spettrali così ampie sono indice di una vasta estensione di tipologie di pori di differenti caratteristiche dimensionali. Nello specifico i pori saranno caratterizzati da dimensioni micrometriche fino a trasformarsi in cavità dalle dimensioni ben più ampie [63].

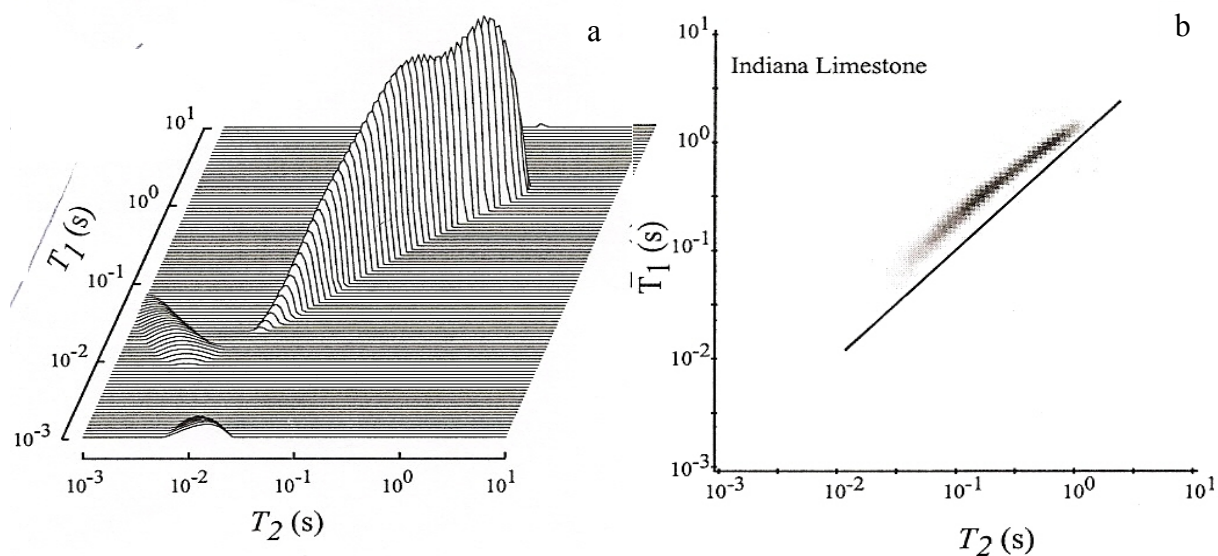


Fig. 5.3 (a). Spettro di correlazione in 3D del campione di Indiana limestone [63].

Fig. 5.3 (b). Plot bidimensionale dello spettro di correlazione del campione di Indiana limestone [63].

Da mappe del tipo riportato in fig. 5.3 (b) si possono estrarre ulteriori considerazioni. Per quanto concerne il caso in esame, poichè la distribuzione si estende parallelamente alla diagonale $T_1=T_2$ allora si può concludere che tutte le molecole di acqua in questo campione hanno sostanzialmente un identico rapporto T_1/T_2 ovvero non sono rilevanti i contributi di componenti paramagnetiche.

Per evidenziare ulteriormente i vantaggi delle mappe di correlazione bidimensionali, rispetto alle tradizionali, consideriamo gli spettri di T_1 e di T_2 ottenuti proiettando uno spettro di correlazione lungo i rispettivi assi dimensionali e confrontiamoli con gli spettri ottenuti mediante le usuali sequenze NMR di inversion recovery e CPMG. Il confronto è riportato in fig. 5.4 (a) e in fig.5.4(b) [63].

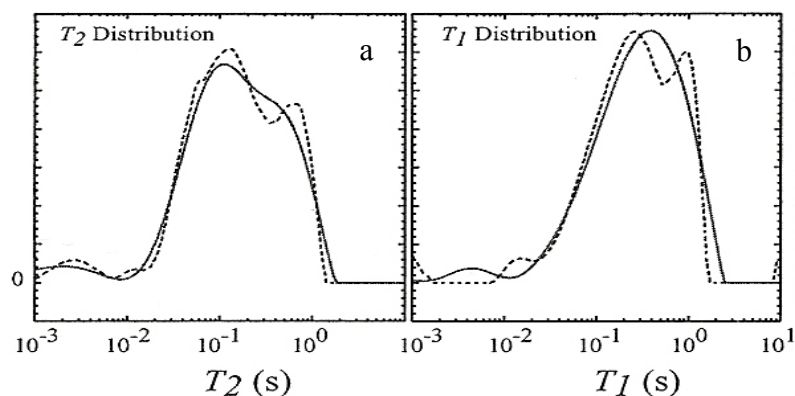


Fig.5.4 (a) e 5.4 (b). Confronto tra gli spettri di T_1 e di T_2 , ottenuti proiettando lo spettro di correlazione bidimensionale (linee tratteggiate) lungo le rispettive dimensioni, con le convenzionali inversioni unidimensionali delle sequenze di inversion recovery e CPMG [63].

Come si vede, gli spettri di T_1 e di T_2 , ottenuti dallo spettro bidimensionale (profili tratteggiate), rispetto agli spettri convenzionali (linea continua) sono in grado di risolvere sovrapposizioni e informazioni ambigue; in altre parole forniscono informazioni più dettagliate rispetto al confinamento di popolazioni differenti di spin.

Gli spettri di correlazione bidimensionali sono però, come detto, influenzati dal rapporto segnale-rumore (S/N). Nella fig. 5.5 è riportato, a titolo esemplificativo, il confronto tra lo spettro relativo ad un campione di Nugget sandstone, caratterizzato da un rapporto S/N pari a 27, con lo spettro del campione di Indiana limestone, già analizzato in precedenza, caratterizzato invece da un rapporto segnale-rumore pari a 95 [63].

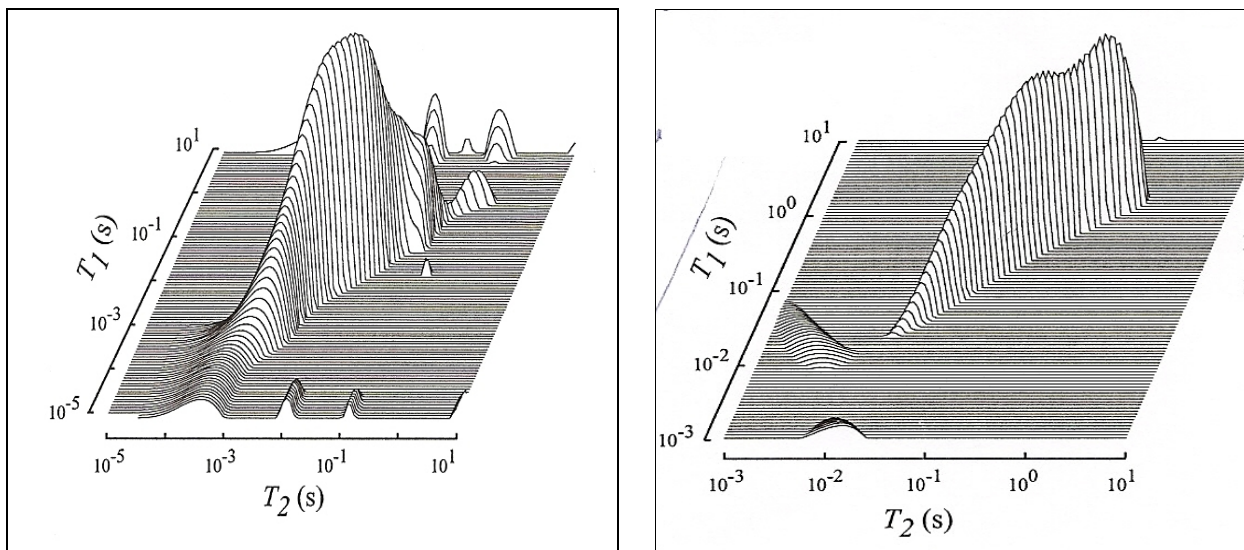


Fig.5.5. A sinistra lo spettro di correlazione del campione Nugget sandstone, con S/N pari a 27; a destra lo spettro di correlazione T_1 - T_2 del campione di Indiana limestone, con S/N pari a 95 [63].

Nel caso del campione Nugget sandstone, caratterizzato da un ridotto valore del rapporto S/N, lo spettro è caratterizzato da piccoli picchi lungo gli assi, picchi che sono sostanzialmente gli effetti residuali non controllabili del rumore; effetti che si evidenziano in modo minore nel caso di alti valori del rapporto S/N.

Proseguendo nel nostro excursus esemplificativo, consideriamo lo spettro relativo ad un altro campione, riportato in fig.5.6 (a) e il contour plot ad esso relativo (fig.5.6,b). Il suo spettro presenta due picchi distinti e una “spalla” in corrispondenza di un T_2 pari a circa 20 ms [63].

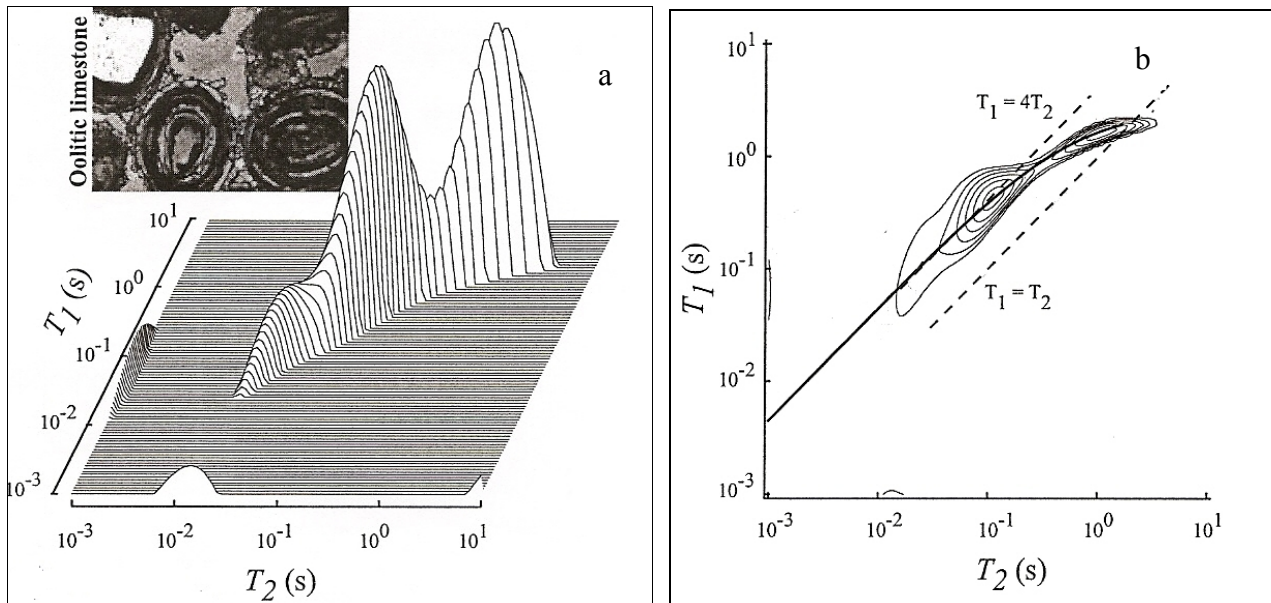


Fig.5.6 (a) e fig.5.6 (b). Spettro di correlazione e contour plot del campione di Oolitic limestone [63].

Dal contour plot, fig. 5.6 (b), si osserva come il picco con i valori di T_1 e di T_2 più alti approssimi la diagonale $T_1=T_2$ mentre quello corrispondente ai valori minori dei tempi di rilassamento, così come la “spalla”, giaccia lungo la retta di equazione $T_1=4T_2$. Per la teoria esposta precedentemente, la presenza di picchi ben separati è indice, nel piano T_1 - T_2 , dell'esistenza di due tipi di classi di pori con caratteristiche dimensionali differenti (come si evidenzia nella micrografia a sezione sottile inserita nella figura 5.6 (a) [63]) mentre i picchi fuori diagonale sono interpretabili come fenomeni di scambio tra i pori. L'analisi degli spettri bidimensionali consente quindi di avere informazioni, oltre che sulla possibile distribuzione di differenti classi dimensionali di pori presenti all'interno di una matrice porosa, anche sulle loro interconnessioni.

Inoltre, come dimostrabile dalla teoria [68], i picchi dello spettro caratterizzati da piccoli valori di T_1 e di T_2 sono dovuti ad acqua con tempi di rilassamento connessi a fenomeni quasi esclusivamente superficiali mentre i picchi caratterizzati da grandi valori dei tempi di rilassamento ricevono contributi sia da meccanismi superficiali che dal bulk. Questo fornisce indicazioni sulla possibile dinamica molecolare dell'acqua all'interno dei campioni. Come ultimo esempio si analizzi lo spettro di fig.5.7.

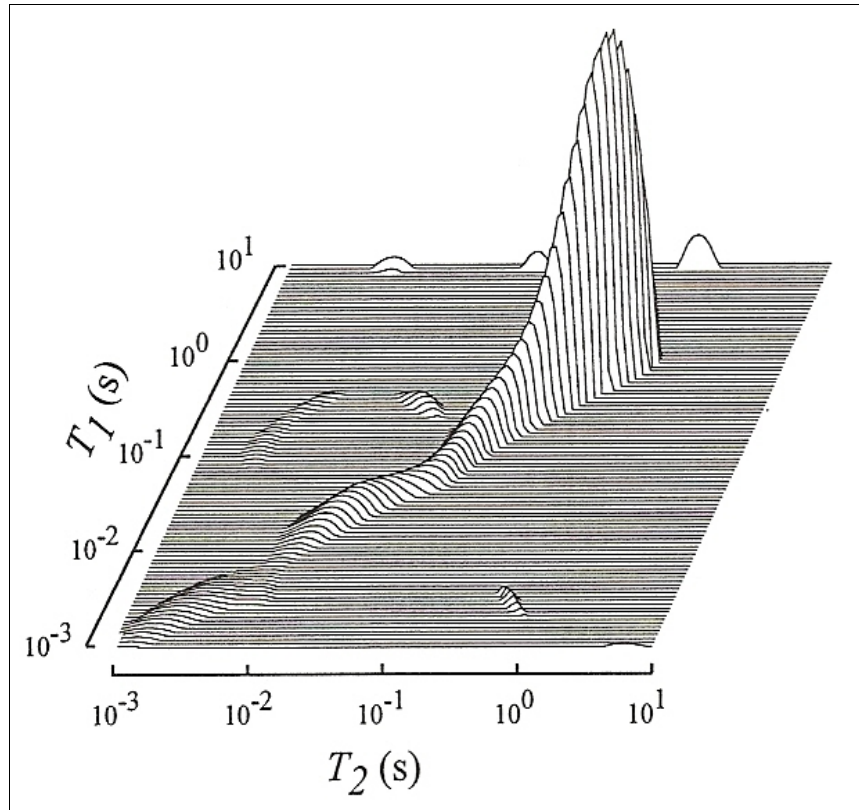


Fig.5.7 Spettro relativo alla Berea 500 sandstone [63].

Questo tipo di spettro (caratterizzato da un unico picco relativamente stretto) è tipico di campioni caratterizzati da una distribuzione omogenea di pori isodimensionali. La “coda”, che si osserva nelle regioni dei valori più bassi dei tempi di rilassamento, è però fonte di osservazioni riguardo all'influenza che ha la scelta dei valori del parametro di regolarizzazione α sulle rappresentazioni bidimensionali.

Se infatti l'algoritmo di inversione mantiene sostanzialmente stabili i picchi principali in mappe ottenute per differenti valori di α , non ha invece la possibilità di controllare le forme di eventuali “code”. Un esempio di quanto appena detto è riportato in fig.5.8, dove si riportano le mappe di correlazione T_1 - T_2 dei campioni di Indiana limestone e di Berea 500 per differenti valori di α [63].

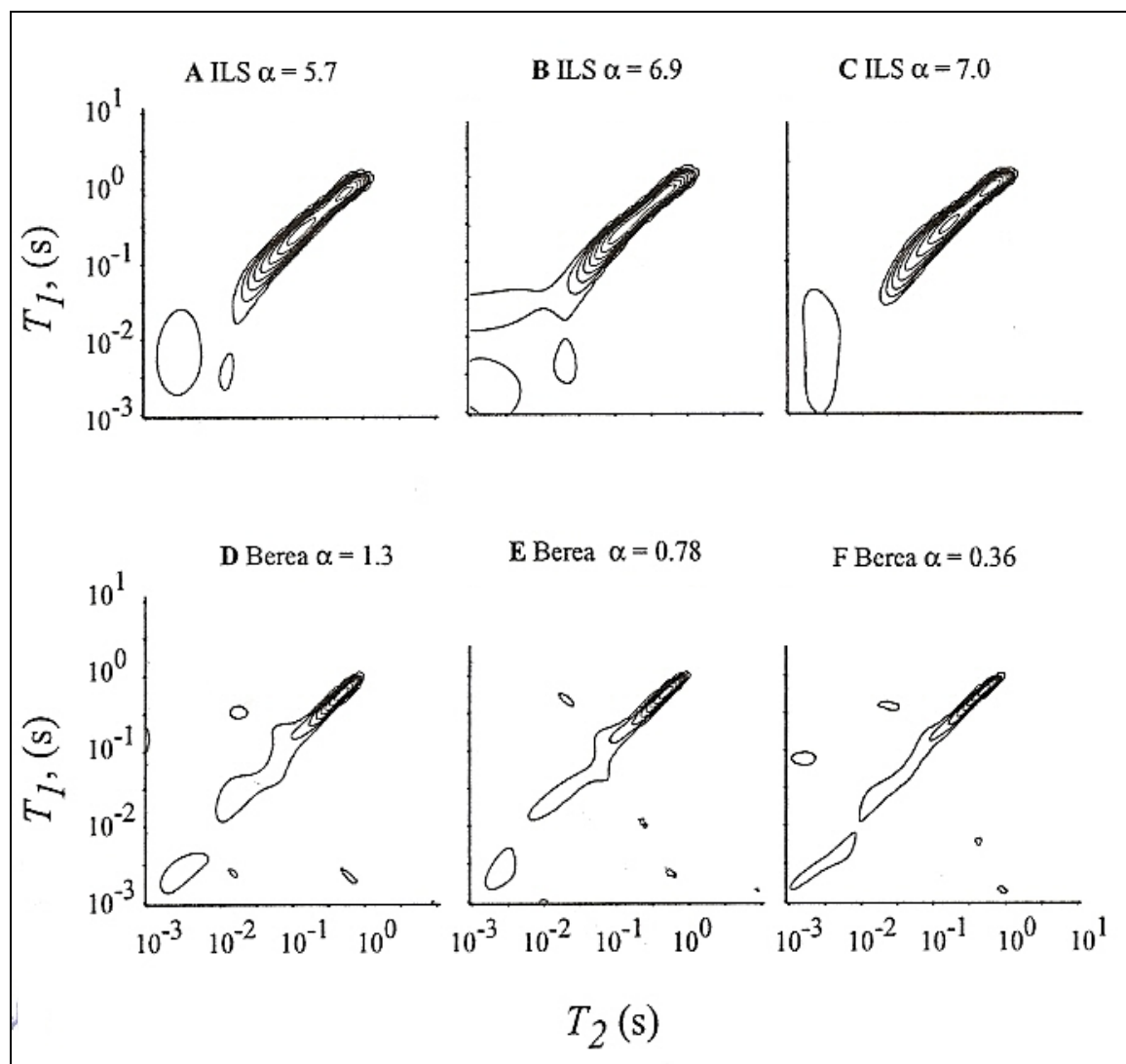


Fig.5.8 A,B,C: spettri di correlazione per il campione Indiana; D,E,F: spettri di correlazione del campione Berea 500, al variare di α [63].

Capitolo 6

Il nostro studio sperimentale

6.1 Introduzione

Gli effetti del degrado indotto dalle radiazioni ionizzanti sono stati studiati sperimentalmente principalmente utilizzando mappe di correlazione NMR T_1 - T_2 . Essendo il legno un materiale ad alto contenuto d'acqua, tale metodo è particolarmente adatto poiché utilizza i protoni mobili, appunto quelli dell'idrogeno della molecola acqua, come sonda microscopica per investigare gli eventuali cambiamenti strutturali che possono avvenire nella matrice lignea a causa delle radiazioni ionizzanti. Le variazioni dei tempi di rilassamento longitudinale e trasversale delle popolazioni di spin presenti nei campioni lignei analizzati in differenti condizioni possono, infatti, fornire informazioni, come vedremo tra breve, sulla reticolazione della cellulosa della parete cellulare e dare indicazioni sulla dinamica di scambio tra i differenti siti di residenza delle molecole di acqua, e quindi fornire dati sulla variazione del rapporto acqua libera-acqua legata dei campioni irraggiati. In particolare, le mappe di correlazione permettono di confrontare il comportamento dell'acqua confinata in strutture porose di differenti campioni di specie lignee posti in differenti condizioni di idratazione, prima e dopo l'irraggiamento. Lo strumento da noi utilizzato, presso il laboratorio DECA del Dipartimento di Fisica, Università *Sapienza* di Roma, è stato l'Mq-Profilers, che descriveremo tra breve. I risultati ottenuti sono stati soddisfacenti dal punto di vista della caratterizzazione delle singole specie e del tipo di risposta alle radiazioni ionizzanti in quanto ogni singola mappa è risultata essere un'impronta identificativa del comportamento di ogni singola specie lignea all'idratazione e all'irraggiamento in maniera, come si vedrà, inequivocabile.

6.2 L'Mq-ProFiler

L'Mq-ProFiler è uno strumento NMR a basso campo che utilizza come sonda l'atomo d'idrogeno, caratterizzato da sensibilità molto alta. E' uno strumento non invasivo costituito da un probe e da un apparato elettronico. Il probe si compone di un magnete permanente che genera un campo statico \mathbf{B}_0 e di una bobina alimentata a corrente alternata. Essa riveste il duplice ruolo di indurre il campo magnetico \mathbf{B}_1 e di rilevare la variazione, nel tempo, del vettore magnetizzazione \mathbf{M} .

Questo strumento si è rivelato essere essenziale per avere informazioni utili non solo sulle eventuali modificazioni che la struttura interna dei materiali lignei analizzati può subire per effetto dell'adsorbimento di acqua ma anche per rilevare, come già detto, l'effetto delle radiazioni ionizzanti sugli stessi.

6.3 La teca e l'idratazione dei campioni

La teca di condizionamento ambientale per i campioni lignei è in plexiglass trasparente, chiusa sui cinque lati e con il sesto apribile tramite cerniere che si stringono su guarnizioni di gomma. Ha un'apertura che, tramite un guanto tagliato, permette di gestire i campioni all'interno della teca e di portarli fuori per le pesate senza alterare in modo apprezzabile le condizioni di umidità e temperatura all'interno di essa. All'interno della teca c'è un piano orizzontale forato. Su tale piano sono stati posti i campioni lignei. Nella parte bassa della teca invece è stata posta una vasca contenente acqua demineralizzata e deionizzata. Il grado di umidità raggiunto dai campioni nella teca viene controllato mediante la pesata di questi con una bilancia digitale; per stabilire il raggiungimento dell'equilibrio dei campioni si è utilizzato il metodo della doppia pesata: a distanza di almeno sei ore, il peso dei campioni lignei doveva rimanere invariato; questa invarianza ci ha consentito di stabilire quando il processo di adsorbimento era giunto a conclusione ovvero quando era stato raggiunto l'equilibrio igroscopico dei campioni con l'ambiente-teca a RH (umidità relativa) = 100% e a T (temperatura) pari a 25 °C. Tutti i nostri campioni denominati come “idratati ad RH saturo” sono stati portati all'equilibrio igroscopico con l'ambiente-teca. Quelli siglati come

“idratati ad RH ambiente” sono stati portati all'equilibrio con l'ambiente-laboratorio, caratterizzato da T ed RH costanti attraverso un sistema di condizionamento monitorato (T= 25°C e RH=50%).

6.4 I campioni

I campioni da noi analizzati hanno dimensioni medie di (81 x 26 x 2) mm³ e sono campioni di:

- Castagno (*Castanea sativa* Mill, latifoglia);
- Noce (*Juglans regia* L., latifoglia);
- Abete (*Abies alba* Mill., conifera);
- Ciliegio (*Prunus avium* L., latifoglia);
- Mogano (legno proveniente da zone tropicale commercialmente indicato con il nome di mogano ed assunto come appartenere al genere Swietenia);
- Quercia (*Quercus robur*).

Le misure per l'ottenimento delle mappe NMR di correlazione bidimensionale T₁-T₂ sono state fatte lungo la superficie longitudinale radiale dei campioni mediante l'applicazione di sequenze di Sat-CPMG. I campioni sono stati analizzati nelle diverse condizioni di:

- non irraggiati e idratati ad RH ambiente, ovvero soggetti a condizionamento ambientale;
- non irraggiati e idratati ad RH saturo (condizionati nell'ambiente-teca);
- irraggiati ed idratati ad RH ambiente;
- irraggiati ed idratati ad RH saturo.

L'idratazione è stata eseguita al fine di evidenziare maggiormente le modificazioni subite a livello strutturale dai campioni irraggiati.

Le mappe ottenute, elaborate mediante programmi di calcolo e algoritmi di inversione di cui parlato precedentemente (cap.4-5), sono riportate nel paragrafo 6.6.

6.5 Metodo e tecnica di irraggiamento dei nostri campioni lignei

L'irraggiamento è stato effettuato mediante un diffrattometro E.D.X.D. (Energy-Dispersion X-ray Diffraction) non commerciale, a scansione di energia, costruito presso il Dipartimento di Chimica dell'Università *Sapienza* di Roma (Patente n. 01126484-23 giugno 1993). La descrizione dettagliata dello strumento e la tecnica sono reperibili in letteratura [69-71]. La tecnica E.D.X.D consente, mediante la variazione del parametro di scattering q , di indagare l'intero spazio reciproco in cui è definita un'opportuna funzione $F(q)$ legata alle caratteristiche strutturali dei campioni analizzati [72-74]. Per comodità si riepilogano qui le caratteristiche delle modalità con cui avviene la diffrazione delle onde elettromagnetiche. Il parametro di scattering q è pari a :

$$q(E, \theta) = 2k_1 \sin\theta \quad (63)$$

Ora $(h/2\pi)k_1$ è il momento p trasportato dalla radiazione incidente e 2θ è l'angolo di diffrazione. Se, dalla teoria elettrodinamica, l'energia di un fotone è :

$$E = pc \quad (64)$$

con c velocità della luce nel vuoto, per le relazioni appena elencate, il parametro di scattering q può essere posto nella forma:

$$q(E, \theta) = (4\pi E/hc) \sin\theta = \alpha E \sin\theta \quad (65)$$

dove $\alpha = 1.014 \text{ \AA}^{-1}/\text{keV}$.

La tecnica E.D.X.D., fissando l'angolo θ e utilizzando un fascio composto da uno spettro continuo di frequenza, consente di esplorare lo spazio reciproco dei q su cui è definita la funzione di struttura $F(q)$ che è in grado di fornire una caratterizzazione strutturale dei campioni irraggiati [72-74]. Fissato θ l'intervallo di q è quindi definito dai valori corrispondenti ad un opportuno intervallo di energia che, nel nostro caso, si estende fino a 50 KeV con un q_{\max} , per $\theta = 3^\circ$, pari a 2.5 \AA^{-1} (fig. 6.1).

Il confronto tra i diffrattogrammi delle diverse specie lignee analizzate è riportato in fig. 6.1, nello spazio reciproco, e in fig. 6.2, nello spazio reale.

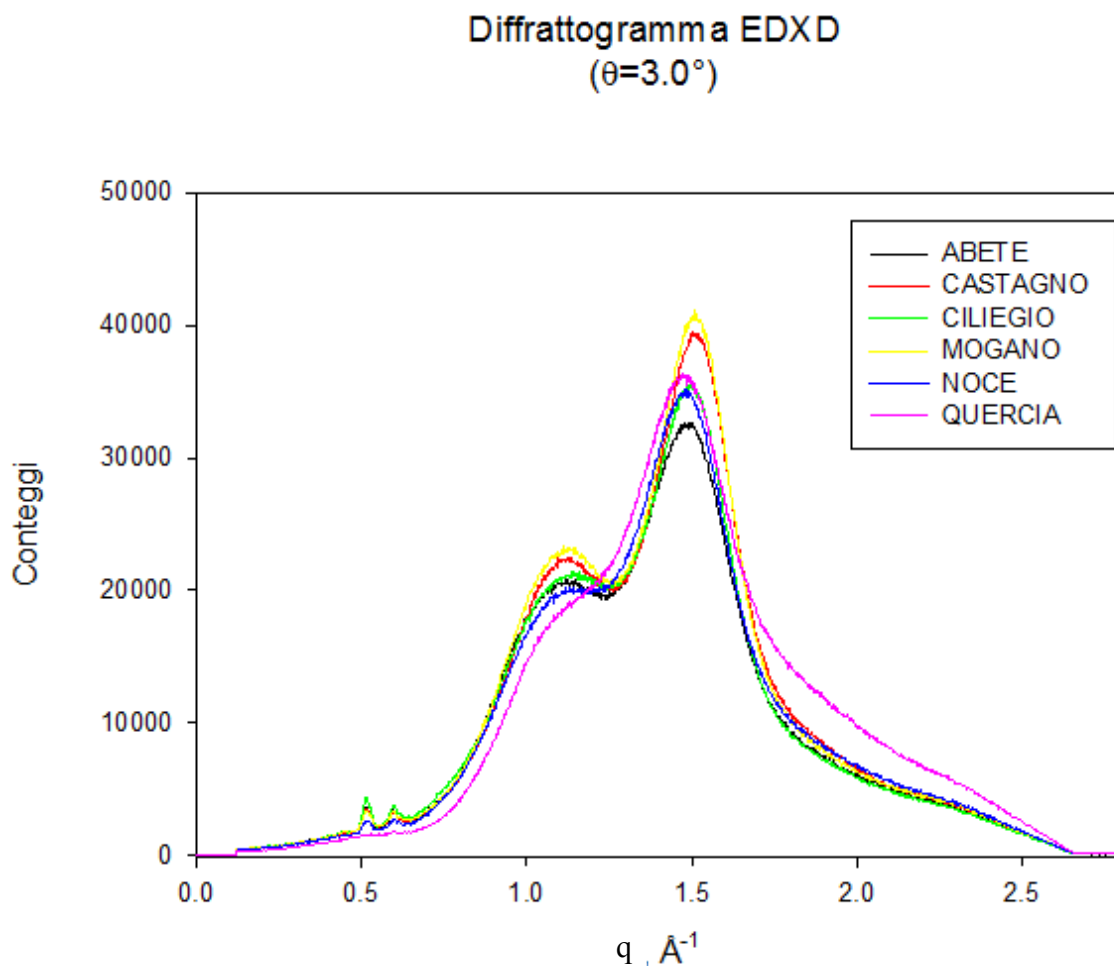


Fig. 6.1. Confronto tra gli spettri, nello spazio reciproco, dei campioni lignei irraggiati.

Diffratogramma EDXD
($\theta=3.0^\circ$)

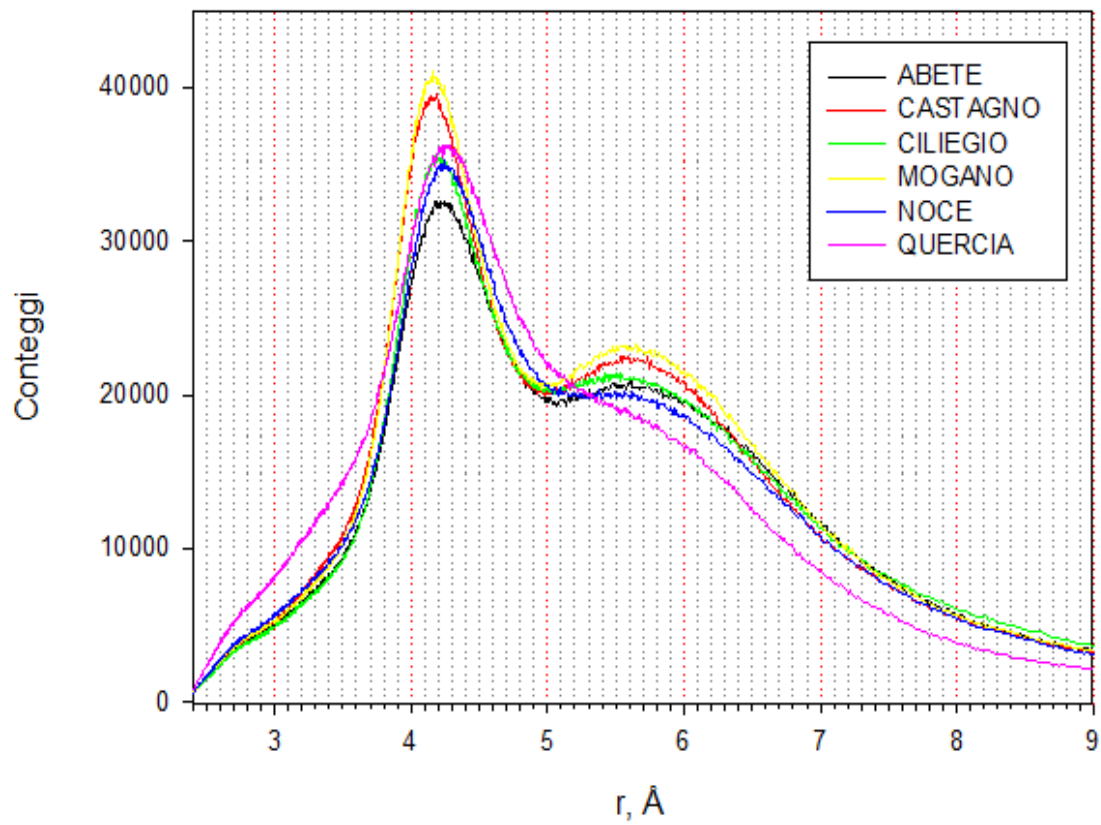


Fig.6.2. Confronto degli spettri, nello spazio reale, dei campioni lignei irraggiati.

L'esame degli spettri, di fig. 6.1 e di fig. 6.2, dei campioni lignei irraggiati mette in evidenza la presenza di una fase strutturale cristallina (picchi più stretti) dovuta alla cellulosa e di una fase amorfa (caratterizzata dai picchi più ampi) dovuta sia alla cellulosa che alla lignina. L'esame dei diffrattogrammi rivela inoltre delle analogie tra le curve, ad eccezione della quercia, che presenta invece una fase amorfa più accentuata rispetto agli altri campioni, e dell'abete.

Le funzioni di distribuzione radiali dei nostri campioni, trasformate di Fourier delle funzioni di struttura sperimentale, sono riportate in fig.6.2. Intorno a 4.38 Å si hanno i picchi massimi dei sei campioni, tutti di intensità differenti ad eccezione del ciliegio e del noce. Intorno a 5.84 Å, invece, i picchi diventano meno intensi oltre che più ampi, cosa che per tutti i campioni, e a maggior ragione per la quercia, consente di affermare che non è più presente un tipo di regolarità strutturale rilevata per distanze, tra i piani reticolari, molto minori: è la parte amorfa presente nei nostri campioni. Inoltre si evidenzia come siano sostanzialmente molto simili i campioni di mogano e castagno, sia nella fase cristallina che amorfa, mentre noce e ciliegio, se hanno una struttura assai simile per quanto riguarda la loro cristallinità, si differenziano visibilmente per la parte amorfa. Quercia e abete si differenziano tra loro e rispetto ad ogni altro campione, in ogni fase.

Inoltre la specificità di risposta dei campioni si rileva anche nei rispettivi spettri di assorbimento, riportati in fig.6.3, che possono essere messi in relazione con le rispettive densità dei campioni mediante il calcolo degli integrali dei picchi (fig.6.4).

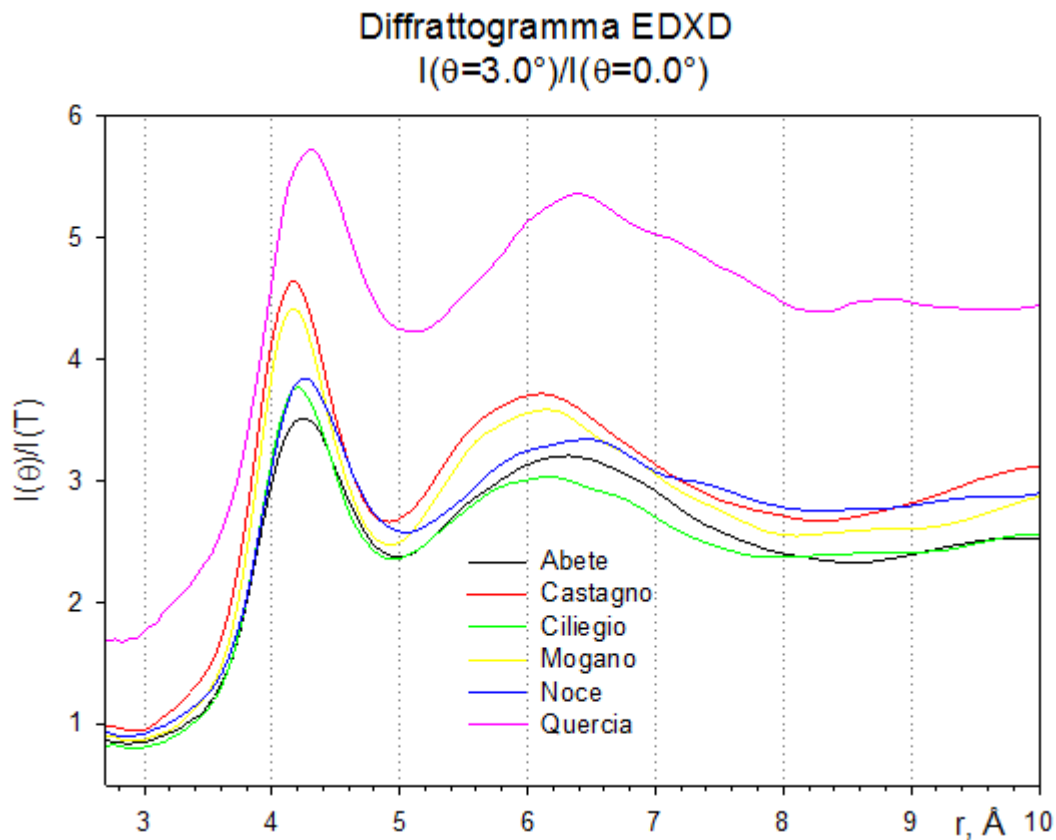


Fig. 6.3. Spettri di assorbimento dei campioni lignei irraggiati.

Dagli spettri di assorbimento si osserva come la quercia assorba notevolmente rispetto agli altri campioni. Mogano e castagno, che sembravano essere simili a livello strutturale, non mantengono qui la loro similarità, così come il noce e il ciliegio.

Mediante il calcolo degli integrali dei picchi nei range di interesse, (3-5) Angstrom e (5-8) Angstrom, si sono ottenuti infatti i seguenti andamenti (fig.6.4).

1	QUERCIA
2	CASTAGNO
3	NOCE
4	MOGANO
5	ABETE
6	CILIEGIO

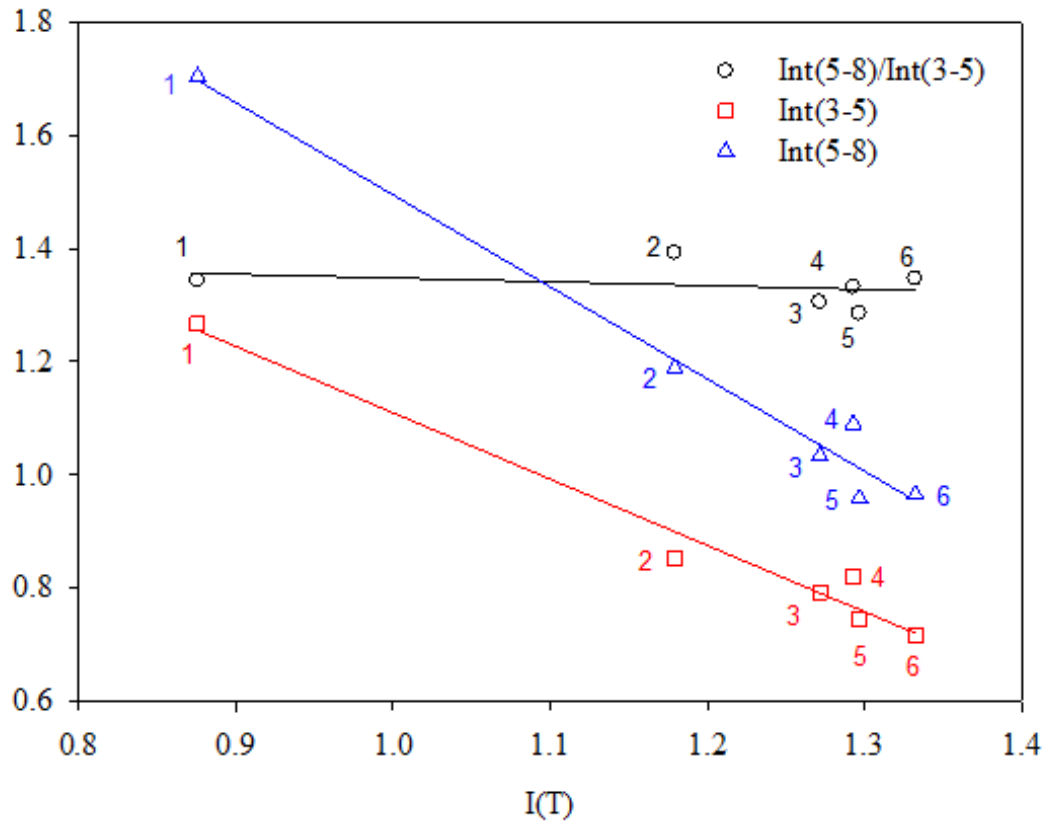


Fig.6.4. Integrali dei picchi di assorbimento da cui è possibile estrarre informazioni sulle densità dei materiali analizzati.

Nella fig. 6.4 si evidenzia come il numero di centri di scattering, relativi alla stessa unità di volume di ciascun campione, vari per ogni specie e come sia la quercia ad essere più densa degli altri e ad avere maggiore assorbimento. Si evidenzia la differenziazione dei campioni mogano e castagno nella fase amorfa e del noce e ciliegio, sia nella regione amorfa che cristallina.

Ora la tecnica E.D.X.D., se consente di avere informazioni sulla struttura dei nostri campioni e sulla loro densità, non consente tuttavia di avere informazioni sulle conseguenze dell'irraggiamento. Infatti riportiamo, a titolo esemplificativo, il solo caso del castagno essendosi verificato per ogni altro campione ligneo da noi analizzato quanto accaduto per questo.

Il campione castagno è stato irraggiato, con energia fino a 50 KeV e con $I = 40$ mA, per differenti archi temporali. I rispettivi spettri sono stati indicati con CAS8-i, con $i= 1,2,\dots,9$, a seconda dei differenti tempi di irraggiamento. Quindi dopo un'ora di irraggiamento si è ottenuto lo spettro CAS8-1, dopo circa tre ore, lo spettro CAS8-2. In tabella 8, i tempi di esposizione del castagno e le rispettive denominazione degli spettri ottenuti.

Nome spettro relativo al campione castagno	Tempi di irraggiamento X mediante tecnica E.D.X.D.
CAS8-1	1 h
CAS8-2	3 h
CAS8-3	17 h
CAS8-4	19 h
CAS8-5	25 h
CAS8-6	41 h
CAS8-7	43 h
CAS8-8	46 h
CAS8-9	48 h

Tab. 8. Tempi di irraggiamento del campione castagno e rispettive denominazioni degli spettri registrati (CAS8-i).

Come si evidenzia nella fig. 6.5, non si rileva negli spettri ottenuti nessun cambiamento, il che, se ci si basasse su tale analisi, ci porterebbe ad affermare che, in seguito all'irraggiamento protratto, non si ha alcun cambiamento strutturale nel campione castagno. Gli stessi risultati (di invarianza degli spettri, per differenti tempi di irraggiamento) si sono ottenuti per tutti gli altri campioni esaminati. Gli effetti delle radiazioni ionizzanti si sono invece evidenziati grazie alla risonanza magnetica nucleare.

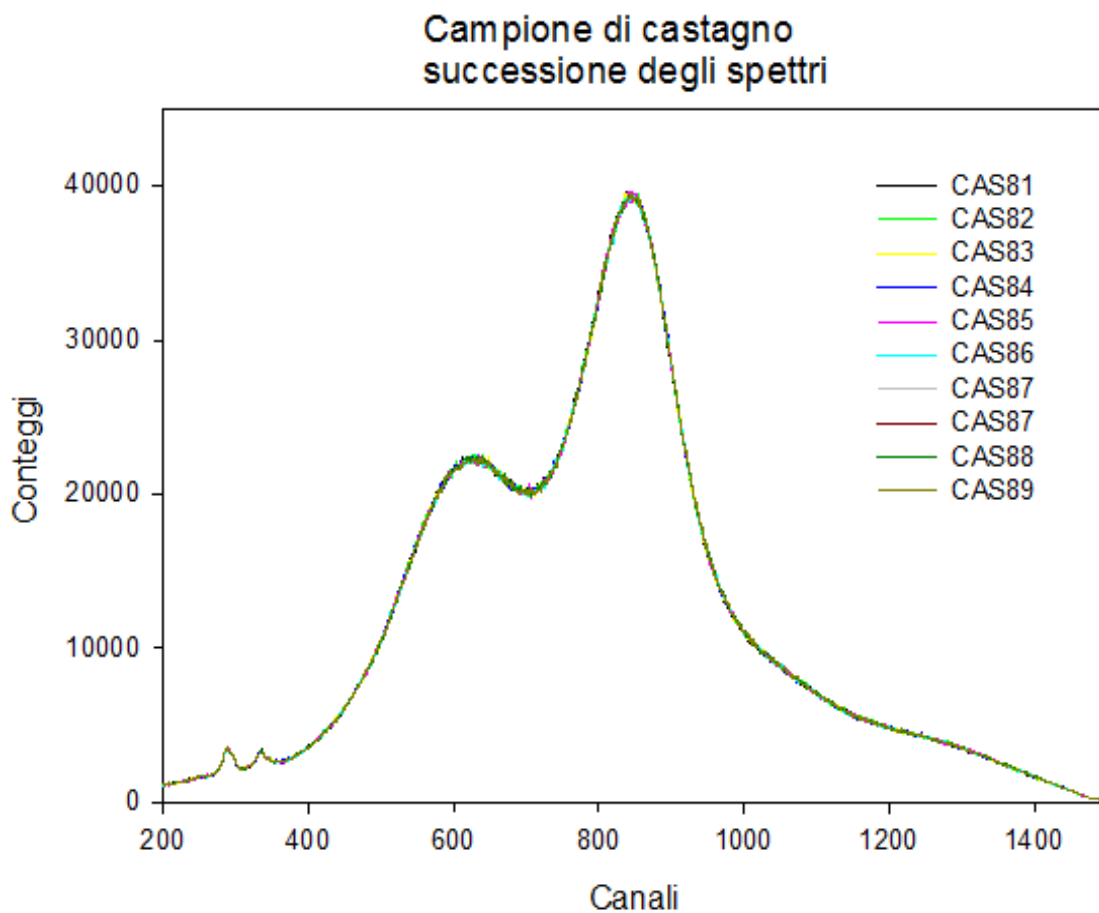
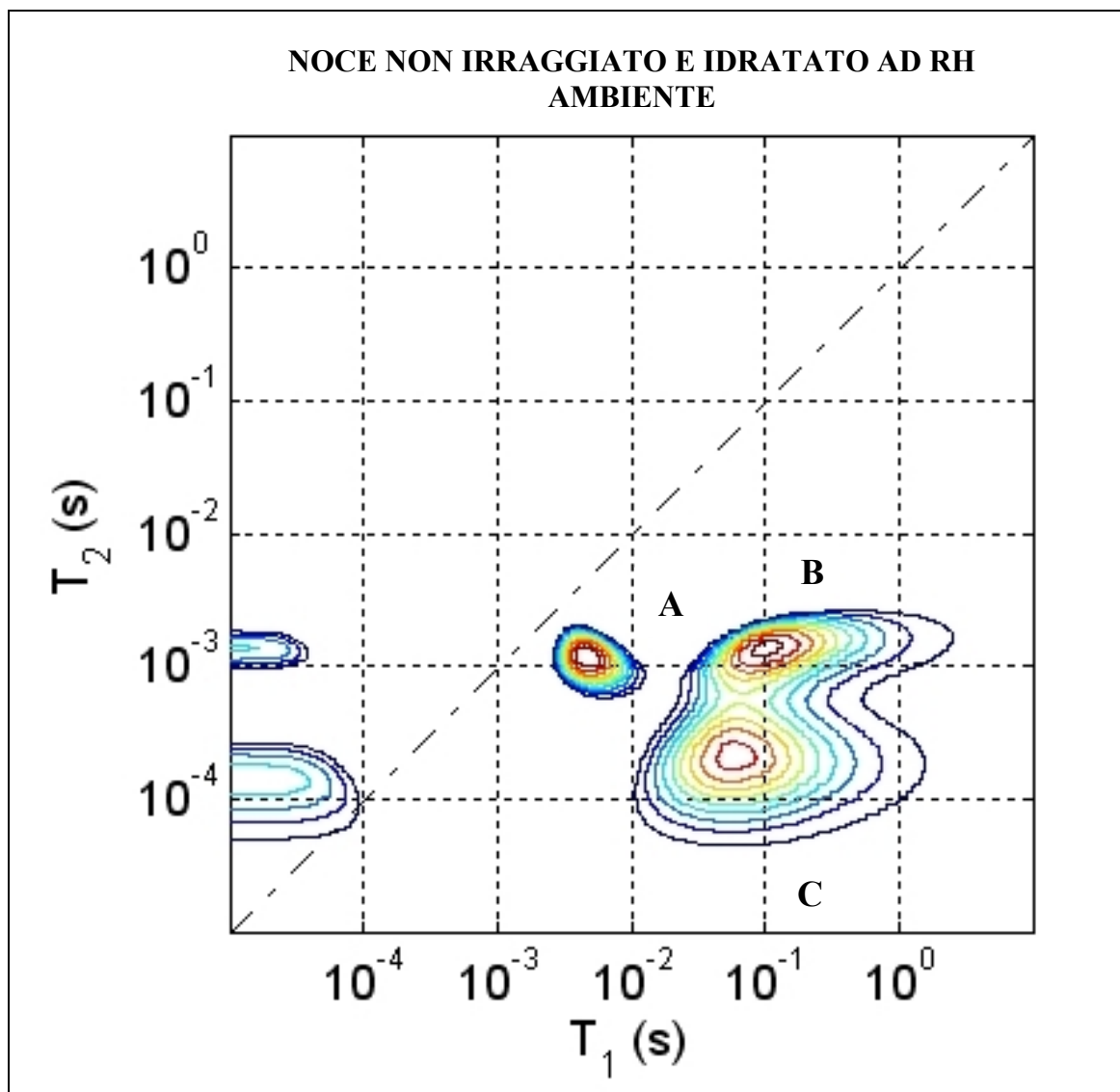


Fig.6.5. Spettri del campione castagno, per differenti ore di irraggiamento.

6.6 Le mappe NMR di correlazione bidimensionali dei campioni

L'irraggiamento X ha comportato cambiamenti ben evidenti se si confrontano le mappe dei campioni non irraggiati con quelle degli irraggiati, soprattutto nel caso idratato ad RH saturo rispetto al caso del campione idratato ad RH ambiente. In alcuni casi si evidenziano, dopo l'irraggiamento, possibilità maggiori di scambio tra i pori in seguito alla possibile penetrazione dell'acqua, oltre che negli interstizi fra le microfibrille di cellulosa, in zone divenute accessibili dopo l'irraggiamento, sotto l'ipotesi di una parziale degradazione dell'ordine della struttura cellulosica per effetto delle radiazioni ionizzanti. In altri casi, dopo l'irraggiamento, si sono invece resi evidenti, attraverso i valori dei tempi di rilassamento longitudinale e trasversale, correlati sia alle dimensioni dei pori che alla mobilità delle molecole di acqua, effetti attribuibili a possibili fenomeni di cross-linking.

Tutte le possibili modificazioni sono qui di seguito evidenziate attraverso i valori dei tempi di rilassamento e delle intensità dei segnali, queste ultime proporzionali al numero di molecole di acqua conglobate nei siti (vedesi Tavole I,II, etc.), estrapolati da ciascuna mappa NMR di correlazione bidimensionale elaborata per ciascun campione. Per ciascuna seguono i commenti relativi.



Mappa 1- Noce non irraggiato e idratato ad RH ambiente (RH=50% a $T=25$ °C). La tabella che segue riporta le coordinate rilassometriche dei picchi in figura (A,B,C) e il valore delle loro intensità I. L'intensità è relativa alla popolazione di spin cui sono associate le coordinate rilassometriche del picco.

A

T ₁	5.2 ms
T ₂	1.2 ms
I	135 u.a.

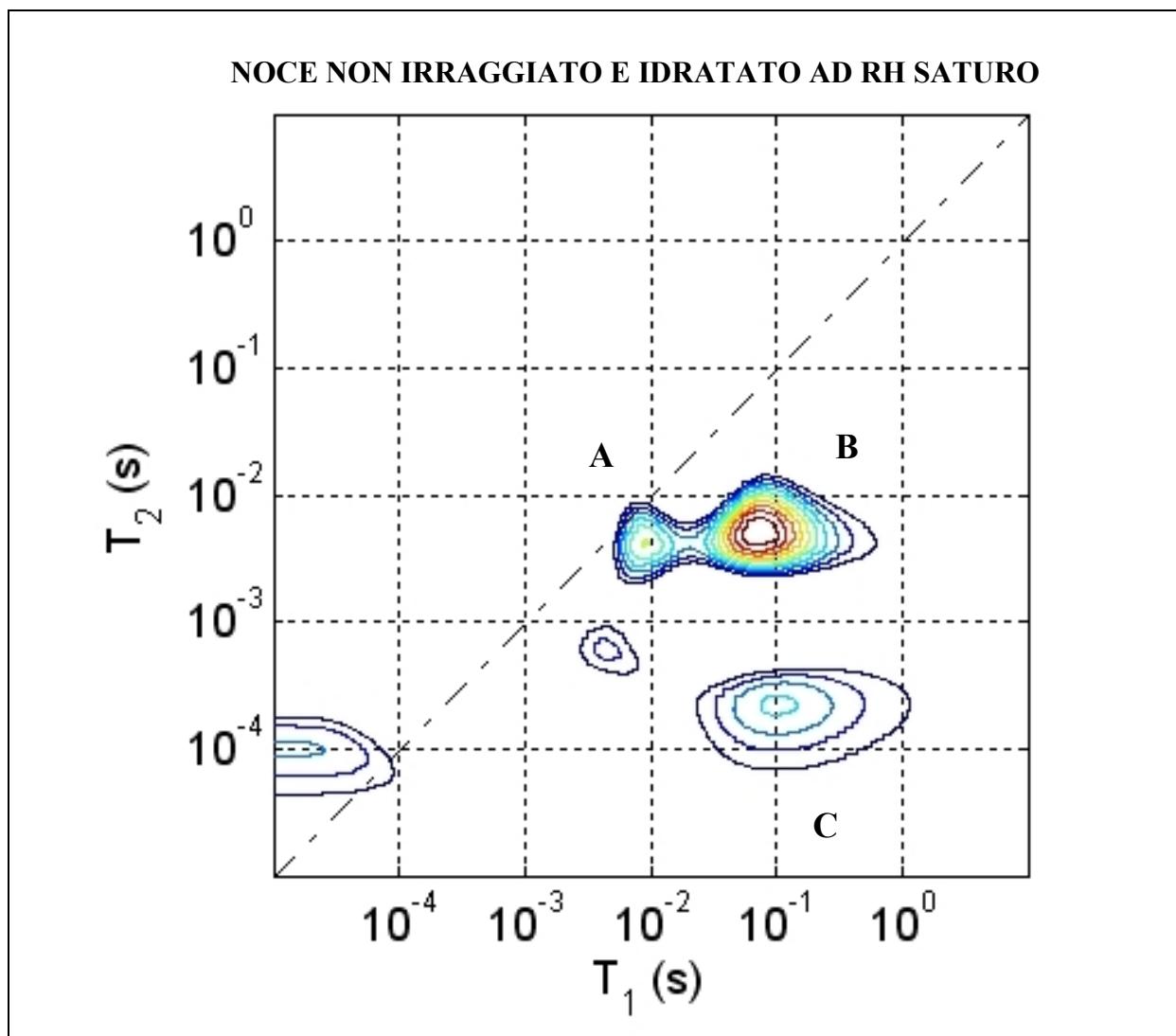
B

T ₁	102.3 ms
T ₂	1.4 ms
I	130 u.a.

C

T ₁	58.7 ms
T ₂	0.2 ms
I	118 u.a.

La mappa è costituita da tre spot corrispondenti a tre differenti siti di residenza dell'acqua, di cui due (B e C) in scambio. I siti in scambio (sul timing della misura) sono in un regime intermedio non essendo possibile né l'approssimazione a scambio veloce (in questo caso i picchi sarebbero completamente sovrapposti su di un valore intermedio pesato per le popolazioni di spin) (vedesi cap. 4-5) né in approssimazione lenta (in questo caso i picchi sarebbero completamente separati) (cap.4-5). Le popolazioni A e B individuano acqua mobile residente principalmente nella parte amorfa delle microfibrille di cellulosa (B) e in altri siti associati alle altre strutture macromolecolari. Il basso valore di T₂ dello spot C indica acqua a bassa mobilità tipicamente associata all'interfaccia amorfo-cristallina delle microfibrille.



Mappa 2- Noce non irradiato e idratato a RH saturo (RH=100% a $T=25^{\circ}\text{C}$). La tabella che segue riporta le coordinate rilassometriche dei picchi in figura (A,B,C) e il valore delle loro intensità I. L'intensità è relativa alla popolazione di spin cui sono associate le coordinate rilassometriche del picco.

A

T ₁	9.0 ms
T ₂	4.2 ms
I	211 u.a.

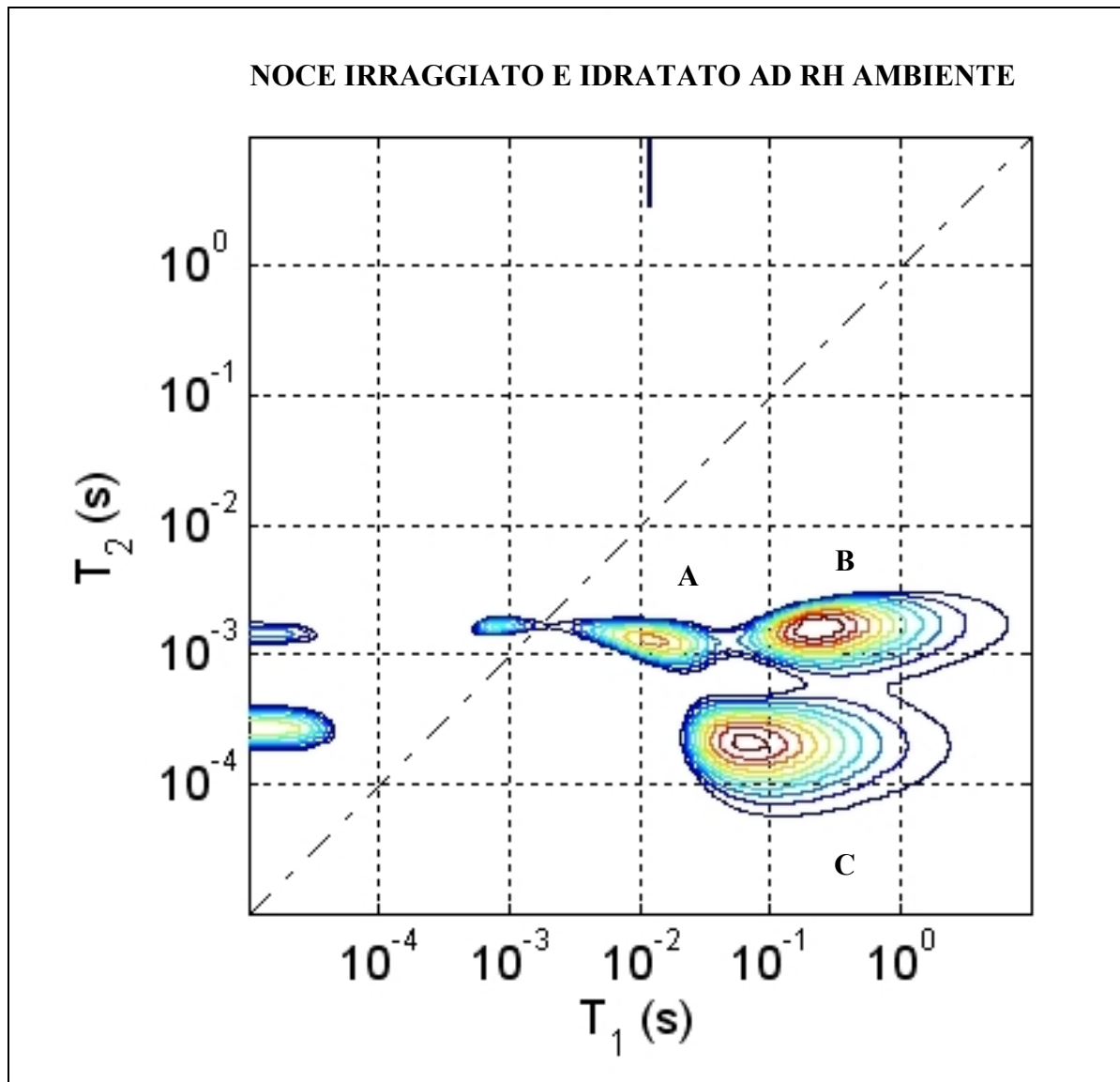
B

T ₁	72.3 ms
T ₂	5.2 ms
I	382 u.a.

C

T ₁	102.3 ms
T ₂	0.2 ms
I	145 u.a.

L'aggiunta di acqua più mobile, per effetto dell'idratazione in ambiente ad RH saturo, incrementa tutti i valori delle intensità e di T₂, come era prevedibile. L'adsorbimento delle molecole di acqua interessa principalmente la struttura amorfa rappresentata dallo spot B, in minor misura A e in modo trascurabile C, quest'ultimo spot riferito sostanzialmente all'interfaccia amorfo-cristallina delle microfibrille di cellulosa interne alle pareti cellulari. Il tempo di rilassamento T₁ del picco C aumenta in modo significativo rispetto al caso idratato ad RH ambiente, probabilmente a causa dello scambio molto efficiente, anche quantitativamente, tra A e B che isola la popolazione del picco C, i cui valori di rilassamento non sono più mediati dalla popolazione B. Lo scambio ora interessa, sempre sulla scala della misura, esclusivamente i siti A e B per effetto della popolazione di acqua mobile in eccesso che raggiunge facilmente i due siti. Il debole incremento dell'intensità del picco C, rispetto all'idratazione ad RH ambiente, conferma che lo spot si riferisce ad acqua fortemente confinata, ovvero con sito di residenza non facilmente accessibile dall'esterno: l'interfaccia amorfo-cristallina resta sostanzialmente isolata così come l'eventuale acqua fortemente confinata in altre strutture macromolecolari. La diminuzione di T₁ di B è probabilmente da ascrivere allo scambio con A.



Mappa 3 - Noce irraggiato ed idratato ad RH ambiente (RH=50% a T=25 °C). La tabella che segue riporta le coordinate rilassometriche dei picchi in figura (A,B,C) e il valore delle loro intensità I. L'intensità è relativa alla popolazione di spin cui sono associate le coordinate rilassometriche del picco.

A

T ₁	12.7 ms
T ₂	1.3 ms
I	40 u.a.

B

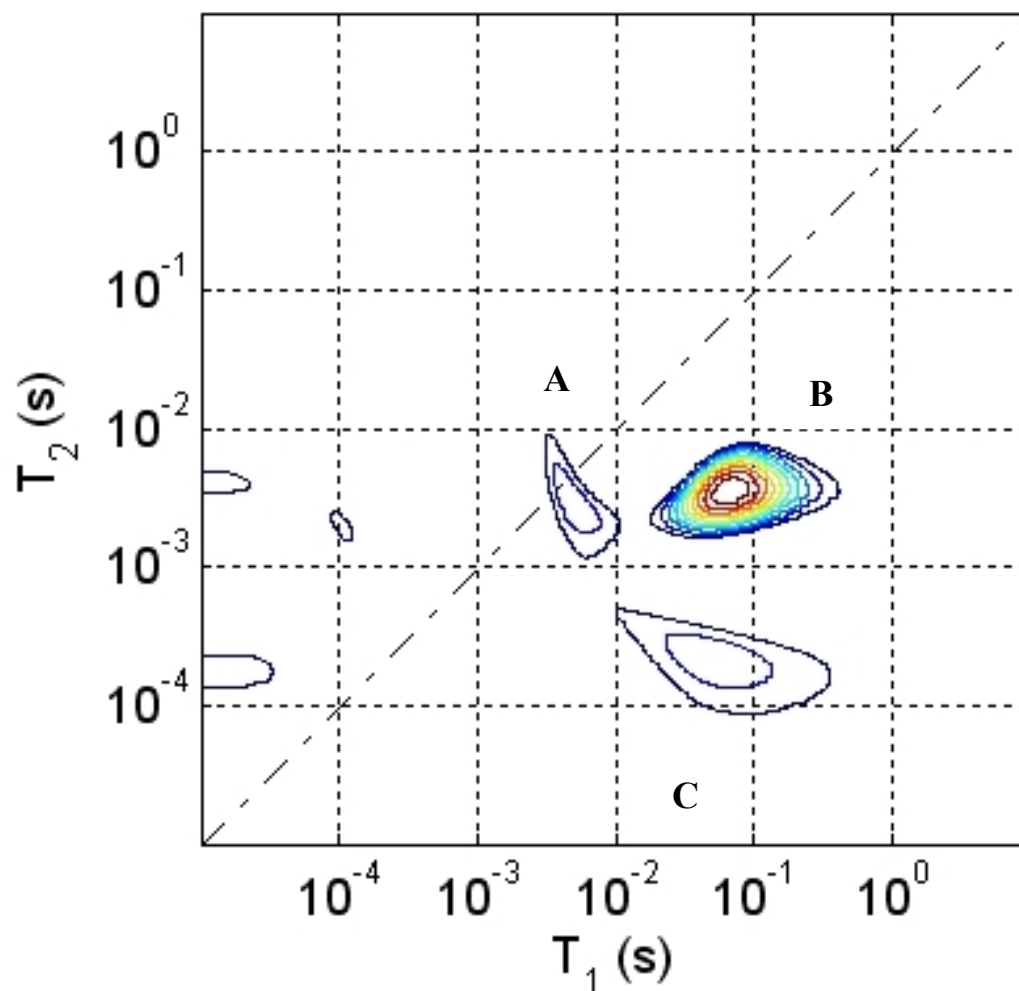
T ₁	253.4 ms
T ₂	1.6 ms
I	53 u.a.

C

T ₁	67.5 ms
T ₂	0.2 ms
I	49 u.a.

L'irraggiamento provoca la formazione di canali all'interno della parte amorfa delle microfibrille, come si evidenzia dallo scambio che si instaura tra i siti A e B rispetto al caso non irraggiato. I tempi di rilassamento T₁, rispetto al caso non irraggiato e idratato ad RH ambiente, sono significativamente aumentati, così come è aumentata la dispersione lungo i tempi di rilassamento longitudinali: la forma degli spot tende ad essere ovoidale da cui si deduce una maggiore dispersione della dinamica rotazionale dell'acqua, cosa che implica, in prima approssimazione, una più diversificata interazione con le "pareti" molecolari, conseguenza compatibile con la rottura delle catene cellulosiche per effetto dell'irraggiamento. Il valore sostanzialmente costante delle coordinate dello spot C indica che l'irraggiamento non modifica in modo apprezzabile la parte cristallina delle microfibrille, almeno con le dosi utilizzate in questo lavoro. Lo scambio aumentato tra i siti A e B conferma la rottura della geometria di confinamento mentre quello tra B e C si è ridotto rispetto al caso non irraggiato e idratato ad RH ambiente. La sostanziale costanza di T₂ degli spot A e B, a dispetto del probabile aumento delle strutture di confinamento (con il conseguente incremento di T₁), potrebbe indicare che il rilassamento trasversale non è condizionato da effetti paramagnetici associati alla presenza di estrattivi eventualmente presenti nei nostri campioni lignei.

NOCE IRRAGGIATO E IDRATATO AD RH SATURO



Mappa 4-Noce irraggiato e idratato ad RH saturo (RH=100% a T=25 °C). La tabella che segue riporta le coordinate rilassometriche dei picchi in figura (A,B,C) e il valore delle loro intensità I. L'intensità è relativa alla popolazione di spin cui sono associate le coordinate rilassometriche del picco.

A

T ₁	5.2 ms
T ₂	2.8 ms
I	107 u.a.

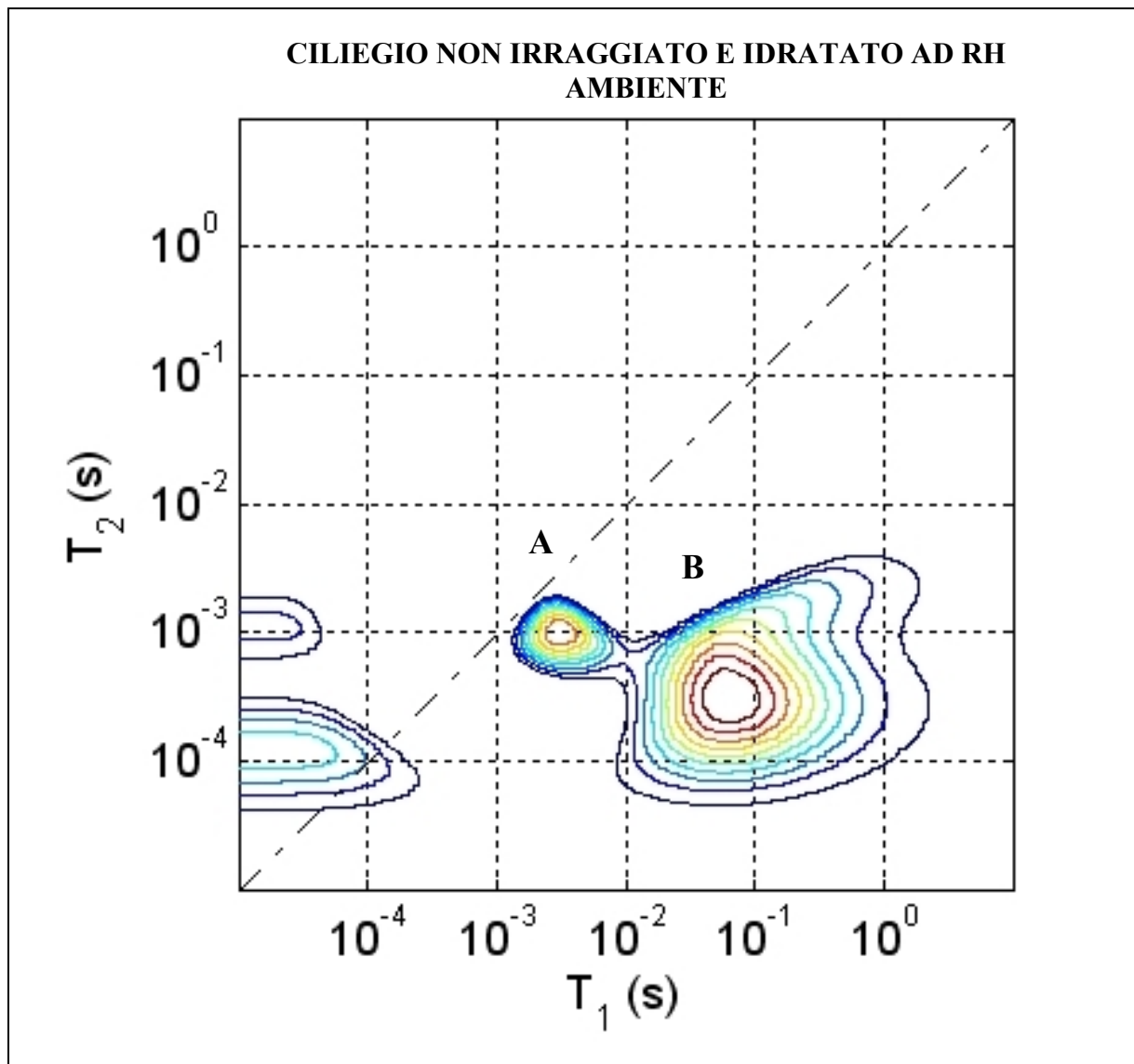
B

T ₁	67.5 ms
T ₂	3.7 ms
I	428 u.a.

C

T ₁	54.8 ms
T ₂	0.2 ms
I	105 u.a.

L'idratazione, in condizione di RH saturo, dopo l'irraggiamento evidenzia maggiormente il danno da radiazione: l'acqua in eccesso penetra facilmente nella struttura più "aperta" A-B (evidenziata nel caso del non irraggiato e idratato in condizioni di RH saturo), con prevalenza nella struttura con maggiore capacità di adsorbimento, B. L'assenza di dinamica di scambio (quantitativamente la popolazione di scambio tra i siti è adesso irrilevante rispetto alla popolazione del sito B) rende i valori di T₁ per i siti A, B e C molto diversi da quelli misurati in assenza di irraggiamento. Questo vale anche per T₂.



Mappa 5-Ciliegio non irraggiato e idratato ad RH ambiente (RH=50% a T=25 °C). La tabella che segue riporta le coordinate rilassometriche dei picchi in figura (A,B) e il valore delle loro intensità I. L'intensità è relativa alla popolazione di spin cui sono associate le coordinate rilassometriche del picco.

A

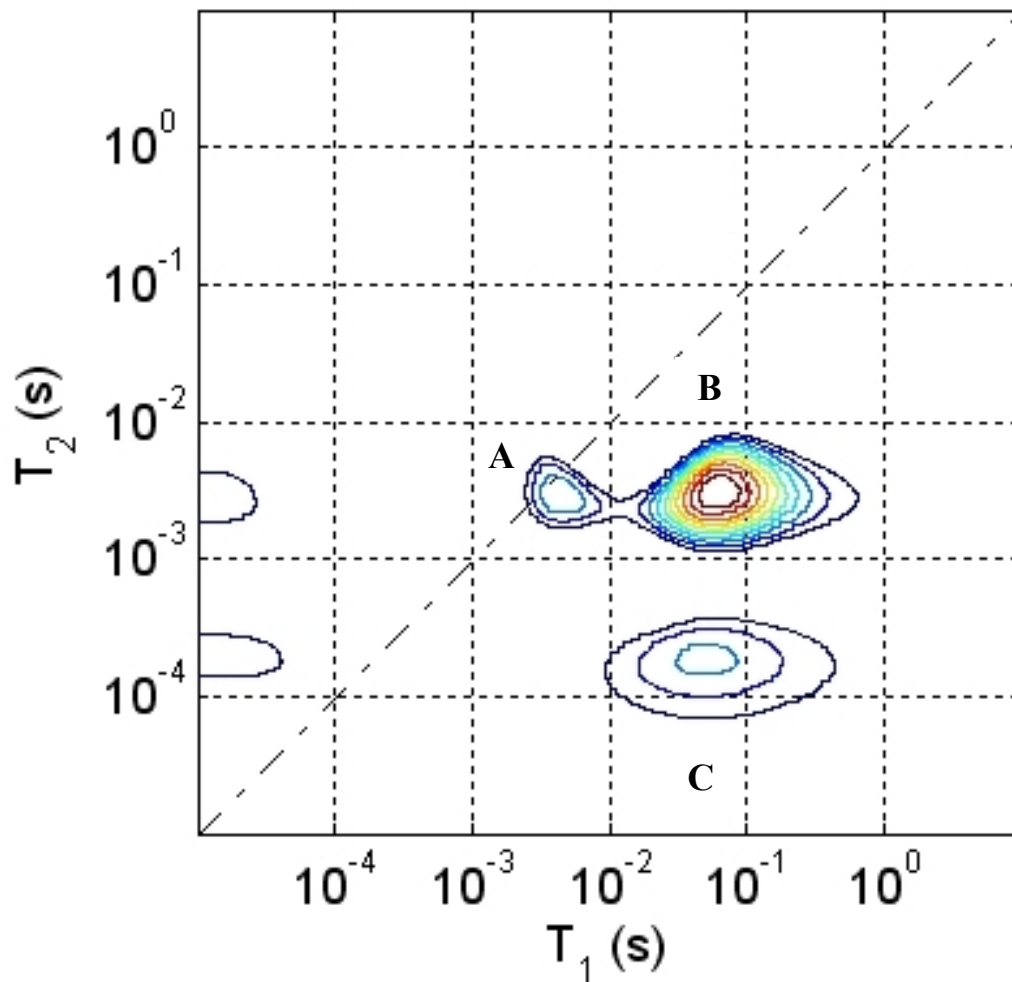
T ₁	3.2 ms
T ₂	3.9 ms
I	66 u.a.

B

T ₁	62.9 ms
T ₂	0.3 ms
I	80 u.a.

I picchi A e B sono associabili, come nel caso del noce nelle stesse condizioni, a popolazioni di spin localizzate prevalentemente nelle strutture amorfe. Si vedrà nel seguito che il picco B è in realtà la sovrapposizione, in scambio veloce, con una popolazione di spin a basso T₂. Il parziale scambio tra A e B è indice del fatto che tutte le popolazioni di spin sono in scambio.

CILIEGIO NON IRRAGGIATO E IDRATATO AD RH SATURO



Mapa 6-Ciliegio non irraggiato e idratato ad RH saturo (RH=100% a T=25 °C). La tabella che segue riporta le coordinate rilassometriche dei picchi in figura (A,B,C) e il valore delle loro intensità I. L'intensità è relativa alla popolazione di spin cui sono associate le coordinate rilassometriche del picco.

A

T ₁	4.5 ms
T ₂	3.0 ms
I	111 u.a.

B

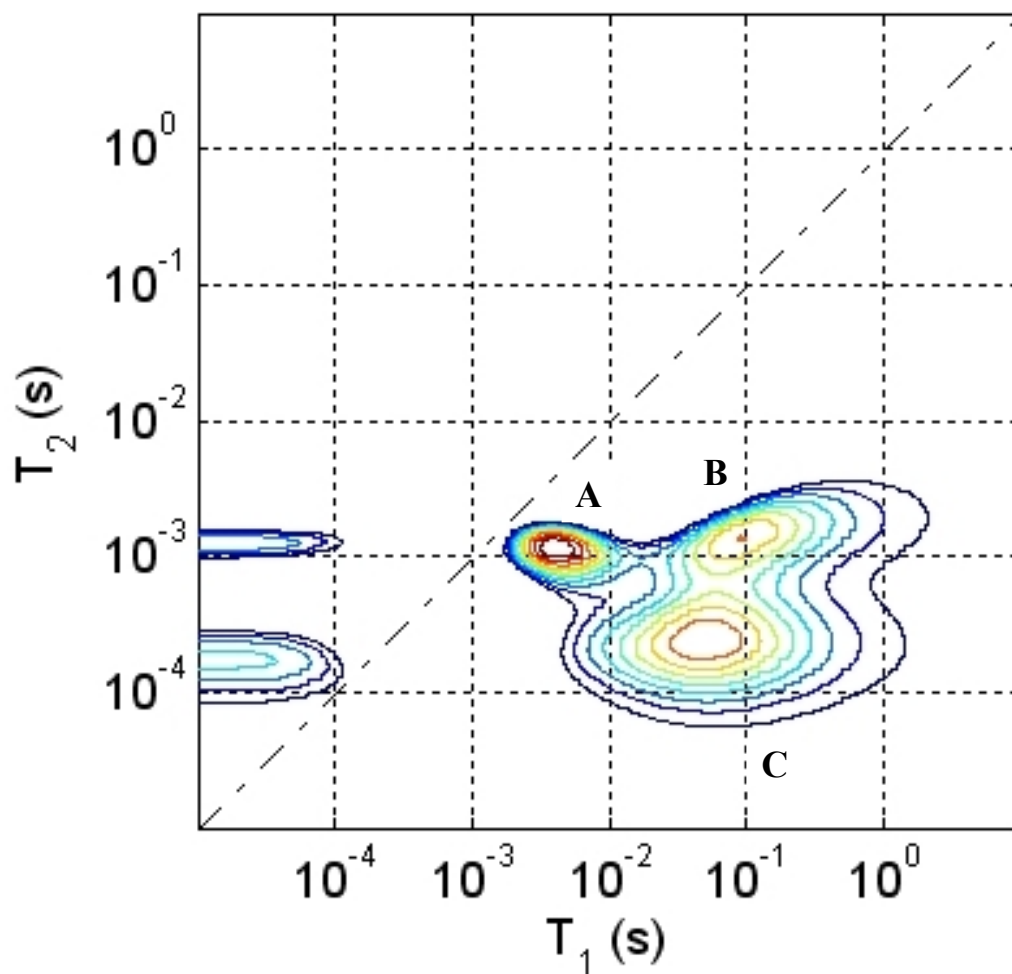
T ₁	63.0 ms
T ₂	3.2 ms
I	311 u.a.

C

T ₁	51.1 ms
T ₂	0.2 ms
I	93 u.a.

Nel caso del ciliegio non irraggiato e idratato ad RH saturo, come nel caso del noce, lo scambio con l'acqua più mobile separa i picchi, anche se A e B restano parzialmente in scambio. Come anticipato, il picco B del campione idratato ad RH ambiente risulta essere la sovrapposizione in scambio veloce di un picco relativo all'acqua presente nelle strutture amorfe (B) e di uno relativo all'acqua più legata (C). I siti della regione amorfa, come prevedibile, sono quelli che ospitano le molecole di acqua adsorbita in quantità maggiore.

CILIEGIO IRRAGGIATO E IDRATATO AD RH AMBIENTE



Mappa 7- Ciliegio irraggiato e idratato ad RH ambiente (RH=50% a T=25 °C). La tabella che segue riporta le coordinate rilassometriche dei picchi in figura (A,B,C) e il valore delle loro intensità I. L'intensità è relativa alla popolazione di spin cui sono associate le coordinate rilassometriche del picco.

A

T ₁	4.2 ms
T ₂	1.2 ms
I	89 u.a.

B

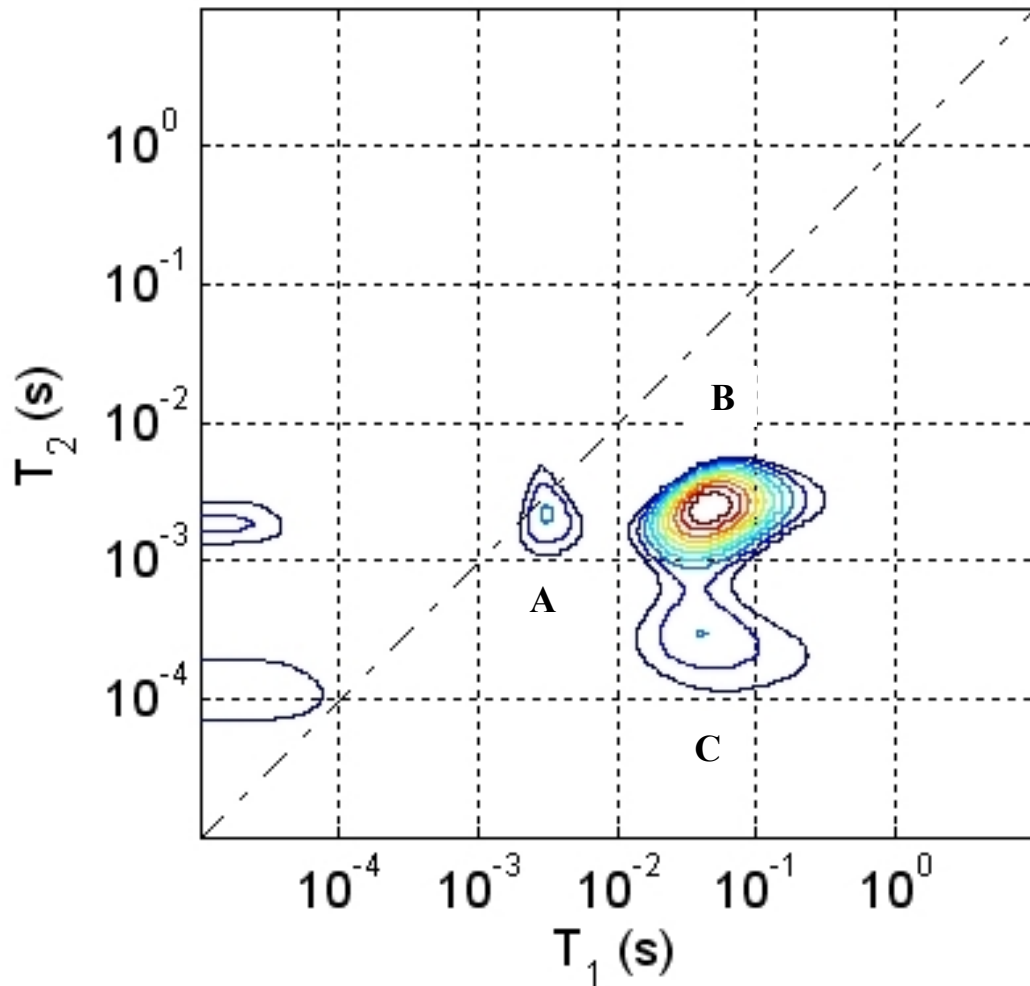
T ₁	89.1 ms
T ₂	1.3 ms
I	64 u.a.

C

T ₁	51.1 ms
T ₂	0.2 ms
I	72 u.a.

L'incremento di T₁ di A e di B, rispetto al valore medio di scambio del caso non irraggiato e idratato ad RH ambiente, suggerisce che sia intervenuto, con l'irraggiamento, un cambiamento delle strutture di confinamento unitamente ad una variazione delle modalità delle interazioni che determinano il comportamento di T₁. Questo è confermato anche dalla comparsa del terzo picco che è indice del cambiamento della dinamica di scambio evidentemente dovuta ad una variazione morfologico-strutturale. In questo campione non c'è una separazione netta tra la mobilità dell'acqua presente nelle strutture amorfe rispetto a quella presente nell'interfaccia amorfo-cristallina. Il cambiamento strutturale che si evince da questa mappa è compatibile con la degradazione delle strutture cellulosiche.

CILIEGIO IRRAGGIATO E IDRATATO AD RH SATURO



Mappa 8- Ciliegio irraggiato e idratato a RH saturo (RH=100% a T=25 °C). La tabella che segue riporta le coordinate rilassometriche dei picchi in figura (A,B,C) e il valore delle loro intensità I. L'intensità è relativa alla popolazione di spin cui sono associate le coordinate rilassometriche del picco.

A

T ₁	3.2 ms
T ₂	2.2 ms
I	82 u.a.

B

T ₁	47.7 ms
T ₂	2.4 ms
I	289 u.a.

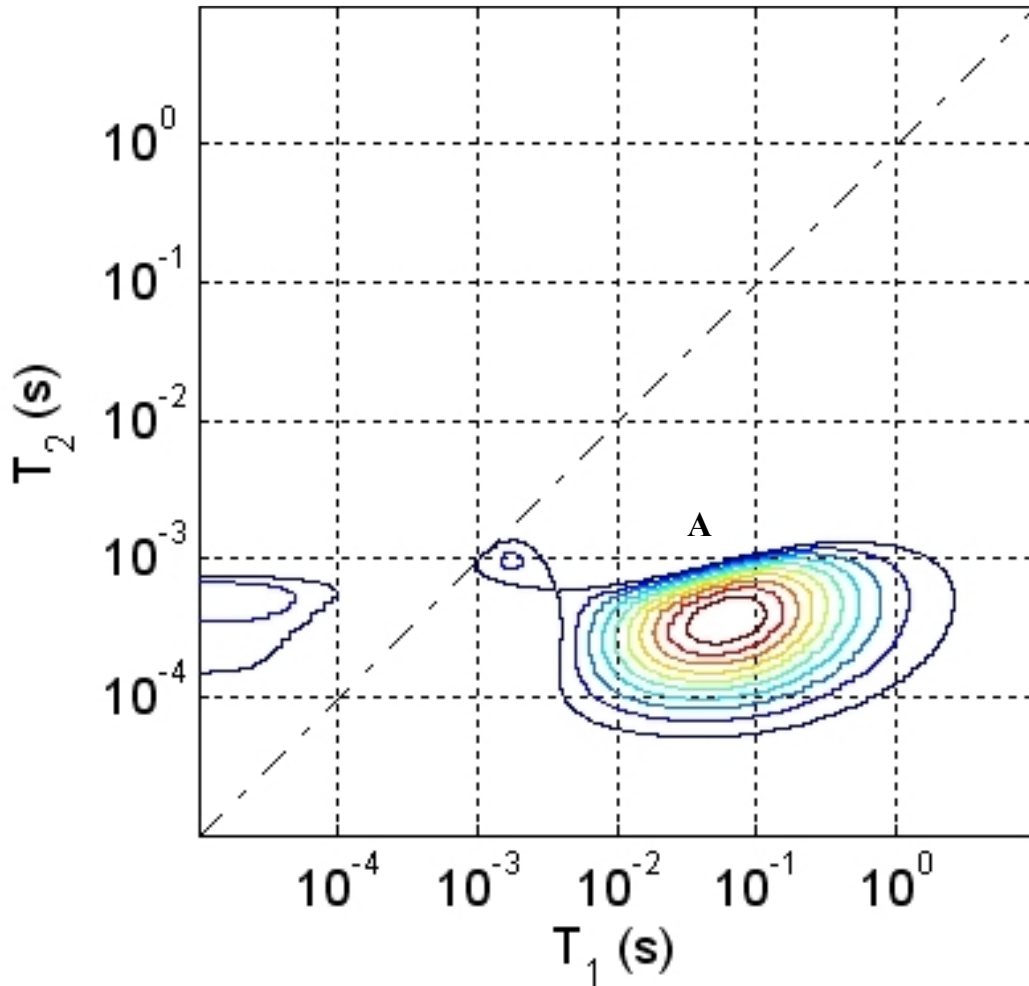
C

T ₁	41.5 ms
T ₂	0.3 ms
I	79 u.a.

Nel caso del campione ciliegio irraggiato e idratato ad RH saturo l'idratazione mette in evidenza il danno da radiazione. L'acqua in eccesso penetra assai facilmente nella struttura B: infatti mentre le popolazioni A e C restano ancora abbastanza simili rispetto al caso irraggiato e idratato ad RH ambiente, quella di B cresce di un fattore circa 5. Inoltre rispetto al caso non irraggiato ed idratato ad RH saturo, le popolazioni in A e C sono meno interessate dallo scambio con l'acqua mobile, come si evidenzia da una riduzione della dinamica di scambio tra i siti A, B e C. Questo è compatibile con la formazione di cross-linking. La riduzione della dinamica di scambio e le variazioni morfologico-strutturali rendono i valori di T₁ per i siti A,B e C diversi da quelli misurati per l'irraggiato e idratato ad RH ambiente e da quelli del campione non irraggiato e idratato ad RH saturo.

Questo vale anche per il T₂.

CASTAGNO NON IRRAGGIATO E IDRATATO AD RH AMBIENTE



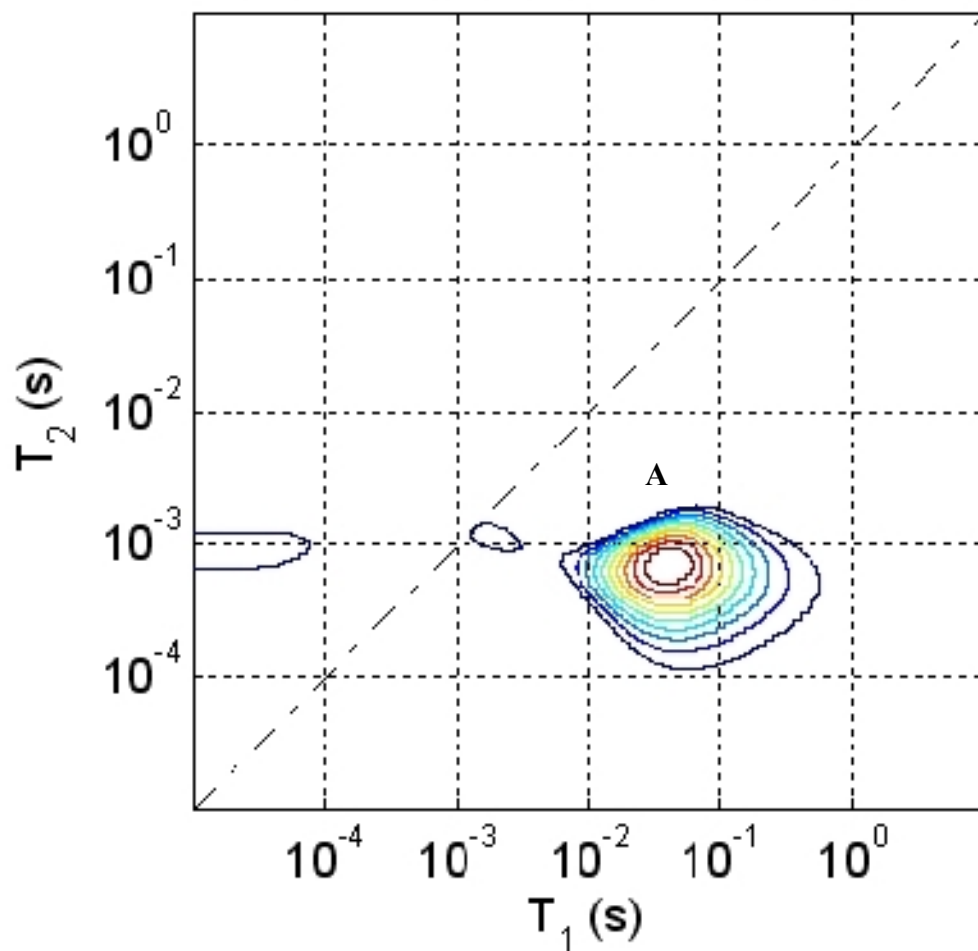
Mappa 9- Castagno non irraggiato e idratato ad RH ambiente (RH=50% a T=25 °C). La tabella che segue riporta le coordinate rilassometriche del picco in figura (A) e il valore della sua intensità I. L'intensità è relativa alla popolazione di spin cui sono associate le coordinate rilassometriche del picco. L'intensità del picco secondario è trascurabile e non se ne terrà conto.

A

T ₁	62.9 ms
T ₂	0.4 ms
I	13 u.a.

In questo caso la mappa è composta da un solo picco che probabilmente rappresenta, in scambio veloce, quello che erano i tre picchi delle mappe precedenti. Il picco secondario è irrilevante dal punto di vista dell'intensità. La forma dello spot sembra indicare una simmetria del comportamento dei tempi di rilassamento che fa escludere effetti paramagnetici.

CASTAGNO NON IRRAGGIATO E IDRATATO AD RH SATURO



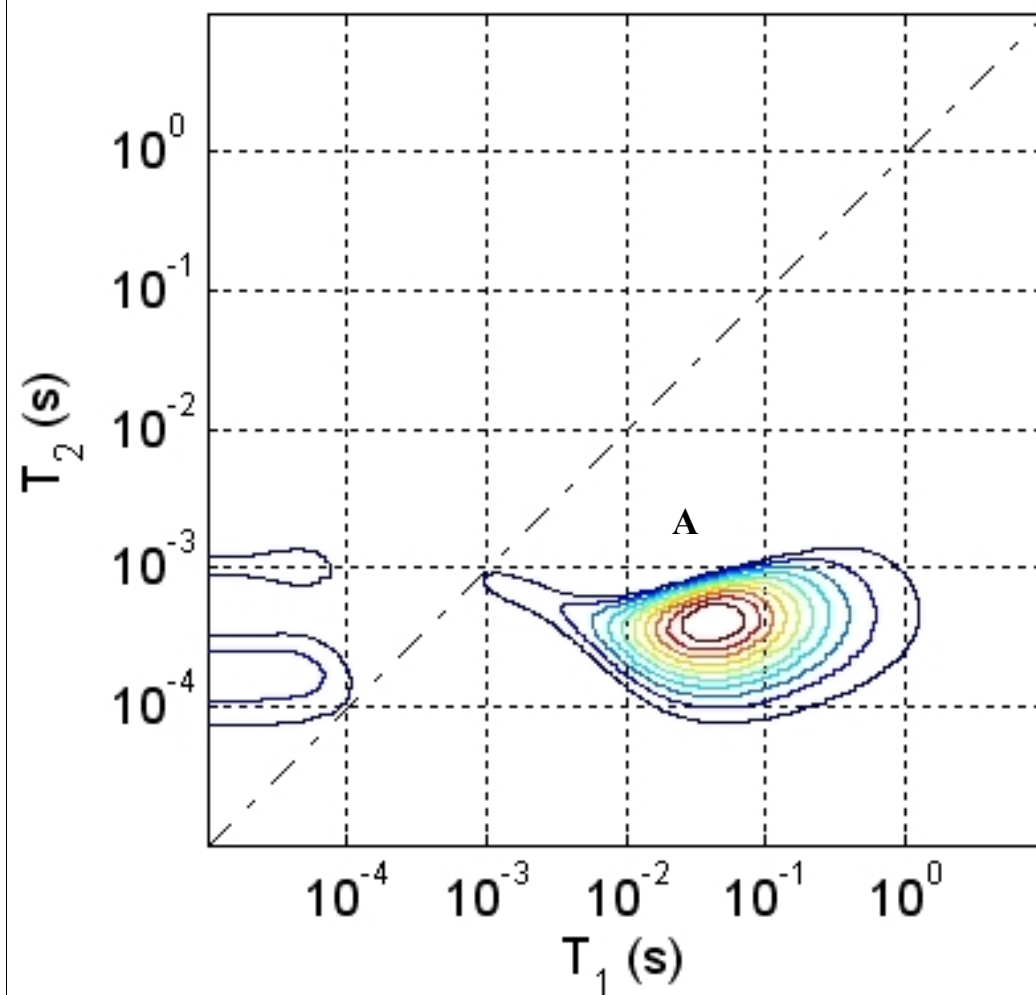
Mappa 10- Castagno non irradiato e idratato ad RH saturo (RH=100% a T=25 °C). La tabella che segue riporta le coordinate rilassometriche del picco in figura (A) e il valore della sua intensità I. L'intensità è relativa alla popolazione di spin cui sono associate le coordinate rilassometriche del picco.

A

T ₁	44.5 ms
T ₂	0.7 ms
I	32 u.a.

Nel caso non irraggiato e idratato ad RH saturo si nota la crescita di T₂ dovuta all'aggiunta di acqua più mobile. L'unicità dello spot indica che il sistema resta in scambio veloce anche in queste condizioni e che la variazione di T₁ è il risultato di questa dinamica che potrebbe essere approfondita soltanto mediante una serie di misure mirate alla valutazione dei tempi di scambio.

CASTAGNO IRRAGGIATO E IDRATATO AD RH AMBIENTE



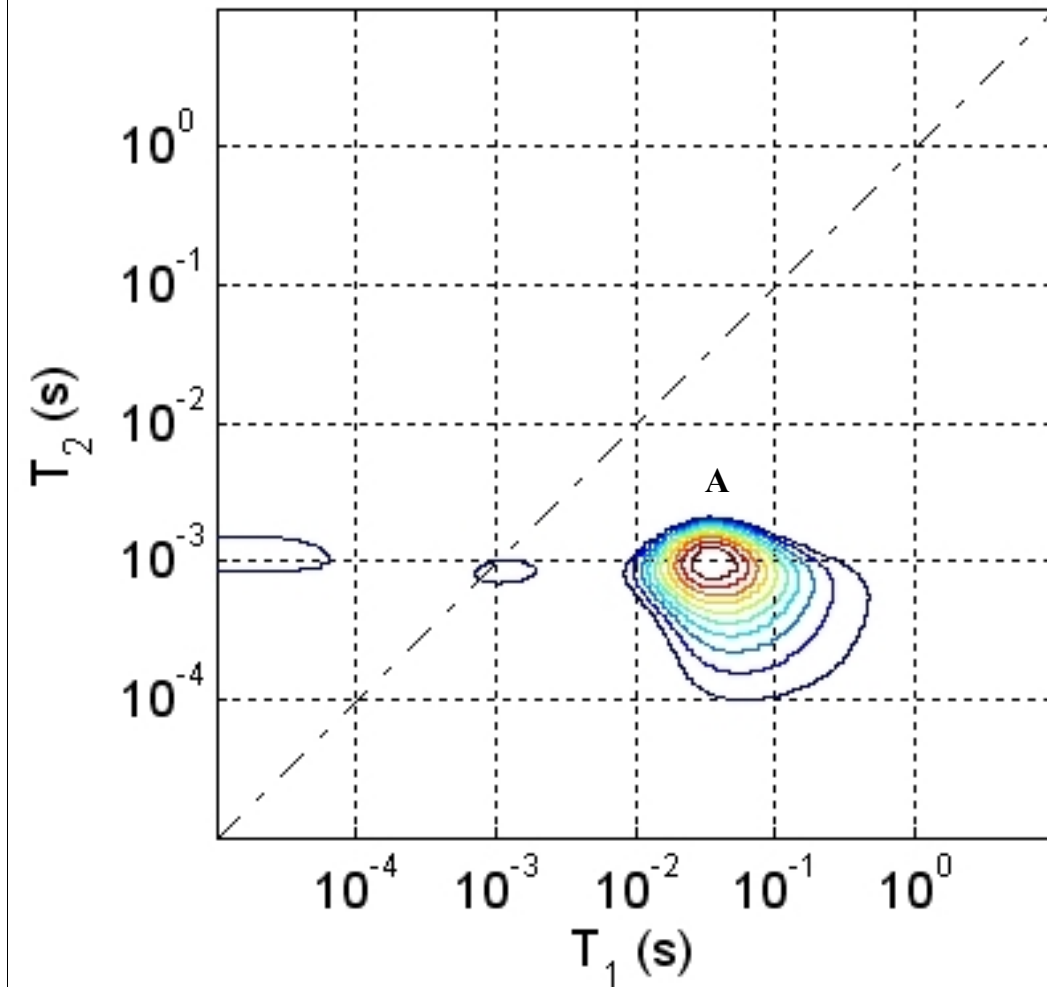
Mappa 11- Castagno irraggiato e idratato a RH ambiente (RH=50% a T=25 °C). La tabella che segue riporta le coordinate rilassometriche del picco in figura e il valore della sua intensità I. L'intensità I è relativa alla popolazione di spin cui sono associate le coordinate rilassometriche del picco.

A

T ₁	44.5 ms
T ₂	0.2 ms
I	14 u.a.

In questo caso l'unico spot che descrive la correlazione del rilassamento NMR mostra la significativa diminuzione del rilassamento trasversale T₂ rispetto al caso non irraggiato ed idratato ad RH ambiente. Pur essendo la mappa frutto dello scambio tra le tre probabili popolazioni di spin, perché si abbassi il T₂ deve abbassarsi fortemente almeno uno dei rilassamenti trasversali. Questo indica che qualche popolazione di spin ha ridotto la propria mobilità, fatto questo compatibile con la formazione di cross-linking. La deformazione ovaloide della mappa nella direzione di T₁ indica ulteriormente che la struttura rilassometrica del sistema è cambiata, in particolare per il diminuito spread di T₂ condizionato dall'aumentato confinamento.

CASTAGNO IRRAGGIATO E IDRATATO AD RH SATURO



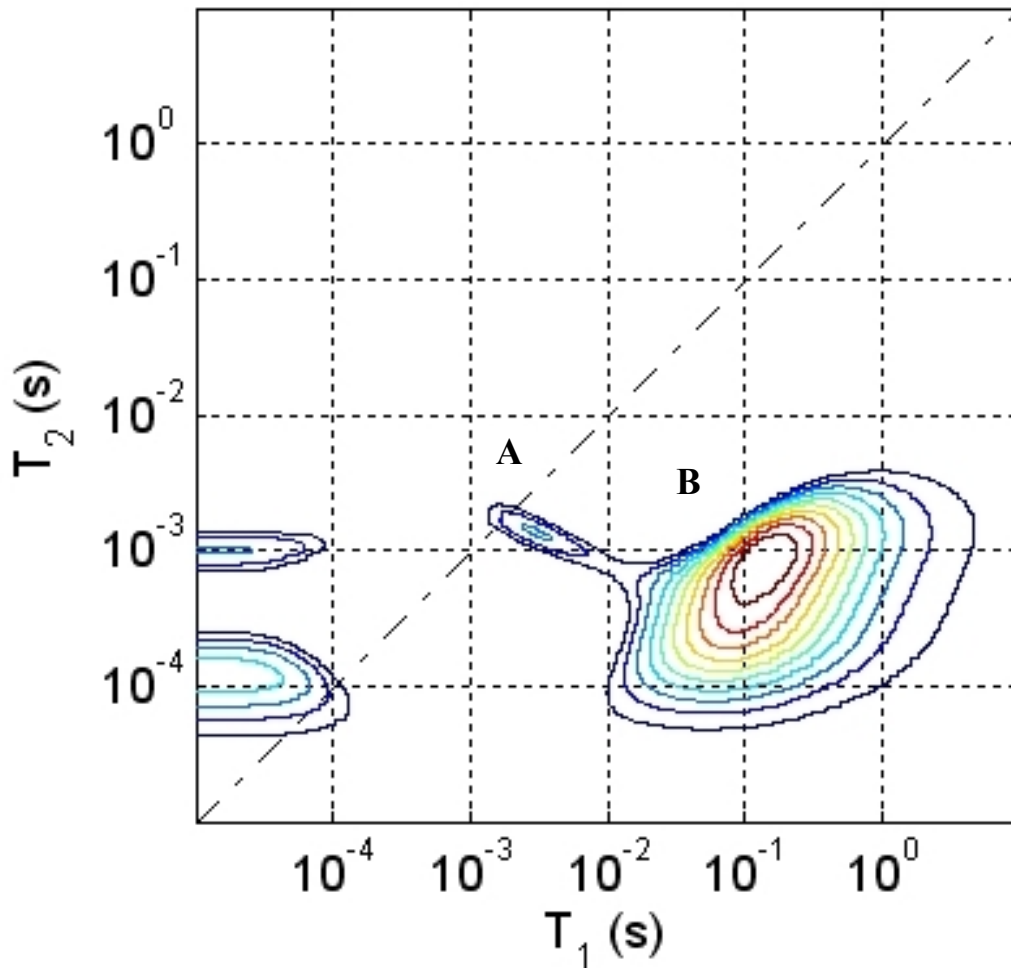
Mappa 12- Castagno irraggiato e idratato ad RH saturo (RH=100% a T=25 °C). La tabella che segue riporta le coordinate rilassometriche del picco in figura e il valore della sua intensità I. L'intensità è relativa alla popolazione di spin cui sono associate le coordinate rilassometriche del picco. L'intensità del picco secondario è trascurabile e non se ne terrà conto.

A

T ₁	36.1 ms
T ₂	1.0 ms
I	37 u.a.

In questo caso il tempo di rilassamento trasversale T₂ cresce per effetto dell'acqua esterna rispetto al T₂ del sistema irraggiato ed idratato ad RH ambiente. Inoltre tale tempo di rilassamento è maggiore del T₂ del caso non irraggiato e idratato ad RH saturo. Questo, dal momento che è supposta la formazione di crosslinking nel caso irraggiato, è spiegabile con il fatto che l'acqua adsorbita dal campione irraggiato ed idratato ad RH saturo resta esterna alle strutture crosslinked con conseguente maggiore mobilità rispetto al caso del campione non irraggiato e idratato ad RH saturo, dove l'acqua, invece, entra all'interno delle strutture in scambio. La media di questa acqua più mobile porta quindi ad un valore di T₂ superiore a quella del caso non irraggiato.

MOGANO NON IRRAGGIATO E IDRATATO AD RH AMBIENTE



Mappa 13- Mogano non irraggiato e idratato a RH ambiente (RH=50% a T=25 °C). La tabella che segue riporta le coordinate rilassometriche dei picchi in figura (A,B) e il valore delle loro intensità I. L'intensità è relativa alla popolazione di spin cui sono associate le coordinate rilassometriche del picco.

A

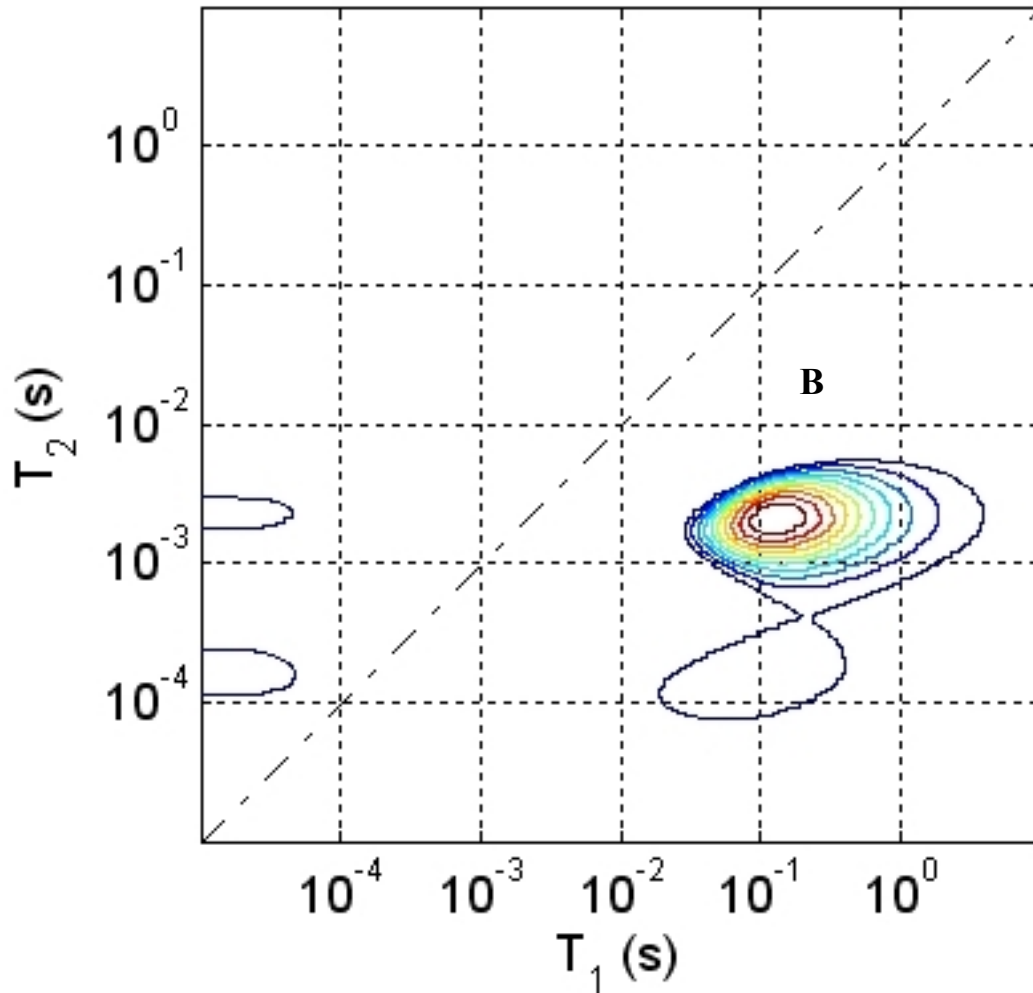
T ₁	3.0 ms
T ₂	1.4 ms
I	3 u.a.

B

T ₁	144.8 ms
T ₂	0.8 ms
I	10 u.a.

Anche in questo caso, dei tre probabili siti di residenza dell'acqua, due sono in scambio veloce in B; c'è inoltre uno scambio parziale tra A e B. Anche per questa specie valgono i commenti fatti per le specie precedenti.

MOGANO NON IRRAGGIATO E IDRATATO AD RH SATURO



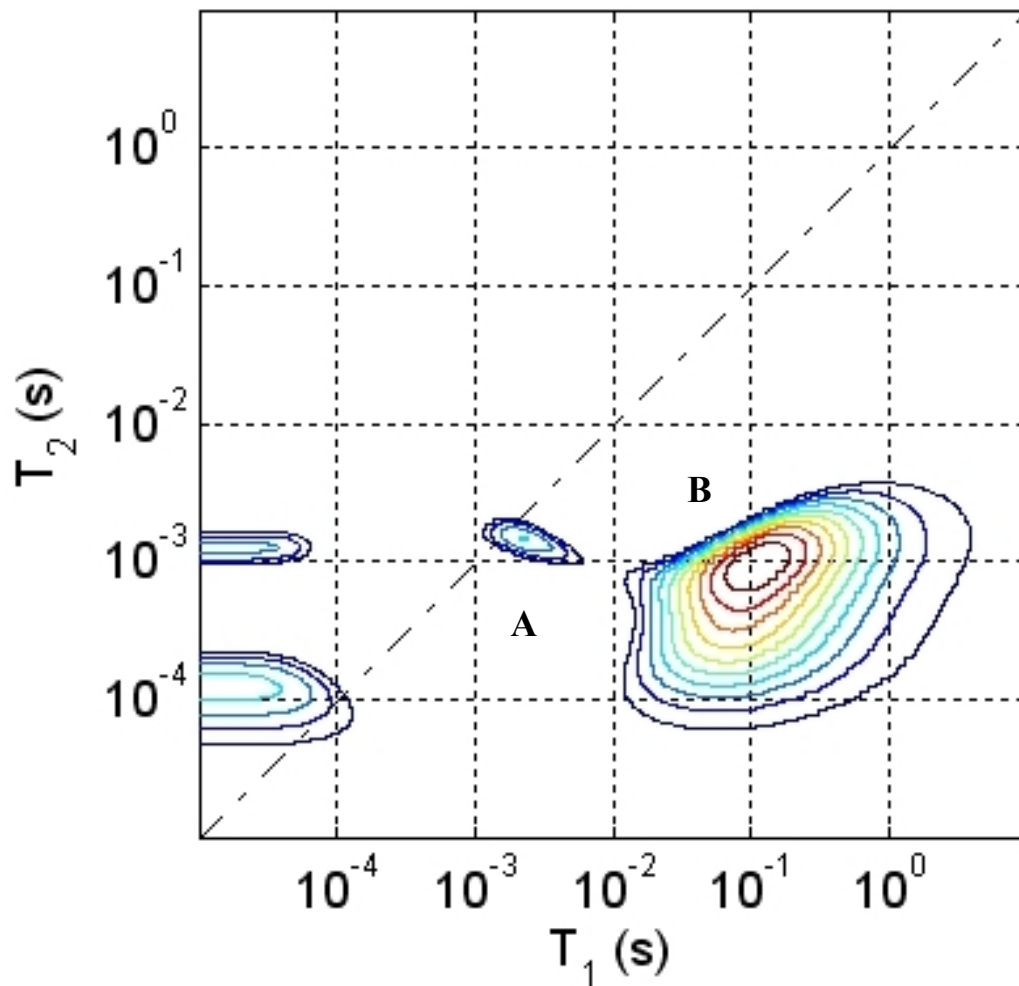
Mappa 14- Mogano non irraggiato e idratato ad RH saturo (RH=100% a T=25 °C). La tabella che segue riporta le coordinate rilassometriche del picco in figura (B) e il valore della sua intensità I. L'intensità è relativa alla popolazione di spin cui sono associate le coordinate rilassometriche del picco. Il picco secondario viene trascurato per la sua ampiezza particolarmente bassa.

B

T ₁	126.0 ms
T ₂	2.1 ms
I	41 u.a.

L'aggiunta di acqua più mobile fa aumentare il tempo di rilassamento trasversale T₂ e lo scambio veloce con l'acqua ingloba in uno unico spot i differenti picchi.

MOGANO IRRAGGIATO E IDRATATO AD RH AMBIENTE



Mappa 15-Mogano irraggiato e idratato ad RH ambiente (RH=50% a T=25 °C). La tabella che segue riporta le coordinate rilassometriche dei picchi in figura (A,B) e il valore delle loro intensità I. L'intensità è relativa alla popolazione di spin cui sono associate le coordinate rilassometriche del picco.

A

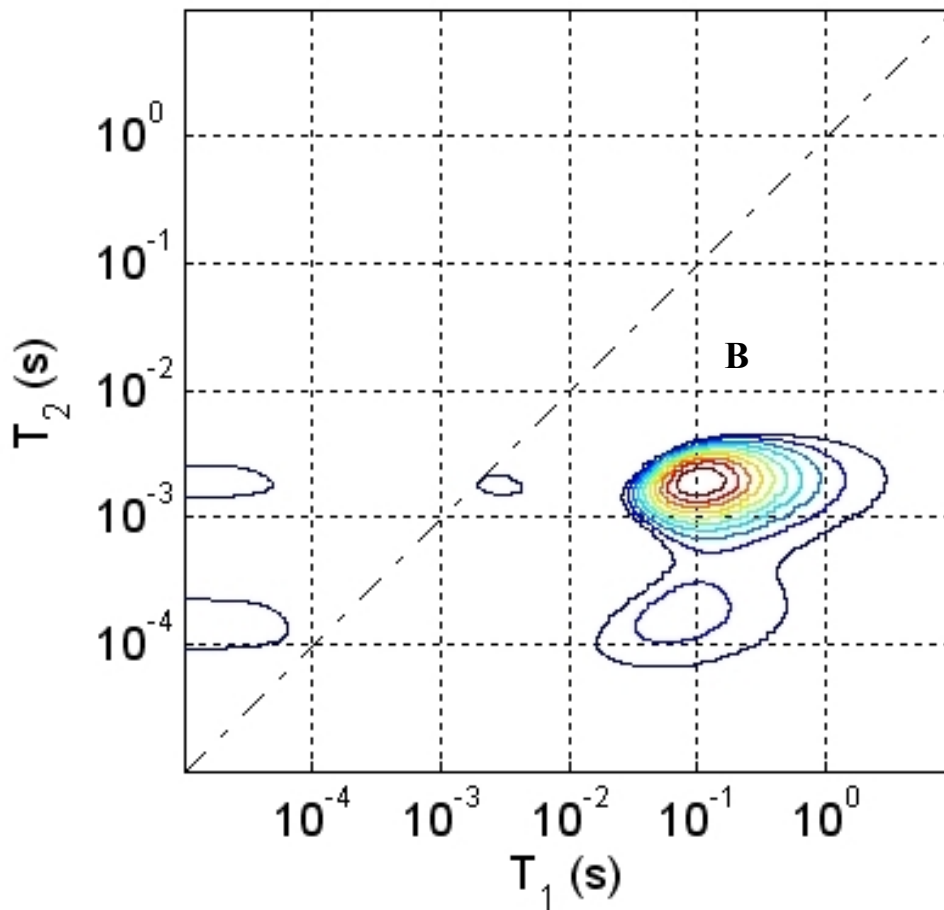
T ₁	2.2 ms
T ₂	1.5 ms
I	35 u.a.

B

T ₁	109.7 ms
T ₂	1.0 ms
I	96 u.a.

Con l'irraggiamento, rispetto al non irraggiato nelle stesse condizioni di idratazione, non si apprezzano particolari variazioni del tempo di rilassamento trasversale T₂ mentre la variazione del tempo longitudinale T₁ del picco B potrebbe essere indice di un cambiamento dell'ambiente molecolare che determina la diffusione rotazionale dell'acqua. Probabilmente vi è un effetto di degradazione del polimero che non modifica apprezzabilmente il confinamento dell'acqua.

MOGANO IRRAGGIATO E IDRATATO AD RH SATURO



Mappa 16-Mogano irraggiato e idratato ad RH saturo (RH=100% a T=25 °C). La tabella che segue riporta le coordinate rilassometriche del picco in figura (B,C) e il valore delle loro intensità I. L'intensità è relativa alla popolazione di spin cui sono associate le coordinate rilassometriche del picco.

B

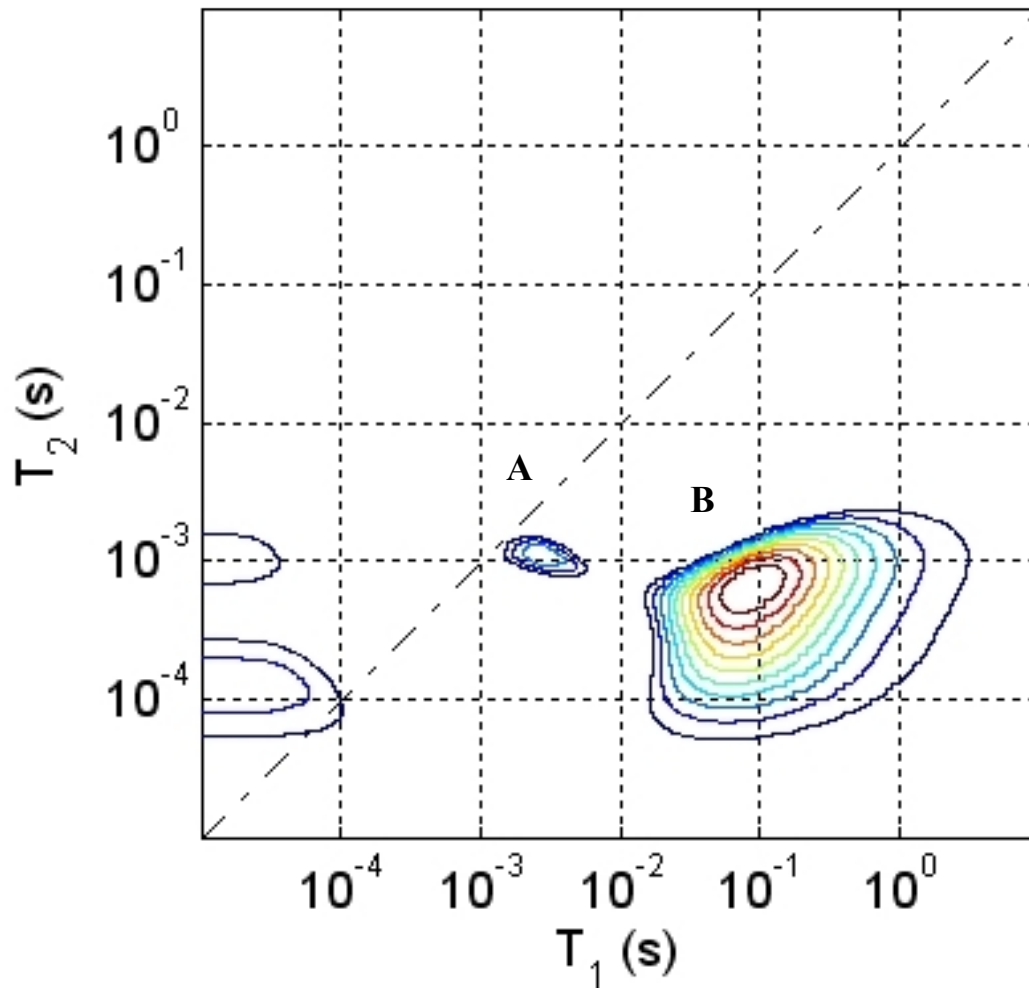
T ₁	122.3 ms
T ₂	2.0 ms
I	45 u.a.

C

T ₁	83.1 ms
T ₂	0.2 ms
I	13 u.a.

Le variazioni dei tempi di rilassamento, rispetto a quelli del campione non irraggiato e idratato ad RH saturo, sono irrilevanti. Questo conferma che gli effetti dell'irraggiamento, nel caso di questa specie lignea, sono abbastanza trascurabili. Probabilmente il mogano ha una bassa sezione d'urto nei riguardi dei meccanismi, descritti nel capitolo 3, relativi agli effetti della radiazione ionizzante. Tale considerazione è validata anche da quanto già osservato nel caso del mogano irraggiato e idratato ad RH ambiente rispetto al caso non irraggiato, nelle medesime condizioni di idratazione.

QUERCIA NON IRRAGGIATA E IDRATATA AD RH AMBIENTE



Mapa 17- Quercia non irraggiata e idratata ad RH ambiente (RH=50% a T=25 °C). La tabella che segue riporta le coordinate rilassometriche dei picchi in figura (A,B) e il valore delle loro intensità I. L'intensità è relativa alla popolazione di spin cui sono associate le coordinate rilassometriche del picco.

A

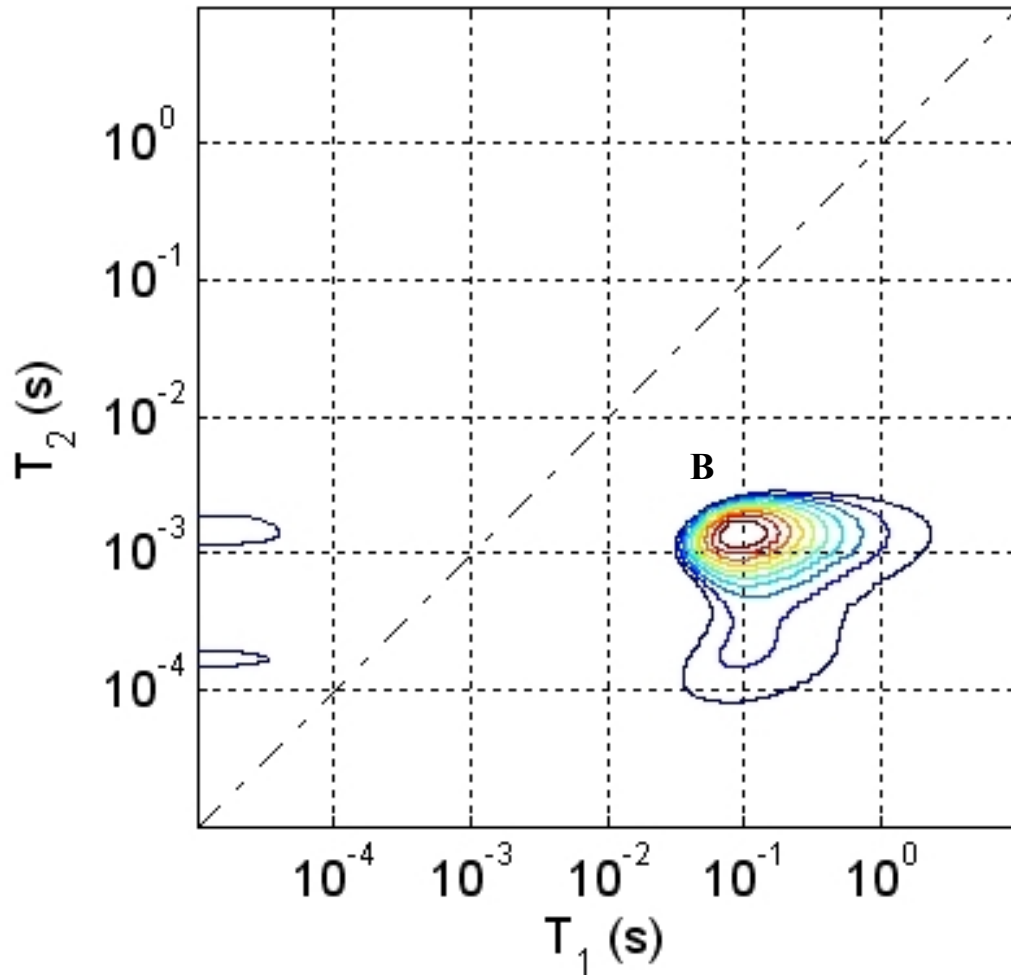
T ₁	2.8 ms
T ₂	1.1 ms
I	11 u.a.

B

T ₁	83.1 ms
T ₂	0.6 ms
I	30 u.a.

La mappa della quercia è molto simile a quella del mogano nelle medesime condizioni, per cui valgono le stesse considerazioni.

QUERCIA NON IRRAGGIATA E IDRATATA AD RH SATURO



Mappa 18- Quercia non irradiata e idratata ad RH saturo (RH=100% a T=25 °C). La tabella che segue riporta le coordinate rilassometriche del picco in figura (B) e il valore della sua intensità I. L'intensità è relativa alla popolazione di spin cui sono associate le coordinate rilassometriche del picco.

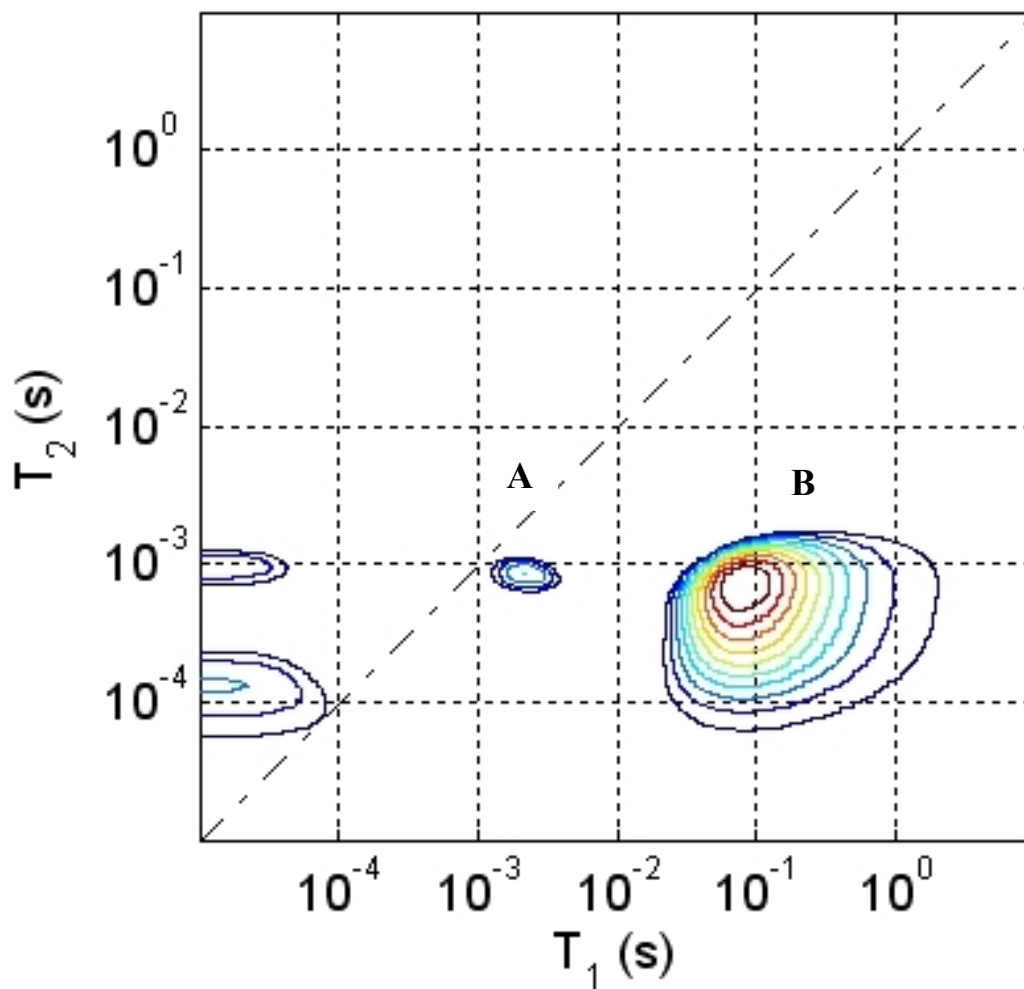
B

T ₁	95.5 ms
T ₂	1.4 ms
I	78 u.a.

Anche in questo caso la mappa è simile a quella del mogano nelle medesime condizioni.

Valgono le stesse considerazioni.

QUERCIA IRRAGGIATA E IDRATATA AD RH AMBIENTE



Mappa 19- Quercia irraggiata e idratata a RH ambiente (RH=50% a T=25 °C). La tabella che segue riporta le coordinate rilassometriche dei picchi in figura (A,B) e il valore delle loro intensità I. L'intensità è relativa alla popolazione di spin cui sono associate le coordinate rilassometriche del picco.

A

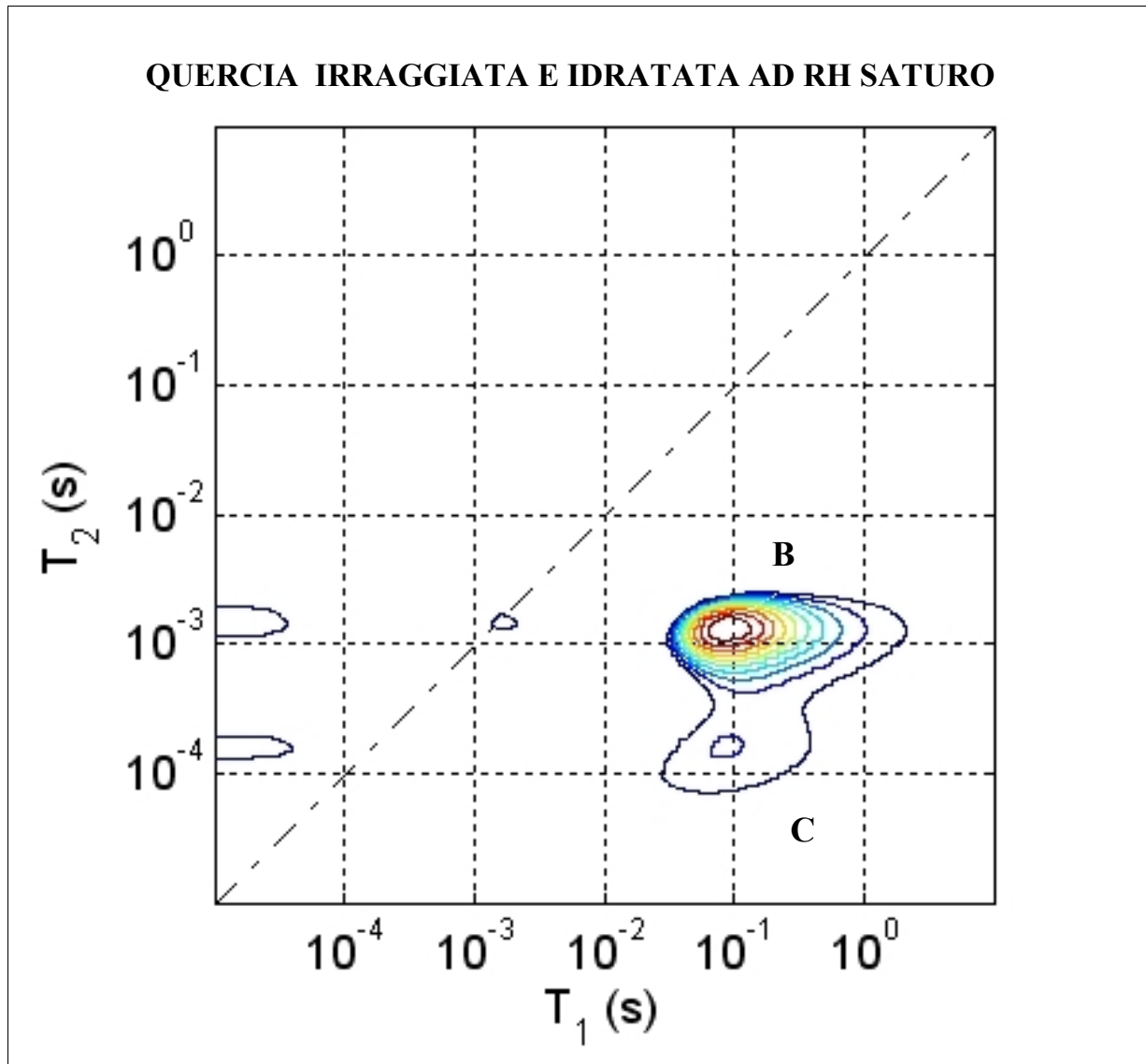
T ₁	2.3 ms
T ₂	0.8 ms
I	12 u.a.

B

T ₁	83.1 ms
T ₂	0.7 ms
I	32 u.a.

Anche in questo caso la mappa è simile a quella del mogano e per essa valgono le stesse considerazioni.

QUERCIA IRRAGGIATA E IDRATATA AD RH SATURO



Mappa 20- Quercia irraggiata e idratata ad RH saturo (RH=100% a T=25 °C). La tabella che segue riporta le coordinate rilassometriche dei picchi in figura (B,C) e il valore delle loro intensità I. L'intensità è relativa alla popolazione di spin cui sono associate le coordinate rilassometriche del picco.

B

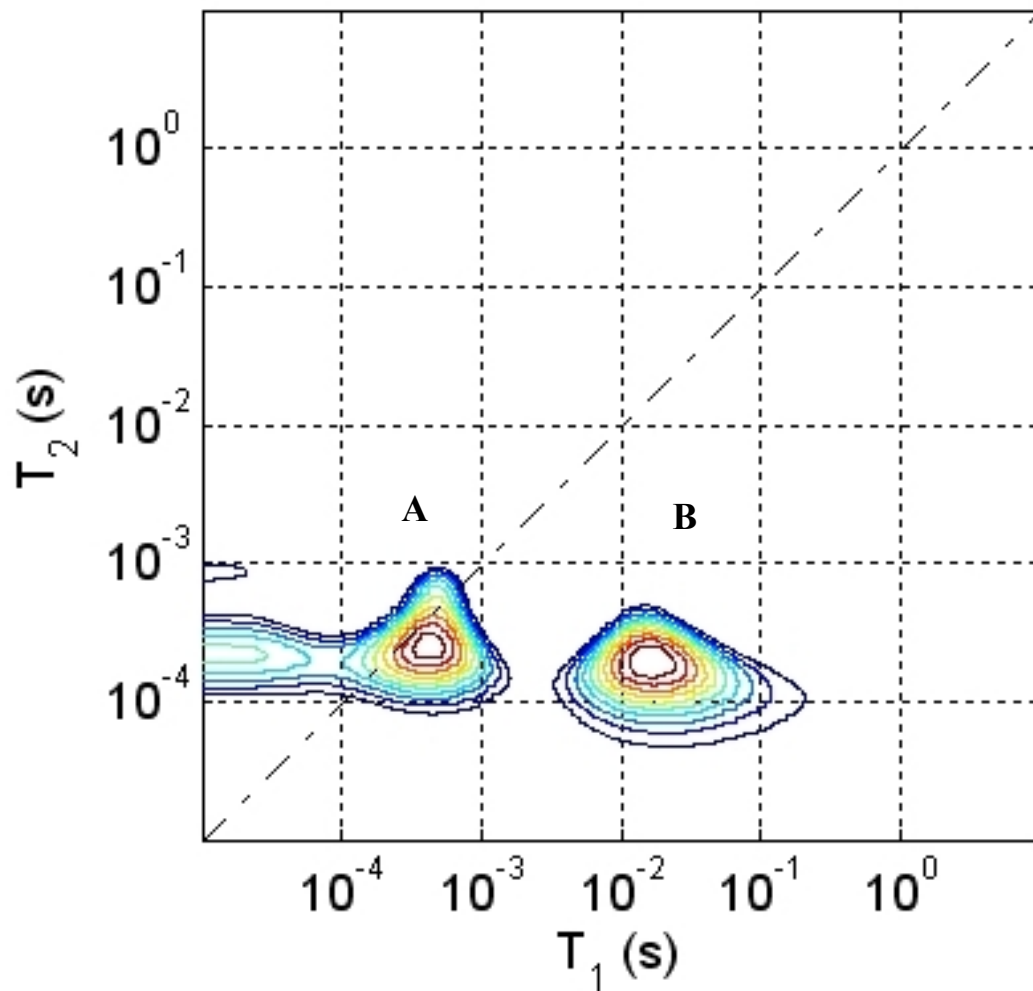
T ₁	89.1 ms
T ₂	1.3 ms
I	85 u.a.

C

T ₁	89.1 ms
T ₂	0.2 ms
I	16 u.a.

Anche in questo caso valgono le considerazioni fatte per il mogano.

ABETE NON IRRAGGIATO E IDRATATO AD RH AMBIENTE



Mappa 21- Abete non irraggiato e idratato ad RH ambiente (RH=50% a T=25 °C). La tabella che segue riporta le coordinate rilassometriche dei picchi in figura (A,B) e il valore delle loro intensità I. L'intensità è relativa alla popolazione di spin cui sono associate le coordinate rilassometriche del picco.

A

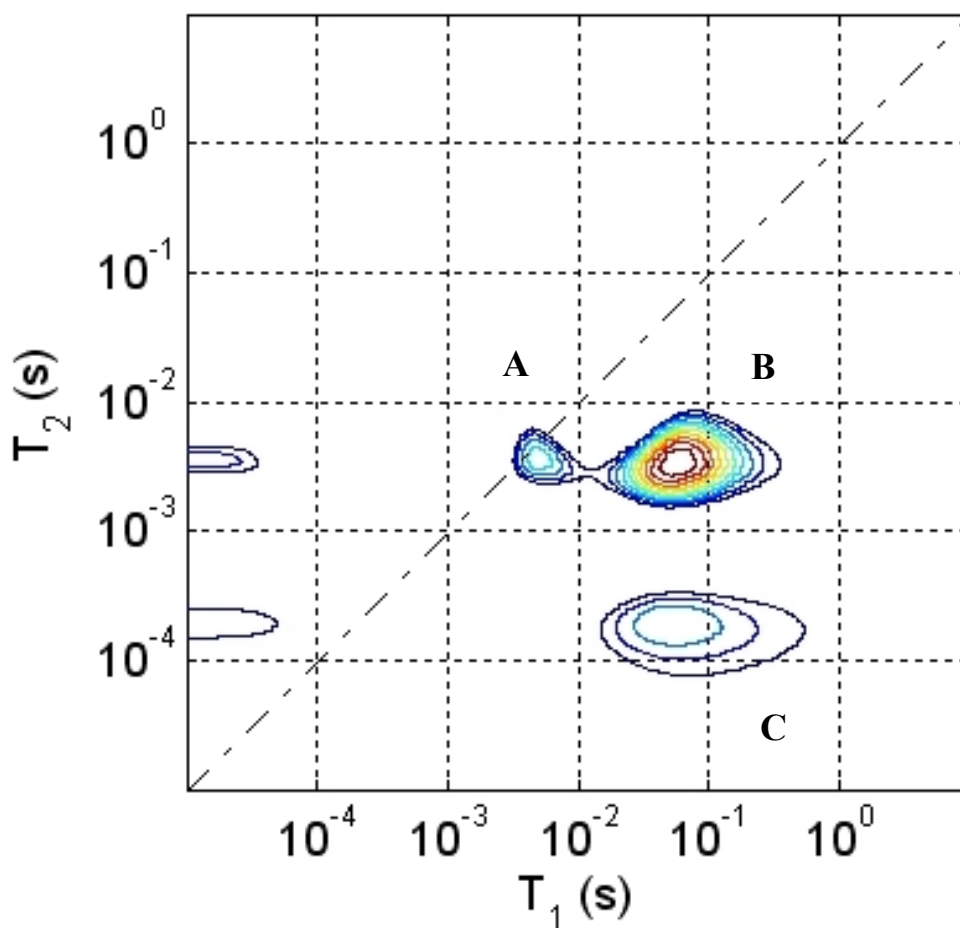
T ₁	0.4 ms
T ₂	0.3 ms
I	11 u.a.

B

T ₁	16.8 ms
T ₂	0.2 ms
I	11 u.a.

Si evidenziano due picchi ben distinti di cui B è probabilmente quello che ingloba, in scambio veloce, l'acqua dell' interfaccia amorfo-cristallina o legata ad altre macromolecole.

ABETE NON IRRAGGIATO E IDRATATO AD RH SATURO



Mappa 22- Abete non irraggiato e idratato ad RH saturo (RH=100% a T=25 °C). La tabella che segue riporta le coordinate rilassometriche dei picchi in figura (A,B,C) e il valore delle loro intensità I. L'intensità è relativa alla popolazione di spin cui sono associate le coordinate rilassometriche del picco.

A

T ₁	5.2 ms
T ₂	3.6 ms
I	16 u.a.

B

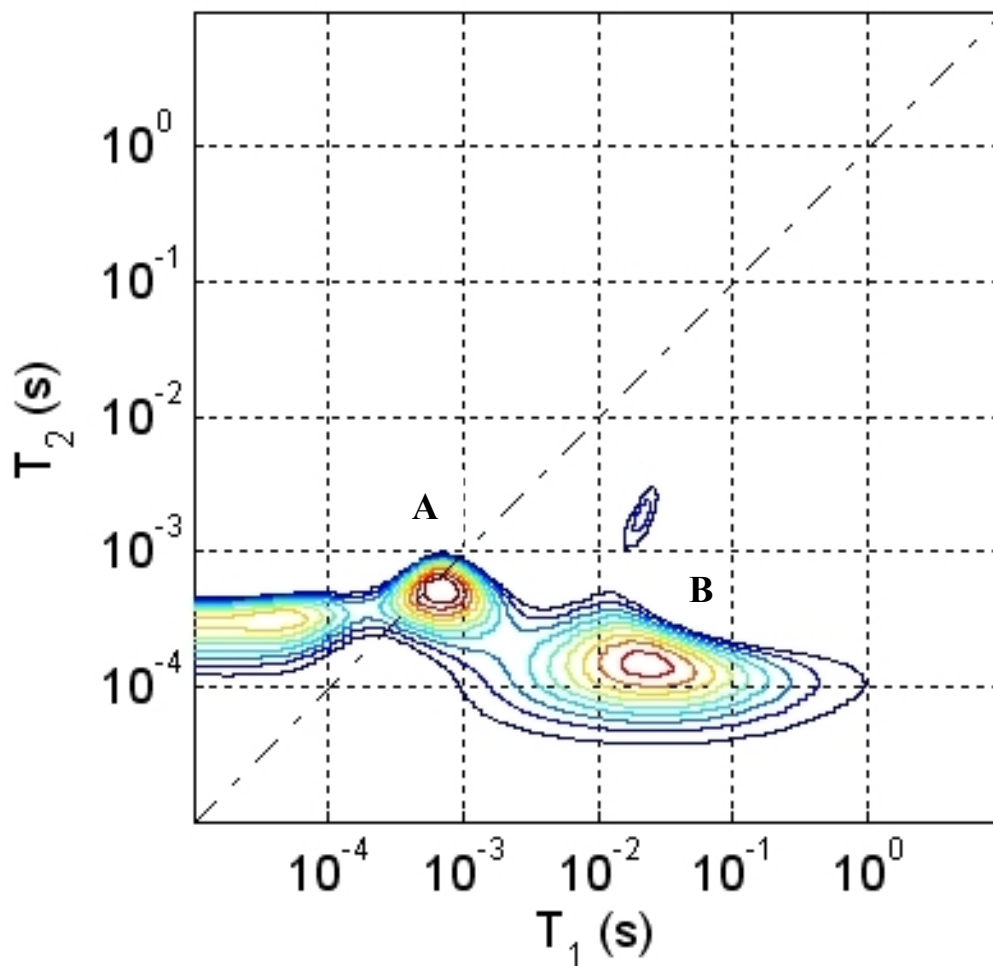
T ₁	58.7 ms
T ₂	3.4 ms
I	38 u.a.

C

T ₁	54.8 ms
T ₂	0.2 ms
I	14 u.a.

Come nel caso del ciliegio e del noce, l'acqua d'idratazione, molto mobile, privilegia lo scambio A-B, isolando la popolazione C dell'acqua di interfaccia amorfo-cristallina che, nella mappa precedente, non compariva perché in scambio con B. Si ha, come già visto, il generico aumento di T₂ dovuto all'acqua esterna mentre il termine relativo al picco C, come prevedibile, mostra valori di T₂ particolarmente bassi, indice di acqua altamente confinata.

ABETE IRRAGGIATO E IDRATATO AD RH AMBIENTE



Mappa 23- Abete irraggiato e idratato ad RH ambiente (RH=50% a T=25 °C). La tabella che segue riporta le coordinate rilassometriche dei picchi in figura (A,B) e il valore delle loro intensità I. L'intensità è relativa alla popolazione di spin cui sono associate le coordinate rilassometriche del picco.

A

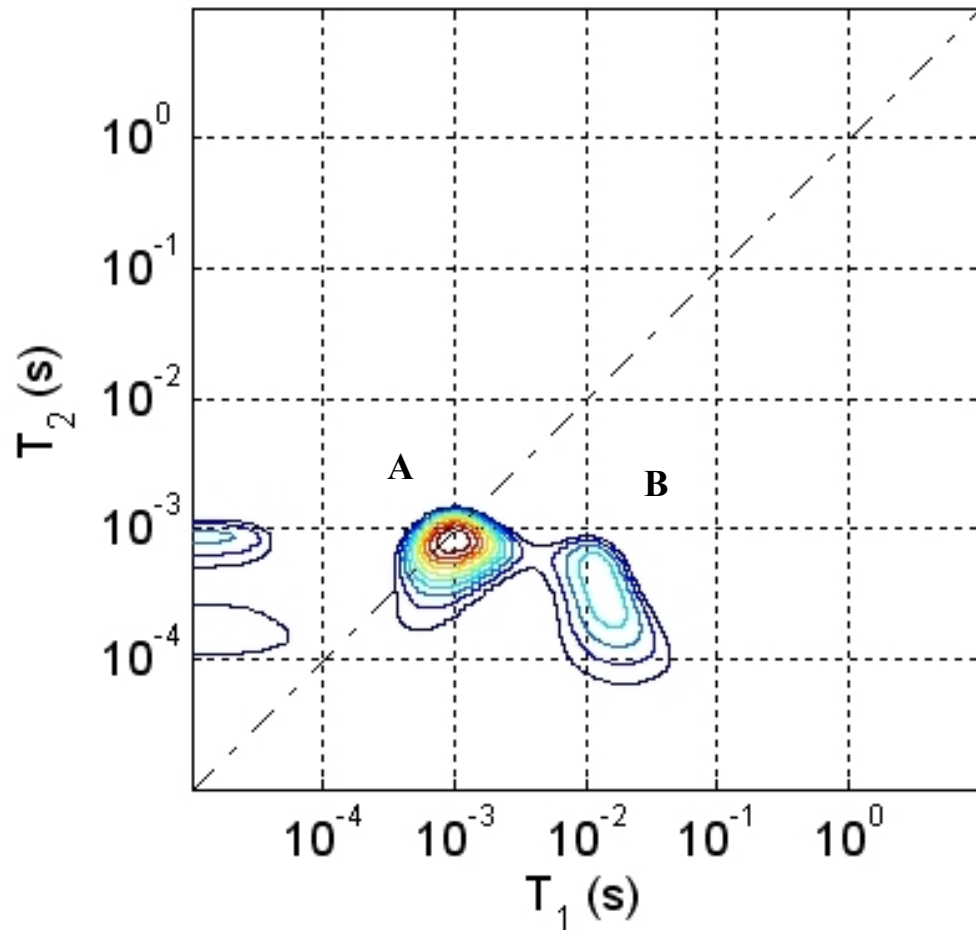
T ₁	0.7 ms
T ₂	0.5 ms
I	87 u.a.

B

T ₁	22.2 ms
T ₂	0.1 ms
I	75 u.a.

Nel caso del campione irraggiato e idratato ad RH ambiente, si rilevano dalla mappa gli effetti delle radiazioni ionizzanti attraverso un incremento dello scambio A-B rispetto a quello evidenziato nel caso non irraggiato e idratato ad RH ambiente; inoltre il picco B è la sovrapposizione dello scambio con quello dell'acqua dell'interfaccia amorfo-cristallina. Il significativo aumento del T₂ del picco A, rispetto al non irraggiato nelle medesime condizioni di idratazione, e l'incremento della sua intensità (rispetto a B) indicano per l'acqua di questo sito un aumento di mobilità che probabilmente è legato all'incremento dello spazio di confinamento (e di canali di scambio) compatibile con un effetto di degrado macromolecolare confermato dalla variazione di T₁, tempo di rilassamento che tiene conto dell'ambiente chimico-fisico entro cui l'acqua si muove. Per il picco B, si ha una variazione poco apprezzabile del tempo di rilassamento trasversale, cosa che indica variazioni non significative nella dinamica di scambio con l'acqua d'interfaccia rispetto al caso non irraggiato; più apprezzabile è invece la variazione del T₁ di B che suggerisce variazioni morfologico-strutturali.

ABETE IRRAGGIATO E IDRATATO AD RH SATURO



Mappa 24 - Abete irraggiato e idratato ad RH saturo (RH=100% a T=25 °C). La tabella che segue riporta le coordinate rilassometriche dei picchi in figura (A,B) e il valore delle loro intensità I. L'intensità è relativa alla popolazione di spin cui sono associate le coordinate rilassometriche del picco.

A

T ₁	1.0 ms
T ₂	0.8 ms
I	25 u.a.

B

T ₁	12.7 ms
T ₂	0.4 ms
I	11 u.a.

Gli effetti dell'irraggiamento, nel caso di idratazione ad RH saturo, confermano quanto detto nel commento della mappa precedente, ovvero che il sito A è maggiormente interessato dall'effetto della radiazione ionizzante con l'alterazione delle condizioni di confinamento e della connettività con gli altri siti. Infatti l'acqua esterna tende ad accedere facilmente nel sito A i cui valori di T₂ di confinamento, però, si riducono rispetto ai valori del caso non irraggiato e idratato ad RH saturo. Questo è spiegabile con la maggiore connessione che A ha con gli altri siti che, attraverso lo scambio parziale, mediano su tali valori. Questo conferma che il degrado da radiazione in questo caso interessa principalmente A.

6.7 Commenti alle forme delle mappe

Le forme delle distribuzioni risultano pressoché simmetriche variando da forme ellittiche a forme circolari. Laddove sono presenti forme circolari si può ipotizzare o un'omogeneità dei tempi di rilassamento tra le diverse parti del campione, cosa che evidenzerebbe una similitudine tra le caratteristiche rilassometriche della matrice, oppure una notevole interconnessione tra le zone di confinamento.

Laddove si presentano forme ellissoidali bisogna distinguere due casi a seconda dell'orientamento dell'asse maggiore. Infatti se questo è orientato secondo l'asse dei tempi longitudinali (asse delle ascisse) allora la distribuzione in T_1 è più dispersa rispetto a quella in T_2 ovvero esiste una dispersione delle modalità d'interazione acqua-ambiente molecolare che modula differentemente la dinamica rotazionale dell'acqua mentre il rilassamento trasversale è determinato da ambienti di confinamento dimensionalmente simili tra loro.

Se l'asse maggiore dell'ellisse è invece orientato parallelamente all'asse delle ordinate (asse dei tempi di rilassamento trasversale) allora a pochi valori del T_1 , generati dalla sostanziale similarità degli ambienti molecolari (al continuo si parlerebbe di rilassività superficiale), corrisponde un insieme di valori di T_2 ben più ampio, legato alla dispersione dimensionale degli ambienti di confinamento. La dispersione di T_2 può essere anche determinata da estrattivi che, nel caso del legno, possono essere presenti nelle strutture macromolecolari. Nel caso di ellissi con asse maggiore parallelo alla linea di bulk, il T_1 ed il T_2 tendono ad avere un comportamento liquid-like, il che indica che non è tanto il confinamento quanto la dinamica a determinare il comportamento di T_2 .

6.8 Tavole delle intensità

Qui di seguito si riportano le mappe NMR relative alle intensità. Queste consentono, relativamente a ciascun campione posto nelle differenti condizioni sperimentali, di evidenziare maggiormente le variazioni delle popolazioni di spin. Mediante tali variazioni, legate a dinamiche di scambio e a cambiamenti della geometria di confinamento che influiscono sulla quantità di molecole di acqua confinate nei siti e sulle interazioni, si ha la possibilità di avere un ulteriore riscontro dei cambiamenti avvenuti all'interno di ciascuna matrice lignea.

Noce

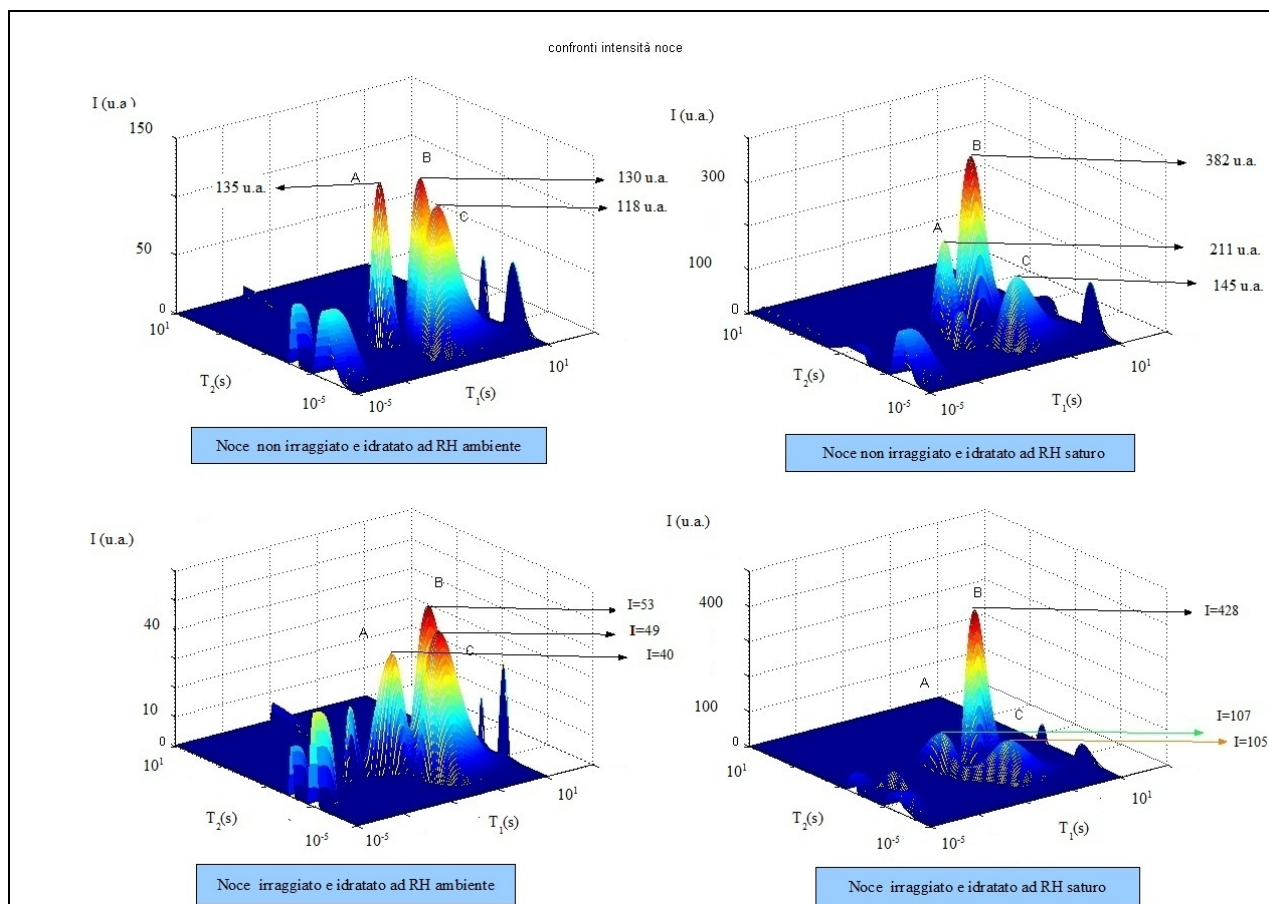


Tavola I. Le intensità relative a ciascun picco per il campione noce nelle differenti condizioni sperimentali in cui è stato analizzato. Lungo l'asse z le intensità in unità arbitrarie. Sul piano XY i tempi di rilassamento longitudinale e trasversale in secondi.

Ciliegio

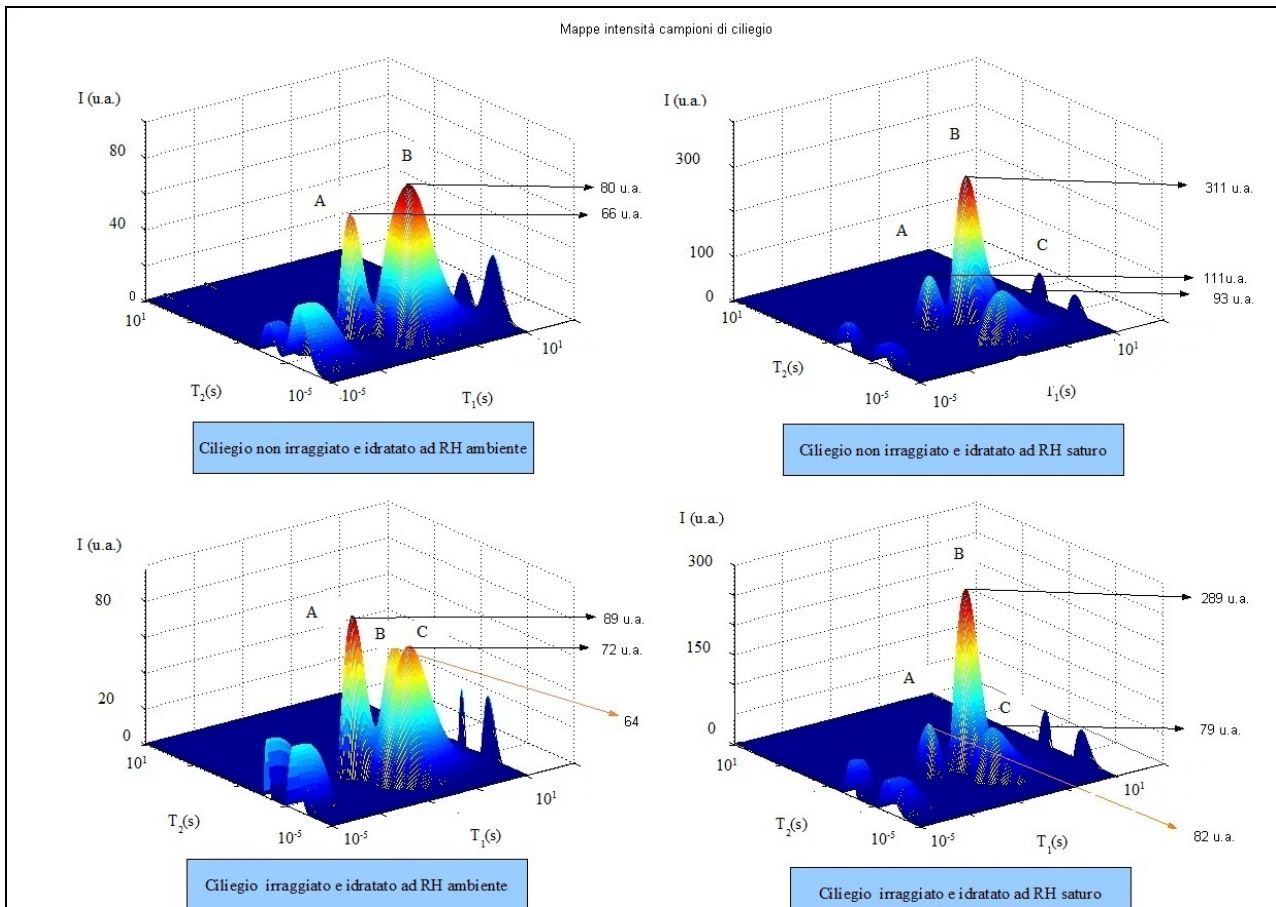


Tavola II . Le intensità relative a ciascun picco per il campione ciliegio nelle differenti condizioni sperimentali in cui è stato analizzato. Lungo l'asse z le intensità in unità arbitrarie. Sul piano XY i tempi di rilassamento longitudinale e trasversale in secondi.

Castagno

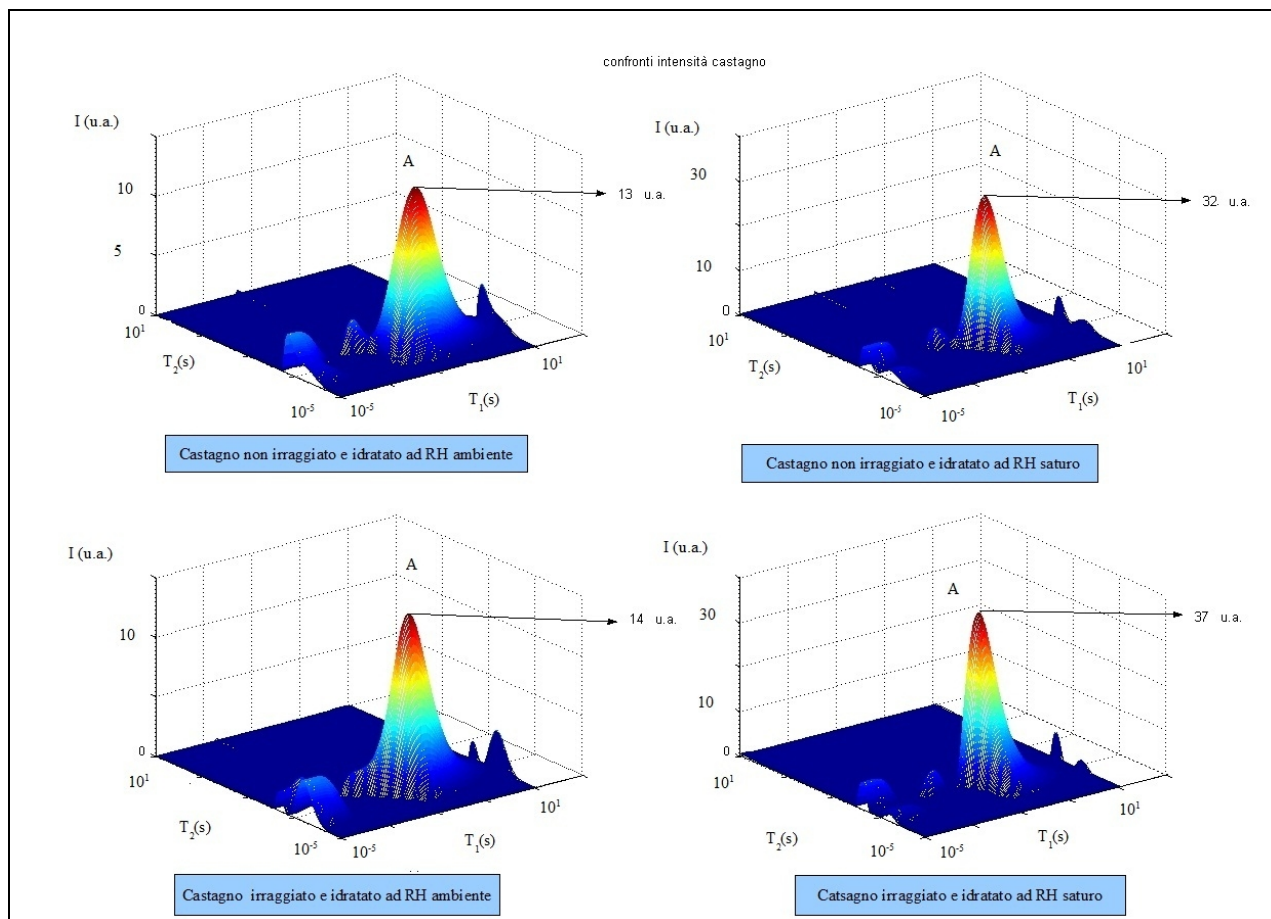


Tavola III . Le intensità relative a ciascun picco per il campione castagno nelle differenti condizioni sperimentali in cui è stato analizzato. Lungo l'asse z le intensità in unità arbitrarie. Sul piano XY i tempi di rilassamento longitudinale e trasversale in secondi.

Mogano

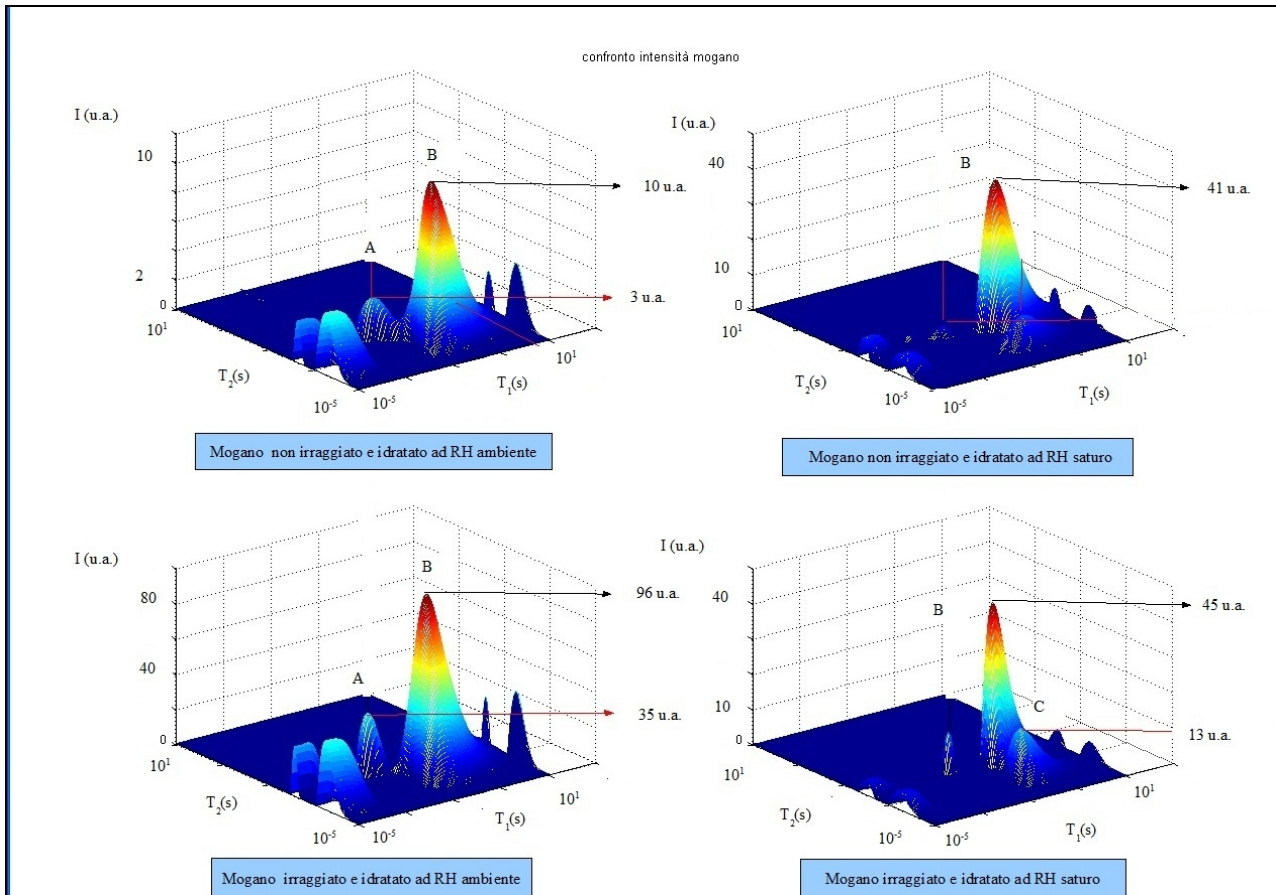


Tavola IV . Le intensità relative a ciascun picco per il campione mogano nelle differenti condizioni sperimentali in cui è stato analizzato. Lungo l'asse z le intensità in unità arbitrarie. Sul piano XY i tempi di rilassamento longitudinale e trasversale in secondi.

Quercia

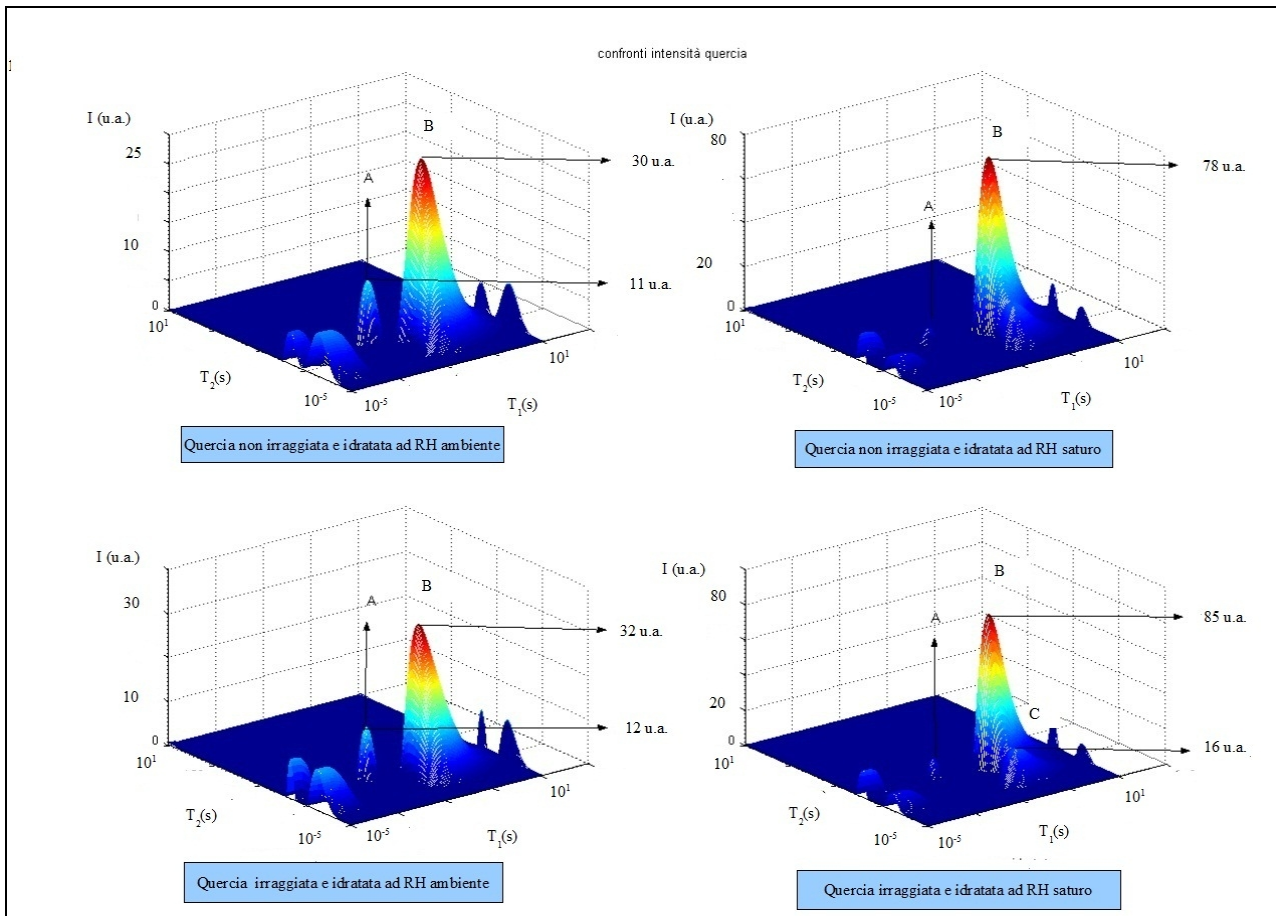


Tavola V . Le intensità relative a ciascun picco per il campione quercia nelle differenti condizioni sperimentali in cui è stato analizzato. Lungo l'asse z le intensità in unità arbitrarie. Sul piano XY i tempi di rilassamento longitudinale e trasversale in secondi.

Abete

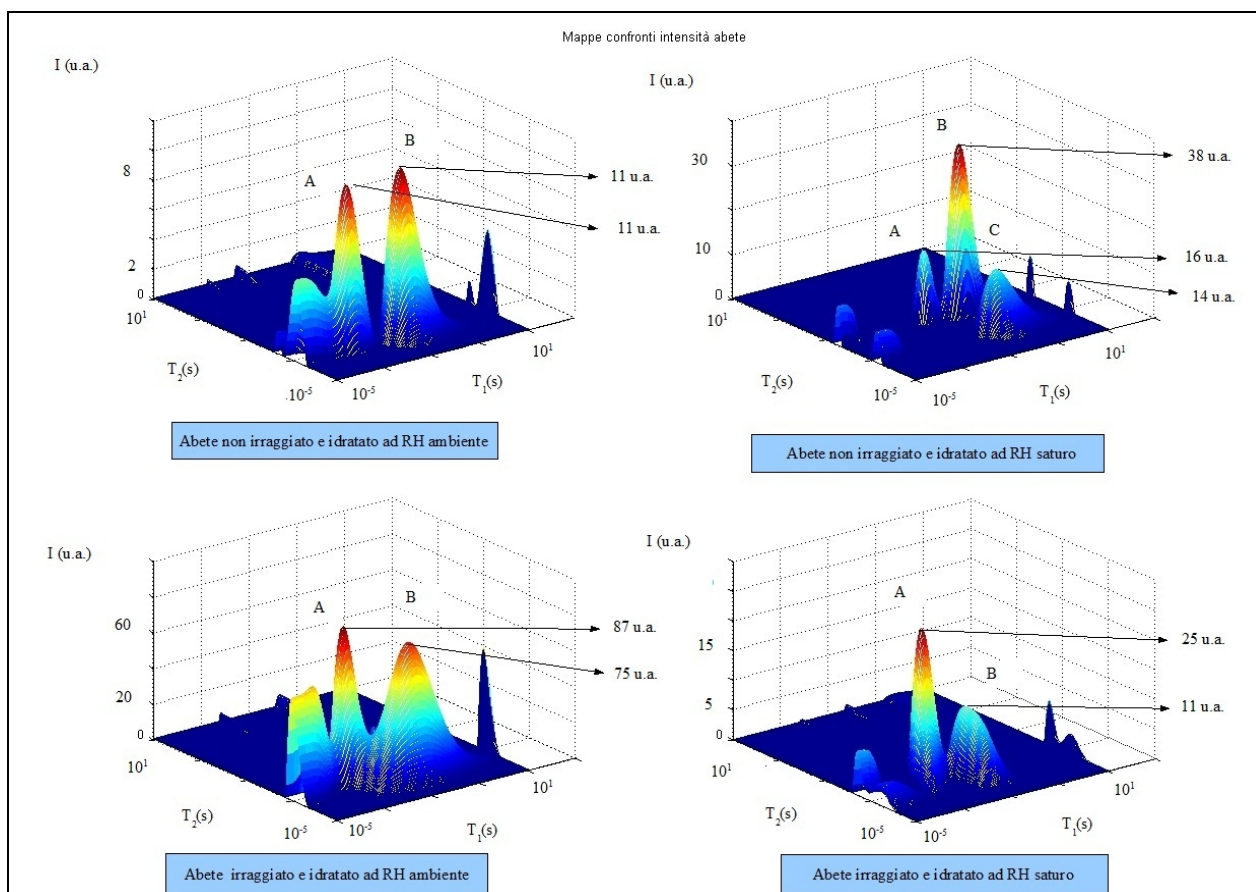


Tavola VI . Le intensità relative a ciascun picco per il campione abete nelle differenti condizioni sperimentali in cui è stato analizzato. Lungo l'asse z le intensità in unità arbitrarie. Sul piano XY i tempi di rilassamento longitudinale e trasversale in secondi.

6.9 Conclusioni

Questo studio si è reso utile per l'obiettivo di connotare le risposte di differenti specie di legno alle radiazioni elettromagnetiche; questo, per quanto riguarda le osservazioni ottenute per le radiazioni UV e visibili, ci consente di ribadire la necessità di controllarne l'impatto sui Beni Culturali a prescindere dai valori consigliati dalle Normative, essendo stati riportati risultati [16,20], cap.2, che sottolineano la poca adeguatezza dei metodi di valutazione del danno foto-indotto considerati attualmente come validi. Infatti tali metodi si basano sulla valutazione del danno indotto da grandezze fotometriche (come l'illuminamento E) e non energetiche. Inoltre il fattore d'esposizione energetica Q , in base al quale si stabiliscono dei valori di esposizione annuali massimi per alcune categorie di materiali, è a sua volta funzione di un fattore di danno D_r che prescinde da ogni parametro correlabile alla specificità del materiale considerato e di un fattore di danno spettrale legato esclusivamente al danno indotto dalle radiazioni visibili sulla carta. I risultati riportati per le forme di degrado indotte in alcuni campioni lignei hanno reso invece evidente come i danni varino in funzione della lunghezza d'onda incidente e del tipo di legno analizzato (cap.2). Quindi già nell'ambito della categoria legno sarebbe necessario fare una distinzione, a parità di lunghezze d'onda incidenti e di altre condizioni, sul tipo di legno oggetto di tale irraggiamento. Inoltre si è anche visto come, in alcuni casi, siano alcune radiazioni del visibile a provocare danni maggiori delle radiazioni ultraviolette in strati più profondi di alcuni campioni lignei, pur essendo queste ultime in grado di apportare un maggior degrado superficiale.

Si è poi mostrato, nel cap. 3, come l'irraggiamento X possa ragionevolmente considerarsi una forma di degrado accelerato rispetto al degrado che può essere indotto dai raggi ultravioletti. Questo grazie all'osservazione che i meccanismi di ionizzazione indotti dai due tipi di radiazioni, X ed UV, sono simili e che l'unica differenza tra i due tipi di irraggiamento consiste negli effetti a cascata indotti dalle radiazioni secondarie (cap.3). Valutare la sezione d'urto di tali eventi a cascata secondari è di difficile impresa, tuttavia, considerando soltanto i meccanismi di estrazione degli elettroni dai legami molecolari, l'irraggiamento X produce già un numero di eventi di ionizzazione certamente maggiore. Gli

effetti di degrado indotti dall'irraggiamento X (effettuato mediante tecnica E.D.X.D, cap.6) sono stati poi valutati attraverso le mappe NMR di correlazione bidimensionali T_1 - T_2 . Queste ci hanno consentito di rilevare i cambiamenti indotti dalle radiazioni ionizzanti mediante una valutazione dei tempi di rilassamento T_1, T_2 (cap.4-5) delle popolazioni di spin presenti nei nostri campioni. Tali tempi infatti forniscono una caratterizzazione NMR contemporaneamente geometrica e dinamica (cap.4-5). Gli effetti dei raggi X, nelle mappe bidimensionali, si sono rilevati in modificazioni morfologico-strutturali, maggiori in alcune specie lignee rispetto ad altre, con conseguenti alterazioni delle dinamiche di scambio tra i differenti siti di residenza delle molecole di acqua e variazioni delle caratteristiche chimico-fisiche del materiale in esame. Inoltre il fattore direzione ortotropica del legno potrebbe avere una sua influenza sul tipo di danno prodotto dalle radiazioni e sulla conseguente variazione delle caratteristiche igroscopiche ultrastrutturali del materiale.

Per quanto concerne la tecnica E.D.X.D., utilizzata per l'irraggiamento dei campioni, il nostro studio sperimentale ci ha consentito di osservare come non tutte le tecniche siano in grado di evidenziare gli effetti del degrado indotto dalle radiazioni ionizzanti. Infatti se la tecnica E.D.X.D. consente di avere una caratterizzazione strutturale del campione irraggiato, tuttavia non è in grado di rilevare modificazioni strutturali dovute ad un iterato irraggiamento X. Infatti, come evidenziato nel caso del campione castagno (cap.6), e così anche per ciascun campione analizzato, nessun diffrattogramma, ottenuto per differenti tempi di irraggiamento, è stato in grado di registrare variazioni strutturali dei campioni irraggiati in modo continuativo. Gli effetti delle radiazioni ionizzanti X invece sono stati rilevabili mediante le mappe di correlazione T_1 - T_2 e sono stati, per alcune specie, effetti di crosslinking; per altre, come detto, di degrado strutturale con formazione di connessioni tra differenti siti di residenza dell'acqua (cap.6). In alcuni casi tale degrado non ha riguardato soltanto la parte amorfa delle microfibrille di cellulosa ma anche l'interfaccia amorfo-cristallina. Inoltre tali mappe hanno consentito di avere un'impronta identificativa di ogni singolo campione risolvendo alcune similarità strutturali rilevate nei diffrattogrammi dei campioni, posti a confronto.

Questo studio quindi ha sottolineato la forte necessità di rivalutare i metodi di prevenzione e tutela dei Beni Culturali consigliati dalle Normative vigenti e questo mediante metodi di

analisi opportuni. Infatti mediante un'analisi sperimentale condotta ad hoc si può avere una più accurata ed efficace stima del possibile danno che può essere indotto dalle radiazioni in differenti tipi di materiali, evitando di incorrere in errate valutazioni preventive utilizzando fattori legati a grandezze fotometriche e non energetiche. E questo con lo scopo di migliorare quanto attualmente consigliato dalle Normative vigenti. L'estensione del nostro studio al range delle lunghezze d'onda dei raggi X ci ha poi consentito di assumere, mediante le considerazioni qualitative e quantitative esposte nel cap.3, come ragionevolmente veritiera l'ipotesi che un irraggiamento X possa essere considerato un fattore di degrado accelerato rispetto alle dinamiche temporali dei raggi UV. Questo aspetto potrebbe rivelarsi interessante per simulare, su diversa scala temporale e con differente sezione d'urto, i danni indotti dalle radiazioni ionizzanti sul legno e sulla carta.

Bibliografia

- [1] A.M.Siani, M. Albano, E.Brotzu, G.Casale Rocco, M.T. Lepone. *Measurements in the Napoleonic Museum, Rome: a pilot study*. Cultural Heritage, Cairo, 2009.
- [2] Normativa UNI 10829:1999. *Beni di interesse storico e artistico. Condizioni ambientali di conservazione, misurazione ed analisi*. Milano, 1999.
- [3] AIDI. *Guida per l'illuminazione delle opere d'arte degli interni*. AIDI, Milano, 1996.
- [4] L.S.Harrison. *Report on the deteriorating effects of modern light sources*. New York, Metropolitan Museum of Art, 1954.
- [5] Raffaello Nardi Berti. *Contributi scientifico-pratici per una migliore conoscenza ed utilizzazione del legno*. CNR, Istituto del Legno, Firenze, 1994.
- [6] www.architettorisponde.wordpress.com
- [7] A. Bernasconi, G. Schickhofer, K. Fruhwald, G. Traetta. *Il Materiale Legno*, www.promolegno.com
- [8] H.A.Core, W.A.Cote. *Wood: structure and identification*. A.C. Day Syracuse University Press, 1976.
- [9] W.A.Cote Jr. *Wood Ultrastructure-An atlas of electron micrographs*.
- [10] http://nsm1.nsm.iup.edu/jford/projects/cellulosa/Wood_McBroom.pdf
- [11] G.Giordano. *Tecnologie del legno*, volume I. UTET, Torino, 1971
- [12] L.Campanella. *I materiali cellulosici e le loro materie prime*, www.lefweb.uniss.it

[13] [Plant Physiology, third edition, Figure 15.6 \(Part 1\), 2002, Sinauer Associates, Inc](#)

[14] Hon DNS, *Photochemistry of wood*. In: Hon DNS, Shiraishi N, editors. *Wood and cellulosic chemistry*. Marcel Decker; 1991.

[15] Hon DN-S, Chang S-T. *Surface degradation of wood by ultraviolet light*. J Polym Sci A: Polym Chem 1984; 22:2227e41.

[16] Krishna K. Pandey. *Study of the effect of photo-irradiation on surface chemistry of wood*. Polymer Degradation and stability 90 (2005) 9-20.

[17] Hon D.N.-S., Minemura N. (1991). *Color and discoloration*. In: Wood and Cellulose Chemistry. Eds. Hon, D.N.-S., Shiraishi, N. Marcel Dekker, New York.

[18] Pandey KK. *A Study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy*. J Appl Polym Sci 1999;71:1969e75.

[19] A cura di Claudio Oleari. *Misurare il colore*. Hoepli, 2002

[20] Yutaka Kataoka, Makoto Kiguchi, R. Sam Williams and Philip D. Evans. *Violet light causes photodegradation of wood beyond the zone affected by ultraviolet radiation* Holzforschung, Vol. 61, pp. 23–27, 2007. Copyright by Walter de Gruyter- Berlin -New York. DOI 10.1515/HF.2007.005

[21] Schmidt JA, Heitner C. *Light-induced yellowing of mechanical and ultra-high yield pulps. Part 2. Radical-induced cleavage of etherified guaiacylglycerol-b-arylether groups is the main degradative pathway*. J Wood Chem Technol 1993;13:309 e 25.

[22] Faix O. *Fourier transform infrared spectroscopy*. In: Lin SY, Dence CW, editors. *Methods in lignin chemistry*. Berlin: Springer- Verlag; 1992. p. 83e109.

[23] Harrington KJ, Higgins HG, Michell AJ. *Infrared spectra of Eucalyptus regnans F.*

Muell. and Pinus radiata D.Don. *Holzforschung* 1964;18:108e13.

[24] Pandey KK, Pitman AJ. *FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi*. *Int Biodeterior Biodegrad* 2003;52:151e60.

[25] Muller U, Ratzsch M, Schwanninger M, Steiner M, Zobi H. *Yellowing and IR changes of spruce wood as a result of Uv irradiation*. *J Photochem Photobiol B: Biol* 2003;69:97e105.

[26] Leary G.J.(1994). *Recent Progress in understanding and inhibiting the light-induced yellowing of mechanical pulps*.*J.Pulp Pap.Sci.*20:J154-160.

[27] Hon D.N.-S.,Ifju G. (1978). *Measuring penetration of light into wood by detection of photo -induced free radicals*.*Wood Sci.* 11:118-127.

[28] N.A.Katsanos, F.De Santis ed altri .*Corrosive effects from the deposition of gaseous pollutants on surfaces of cultural and artistic value inside museums*,*J.of Hazardous Materials*, (1999).

[29] G.G.Bombi, A.Tapparo. *Chimica della troposfera*.

[30] C.Mencuccini, V. Silvestrini. *Elettromagnetismo ed ottica*, Liguori editore,1995.

[31] B.M.Javorskij, A.A.Detlaf. *Manuale di Fisica*, edizioni Mir, Mosca, 1977.

[32] Herman G.T. *Image reconstruction from projections. The fundamentals of computerized tomography*. Academic Press, London,1980.

[33] Kak and Slaney. *Principles of computerized tomographic imaging*. IEEE Press,New York,1988.

- [34] Polge H. *L'analyse densitométrique de clichés radiographiques:une nouvelle méthode de détermination de la structure du bois*. Ann. Sci., 1966.
- [35] Hagglund G., Lindgreen O. *Maetning av densitets-och fukvariationer traematerial med hjalp av datortomografi*. (Measuring of density and moisture variations in wood with the help of computed tomography). Traeteknikrapport n.67, Stockholm Traeteknik Centrum, Stockholm,1985.
- [36] Lindgren, *On the relationship between density/moisture content in wood and X-ray attenuation in computer tomography*. Proc. 5th Symp. Nondestructive Testing of Wood, Washington State University, Eng. Publications, Pullman, 1985.
- [37] Fioravanti M.,Ricci R. *L'impiego della tomografia computerizzata per misure densitometriche sul legno:indagine sperimentale e risultati metodologici*. Ann.. Acad. Ital. Sci. , 1991.
- [38] Habermehl A, Ridder HW. *Metodik der computer- Tomographie zur zerstörungsfreien Untersuchung des Holzkorpers von stehenden Baumen*. (Computerized tomography applied to studies on wood of living trees).Holz Roh Werkst , 1992.
- [39] Lindgren O., Davis J., Wellq P., Shadbolt P. *Nondestructive wood density distribution measurements using computed tomography*, Holtz Roh Werkst,1992.
- [40] Voichita Bucur. *Nondestructive Characterization and Imaging of Wood*. Springer Series in Wood Science,2003.
- [41] Olson JR, Arganbright DG. *Prediction of mass attenuation coefficients of wood*. Wood Sci., 1981

- [42] Moschler WW Jr, Dougal EF. *Calibration procedure for a direct scanning densitometer using gamma radiation*. Wood Fiber Sci, 1988.
- [43] Malan F.S, Marais PG. *Some notes on the direct gamma ray densitometry of wood*, Holzforschung, 1992.
- [44] *Enciclopedia della chimica*, Garzanti Editore, 1988.
- [45] CHAPIRO A. *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*. Interscience Publisher New York, 339-360 (1962).
- [46] YAMAOKA H. *Radiation Chemistry of Polymer*. UNDP/IAEA/RCA , Regional Training Course on Radiation Chemistry, Japan (1991).
- [47] Darwis D. *Role of radiation processing in production of hydrogels for medical applications*. Center for Application of Isotope and Radiation Technology, Batan. Darwis. / Atom Indonesia Vol. 35 No. 2 (2009) 85.
- [48] KAZANSKII K.S., DUBROUSKII S.A. *Advance in Polymer Science*. Springer-Verlag, Berlin, 97-105 (1992).
- [49] SARIRI R. *Iranian polymer Journal*, 6, 135-143 (1997).
- [50] A. Abragam. *Principles of nuclear magnetism*. Clarendon Press, Oxford, 1986.
- [51] M.E. Smith. *Nuclear Magnetic Resonance*, 2000.
- [52] Y. Qiao, P. Galvosas, T. Adalsteinsson, M. Schonhoff, P. T. Callaghan. *J. Chem. Phys.* 122, 2149-50 (2005).
- [53] W.P. Halperin, F.D'Orazio, S. Bhattacharia ed altri. *Molecular Dynamics in Restricted Geometries*.

- [54] R.L. Kleinberg. *Nuclear Magnetic Resonance. Methods in the Physics of porous media.* Academy press, 1999.
- [55] A. Ted Watson, C. T. Philip Chang. *Characterizing porous media with NMR methods.* Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, vol. 31, 343, (1997).
- [56] Hsie-Keng Liaw, Raghavendra Kulkarni, Songhua Chen, and A. Ted Watson. *Characterization of fluid distributions in porous media by NMR techniques.* AIChE J., vol. 42, 538, (1996).
- [57] S. Meiboom and D. Gill. Rev. Sci. Instrum. 29, 688 (1958).
- [58] H. Y. Carr and E. M. Purcell. Phys. Rev. 94, 630 (1954).
- [59] A. E. English, K. P. Whittall, M. L. G. Joy, and R. M. Henkelman. Magn. Reson. Med. 22, 425 (1991).
- [60] J.-H. Lee, C. Labadie, C. S. Springer Jr., G. S. Harbison. J. Am. Chem. Soc. 115, 7761 (1993).
- [61] Y. Q. Song, L. J. Zielinski, S. Ryu. *Two-Dimensional NMR of Diffusion Systems.* PRL 100, 248002 (2008).
- [62] L. J. Zielinski, Y. -Q. Song, S. Ryu, P. N. Sen. J. Chem. Phys. 117, 5361 (2002).
- [63] Y. Q. Song, L. Venkataramanan, M. D. Hurlimann, M. Flaum, P. Frulla, C. Straley. J. Magn. Reson. 154, 261 (2002).
- [64] L. Venkataramanan, Y. -Q. Song, M. D. Hurlimann. *Solving Fredholm integrals of the first kind with tensor product structure in 2 and 2.5 dimensions,* IEEE Trans.
- [65] C. L. Lawson and R. J. Hanson. *Solving Least Squares Problems.* Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1974).

- [66] E.J.Fordham,A.Sezginer, L.D.Hall. *Imaging multiexponential relaxation in the (y,log T₁) plane, with application to clay filtration in rock cores*.J.Magn.Reson.Ser. A 113,139 (1995).
- [67] P.C.Hansen. *Analysis of discrete ill-posed problems by means of S-curve*. SIAM Rev.34,561 (1992).
- [68] R.R.Ernst,g.Bodenhausen, A. Woukan. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Oxford University Press, N.Y. (1994).
- [69] L.Gontrani,F.Ramondo,R.Caminiti. Chem.Phys.Lett.417,200 (2005).
- [70] Paolo Ballirano, Giulio Caracciolo, Claudia Sadun, Ruggero Caminiti. *The use of E.D.X.D. for the investigation of the structural and compositional features of old and modern papers*. Microchemical Journal 88(2), 107-112, 2008.
- [71] R.Caminiti,M.Carbone, C.Sadun. J. Mater.Chem. 6,1709 (1996).
- [72] R. Caminiti; C. Sadun; V. Rossi; F. Cilloco; R. Felici. XXV Italian Congress on Physical Chemistry, Cagliari, Italy, 1991.
- [73] R. Caminiti, C. Sadun, V. Rossi, F. Colloco, R. Felici. Italian patent No RM/93 01261484, 23 June (1993).
- [74] G. Fritsch; D. A. Keimel. Mat. Sci. Eng., 134A, 888, (1991).

Ringraziamenti

*Si ringrazia per i consigli, i suggerimenti e l'attenzione data al presente lavoro:
il Prof. Francesco De Luca, la Prof.ssa Manuela Romagnoli, la Prof.ssa Maria Brai, la
Prof.ssa Claudia Sadun, il Prof. Ruggero Caminiti.*

Per le precisazioni e puntualizzazioni, i membri della commissione.

*Si ringrazia, per l'attenzione e la disponibilità, il Prof. Luigi Campanella e la Prof.ssa
Adriana Maras.*

Un grazie a te, Solmaz

....Camminare in questo mondo portandosene dentro un altro....

A mio padre, Fausto

A mia madre, Vincenza Maria

A mio fratello, Nicola.

Maria Teresa.

