



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

Sede Amministrativa: Università degli Studi di Padova

Dipartimento di Ingegneria Elettrica

SCUOLA DI DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA INDUSTRIALE

INDIRIZZO: INGEGNERIA ELETTROTECNICA

CICLO XXII

**INTERAZIONE TRA LUCE E MATERIA:
COLORIMETRIA E FOTODEGRADO
IN AMBITO ILLUMINOTECNICO**

Direttore della Scuola : Ch.mo Prof. Paolo F. Bariani

Coordinatore d'indirizzo: Ch.mo Prof. Giovanni Martinelli

Supervisore: Ch.mo Prof. Pietro Fiorentin

Dottoranda:Elena Pedrotti

*Quali che siano i vostri sogni
quali che siano le vostre possibilità...*

COMINCIATE!!!

Nell'audacia c'è

genio,

forza

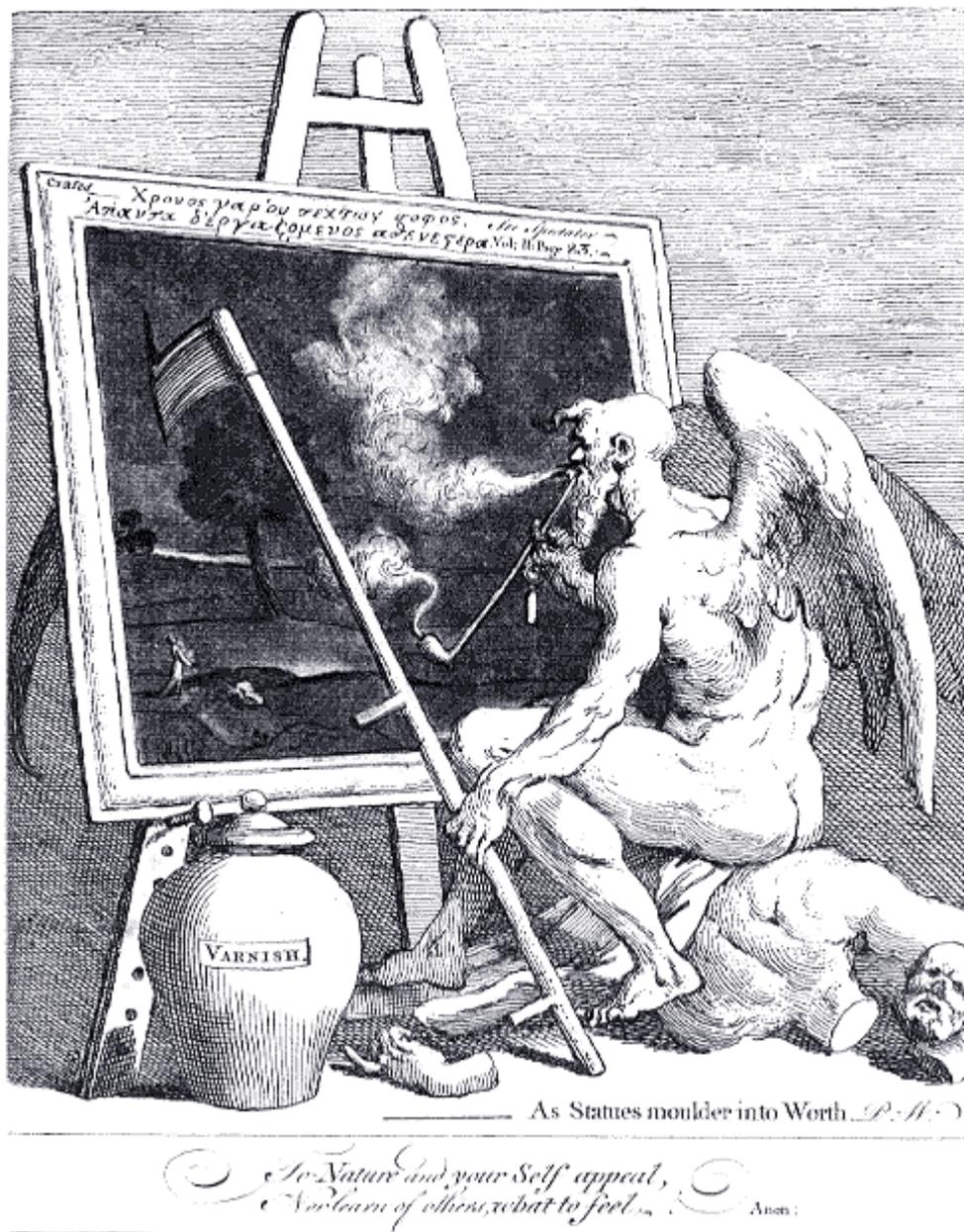
e magia...

(J. W. Goethe)

alla mia famiglia

a Dani

*per i momenti che abbiamo condiviso,
i sogni che condividiamo,
la strada che condivideremo!*



William Hogarth – *Il tempo che fuma in un quadro* (1761), stampa

Il *tempo-pittore* è rappresentato con ali, falce e pipa, elementi che denotano l'invecchiamento e la caducità a cui l'opera è sottoposta. Il vecchio lascia i suoi segni: la falce che trapassa la tela ed il fumo che annerisce la pittura. In basso a sinistra un pingue vaso di vernice è pronto per completare l'opera di invecchiamento. Dietro l'opera si nasconde la polemica, particolarmente sentita nel Settecento, sulle tecniche di restauro.

INDICE GENERALE

INDICE DELLE ILLUSTRAZIONI.....	III
INDICE DELLE TABELLE.....	VII
SOMMARIO.....	1
ABSTRACT.....	3
INTRODUZIONE.....	5
FONDAMENTI DI COLORIMETRIA.....	9
La percezione del colore.....	9
1 . L'occhio umano.....	10
2 . Dall'occhio al cervello.....	12
3 . I modelli descrittivi della visione umana.....	12
4 . Curve di sensibilità al colore.....	13
Interazione tra luce e materia.....	14
1 . Riflessione e rifrazione.....	15
2 . La diffusione.....	15
I modelli matematici per la quantificazione del colore.....	17
1 . Lo spazio di colore RGB.....	18
2 . Spazio di colore Lxy.....	20
3 . Sistema CIE a scala uniforme (UCS).....	23
4 . Sistemi standard CIE 1976, lo spazio CIELUV.....	23
5 . Sistemi standard CIE 1976, lo spazio CIELAB.....	25
La misura strumentale.....	27
1 . Metodi integrali e metodi spettrali.....	28
2 . Sistemi di irradiazione e di osservazione.....	28
3 . Condizioni geometriche CIE di irradiazione e di osservazione.....	29
4 . Precauzioni nelle misure fotometriche e spettrofotometriche.....	30
Bibliografia:.....	31

LA SPETTROSCOPIA AD IMMAGINE.....	33
I filtri sintonizzabili.....	33
1 . Principio di funzionamento.....	33
2 . Caratteristiche tecniche prestazionali.....	34
3 . Caratterizzazione delle prestazioni ottiche.....	35
La fotocamera a CCD.....	38
1 . Il principio di di funzionamento.....	38
2 . Caratteristiche tecniche prestazionali.....	40
3 . Caratterizzazione dello strumento.....	42
Il sistema fotocamera a CCD con filtri sintonizzabili.....	43
1 . La ricostruzione del segnale di ingresso.....	43
2 . La caratterizzazione del sistema.....	44
Complementi del sistema di acquisizione per spettroscopia ad immagine.....	47
1 . La sorgente illuminante di riferimento.....	48
2 . Il campione di bianco di riferimento.....	49
3 . Il sistema di riferimento spaziale.....	50
Applicazioni del sistema nell'ambito dei beni culturali.....	51
1 . La documentazione e l'elaborazione digitale dell'immagine.....	52
2 . L'analisi spettroradiometrica nel visibile.....	55
3 . Il monitoraggio dei colori nelle opere d'arte.....	55
4 . Scelta della sorgente illuminante ideale.....	57
Bibliografia:.....	59
IL FOTODEGRADO: TEORIA E MODELLI DESCRITTIVI.....	63
Il degrado dei beni culturali.....	63
Deterioramento dovuto alle radiazioni luminose: il fotodegrado.....	66
1.L'azione fotochimica.....	68
2.L'effetto di riscaldamento radiante.....	69
Modelli descrittivi del fenomeno di fotodegrado.....	70
1.Il principio di reciprocità.....	71
2.Variazioni di colore ed esposizione radiante.....	71
3.La curva di sensibilità al fotodegrado.....	72
4.Curva di danno ed indice di danno.....	74
Progettazione illuminotecnica.....	76
Bibliografia:.....	78
1 . Riferimenti delle immagini:.....	78
IL FOTODEGRADO: LO STUDIO SPERIMENTALE SVOLTO.....	81
Osservazioni alla teoria del fotodegrado.....	81
Il test di invecchiamento accelerato.....	83

L'apparato di prova.....	83
1 . La sorgente illuminante.....	83
2 . La camera di prova.....	85
3 . I campioni di colore.....	87
4 . I filtri.....	88
Programma dell'esperimento.....	91
Bibliografia:.....	94
ELABORAZIONE DEI DATI RACCOLTI.....	95
Coefficiente di riflessione spettrale.....	95
Coordinate tricromatiche negli spazi colore.....	99
Curve di invecchiamento e principio di reciprocità.....	103
Curve di sensibilità.....	107
Curve di danno.....	112
Conclusioni ed ulteriori sviluppi.....	113
CONCLUSIONI.....	115

INDICE DELLE ILLUSTRAZIONI

Fig. 1: Struttura dell'occhio.....	10
Fig. 2: Proiezione sulla retina.....	10
Fig. 3: Struttura della retina.....	11
Fig. 4: Test per il punto cieco.....	11
Fig. 5: Vie ottiche.....	12
Fig. 6: Curve di sensibilità $V(\lambda)$ e $V'(\lambda)$	13
Fig. 7: Curve di sensibilità dei coni.....	13
Fig. 8: riflessione regolare.....	15
Fig. 9: riflessione diffusa.....	15
Fig. 10: Indicatrice di diffusione nel caso di diffusione di Rayleigh.....	16
Fig. 11: Vaso di Licurgo.....	17
Fig. 12: Curve CMF per la terna R, G, B.....	20
Fig. 13: Curve CMF per la terna X, Y, Z.....	21
Fig. 14: Curva di cromaticità del corpo nero completa delle rette ad iso temperatura.....	22
Fig. 15: Diagramma di cromaticità (x,y) CIE 1931.....	22
Fig. 16: Le ellissi di Mac Adams.....	22
Fig. 17: Rappresentazione grafica dello spazio CIELAB.....	26
Fig. 18: Definizione degli angoli per le condizioni geometriche CIE.....	29
Fig. 19: Angoli apertura fascio incidente e osservato.....	30
Fig. 20: Schema di un filtro di Lyot a sei strati completo di celle a cristalli liquidi.....	34
Fig. 21: Trasmissione totale dell'insieme di stati elementari del filtro di Lyot.....	34
Fig. 22: filtri a cristalli liquidi sintonizzabili (LCTFs) con relativa centralina di comando tramite segnale elettronico da PC, marca CRi mod. VariSpecTM VIS.....	35
Fig. 23: Spettri di trasmissione dichiarati per VariSpecTM VIS.....	35
Fig. 24: Spettri di trasmissione dei LCTFs campionati selezionando le lunghezze d'onda da 400 nm a 720 nm con passo 5 nm, con filtro anti-IR (destra) e senza (sinistra).....	36
Fig. 25: Andamento di FWHM dei filtri sintonizzabili.....	37
Fig. 26: Rappresentazione di una generica configurazione di un sensore CCD.....	38
Fig. 27: Lettura di un sensore CCD:.....	39
Fig. 28: Fotocamera marca Andor Technology, modello DV434 CCD.....	40

Fig. 29: Obiettivo Zeiss "Contax" 50 mm f/1.4 utilizzato.....	40
Fig. 30: Dark current caratteristica.....	40
Fig. 31: Efficienza quantica relativa della fotocamera.....	41
Fig. 32: Responsività spettrale calcolata per la fotocamera a CCD completa di obiettivo.....	42
Fig. 33: Spettri campionati dallo spettrometro confrontati con gli spettri costruiti dai valori di uscita del sistema fotocamera a CCD e filtri sintonizzabili.....	44
Fig. 34: Errore spettrale tra le acquisizioni delle radianze riflesse dai campioni di riflessione standard con spettrometro e sistema a CCD.....	45
Fig. 35: Confronto tra i coefficienti di riflessione spettrale calcolati dalle misure dello spettrometro e quelli con le misure del sistema fotocamera CCD più filtri.....	46
Fig. 36: Errore relativo nel coefficiente di riflessione spettrale ricavato dai dati acquisiti tramite sistema con fotocamera a CCD e filtri sintonizzabili ovvero con spettrometro.....	46
Fig. 37: Sorgente stabilizzata usata per le misure di spettroscopia ad immagine.....	48
Fig. 38: Schema del dispositivo di alloggiamento della sorgente di riferimento.....	48
Fig. 39: Coefficienti di riflessione spettrale di campioni di carta bianca testati in diverse condizioni....	50
Fig. 40: Interazione tra la radiazione elettromagnetica ed i materiali costitutivi di un dipinto.....	52
Fig. 41: Immagine digitale di una foto in fluorescenza UV prima e dopo la rielaborazione per la pulizia della componente radiante parassita emessa dalle sorgenti UV.....	54
Fig. 42: Immagine del coefficiente di riflessione spettrale a $\lambda = 550$ nm prima e dopo la prova di invecchiamento forzato.....	57
Fig. 43: Immagini del coefficiente di riflessione spettrale a $\lambda = 550$ nm prima e dopo la prova di invecchiamento forzato.....	57
Fig. 44: I mosaici della Basilica di San Marco a Venezia.....	58
Fig. 45: L'Annunciazione di Sandro Botticelli, Galleria degli Uffizi, Firenze.....	58
Fig. 46: Effetto cromatico di sorgenti a diverse temperature di colore su una scena del ciclo di Giotto.....	59
Fig. 47: Esempi di principali forme di degrado dei beni culturali.....	64
Fig. 48: Esempi di forme di degrado favorite dall'illuminazione.....	66
Fig. 49: Esempi di azione fotochimica dell'esposizione alla radiazione luminosa.....	69
Fig. 50: Esempi di effetto del riscaldamento radiante per esposizione alla radiazione luminosa.....	70
Fig. 51: Curva di invecchiamento: variazioni cromatiche rispetto all'esposizione radiante.....	72
Fig. 52: Confronto tra gli spettri di assorbimento e la curva di sensibilità relativi a campioni di pigmenti testati nell'esperimento di invecchiamento forzato condotto da Saunders e Kirby.....	74
Fig. 53: Modelli proposti per la funzione di danno $D(\lambda)$	75
Fig. 54: Curve di danno ipotizzate dal modello di Berlino per le diverse categorie di materiali.....	76
Fig. 55: Spettri di emissione di tre diversi tipi di sorgenti uguali in termini di flusso luminoso.....	82
Fig. 56: Lampada a scarica a vapori di alogenuri metallici, marca Philips, modello Broadway MSR 700 / 2.....	84
Fig. 57: Lampada a vapori di alogenuri metallici marca Philips, modello Broadway MSR 700 / 2.....	85
Fig. 58: La camera di prova utilizzata nei test.....	86
Fig. 59: Camera di prova con più ripiani.....	86
Fig. 60: Coefficiente di riflessione spettrale della camera di prova.....	86

Fig. 61: Aspetto iniziale dei campioni di inchiostro per stampante a getto di inchiostro utilizzati nelle prove di invecchiamento accelerato.....	87
Fig. 62: Mascherina per individuare i punti di campionamento sulla superficie colorata.....	88
Fig. 63: Coefficienti di riflessione spettrale dei provini di inchiostro.....	88
Fig. 64: Risposta dei filtri interferenziali a diversi angoli di incidenza della sollecitazione luminosa.....	89
Fig. 65: Spettri di trasmissione dei filtri interferenziali selezionati per le prove.....	90
Fig. 66: Disposizione dello spettrometro e della sorgente di riferimento durante la caratterizzazione dei provini di inchiostro da stampa.....	91
Fig. 67: Campione di bianco diffondente di riferimento.....	91
Fig. 68: Aspetto dei provini di inchiostro da stampante durante la prova INT_1.....	92
Fig. 69: Aspetto finale dei campioni di inchiostro da stampante a conclusione della prova INT_2.....	92
Fig. 70: Evoluzione complessiva degli spettri di riflessione durante la seconda prova di invecchiamento accelerato a spettro intero: campionamenti eseguiti dopo 0, 24, 64.5, 90, 160, 185, 200, 230, 250, 320 ore.....	97
Fig. 71: Andamenti del coefficiente di riflessione globale (sinistra) e della varianza (destra) per i campioni di inchiostro sottoposti ad irraggiamento per 320 ore (prova INT_2).....	98
Fig. 72: Andamenti del coefficiente di riflessione globale (sinistra) e della varianza (destra) durante le prime 65 ore di invecchiamento (prova INT_1) dove si nota l'anomalo comportamento dell'inchiostro color ciano.....	98
Fig. 73: Variazioni percentuali rispetto al valore iniziale dei coefficienti di riflessione spettrale per singole lunghezze d'onda, registrate durante la prova di invecchiamento accelerato INT_2.....	100
Fig. 74: Punti di cromaticità nello spazio (x,y) CIE 1931 corrispondenti ai campionamenti ad intervalli regolari dei campioni sottoposti ad invecchiamento nelle prove INT_3 ALTO_1 MEDIO_1 e BASSO_1.....	100
Fig. 75: Proiezioni dello spazio colore tridimensionale CIELAB con i punti di cromaticità dei campioni analizzati durante le prove di invecchiamento forzato.....	102
Fig. 76: Confronto tra l'insieme di dati raccolti durante la prova INT_1 con quelli relativi alla prova INT_2 e le curve di invecchiamento ottenute considerando l'unione dei due insiemi.....	104
Fig. 77: Confronto grafico tra le curve di invecchiamento ottenute dalle prove INT_3 ALTO_1 MEDIO_1 e BASSO_1 per la verifica del principio di reciprocità.....	105
Fig. 78: Coefficienti caratteristici delle funzioni esponenziali rappresentanti il processo di degrado dei singoli campioni nelle prove INT_3 ALTO_1 MEDIO_1 BASSO_1 in funzione dell'irraggiamento totale ricevuto dai campioni di inchiostri.....	106
Fig. 79: Coefficienti caratteristici delle funzioni esponenziali rappresentanti il processo di degrado dei singoli campioni nelle prove INT_3 ALTO_1 MEDIO_1 BASSO_1 in funzione del rapporto tra componenti UV e VIS della radiazione incidente.....	106
Fig. 80: Confronto tra curve di invecchiamento dei campioni di inchiostro per esposizione a radiazioni monocromatiche suddivise per le lunghezze d'onda caratteristiche di ogni filtro.....	110
Fig. 81: Confronto tra le curve di invecchiamento dei provini di inchiostro per esposizione di radiazioni monocromatiche suddivise per le tinte dei campioni.....	110
Fig. 82: Coefficienti caratteristici delle funzioni esponenziali rappresentanti il processo di degrado dei singoli campioni nelle prove di invecchiamento con esposizione a radiazioni monocromatiche nel campo del visibile in funzione della lunghezza d'onda centrale caratteristica di ogni banda di irraggiamento.....	111

Fig. 83: Curve di sensibilità ricavate dalle curve di invecchiamento ottenute dalle prove di invecchiamento selettivo (F_405 ÷ F_694) a diversi valori di esposizione radiante H: 2500 W/m², 25000 W/m², 250000 W/m², confrontate con il coefficiente di riflessione spettrale del campione di colore..... 111

Fig. 84: Curve di danno per i campioni di inchiostri da stampa esaminati date dal logaritmo del valore di esposizione radiante che provoca una variazione cromatica ΔE pari a 1.5 per ogni radiazione monocromatica 112

INDICE DELLE TABELLE

Tab. 1: Caratteristiche degli stimoli monocromatici.....	19
Tab. 2: Dati dichiarati dal costruttore per VariSpec™ VIS.....	35
Tab. 3: Larghezza di banda (FWHM) dei filtri sintonizzabili ricavata dalle acquisizioni.....	37
Tab. 4: Dati tecnici dichiarati per la fotocamera Andor Technology DV434 CCD.....	41
Tab. 5: Confronto tra le coordinate tricromatiche nello spazio colore (x,y) CIE 1931 delle radianze spettrali dei campioni standard diffondenti misurati con lo spettroradiometro e con il sistema composto da fotocamera a CCD e filtri sintonizzabili.....	45
Tab. 6: Coordinate tricromatiche L*a*b* dello spazio psicometrico CIELAB dichiarate per i campioni diffondenti standard, ottenute dalle misure con il sistema di spettroscopia ad immagine e dalle misure dello spettroradiometro.....	47
Tab. 7: Riepilogo valori fotometrici dei campioni di bianco testati.....	50
Tab. 8: Coefficiente esponenziale b della curva di sensibilità spettrale relativa e di soglia dell'effettiva esposizione radiante H _{s,dm} dedotti dal modello di Berlino.....	74
Tab. 9: Principali caratteristiche della lampada utilizzata nella camera di invecchiamento.....	85
Tab. 10: Coordinate tricromatiche Lxy e XYZ delle stampe con relativi scostamenti medi e varianza...88	
Tab. 11: Caratteristiche principali dei filtri interferenziali usati per le prove con esposizione a radiazione monocromatica.....	90
Tab. 12: Riepilogo delle condizioni principali di svolgimento delle prove di invecchiamento accelerato considerate per la caratterizzazione dei campioni di inchiostro da stampante.....	93
Tab. 13: Valori di picco e posizioni dei massimi relativi negli spettri dei coefficienti di riflessione dei campioni di colore ciano, blu, verde registrati durante la prova INT_2.....	97
Tab. 14: Coefficienti caratteristici del processo di invecchiamento per ogni campione di inchiostro testato durante tutte le prove effettuate a spettro intero.....	104
Tab. 15: Coefficienti caratteristici del processo di invecchiamento per le prove effettuate con esposizioni a radiazioni monocromatiche dei campioni di inchiostro.....	109

SOMMARIO

La corretta resa dei colori con cui appaiono gli oggetti denota la buona qualità di progettazione di un impianto di illuminazione, soprattutto in ambienti particolari quali musei e gallerie d'arte dove la percezione cromatica è fondamentale per l'interpretazione dell'opera. Contemporaneamente, le sorgenti luminose devono essere scelte in modo da non arrecare danno agli oggetti che illuminano e preservare la loro tinta originaria. Nel primo caso è necessario effettuare una caratterizzazione spettroradiometrica delle superfici ottenuta tramite appositi strumenti che però attualmente consentono la misura solo in modo puntuale, rendendo l'operazione lunga e laboriosa per i soggetti policromi. La seconda condizione richiede che si conoscano le sensibilità dei materiali all'esposizione prolungata alla luce, ma per tante categorie non sono state ancora definite come anche i modelli per stabilire il grado di dannosità di una sorgente.

Il presente lavoro di tesi si sviluppa su due linee parallele nel tentativo di esaminare entrambi i suddetti aspetti nel problema di progettazione di un impianto di illuminazione. Da un lato si è definito un sistema che consenta una caratterizzazione spettroradiometrica di ampie superfici policrome rapida, ma al contempo precisa ed accurata. Prendendo spunto da tecniche diagnostiche utilizzate nell'ambito dei beni culturali, è stato messo a punto un dispositivo di misura, composto da una fotocamera a CCD ed un banco di filtri interferenziali sintonizzabili, caratterizzato da un'elevata risoluzione sia spettrale sia spaziale. Dall'altro lato è stata approfondita la teoria riguardante il fenomeno del fotodegrado e si è voluto cercare, in particolare, una procedura che sia sistematica per determinare la fotosensibilità caratteristica di uno specifico materiale. Per questo motivo è stato riprodotto sperimentalmente in laboratorio il processo di viraggio del colore per esposizione alla luce su campioni di inchiostro da stampa inseriti dentro un'apposita camera di invecchiamento.

ABSTRACT

The correct color rendering in which objects appear denotes the quality of the design of a lighting system, especially in particular environments such as museums and art galleries where the perception of color is crucial in interpreting correctly the art-works. At the same time, the light sources must be chosen so as they do not to cause damage to illuminated objects and preserve their original color-aspect. In the first case you need to make a spectrometric characterization of the surface, obtained by special instruments which required long time and laborious task, in particular for polychrome subjects. The second requirement imply the requires knowledge of the sensitivity of the material for all long-term exposure to light; unfortunately this quantity is not defined yet for material categories, furthermore few models are available, and for few material only, to determine the degree of damage power of a specific source.

The present thesis moves along two parallel lines in an attempt to examine both the aspects here above presented regarding the designing a lighting system. On one hand, here it is presented a system allowing the characterization of large polychrome surfaces from a spectroradiometric point of view though it present good accuracy as more conventional and time consuming instruments. Starting from the diagnostic techniques commonly used in cultural heritage, a new measuring device was developed: it consists of a CCD camera and a bank of tunable interference filters characterized by both high spectral and spatial resolution. On the other side the work makes a deep analysis of the theory on the phenomenon of photodeterioration and proposes and applies a new procedure specifically defined for the determination of the photosensitivity characteristic of a specific material. For this reason, the process of color change under the exposure to light was reproduced experimentally in the laboratory, in particular on samples of printing ink placed inside an ad-hoc realized aging chamber.

INTRODUZIONE

Il rapporto tra luce e materia è da sempre duplice e piuttosto controverso: se da un lato si dimostra indispensabile per poter vedere il mondo circostante e, soprattutto, riempirlo di colori, dall'altro rivela la sua natura distruttiva in grado di modificare in modo irreversibile e con tempi più o meno lunghi le proprietà chimico-fisiche di una sostanza. Tale ambivalenza si nota soprattutto nell'ambito dei beni culturali dove l'impianto di illuminazione deve essere progettato in modo da esaltare al massimo i colori dell'opera, ma tale da non causarne il viraggio o indurre altri tipi di danno sulla stessa. Il presente lavoro di tesi si propone di approfondire questi due aspetti della radiazione luminosa nell'ottica di una loro possibile applicazione in quel vasto e delicato campo dell'illuminazione dedicata alle arti figurative.

I colori rivestono un ruolo importante per la corretta visione del mondo circostante perché permettono di riconoscere gli oggetti e la loro natura fornendo informazioni che il cervello elabora sulla base delle conoscenze già acquisite. Per questo motivo un sistema di illuminazione ben progettato deve garantire oltre ad una corretta distribuzione bilanciata delle luminanze per consentire la percezione dello spazio circostante, anche la resa ottimale dei colori selezionando le sorgenti che meglio li esaltano all'interno della scena. Questo vale soprattutto in ambienti specifici quali musei e gallerie d'arte dove la luce non è solamente un mezzo per riuscire a vedere l'opera, ma fa parte della stessa e ne condiziona la possibilità di lettura e di interpretazione. Artisti famosi come Degas e Van Gogh conoscevano bene il ruolo della luce e durante le esposizioni dei loro quadri si occupavano personalmente dell'allestimento, compresa la scelta di tipologia, direzione e posizione delle sorgenti.

Il colore però non è una caratteristica fisica dell'oggetto che stiamo osservando, bensì l'elaborazione del nostro occhio dell'interazione tra la materia e la superficie di tale oggetto con la luce che lo illumina. La radiazione che arriva al nostro occhio dipende da due fattori: le proprietà ottiche del materiale illuminato e le lunghezze d'onda contenute nella radiazione incidente su di esso. Le prime determinano il modo in cui questo restituisce la luce che lo colpisce (diffondente o speculare), e quali lunghezze d'onda è in grado di trasmettere, assorbire e soprattutto riflettere, che saranno quelle percepite dall'occhio e che originano la sensazione di colore. Oggetti opachi e diffondenti possono essere caratterizzati dal loro coefficiente di riflessione spettrale, cioè il rapporto tra le componenti spettrali della radiazione che viene riflessa con le componenti di quella incidente. La misura di questo parametro è molto usata anche in archeometria (la tecnica diagnostica si chiama spettroscopia nel visibile) per riconoscere i pigmenti che compongono la superficie pittorica o monitorarne le variazioni cromatiche. Attualmente, però, gli strumenti a disposizione per questo tipo di misura, consentono campionamenti solo di tipo puntuale o comunque ridotti ad un'area molto piccola, per tanto se la superficie in esame è policroma è necessario effettuare i rilievi su molti più punti e di conseguenza l'operazione risulterà piuttosto lunga e laboriosa. Si propone quindi un nuovo strumento basato su tecnologia a CCD e caratterizzato da un'elevata risoluzione sia spettrale sia spaziale che consenta di effettuare le stesse misure con un'unica acquisizione fornendo in uscita i dati spettro radiometrici di ciascun pixel del sensore. Nel presente la-

voro sono stati esaminati il principio di funzionamento e le prestazioni radiometriche sia del sistema nel suo complesso, sia delle singole apparecchiature che lo compongono. Inoltre sono state individuate possibili applicazioni pratiche del sistema in ambito illuminotecnico e dei beni culturali, prendendo spunto da quanto studiato in letteratura riguardo le consuete operazioni di conservazione e restauro di un reperto ovvero da esperienze condotte con strumentazione analoga.

Però la luce è anche una forma di energia e come tale interagisce con i materiali modificandone le proprietà chimiche o fisiche e provocando conseguenze gravi ed irreversibili sugli oggetti, tra cui la più evidente è il viraggio delle tinte provocato dall'esposizione prolungata alle radiazioni luminose e conosciuta come fotodegrado. Le alterazioni di colore sono imputabili a tutte le componenti spettrali contenute nella sollecitazione incidente sulla superficie, sebbene in misura diversa tra loro in quanto presentano processi di attivazione distinti a seconda della propria lunghezza d'onda. Le onde ad alta frequenza sono in grado di interagire direttamente con gli atomi o le molecole alterando la composizione chimica dei pigmenti. Le radiazioni a lunghezza d'onda superiori contribuiscono all'innalzamento della temperatura del materiale causando deformazioni strutturali ed accelerando i processi fotochimici già in atto. Attualmente non si è ancora in grado di stabilire una precisa correlazione analitica esistente tra l'entità e la velocità della variazione di colore e la composizione spettrale della radiazione incidente. Un primo modello del fenomeno, proposto da Harrison nel 1953, attribuisce ad ogni lunghezza d'onda un coefficiente di danno $D(\lambda)$, inversamente proporzionale al valore della lunghezza d'onda stessa, determinato in modo empirico da esperimenti di invecchiamento accelerato. Successivamente la curva fu perfezionata finché nel cosiddetto "modello di Berlino" di Krochmann furono proposte le curve empiriche relative alle principali categorie di materiali museali, quali tessuti acquerelli pitture ad olio su tela e carta da giornale. Sulla base di tale modello sono stati ricavati anche i valori limiti di illuminamento e di potenza incidente specifica di radiazione UV riportati nelle normative nazionali ed internazionali per la tutela dei beni culturali. Tuttavia rimangono ancora alcuni aspetti del processo da chiarire come il rapporto tra la fotosensibilità del materiale ed il suo colore originario oppure la reale validità del principio di reciprocità secondo cui la variazione indotta sul colore del materiale dipende solo dalla quantità di energia radiante ricevuta e non dall'intensità della radiazione incidente. Infine mancano informazioni riguardo al comportamento di materiali di uso recente, come le stampe o le fotografie.

Allo scopo di approfondire la conoscenza riguardo il processo di fotodegrado, è stato definito un programma sperimentale per la riproduzione forzata in laboratorio del fenomeno nel tentativo di verificare i contributi delle singole grandezze in campo. Per questo motivo è stata allestita un'opportuna camera di prova per l'invecchiamento accelerato di provini di carta bianca stampati con inchiostri per stampante a getto di inchiostro, monitorato periodicamente in termini di coefficiente di riflessione spettrale. I dati raccolti sono stati elaborati sotto diversi punti di vista per cercare di ricavare il maggior numero di informazioni possibili: sono state calcolate le curve di sensibilità e di danno seguendo quanto riportato in letteratura, ma sono stati esaminati anche le evoluzioni negli andamenti dei coefficienti di riflessione spettrale dei singoli provini e gli spostamenti all'interno del rispettivo spazio colore delle coordinate tricromatiche L_x e $L^*a^*b^*$. I risultati e le osservazioni derivati da tale analisi hanno in parte confermato quanto descritto dai modelli matematici riportati in letteratura, altri risultati invece offrono nuove chiavi di lettura e spunti per la soluzione del problema di illuminazione.

L'apparecchiatura proposta per la caratterizzazione spettroradiometrica di ampie superfici policrome è composta da una fotocamera a CCD con anteposto un banco di filtri interferenziali sintonizzabili e funziona come se fosse un insieme di spettroradiometri disposti a matrice, uno per pixel, ovvero uno spettroradiometro ad immagini invece che puntuale. L'errore sul campionamento della potenza radiante risente dell'andamento del segnale in ingresso, risultando maggiore laddove lo spettro presenta un

aumento della pendenza, ma è comunque sempre contenuto entro il 2% del valore massimo. La stima del coefficiente di riflessione spettrale, invece, è inferiore al 5% del valore massimo, eccetto nella zona delle basse lunghezze d'onda ($400 \text{ nm} < \lambda < 425 \text{ nm}$) dove raggiunge valori anche del 20% a causa della forte presenza di rumore. Tale problema potrà comunque essere risolto semplicemente sostituendo la sorgente di riferimento con un'altra che presenti un maggiore contenuto di radiazione compresa nella banda viola-blu. Il sistema potrà essere usato sia per scopi prettamente legati al restauro ed alla conservazione, sia per la progettazione di impianti di illuminazione. Nel primo caso si riporta come esempio il monitoraggio periodico di superfici policromatiche, prassi già consolidata in taluni musei sebbene ridotta a pochi esemplari delle collezioni presenti per via delle risorse di tempo richieste perché condotta con strumenti tradizionali. In ambito illuminotecnico, l'uso dello spettroradiometro ad immagini consentirebbe di scegliere la sorgente illuminante ottimale per la resa dei colori verificando gli scostamenti cromatici ottenuti sui punti della superficie colorata rispetto ad un illuminante ideale di riferimento oltre a permettere l'anteprima dell'effetto trasmettendo l'immagine su uno schermo calibrato.

Per la riproduzione in laboratorio del fenomeno di fotodegrado sono stati definiti materiali e modalità di esperimento sufficienti ad acquisire il numero minimo di dati per consentire la caratterizzazione del processo e la ricostruzione delle fotosensibilità dei provini usati. Le differenze di colore misurate durante la prova sono state riportate su grafico in funzione dell'energia radiante ricevuta del campione per ottenere le curve di invecchiamento che si mostrano andamento di tipo esponenziale come descritto in letteratura. Le curve di sensibilità, invece, ricavate dalla prova effettuata con irraggiamenti a radiazione monocromatica, risultano dipendenti dal valore di esposizione radiante considerata per cui è difficile stabilire la fotosensibilità caratteristica del materiale. Per questo motivo si ritiene più comodo ai fini della progettazione illuminotecnica operare inversamente e quindi stabilire la massima variazione cromatica accettabile sull'oggetto da illuminare e da lì determinare la soglia di energia radiante massima che può incidere sullo stesso.

Il presente elaborato che raccoglie ed approfondisce le tematiche appena introdotte, si articola in due parti distinte secondo l'ordine riportato di seguito. Nella prima sezione, capitolo 1 e 2, dopo un primo cenno teorico riguardo la visione a colori e le tecniche di misura del colore, si espone le modalità seguite per la caratterizzazione del sistema a CCD proposto per la spettroscopia ad immagine, elencandone le specifiche tecniche dei singoli componenti e dell'apparato nel suo complesso insieme alle possibili modalità di impiego ipotizzate. La seconda parte è invece interamente dedicata al processo di fotodegrado: dapprima se ne illustrano la teoria ed i modelli matematici per descrivere il fenomeno (capitolo 3), poi (capitolo 4) si elencano i criteri di scelta per allestire la camera di invecchiamento e le modalità per condurre l'esperimento di esposizione forzata, sono riepilogate le condizioni delle prove prese in considerazione per l'elaborazione dei dati spettrofotometrici raccolti descritta nel capitolo 5 insieme alle osservazioni che se ne possono trarre.

FONDAMENTI DI COLORIMETRIA

Il colore non è una grandezza fisica, ma è il risultato della sensazione viva generata dall'interazione tra la luce e la materia che ci circonda e come tale è un'entità puramente soggettiva e non misurabile. Tuttavia si può constatare che esiste una correlazione tra le radiazioni visibili e le sensazioni di colore in quanto persone diverse sono comunque sensibili ad uguaglianze di colori. La colorimetria è una disciplina antica che si propone di studiare e quantificare tale corrispondenza, partendo dai meccanismi responsabili della visione a colori fino ad arrivare all'apparenza del singolo colore; quest'ultimo è un argomento di studio piuttosto recente e non ancora sviluppato completamente. Il presente capitolo si propone di illustrare molto sinteticamente i principi basilari su cui si fonda questa materia e gli strumenti che essa mette a disposizione per "la specificazione del colore mediante i numeri", suddividendoli in 3 parti distinte: la percezione del colore, la formazione del colore ed infine la misura del colore, sia in termini matematici sia strumentali.

La percezione del colore

Quando la luce raggiunge l'occhio umano e ne viene assorbita, ha origine un complicato processo di trasduzione ed elaborazione del segnale luminoso che parte dalla retina e coinvolge gran parte del nostro sistema nervoso, denominato processo visivo o visione. In realtà la visione non si limita alla trasposizione fino al cervello delle immagini che si formano in fondo al nostro occhio, ma riguarda soprattutto l'elaborazione delle informazioni che si possono trarre da esse e la loro correlazione con i dati che abbiamo in memoria al fine di ottenere l'interpretazione più completa possibile del mondo circostante. Il colore rappresenta un parametro aggiuntivo importante nella visione, utile per riconoscere e classificare gli oggetti seppure non fondamentale per la vita dell'uomo, si pensi all'esperienza di persone daltoniche o soggette ad altri disturbi cromatici.

Nel linguaggio tecnico, si preferisce distinguere tra:

- *percezione del colore*, fenomeno definibile come un'impressione di colore soggettiva, legata alle condizioni di osservazione e frutto di un'interpretazione mentale;
- *sensazione di colore*, esperienza oggettiva dovuta alla stimolazione dei fotorecettori presenti nell'occhio da parte di una radiazione elettromagnetica visibile.

Tale distinzione non si riferisce ad entità psicologiche differenti, ma considera le condizioni osservative in cui viene effettuata la valutazione del colore in quanto, è dimostrato, ne possono influenzare pesantemente i risultati. Per questo motivo la colorimetria considera solamente le sensazioni di colore, cercando di ridurre al minimo le condizioni al contorno in modo da ottenere misure soggettive di colore che siano stabili e relative unicamente alle capacità sensoriali della persona.

1. L'occhio umano

L'occhio è l'organo sensoriale periferico dedito alla visione, ha caratteristiche e dimensioni diverse nei vari esseri viventi, sebbene non esista una gerarchia qualitativa in funzione del grado di evoluzione della specie: l'occhio umano non è più sviluppato ed efficiente rispetto a quello degli altri animali. Ciò che invece distingue l'uomo è la capacità, nettamente superiore, di dare significato alla scena osservata, riuscendo a collegare forme, colori e movimenti degli oggetti.

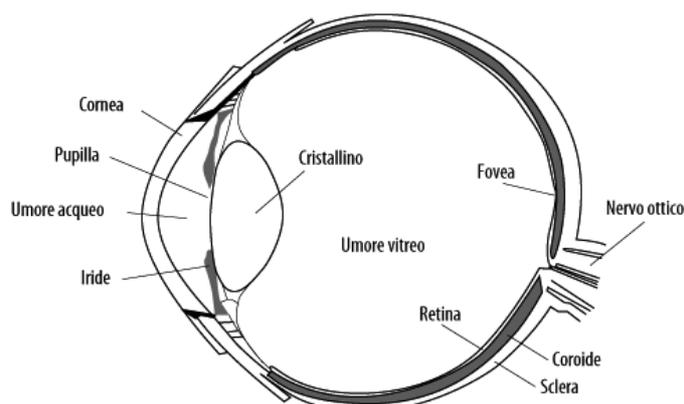


Fig. 1: Struttura dell'occhio

L'occhio è un bulbo sferico di circa 24 mm di diametro, in Fig. 1 è riportato uno schema delle varie parti che lo costituiscono: all'esterno vi è una tunica biancastra (*sclerotica*) che lo riveste e all'interno di essa una tunica vascolare (*coroide*). L'occhio umano ha un sistema ottico di grande potenza (60 diottrie) che è formato da una prima lente esterna (*cornea*) posta a diretto contatto con un liquido trasparente (*umore acqueo*), da una lente biconvessa (*cristallino*), su cui poggia il diaframma del sistema (*iride*), ed infine da un liquido gelatinoso (*umore vitreo*) che riempie tutta la parte interna del bulbo.

Due terzi circa della potenza complessiva dell'occhio sono dovuti all'insieme della cornea e dei liquidi trasparenti; un terzo circa è attribuibile alla lente. La distanza focale del sistema è di circa 22 millimetri. Se un oggetto è sufficientemente lontano dà origine ad un'immagine reale in un punto della retina mentre, se troppo vicino, la forma della lente si modifica per mettere l'immagine a fuoco sul fondo dell'occhio. Si parla quindi di accomodazione.

La messa a fuoco avviene grazie alla capacità del cristallino di modificare la propria forma a seconda della distanza che intercorre tra l'immagine e l'occhio, tramite il movimento automatico di particolari fibre muscolari della zona ciliare. Analogamente, la regolazione della quantità di luce all'interno della camera ottica è regolata dalla dilatazione o dal restringimento del foro circolare dell'iride (*pupilla*).

Le immagini di oggetti del mondo esterno vengono proiettate, rimpicciolite e capovolte come illustrato in Fig. 2, sulla *retina*, una sottile membrana nervosa dello spessore di qualche decimo di millimetro che ricopre tutta la superficie interna del bulbo oculare. Questa membrana, che può essere considerata una diretta estensione del cervello, è composta da vari strati di cellule, Fig. 3, tra le quali troviamo quelle che rendono l'occhio sensibile agli stimoli visivi. Il più esterno di questi strati è l'epitelio pigmentato, un tappeto foto-assorbente di cellule piatte pigmentate di scuro che attenua le riflessioni secondarie da parte del fondo e delle pareti interne sfruttando lo stesso principio della camera oscura delle prime macchine fotografiche. Proseguendo verso l'interno, quindi verso l'umor vitreo, si trova la superficie sensibile dell'occhio, costituita dai fotorecettori (*coni e bastoncelli*), il cui compito è quello di trasformare in impulsi elettrici le informazioni ricevute dalle reazioni fotochimiche attivate al loro interno dalla radiazione luminosa. I coni, circa 6 milioni concentrati per lo più nella zona centrale della retina, rendono possibile la visione dei colori e sono responsabili della visione diurna (fotopica). I bastoncelli, che pur essendo in numero nettamente maggiore (circa 120 milioni) sono distribuiti soprattutto nelle regioni periferiche, permettono una visione di tipo monocromatica, essendo più sensibili all'intensità della luce che al suo

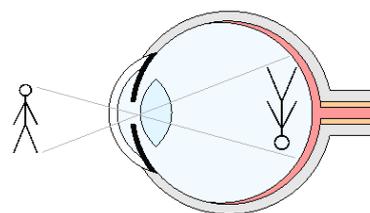


Fig. 2: Proiezione sulla retina

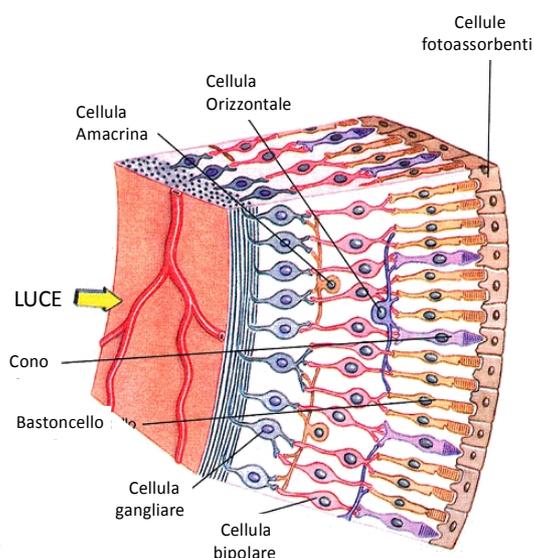


Fig. 3: Struttura della retina

quindi la zona in assoluto più sensibile dell'occhio umano: ne risulta che le immagini che si formano all'interno della fovea sono cariche di dettagli e permettono di distinguere anche i particolari più fini. Man mano che ci si allontana da questa zona la densità di coni diminuisce e con loro anche la capacità di dettagliare l'immagine.

Le informazioni recepite da coni e dei bastoncelli fanno il loro ingresso all'interno del sistema nervoso tramite le cellule bipolari, che a loro volta trasmettono le informazioni ricevute dai fotorecettori alle cellule gangliari; queste fungono da tramite tra lo strato dei fotorecettori ed i neuroni che costituiscono lo strato più interno dell'occhio. Da queste cellule partono delle fibre nervose, gli assoni, che vanno a formare il nervo ottico, il cui scopo è trasportare al cervello le informazioni catturate dall'occhio. L'area dove il nervo ottico lascia la retina non può contenere celle visive ed è quindi cieca. Nell'uomo ci sono circa 1.300.000 assoni, e quindi un numero equivalente di cellule gangliari.

Nel punto in cui i fasci nervosi provenienti dalle varie zone della retina si riuniscono a formare il nervo ottico per poi essere incanalati verso il cervello, la retina viene interrotta perché i fasci la attraversano. Questa parte della retina non contiene recettori per la luce e viene quindi definita *punto cieco*.



Fig. 4: Test per il punto cieco. E' possibile trovare il punto cieco dell'occhio destro coprendo l'occhio sinistro, osservando l'immagine in figura e fissando la croce. Senza muovere l'occhio aperto e muovendo avanti e indietro la testa, si dovrebbe notare che il pallino a destra scompare e riappare alternativamente. Questo perché, quando il pallino passa attraverso il punto cieco dell'occhio destro, il cervello usa l'area circostante, completamente bianca, per riempire il pezzo mancante.

La visione non viene comunque disturbata da questi fasci, sia perché sono molto piccoli sia perché il cervello tende a compensare questa mancanza con le informazioni provenienti dall'altro occhio o, se questo è chiuso, usando le informazioni provenienti dalle zone immediatamente circostanti.

2. Dall'occhio al cervello

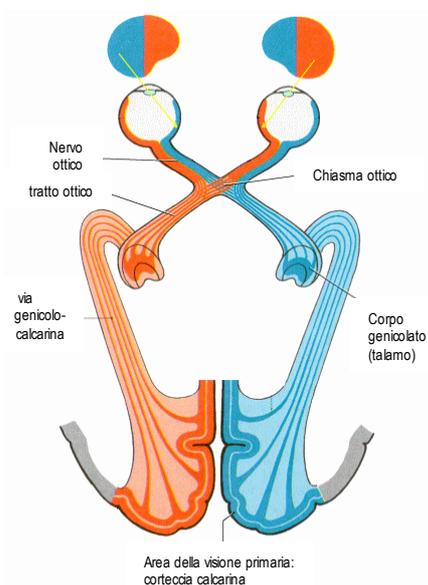


Fig. 5: Vie ottiche

cia visiva del relativo emisfero: nella corteccia si ha quindi una rappresentazione biunivoca ed ordinata dei punti che costituiscono la retina.

I nervi ottici provenienti dai due occhi convergono nel chiasma ottico e da qui gli assoni si ridistribuiscono a formare i tratti ottici, come illustrato in Fig. 5. Il tratto ottico sinistro contiene gli assoni che provengono dalle due metà sinistre delle retine; viceversa per il tratto ottico destro. Poiché sulle semirétine sinistre si formano le immagini della metà destra del campo visivo, e viceversa, ogni tratto ottico porta l'informazione relativa di un singolo campo visivo controlaterale, ovvero con un'ampiezza visiva di circa 90° nella sua estensione orizzontale. Queste informazioni rimangono separate, rispettivamente nell'emisfero sinistro e destro, sia nelle stazioni in cui terminano i tratti ottici (dette *nuclei o corpi genicolati laterali*) sia nelle successive stazioni della corteccia visiva. Ne consegue che la corteccia visiva presente nell'emisfero destro del cervello elabora le informazioni provenienti dal semicampo sinistro della visione e viceversa. E' importante notare come ad ogni punto dell'immagine del mondo esterno proiettato sulla retina corrisponda una piccola e ben determinata zona della corteccia

3. I modelli descrittivi della visione umana

Prendendo in esame la visione fotopica, ovvero la visione diurna, ci si è accorti di come questa visione sia caratterizzata dalla curva di efficacia luminosa, $V(\lambda)$. Questa curva descrive come cambia la sensibilità dell'occhio umano per radiazioni monocromatiche di diverse lunghezza d'onda, a livelli fotopici. La curva è stata ricavata empiricamente da misurazioni effettuate su un gran numero di osservatori; normalmente viene rappresentata normalizzata al suo valore massimo, in corrispondenza di radiazioni di 550 nm.

Un'analogha curva $V'(\lambda)$ descrive la sensibilità dell'occhio umano in visione scotopica, quindi in scarse condizioni di illuminazione. Questa curva, seppur molto simile alla $V(\lambda)$ risulta avere un picco intorno ai 507 nm ed un'area maggiore. Ne consegue che la visione scotopica ha una sensibilità relativa maggiore nella zona delle corte lunghezze d'onda rispetto alla visione fotopica: questa traslazione della curva di sensibilità è nota come effetto Purkinje. Come nel primo esperimento, la curva è riferita al cosiddetto osservatore scotopico standard secondo la CIE. In Fig. 6 vengono rappresentate le due curve di sensibilità, $V(\lambda)$ e $V'(\lambda)$: come si vede, $V(\lambda)$ ha il picco massimo pari a 683 lm/W per $\lambda = 555\text{nm}$, mentre $V'(\lambda)$ presenta il suo picco, 1700 lm/W per $\lambda = 507\text{ nm}$.

Prendendo spunto da questi risultati nel 1924 la CIE, Commission Internationale de l'Eclairage, ha definito i concetti di osservatore fotopico standard e di osservatore scotopico standard. Con questi termini si intendono due soggetti le cui sensibilità spettrale relativa siano rispettivamente $V(\lambda)$ e $V'(\lambda)$.

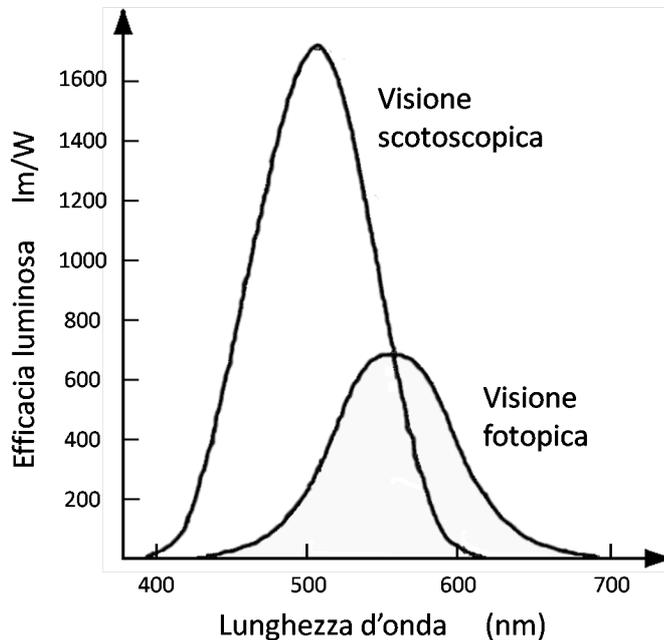


Fig. 6: Curve di sensibilità $V(\lambda)$ e $V'(\lambda)$

A differenza del precedente osservatore, il modello del 1964 include anche la visione extrafoveale, allargando a 10° l'ampiezza del campo visivo considerato. Il procedimento utilizzato per definire questo tipo di osservatore è analogo a quello utilizzato nel 1924

4. Curve di sensibilità al colore

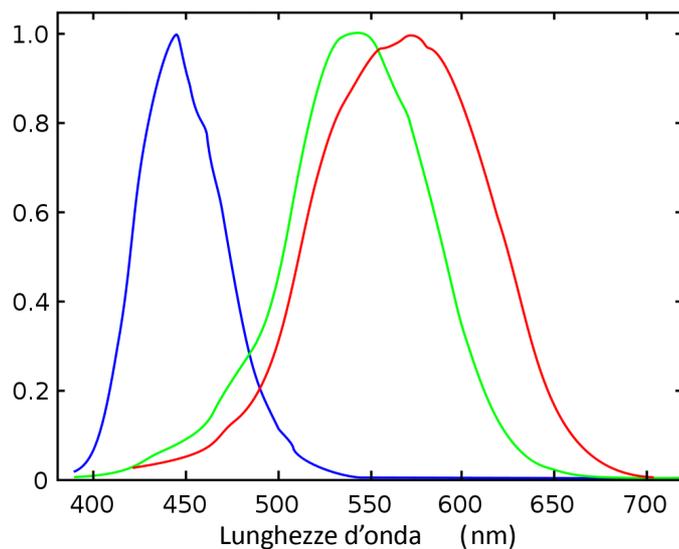


Fig. 7: Curve di sensibilità dei coni

paragonare l'azione dei coni presenti all'interno della retina a quella di un analizzatore spettrale costituito da tre sistemi in parallelo, ognuno con risposta $S_i(\lambda)$ con $i=1,2,3$. È importante osservare come la

Si tratta, come già detto, di figure ideali ma che rispecchiano la percezione media dell'occhio umano, al netto di tutte le particolarità che caratterizzano ogni essere umano. È importante specificare come questi valori siano calcolati solamente in relazione alla visione foveale, ovvero quel ristretto campo visivo, pari a 4° , che va a stimolare direttamente la fovea e che quindi corrisponde a quella parte di retina destinata alla visione ad acuità maggiore, priva di bastoncelli e filtrata dai pigmenti inerti della macula lutea. All'esterno di questa regione il tessuto retinico cambia e, con esso, viene modificata anche la percezione del colore senza che l'osservatore ne prenda coscienza. Tuttavia l'entità di queste variazioni porta la CIE a definire, nel 1964, l'osservatore standard supplementare.

percezione del colore avvenga esclusivamente in funzione della curva di sensibilità dei coni. I bastoncelli non partecipano in modo significativo alla sensibilità al colore per due motivi: il primo perché ad alti livelli di illuminazione questo tipo di fotorecettore è poco efficiente. Il secondo perché a bassi livelli di illuminazione, ovvero quando il loro effetto si fa maggiormente sentire, la percezione del colore nell'occhio umano è molto approssimativa. In queste condizioni la percezione che l'occhio umano ha dell'ambiente esterno è influenzata sia dei coni che dei bastoncelli e quindi la si dovrebbe calcolare in funzione di quattro variabili, ovvero in funzione delle rispettive curve di sensibilità. Tuttavia in presenza di illuminazione molto debole, l'influenza che hanno i bastoncelli sulla percezione umana è relativamente bassa se confrontata a quella dovuta alle cattive condizioni esterne.

L'azione di un colore con densità spettrale $C(\lambda)$ sui coni di risposta $S_i(\lambda)$ è caratterizzata dalla terna di valori così definita:

$$a_i = \int_{380\text{ nm}}^{780\text{ nm}} C(\lambda) \cdot S_i(\lambda) d\lambda \quad i = 1,2,3$$

Pertanto si può identificare lo stimolo percettivo di un colore $C(\lambda)$ tramite una terna di numeri inseriti in un corretto contesto di riferimento.

Interazione tra luce e materia

La maggior parte dei corpi, ad esclusione di quelli che riescono ad emettere radiazioni nel campo del visibile (autoluminosi), possono essere visti solamente quando sono illuminati: è l'interazione tra i corpi e la radiazione elettromagnetica che li illumina che li rende visibili e classificabili in base al colore.

Il colore è in relazione con la distribuzione spettrale della luce che illumina il soggetto mentre l'aspetto del corpo è in relazione alla configurazione geometrica della luce, diffusa o direzionale. Quest'ultima porta a suddividere i corpi in tre categorie:

- trasparenti: sono i corpi che possono essere attraversati dalla luce senza diffusione
- traslucidi: sono i corpi che, se attraversati dalla luce, la diffondono
- opachi: sono i corpi che non lasciano passare la luce

I fenomeni di interazione tra luce e materia possono essere così classificabili:

- puro cambiamento di direzione del fascio luminoso: sono i fenomeni della riflessione, della rifrazione e i vari casi di diffusione;
- assorbimento della radiazione elettromagnetica: questo avviene quando il corpo sottrae parte della radiazione illuminante in modo selettivo in lunghezza d'onda. L'energia sottratta viene generalmente riemessa nel sistema in forma non radiativa, ovvero in forma non visibile;
- fotoluminescenza: è un fenomeno dovuto all'assorbimento da parte del corpo di radiazioni appartenenti ad un determinato intervallo, in genere nell'ultravioletto, accompagnata da una successiva emissione nello spettro del visibile. In genere si parla di fotoluminescenza se l'effetto comincia subito dopo la fine dell'assorbimento ed ha breve durata, mentre se l'emissione permane anche per lungo tempo si parla di fosforescenza.

Questi ultimi due fenomeni non saranno trattati in questo capitolo in quanto il presente lavoro di tesi si occupa esclusivamente dei corpi opachi non fluorescenti.

1. Riflessione e rifrazione

Quando l'energia radiante incide su un corpo, una parte viene assorbita, una parte viene riflessa e una parte viene trasmessa. Per la legge di conservazione dell'energia, la somma delle quantità di energia rispettivamente assorbita, riflessa e trasmessa è uguale alla quantità di energia incidente.

Con il termine di riflessione si intende il fenomeno per cui la luce, incontrando una superficie che separa due mezzi con diversi indici di rifrazione¹, viene riflessa propagandosi nello stesso mezzo da cui proviene. La riflessione può avvenire specularmente (riflessione speculare o regolare) cioè in un'unica (o quasi) direzione, Fig. 8 oppure diffusamente (riflessione diffusa) cioè in varie direzioni, come in Fig. 9.

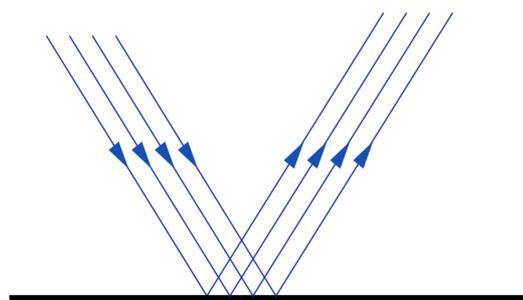


Fig. 8: riflessione regolare

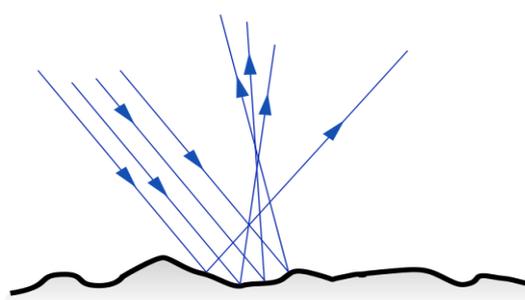


Fig. 9: riflessione diffusa

La riflessione qui trattata è la cosiddetta riflessione regolare o speculare, quale quella che si osserva su superfici lucide come il vetro.

Con il termine di rifrazione invece si intende la deviazione del percorso della luce nell'oltrepassare la superficie che separa due mezzi con diversi indici di rifrazione. Sul bordo dei due mezzi, la velocità di fase dell'onda viene modificata, cambia direzione e la sua lunghezza d'onda è aumentata o diminuita mentre la sua frequenza rimane costante. La rifrazione può essere osservata guardando all'interno di un bicchiere pieno d'acqua. L'aria ha un indice di rifrazione di circa 1.0003, mentre l'acqua ha un indice di circa 1.3300. Se si guarda un oggetto dritto, come una penna parzialmente immersa e inclinata, l'oggetto appare piegato dalla superficie dell'acqua a causa della rifrazione.

2. La diffusione

Il fenomeno della diffusione della luce si ha quando questa, interagendo con la materia, cambia direzione di propagazione con diversa intensità, in funzione della lunghezza d'onda. In questo caso la sensazione di un osservatore esterno è che sia la materia è ad emettere luce propria. Tale impressione, detta luminescenza impropria, è dal punto di vista fisico errata. La causa della diffusione è da cercare nella disomogeneità ottica del mezzo attraverso il quale la luce si muove. Un mezzo è otticamente eterogeneo quando in esso l'indice di rifrazione non è costante e ciò può avere diverse cause:

- la presenza di corpuscoli dispersi nel mezzo che lo rendono chimicamente eterogeneo;

¹ L'indice di rifrazione di un materiale è un parametro macroscopico che rappresenta il fattore numerico per cui la velocità di propagazione di una radiazione elettromagnetica viene rallentata, rispetto alla sua velocità nel vuoto, quando questa attraversa quel materiale.

- fluttuazioni locali di densità del mezzo, anche chimicamente omogeneo, dovute per esempio ad agitazione termica;
- anisotropia² elettrica delle molecole (in questo caso la diffusione della luce è detta diffusione molecolare).

Le leggi della diffusione variano con le dimensioni delle eterogeneità ottiche dei mezzi attraversati dal fascio luminoso. Se le eterogeneità ottiche hanno dimensione non superiori a qualche decimo della lunghezza d'onda λ la diffusione avviene secondo le seguenti leggi:

- la frazione del flusso della radiazione diffusa è proporzionale a λ^{-4} (legge della diffusione di Rayleigh,);
- la distribuzione angolare dell'intensità della luce espressa in funzione dell'angolo θ formato tra il raggio incidente e quello diffuso è proporzionale a $(1 + \cos^2 \theta)$ (indicatrice di diffusione, Fig. 10)
- la luce diffusa risulta parzialmente polarizzata e per $\theta = 90^\circ$ è interamente polarizzata sul piano contenente il raggio incidente e quello diffuso.

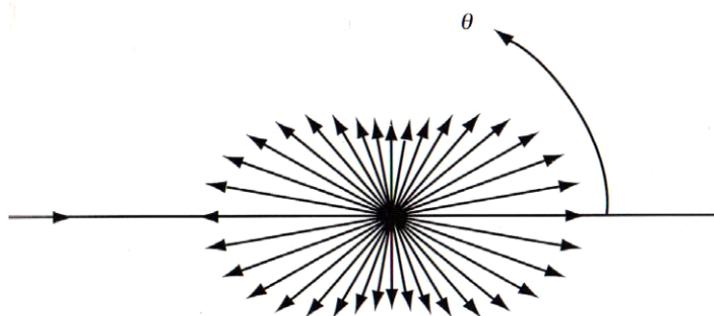


Fig. 10: Indicatrice di diffusione nel caso di diffusione di Rayleigh

Un esempio di diffusione Rayleigh è quello che viene nell'atmosfera terrestre. L'aria per percorsi brevi diffonde la luce in modo poco apprezzabile, ma per grandi distanze il fenomeno risulta evidente. Le molecole dell'aria, in quanto sottoposte a fluttuazioni di densità su una scala di distanze molto inferiore a quella delle lunghezze d'onda delle radiazioni visibili, diffondono la luce in modo selettivo in lunghezza d'onda dando come effetto la colorazione azzurra del cielo, il colore giallo del sole a mezzogiorno e il colore rosso al tramonto.

Con l'aumentare delle dimensioni delle eterogeneità le leggi appena esposte perdono valore, l'intensità della luce diffusa diminuisce la dipendenza rispetto alla lunghezza d'onda diventa pari a λ^{-r} con $r < 4$, la diffusione in avanti, cioè per $\theta < 90^\circ$ aumenta e, similmente, quella all'indietro ($\theta > 90^\circ$) e la polarizzazione diminuiscono.

Un esempio di grande interesse archeologico è offerto dal vaso di Licurgo, in Fig. 11 un vaso romano in vetro risalente al quarto secolo d.C e conservato al British Museum di Londra. Tale vaso ha una proprietà particolare: la tecnica con cui è stato forgiato fa in modo che se viene esposto in piena luce sia verde, ma in trasparenza, quando la luce lo attraversa, risulti di un colore rosso rubino intenso.

² L'anisotropia (opposto di isotropia) è la proprietà per la quale un determinato oggetto, in questo caso una molecola, ha caratteristiche che dipendono dalla direzione lungo la quale esse sono considerate.



Fig. 11: Vaso di Licurgo

I modelli matematici per la quantificazione del colore

Per una perfetta resa cromatica sarebbe consigliabile illuminare il soggetto con una radiazione elettromagnetica il cui spettro fosse il più uniforme possibile nel campo del visibile; tuttavia anche in questi casi un oggetto potrebbe apparire con colorazione diversa se venisse illuminato da due sorgenti con composizione spettrale differente. Si parla quindi di “colore dell’oggetto” quando si fa riferimento alla proprietà dell’oggetto e di “colore percepito di un oggetto” intendendo la risultante finale delle caratteristiche dell’oggetto, della luce incidente, dall’ambiente circostante, dalla direzione di osservazione e dall’adattamento dell’osservatore.

La scoperta delle tre curve di sensibilità dei coni rappresentate in Fig. 7 ha permesso di considerare ogni colore $C(\lambda)$ come una combinazione lineare di tre funzioni, un risultato che costituisce il fondamento del tricromatismo. Tuttavia è importante notare come questa relazione non sia biunivoca e come colori con densità spettrali diverse possano dare la stessa terna di valori tramite la relazione appena descritta. Non è quindi impossibile che, dati due colori $C(\lambda)$ e $C'(\lambda)$ diversi tra loro, si verifichino le uguaglianze:

$$a_i = \int_{380\text{ nm}}^{780\text{ nm}} C(\lambda) \cdot S_i(\lambda) d\lambda = \int_{380\text{ nm}}^{780\text{ nm}} C'(\lambda) \cdot S_i(\lambda) d\lambda \quad i = 1,2,3$$

in questo caso, $C(\lambda)$ e $C'(\lambda)$ si dicono colori metameric ed il fenomeno prende il nome di metamerismo.

I principi secondo cui avviene la sintesi additiva del colore sono stati formalizzati da Grassmann con le omonime leggi, in seguito ridefinite da Hunt:

1. Una sensazione di colore è completamente specificata da tre grandezze: la tinta, l'intensità del colore e l'intensità del bianco.
2. Se una luce varia con continuità, anche la sensazione di colore della mescolanza additiva con una seconda luce fissata varia con continuità.
3. Il risultato di una mescolanza additiva di colori dipende solo dal loro aspetto e non dalla loro composizione fisica (cioè dallo spettro).

Il senso generale di questi principi è che la riproduzione del colore tramite sintesi additiva è modellabile come uno spazio vettoriale a tre dimensioni in cui il ruolo dei vettori di base è svolto da una terna di colori primari (per esempio rosso, verde e blu) ed ogni colore è caratterizzato dalla terna delle sue coordinate cromatiche. Quindi, presi tre colori primari $P_i(\lambda)$ con $i=1,2,3$ è possibile trovare una terna $[a_1, a_2, a_3]$ tale che

$$C(\lambda) \leftrightarrow \sum_{i=1}^3 \alpha_i P_i(\lambda)$$

dove la relazione “ \leftrightarrow ” è da intendere come “ha lo stesso colore di”. In uno spazio vettoriale a tre dimensioni tale relazione può essere sostituita con il simbolo “=”. L'equivalente della precedente formula, espresso nello spazio tridimensionale tipico della percezione dei colori è il seguente:

$$\bar{a} \leftrightarrow \sum_{i=1}^3 \alpha_i \bar{P}_i$$

dove, per esempio, $\bar{P}_1^T = [1, 0, 0]$ è il versore³ associato al primario $P_1(\lambda)$. Nell'usare il formalismo vettoriale per esprimere i concetti relativi alla percezione del colore è importante ricordare che non tutti i vettori $\bar{a} \in R^3$ corrispondono a colori fisici.

Per scopi di taratura è tipico selezionare, sia in fotometria che colorimetria, un bianco di riferimento $W(\lambda)$ dello spazio in esame:

$$w_1 P_1(\lambda) + w_2 P_2(\lambda) + w_3 P_3(\lambda) \leftrightarrow W(\lambda)$$

Dopo questa definizione, è possibile individuare l'equivalente bianco di riferimento appartenente allo spazio vettoriale $\bar{W}(\lambda)$ e i coefficienti:

$$a'_i = \frac{\alpha_i}{w_i} \quad i = 1, 2, 3$$

che vengono definiti i *valori tristimolo* del colore $C(\lambda)$ rispetto ai colori primari, il cui spettro è normalizzato a quello del bianco di riferimento:

$$P'_i(\lambda) = w_i P_i(\lambda) \quad i = 1, 2, 3$$

I vettori associati ai primari sono, in questa convenzione vettoriale, rappresentati come versori ed il bianco di riferimento ha tre valori del tristimolo unitari. I fattori che influenzano i valori del tristimolo, oltre ovviamente la scelta dei colori primari, sono la scelta del bianco di riferimento e l'estensione del campo visivo.

1. Lo spazio di colore RGB

La prima serie di standard stabilita con lo scopo di utilizzare i valori del tristimolo per misurare il colore risale al 1931, quando la CIE definisce lo standard dell'osservatore tipico. In questo standard il bianco di riferimento scelto è stato quello ad equienergia e l'angolo di visione preso pari a 4°. I tre primari monocromatici scelti sono stati individuati con le seguenti caratteristiche:

3 Un versore è un vettore con modulo pari a 1.

Colore percepito	Spettro di emissione	Lunghezza d'onda centrale (nm)	Luminanza massima (cd/m ²)
Rosso	$R(\lambda)=\delta(\lambda - \lambda_r)$	$\lambda_r = 700$	1,0000
Verde	$G(\lambda)=\delta(\lambda - \lambda_g)$	$\lambda_g = 546$	4,5907
Blu	$B(\lambda)=\delta(\lambda - \lambda_b)$	$\lambda_b = 436$	0,0601

Tab. 1: Caratteristiche degli stimoli monocromatici

Le coordinate cromatiche associate a questi primari sono normalmente indicate con le lettere R, G, B ed i primari con i simboli $R(\lambda)$, $G(\lambda)$ e $B(\lambda)$. Nella trasposizione vettoriale dello spazio, i versori associati ai primari e che compongono la terna ortogonale sono rappresentati dai simboli \bar{R} , \bar{G} , \bar{B} .

Prima di proseguire verrà fatta, con lo scopo di semplificare la formulazione dei passaggi matematici, un'approssimazione dello spettro del visibile, immaginandolo come un insieme discreto di lunghezze d'onda λ comprese nell'intervallo $380 \leq \lambda \leq 780$ nm.

Il concetto di colori spettrali δ viene utilizzato per intendere colori puri, monocromatici, non presenti in natura, la cui densità spettrale è nulla ovunque tranne che in una singola lunghezza d'onda, dove il suo valore è unitario. Questo particolare tipo di colori, per le caratteristiche impulsive delle loro densità spettrali di potenza, costituiscono un'ottima base per esprimere la densità spettrale di qualsiasi colore. Come detto, colori spettrali presentano una densità spettrale di tipo impulsivo, ovvero:

$$E_i(\lambda) = \delta(\lambda - \lambda_i) = \begin{cases} 1 & \text{per } \lambda = \lambda_i \\ 0 & \text{altrove} \end{cases}$$

Per la proprietà delle funzioni impulsive, vale l'uguaglianza:

$$C(\lambda) = \sum_{i=380}^{780} C(\lambda_i) \delta(\lambda - \lambda_i) = \sum_{i=380}^{780} C(\lambda_i) E_i(\lambda)$$

Se si considerano i colori con densità spettrale di potenza unitaria, ovvero tutti i colori per i quali:

$$\sum_{i=380}^{780} C(\lambda_i) = 1$$

la precedente formula mostra che $C(\lambda)$ è una combinazione convessa delle funzioni $E_i(\lambda)$: qualsiasi colore fisicamente realizzabile $C(\lambda)$ può essere pertanto ottenuto dai colori spettrali $E_i(\lambda)$ per sintesi additiva, tramite opportuni coefficienti.

Mantenendo la notazione appena introdotta si possono riscrivere i valori tristimolo di un qualsiasi colore come $a_m(\lambda_i)$ con $m=1,2,3$ e $380 \leq \lambda_i \leq 780$ nm.

In particolar modo, i valori tristimolo $a_m(\lambda_i)$ dei colori spettrali $E_i(\lambda)$ rispetto ai primari dell'osservatore standard CIE del 1931 (che coincidono con le coordinate cromatiche, dato che il bianco di riferimento è il bianco equienergia), per i quali vale la relazione:

$$E_i(\lambda) \leftarrow \rightarrow a_1(\lambda_i)P_1(\lambda) + a_2(\lambda_i)P_2(\lambda) + a_3(\lambda_i)P_3(\lambda)$$

o, in modo equivalente:

$$\bar{a}(\lambda_i) = \sum_{m=1}^3 a_m(\lambda_i) \bar{P}_m$$

al variare di λ_i costituiscono una terna di funzioni chiamate Color Matching Functions, o CMF. E' importante notare che è possibile associare una serie di funzioni CMF per ogni terna di primari. Per conven-

zione queste funzioni, se associate alla terna R,G,B vengono indicate con i simboli: $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$, $\bar{b}(\lambda)$. In Fig. 12 vengono riportate le tre funzioni CMF relative ai primari R, G, B:

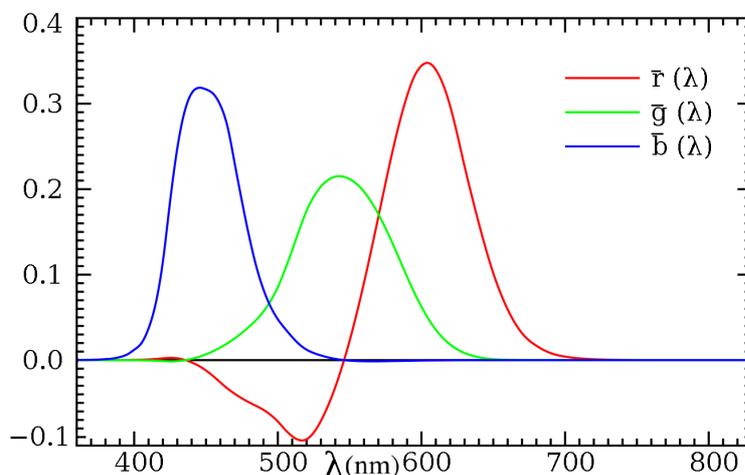


Fig. 12: Curve CMF per la terna R, G, B.

L'importanza delle funzioni CMF risiede nel fatto che esse permettono di calcolare per via analitica, tramite integrali o sommatorie, le coordinate cromatiche di un colore di cui sia nota la densità spettrale $C(\lambda)$.

Con la notazione dello standard RGB CIE 1931, il calcolo delle coordinate cromatiche a partire dalle funzioni CMF diventa, per un qualsiasi colore $C(\lambda)$:

$$R = \sum_{i=380}^{780} C(\lambda_i) \bar{r}(\lambda_i) \quad G = \sum_{i=380}^{780} C(\lambda_i) \bar{g}(\lambda_i) \quad B = \sum_{i=380}^{780} C(\lambda_i) \bar{b}(\lambda_i)$$

La figura denota la presenza di valori negativi delle funzioni CMF nella regione del blu-verde. Il fatto che le curve dei coni si sovrappongano su ampie regioni dello spettro porta inevitabilmente a coordinate negative per qualche colore. Per chiarire meglio il processo si confrontano le curve di sensibilità dei coni indicate in Fig. 7 con le lunghezze d'onda dei primari indicate in Tab. 1. Si nota che il colore primario a 546 nm va a stimolare sia i coni sensibili ai rossi che quelli sensibili ai verdi perché i due fotorecettori hanno curve di sensibilità con ampie regioni in comune. Accade quindi che, per riprodurre un colore spettrale $C(\lambda)$ con lunghezza d'onda pari a 500 nm con i colori primari $B(\lambda)$ e $G(\lambda)$ si debba aggiungere a $C(\lambda)$ il primario $R(\lambda)$ al fine di bilanciare la componente di rosso inevitabilmente prodotta da $G(\lambda)$. In questo modo, la sintesi di $C(\lambda)$ e di tutti i colori monocromatici tra il verde ed il blu avvengono con una coordinata R negativa.

2. Spazio di colore Lxy

Successivamente, per evitare di utilizzare funzioni colorimetriche di base con valori negativi, la CIE ha proposto un nuovo spazio tricolometrico, rimpiazzando i vettori tristimolo \bar{R} , \bar{G} , \bar{B} con la terna \bar{X} , \bar{Y} , \bar{Z} ottenuti tramite il seguente sistema:

$$\bar{X} = 0,49\bar{R} + 0,31\bar{G} + 0,20\bar{B}$$

$$\bar{Y} = 0,17697\bar{R} + 0,8124\bar{G} + 0,01063\bar{B}$$

$$\bar{Z} = 0,00\bar{R} + 0,01\bar{G} + 0,99\bar{B}$$

I coefficienti di questo sistema sono stati scelti in modo che le curve CMF relative ai vettori \bar{X} , \bar{Y} , \bar{Z} , ovvero $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$, siano sempre positive, come riportato in Fig. 13:

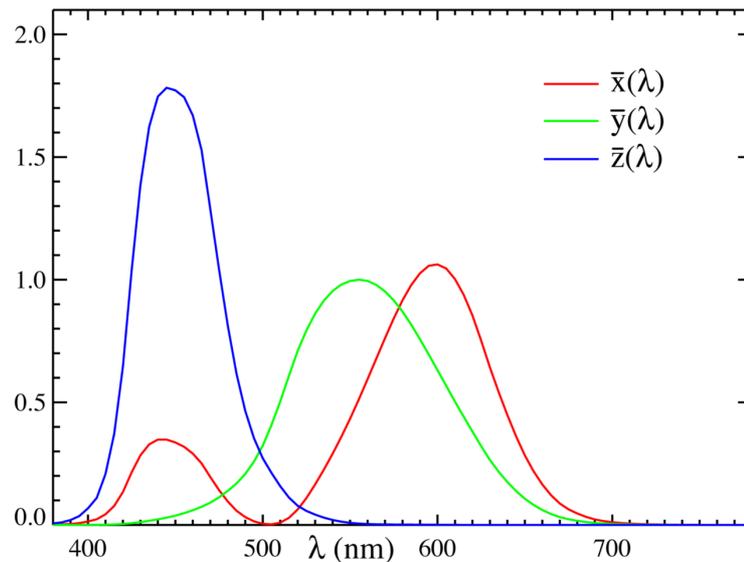


Fig. 13: Curve CMF per la terna X, Y, Z.

Oltre al vantaggio di eliminare i valori negativi nelle specifiche dei colori, l'adozione del sistema X, Y, Z offre un secondo beneficio. Come risulta subito evidente guardando il precedente sistema, i coefficienti delle equivalenze che identificano i vettori \bar{X} e \bar{Z} sono relativamente semplici, mentre non si può dire lo stesso di quelli che servono per ottenere \bar{Y} . Questo perché tali coefficienti sono stati scelti in modo tale da avere tra di loro lo stesso rapporto dei valori di luminanza degli stimoli utilizzati per definire lo spazio R, G, B descritti in Tab. 1. Quindi il rapporto tra la tripletta di coefficienti (0,17697 0,8124 0,01063) è lo stesso della tripletta (1 4,5907 0,0601). In questo modo la componente Y del vettore tristimolo è direttamente proporzionale alla luminanza dello stimolo stesso.

Dalle componenti tricromatiche è possibile ricavare le coordinate tricromatiche x,y,z che consentono di rappresentare il punto di colore su un diagramma cartesiano:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

È importante notare come la somma delle tre coordinate sia pari a 1: ciò significa che bastano solo le coordinate x,y per individuare il punto di colore di una luce, dato che z è il complemento a 1.

Riportando su un diagramma cartesiano le coordinate (x,y) calcolate per ogni lunghezza d'onda da 380 nm a 780 nm si ottiene una curva concava verso il basso: essa è il luogo dei punti dei cosiddetti colori puri⁴, essendo questi generati da una sola lunghezza d'onda, il cui valore è riportato in alcuni punti. La curva viene convenzionalmente chiusa da un segmento che congiunge il blu a 380nm con il

⁴ Ovvero i colori spettrali

rosso a 780nm, detto “linea delle porpore”.

E' così stato costruito il “triangolo CIE” (diagramma colorimetrico CIE introdotto nel 1931), ovvero uno spazio di colore, riportato in Fig. 15 . All'interno del triangolo si trovano tutti i colori esistenti, nella zona centrale si ha la miscelazione dei tre colori fondamentali e quindi una luce bianca. Nel diagramma è indicata inoltre una curva che rappresenta i punti di colore assunti dal corpo nero, detta “curva di Plank”, al variare della propria temperatura. Per *temperatura di colore* si intende la temperatura di un radiatore plankiano (ovvero il corpo nero) la cui radiazione ha la stessa cromaticità dello stimolo dato.

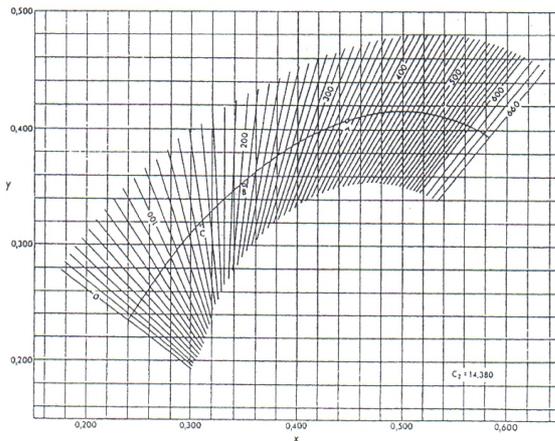


Fig. 14: Curva di cromaticità del corpo nero completa delle rette ad iso temperatura

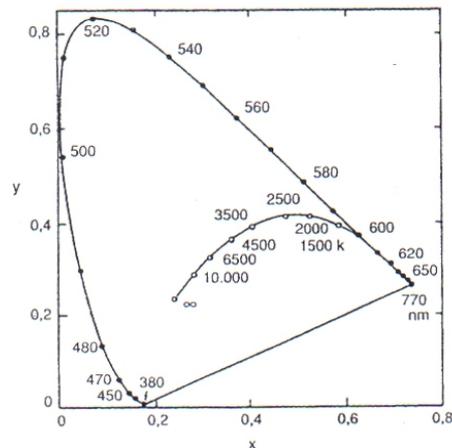


Fig. 15: Diagramma di cromaticità (x,y) CIE 1931

In Fig. 14 viene riportata la curva di Plank intersecata da segmenti di rette dette “rette isoprosimali del colore” che rappresentano punti di colore aventi la stessa tonalità del punto d’intersezione con la curva di Plank. Le coordinate relative alla luce emessa da una sorgente luminosa avente distribuzione spettrale continua, come la lampada ad incandescenza (il cui spettro è assimilabile a quello del corpo nero), cadono sempre sulla curva di Plank, la temperatura di colore è leggibile sulla curva stessa.

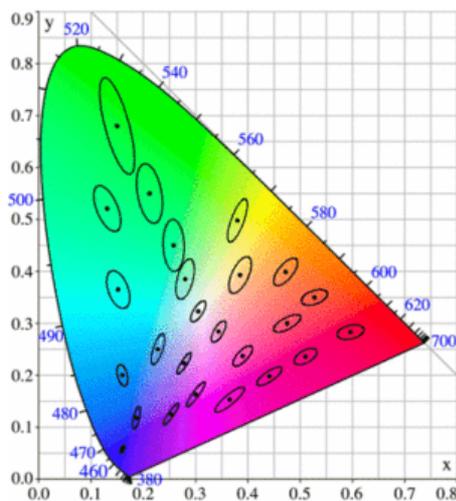


Fig. 16: Le ellissi di Mac Adams

Per una sorgente il cui spettro è discontinuo il punto di colore giace normalmente al di fuori di tale curva, in questo caso si può solamente definire la temperatura isoprosimale di colore o “temperatura di colore correlata”.

Il piano x,y così definito non è uniforme dal punto di vista dei colori percepiti: punti equidistanti non corrispondono a colori ugualmente simili. Le ellissi di Mac Adams, Fig. 16, individuano colori tra loro indistinguibili:

Lo spazio di colore in realtà è tridimensionale: L,x,y. Normalmente si utilizza la luminanza come terza coordinata perché linearmente indipendentemente da x,y a differenza della z.

3. Sistema CIE a scala uniforme (UCS)

La CIE nel 1960 definisce nuove coordinate di cromaticità (u,v):

$$u = \frac{4x}{-2x + 12y + 3} = \frac{4X}{X + 15Y + 3Z}$$

$$v = \frac{6y}{-2x + 12y + 3} = \frac{6Y}{X + 15Y + 3Z}$$

Nel 1964 associa questo diagramma colorimetrico a uno spazio tridimensionale in cui definisce un indice di chiarezza W^* :

$$W^* = 25\sqrt[3]{Y} - 17 \quad (0 \leq Y \leq 100)$$

e gli indici colorimetrici U^* e V^* :

$$U^* = 13W^*(u - u_n) \quad V^* = 13W^*(v - v_n)$$

dove con le coordinate (u_n, v_n) si indicano le coordinate del colore nominalmente acromatico (o neutro).

Nel 1976 la CIE raccomanda due nuovi spazi di colore uniformi, descritti di seguito, con i quali si migliora l'uniformità dello spazio (U^*, V^*, W^*) . Tuttavia questo sistema è ancora utilizzato per il calcolo dell'indice di resa cromatica Ra.

4. Sistemi standard CIE 1976, lo spazio CIELUV

Nel 1976 la CIE ha definito due nuovi sistemi di riferimento con lo scopo di dare una specificazione psicometrica del colore, ovvero di specificare il colore come lo si percepisce. La percezione del colore è relativa; è influenzata cioè dal contorno, dallo sfondo e dall'illuminante. Il colore percepito di un oggetto non dipende solo dall'attivazione dei coni nell'area della retina interessata dalla proiezione dell'oggetto (come specificato con i valori di tristimolo), ma anche dall'attivazione dei coni presenti nelle altre regioni della retina e prodotte da contorno e sfondo, oltre che dalle attivazioni negli istanti precedenti.

Esistono diversi modelli che tentano di ricostruire le funzioni di risposta visiva; sono modelli complessi, almeno quanto i fenomeni in gioco.

I problemi più consistenti incontrati nella stesura di questa tipologia di modelli sono la dipendenza del colore percepito dall'illuminante e la non uniformità della scala nello spazio del tristimolo (ovvero nel piano x,y). I sistemi proposti dalla CIE nel 1976 tengono conto, seppur in modo parziale:

- dell'adattamento all'illuminante, supponendo che lo sfondo e il contorno siano di un grigio medio e diffusori, che riflettano cioè tutte le lunghezze d'onda dell'illuminante nello stesso modo e in tutte le direzioni (avranno quindi la cromaticità dell'illuminante);
- della non linearità tra brillantezza, ovvero la luminanza percepita, e la luminanza;
- delle soglie di discriminazione del colore.

Nei sistemi CIE del 1976 tutte le grandezze sono relative al bianco di riferimento, che viene specificato in questo modo $(X_n, Y_n=100, Z_n)$, ponendo cioè il suo valore di luminanza percentuale pari a 100 e la sua cromaticità (x_n, y_n) uguale a quella dell'illuminante considerato.

Questi modelli si ricavano da trasformazioni non lineari dallo spazio del tristimolo. La linearità dello spazio originale viene quindi persa e le operazioni di sottrazione e somma di vettori non hanno più si-

gnificato fisico, sono però spazi metrici perché viene definita la distanza e ciò permette di quantificare la differenza di colore.

Successivamente all'introduzione del sistema di riferimento (u,v) la CIE ha proposto una trasformazione lineare di coordinate di cromaticità la cui motivazione era quella di mappare lo spazio (x,y), percettivamente assai irregolare, come mostrato dall'elevato numero di ellissi di Mac Adams, in uno spazio dove queste ellissi fossero in minor numero e il più possibile simili a circonferenze. Il fatto di avere ellissi di Mac Adams di forma circolare è infatti indizio di uno spazio dove la percezione del colore è regolare, indipendentemente dalla zona di osservazione del diagramma. Il nuovo diagramma (u', v') è ottenuto tramite la seguente trasformazione lineare:

$$u' = u \quad v' = 1,5 v$$

come si vede, il significato di u' è simile a quello di x e quello di v' simile a quello di y. Nei diagrammi (u', v') le ellissi di Mac Adams hanno una variabilità su tutto il diagramma assai meno pronunciata di quella che presentano nei diagrammi (x,y).

Fino a questo punto i diagrammi a scala di cromaticità uniforme riportavano solamente informazioni sulla tinta e la saturazione dei colori esaminati, pertanto non erano adatti a confrontare colori con diversa luminanza, che richiede necessariamente spazi tridimensionali.

Per venire incontro a questa necessità la CIE ha definito due nuovi spazi colore, entrambi tridimensionali e che presentano distanza percettive tra i colori in maniera molto più efficiente di quanto accadeva per gli spazi (RGB) e (XYZ) definiti nel 1931.

Il primo dei due spazi è lo spazio (L*,u*,v*), comunemente chiamato spazio CIELUV, ovvero l'estensione tridimensionale dei diagrammi di cromaticità (u',v'). La nuova grandezza definita in questo standard è la chiarezza L*, ovvero brillantezza di un colore in relazione alla brillantezza del bianco di riferimento (di coordinate u_n, v_n, Y_n) e rappresenta la frazione di luce riflessa diffusamente dallo stesso. La chiarezza L* è definita in questo modo:

$$L^* = \begin{cases} 116 \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - 16 & \text{per } \left(\frac{Y}{Y_n} \right) > 0.008856 \\ 903,3 \left(\frac{Y}{Y_n} \right) & \text{per } \left(\frac{Y}{Y_n} \right) \leq 0.008856 \end{cases}$$

La particolare definizione di L* è motivata dal fatto che i valori del fattore di luminanza distribuiti in modo in modo costante non vengono percepiti in modo uniforme, mentre le differenze percettive corrispondenti alle zone scure, ossia a bassi valori del rapporto Y/Y_n appaiono molto più marcate di quelle corrispondenti alle zone chiare, ovvero per alti valori del rapporto Y/Y_n. Il significato della soglia 0,0865 è quello di tener conto che, a bassi valori di illuminazione, l'azione dei coni viene coadiuvata, se non sostituita, da quella dei bastoncelli. La scala di chiarezza L* è con ottima approssimazione uniforme e definita nell'intervallo 0 ÷ 100, dove 0 corrisponde al nero mentre 100 è il valore di L* del bianco di riferimento.

Infine, le restanti due coordinate (u*, v*) sono state definite come:

$$u^* = 13 L^* (u' - u_n') \quad v^* = 13 L^* (v' - v_n')$$

In questo piano i luoghi con h_{uv} = arctg(v*/u*) costante sono piani incardinati nell'asse L*, con colori chiari nella parte alta e scuri nella parte bassa. I luoghi a saturazione costante, s_{uv} = (u*² + v*²)^{1/2} / L* sono i coni di cui l'asse L* costituisce l'asse principale.

La grandezza:

$$C_{u,v}^* = (u^{*2} + v^{*2}) = L^*$$

viene definita croma. I luoghi a croma costante sono cilindri con l'asse L^* come asse principale. La croma, che vale 0 per il punto acromatico corrispondente al bianco di riferimento, è tanto maggiore quanto maggiori sono la saturazione e la luminanza di un colore. Questa grandezza, che aumenta quando più le coordinate di cromaticità dello stimolo colore differiscono da quelle del bianco di riferimento, è una misura del grado di colorazione dello stimolo colore: è quindi tanto maggiore quanto più "colorato" è il campione.

Nello spazio CIELUV, una misura della differenza tra due colori (L_1^*, u_1^*, v_1^*) (L_2^*, u_2^*, v_2^*) è rappresentata dalla loro distanza euclidea:

$$\Delta E_{u,v}^* = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (u_1^* - u_2^*)^2 + (v_1^* - v_2^*)^2} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta u^*)^2 + (\Delta v^*)^2}$$

Le differenze vengono misurate in termini di unità di distanza di colore, indicate con il simbolo cd , dall'inglese *color difference unit*.

Per come è definito, lo spazio CIELUV risulta approssimativamente uniforme, nel senso che e coppie di punti posti ad una stessa distanza corrispondono a coppie di colori che vengono percepiti come aventi circa la stessa differenza di colore, indipendentemente dalla loro posizione all'interno del sistema. Per questo motivo tale spazio è utilizzato per quantificare le differenze di colore di piccola entità.

In genere lo spazio CIELUV viene utilizzato in applicazioni dove il colore prodotto tramite sintesi additiva, tipicamente in televisori e monitor in generale.

5. Sistemi standard CIE 1976, lo spazio CIELAB

Il secondo standard introdotto dalla CIE nel 1976 è lo spazio (L^*, a^*, b^*) comunemente chiamato spazio CIELAB, e definito nel seguente modo:

$$L^* = \begin{cases} 116 \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - 16 & \text{per } \frac{Y}{Y_n} > 0.008856 \\ 903,3 \frac{Y}{Y_n} & \text{per } \frac{Y}{Y_n} \leq 0.008856 \end{cases}$$

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right]$$

$$b^* = 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right]$$

dove se uno qualsiasi dei tre rapporti $\frac{X}{X_n}$, $\frac{Y}{Y_n}$ o $\frac{Z}{Z_n}$ è minore o uguale alla costante 0,008856, esso viene sostituito dall'equazione $7,787 F + \frac{16}{116}$ dove F indica il rapporto appena sostituito.

La prima cosa da notare è che la componente L^* è la stessa dello spazio CIELUV; la componente

a^* , interpretando X come un rosso supersaturo e Y come verde supersaturo, indica il contenuto di rosso/verde dello stimolo colore. La componente b^* , interpretando Y questa volta come giallo supersaturo e Z come blu supersaturo, indica il contenuto di giallo/blu dello stimolo colore. Come per il diagramma u^*,v^* , anche i punti del diagramma a^*,b^* non dipendono esclusivamente dalla cromaticità del colore ma anche dal valore di L^* . In questo caso però non è più vero che, fissato il valore di L^* , una miscela additiva di due colori giace sul segmento che li congiunge, come accadeva per tutti gli altri spazi: per questo si dice che lo spazio CIELAB non è lineare.

Poiché le equazioni di trasformazione che permettono di ottenere lo spazio CIELAB riguardano la radice cubica dei valori del tristimolo, per questo spazio non ci sono diagrammi di cromaticità e non è definita nemmeno una grandezza correlata alla saturazione. Sono definite, tuttavia, due grandezze correlate con tinta e croma, rispettivamente chiamate angolo di tinta (a,b):

$$h_{ab} = \arctg (b^* / a^*)$$

e croma (a,b)

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

Per come è stato definito, lo spazio CIELAB risulta essere costituito da piani orizzontali paralleli a chiarezza costante, come riportato in Fig. 17:

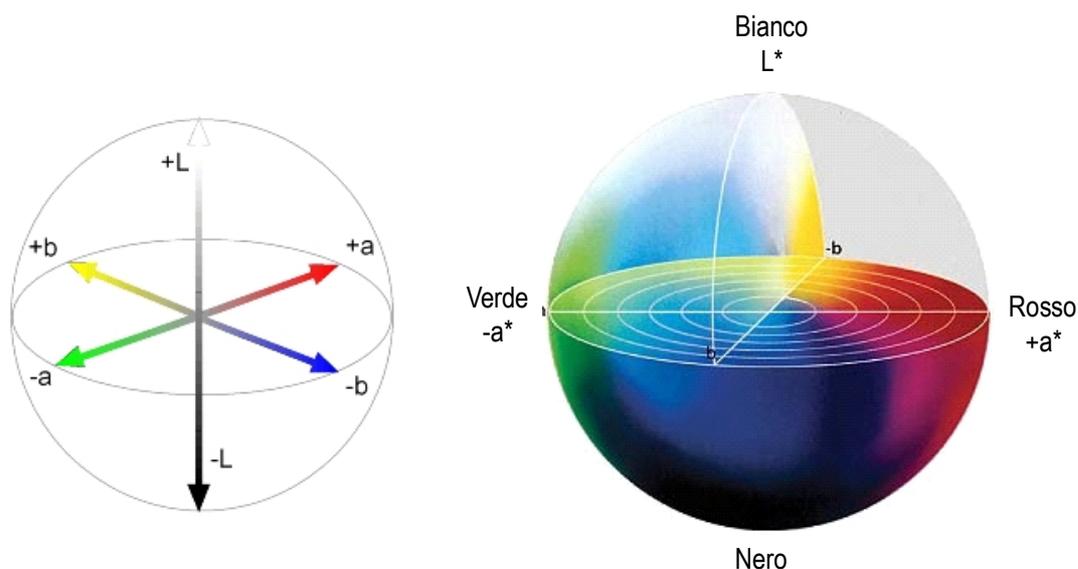


Fig. 17: Rappresentazione grafica dello spazio CIELAB

Nello spazio CIELAB, la differenza di colore tra due stimoli (L^*_1, a^*_1, b^*_1) (L^*_2, a^*_2, b^*_2) è rappresentata dalla loro distanza euclidea:

$$\Delta E_{a,b}^* = \sqrt{(L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

detta formula di differenza di colore CIELAB. Il carattere incrementale delle grandezze dello spazio CIELAB rende $\Delta E_{a,b}^*$ adatta a misurare differenze di colore sia grandi che piccole, anche se due stimoli con una differenza di colore inferiore a 1 cdu nello spazio CIALAB risultano praticamente indistinguibili. C'è comunque da tenere conto che, nell'ambito della riproduzione del colore e nella grafica, sono comunemente considerate accettabili differenze di colore inferiori a 3 cdu.

Le scale cromatiche di questo spazio non sono uniformi: le ellissi di Mac Adams su piani di chiarezza costante risultano avere eccentricità pronunciata.

In genere lo spazio CIELAB viene utilizzato per applicazioni legate alla sintesi sottrattiva dei colori, come per esempio la produzione di sostanze coloranti.

La misura strumentale

La caratterizzazione ottica dei materiali nell'intervallo delle radiazioni visibili è data dalle grandezze colorimetriche e luminose, le quali dipendono a loro volta da grandezze radiometriche spettrali che, a seconda dei casi, possono essere riflettanza, fattori di riflessione, fattori di trasmissione, fattori di radianza, ecc. In questo paragrafo si considerano nella loro generalità le strumentazioni idonee a fornire direttamente misure di grandezze luminose o di valori del tristimolo e le strumentazioni atte a misurare grandezze radiometriche spettrali.

In seguito si riporta un elenco delle principali famiglie di strumenti, illustrandone le caratteristiche fondamentali.

I radiometri ed i fotometri sono strumenti ideati per misurare l'intensità di una radiazione elettromagnetica senza dare alcuna indicazione riguardo la composizione spettrale della stessa. Mentre la risposta dei radiometri non è pesata con alcuna funzione, i fotometri hanno risposta spettrale relativa proporzionale alla curva di sensibilità dell'occhio umano $V(\lambda)$.

Gli spettroradiometri e gli spettrofotometri, al contrario, sono in grado di effettuare una misura spettrale, cioè per singola lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica. Gli spettrofotometri sono strumenti che misurano la "modulazione" della luce, cioè la riflettanza, il fattore di riflessione, la trasmittanza, il fattore di trasmissione, a differenza degli spettroradiometri che forniscono una stima della radiazione incidente senza alcun peso intermedio. Per il corretto funzionamento di entrambi questi strumenti è necessaria la presenza di un sistema di filtraggio che riesca a suddividere la radiazione incidente in singole lunghezze d'onda.

I colorimetri, o colorimetri tristimolo, sono strumenti costruiti con lo scopo di misurare le caratteristiche tricromatiche di un colore campione $C(\lambda)$, ed hanno risposte spettrali relative proporzionali alle funzioni CMF $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ illustrate nel paragrafo 2 . .

I componenti delle famiglie strumenti sopra elencati possono essere a singolo o a doppio fascio: quelli a singolo fascio sono più semplici ed economici ma possono fornire misure non accurate e poco riproducibili perché ogni misurazione consiste in due operazioni separate nel tempo: si effettua una prima misurazione sul riferimento ed una sul campione. In questo intervallo di tempo è possibile che cambino le condizioni di misura, come per esempio l'intensità della radiazione emessa dalla sorgente o la risposta del rivelatore. Questo aggiunge aleatorietà alla misurazione.

Qualsiasi sia lo strumento utilizzato, le misure possono essere assolute o relative: se la misurazione della grandezza in esame viene effettuata senza ricorrere a standard di riferimento misura così ottenuta viene definito assoluta.

Non esistono misure prive di incertezza degli strumenti non sono di uguale classe. Occorre quindi distinguere gli strumenti in base alle incertezze delle loro misure definendo:

- l'accuratezza, che è tanto maggiore quanto minore è lo scarto delle misure fatte con lo strumento in esame rispetto a quelle dello strumento accettato come strumento di riferimento. Tale grandezza riguarda gli errori sistematici e dipende dalla taratura e dalla classe dello strumento.

mento;

- la precisione, che riguarda la ripetibilità delle misure, dipende da errori casuali ed era presentata dalla deviazione standard valutata sulla base insieme sufficientemente ampio di misure.

1. Metodi integrali e metodi spettrali

Le misurazioni di una grandezza luminosa $a(\lambda)$ e di quelle colorimetriche in generale possono essere effettuate secondo due principi differenti:

- metodo integrale o diretto, eseguito tramite radiometri ed i fotometri;
- metodo spettrale, eseguita tramite spettroradiometri e spettrofotometri.

In seguito verrà data una breve spiegazione del funzionamento dei due metodi, supponendo in entrambi i casi che il sistema di riferimento sia lo spazio X, Y, Z.

Col metodo integrale la grandezza voluta viene determinata filtrando lo spettro in ingresso con una funzione peso indicativa della sensibilità dell'occhio umano, cioè $V(\lambda)$ per le grandezze luminose, $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$ per i valori del tristimolo scelti ed integrando la funzione così ottenuta su tutto lo spettro del visibile. Questa operazione fornisce quindi la potenza totale che viene percepita dai nostri occhi a partire dallo spettro di $a(\lambda)$. Non dà quindi nessun'altra indicazione: si tratta di una misura molto approssimativa che, a causa della sua dipendenza dalla curva di sensibilità, non risulta universalmente vera.

Il metodo spettrale, invece, prevede un ideale campionamento dello spettro del visibile, che viene suddiviso in un insieme finito di lunghezze d'onda. Si prende quindi il valore di $a(\lambda)$ per ognuna delle lunghezze d'onda contenuto nell'insieme appena definito: la potenza di questo spettro campionato sarà pari alla sommatoria di questi valori. Se il campionamento è sufficientemente fitto si può affermare che la potenza dello spettro campionato sia praticamente uguale a quella di $a(\lambda)$. Oltre a fornire un'indicazione della potenza totale della grandezza $a(\lambda)$, questo metodo restituisce anche una preziosa indicazione della distribuzione spettrale della potenza di $a(\lambda)$. È importante notare come $a(\lambda)$ non venga pesata per nessuna funzione di sensibilità: questo metodo, infatti, non restituisce una potenza percepita, ma una potenza effettiva. Nella pratica, per realizzare quanto appena descritto, $a(\lambda)$ viene filtrata con una funzione passabanda, con banda passante triangolare e passo di scansione pari alla larghezza della banda passante.

2. Sistemi di irradiazione e di osservazione

Un generico strumento per la misurazione delle grandezze luminose, colorimetriche, o spettrali, è composto da un sistema di illuminazione, uno di osservazione e alcuni elementi meccanici e ottici di contorno.

Nel caso di misurazioni spettrali, come già detto nella parte introduttiva di questo paragrafo, occorre inserire un monocromatore⁵ nel sistema di irraggiamento o di rivelazione.

Il sistema illuminante dei fotometri e dei colorimetri deve avere una sorgente luminosa con la distribuzione spettrale di un illuminante standard, per esempio l'illuminante A.

Nel caso degli spettrofotometri e spettroradiometri si possono avere invece due configurazioni:

⁵ Un *monocromatore* è un dispositivo che scompone un singolo fascio di luce policromatica in più fasci di luce monocromatica

- si irradia il campione con una radiazione monocromatica e si fa una misurazione integrata (cioè non si analizza in lunghezza d'onda la radiazione e emergente dal campione);
- si irradia il campione con una sorgente ad ampio spettro e si analizza con un monocromatore la radiazione emergente.

Il sistema di rivelazione degli strumenti in esame consiste in un rivelatore di irradianza o di un rivelatore di luminanza. La geometria di osservazione nei due casi deve essere emisferica per il rivelatore di irradianza ed entro l'angolo solido proprio della geometria di osservazione, nel caso di rivelatore di luminanza.

3. Condizioni geometriche CIE di irradiazione e di osservazione

La CIE ha stabilito le diverse condizioni geometriche per la misura delle proprietà ottiche dei materiali. Il fascio incidente e il fascio osservato possono essere di due tipi: *direzionali* (quasi paralleli) dentro un angolo solido più meno esteso o *emisferici*.

La misura di una grandezza dipende dalla geometria dello strumento, Fig. 18, che pertanto va specificata assieme ai risultati ritrovati:

- angoli di incidenza, ε_1 e φ_1 , e di osservazione, ε_2 e φ_2 ,
- angoli di apertura del fascio incidente e del fascio osservato, angoli $2\sigma_1$ e $2\sigma_2$

La geometria di osservazione direzionale è definita da una coppia di angoli:

- l'angolo ε_2 fra l'asse ottico del fascio osservato e la normale alla superficie;
- l'angolo di azimuth φ (angolo tra il piano di incidenza e piano di osservazione, ($\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$)).

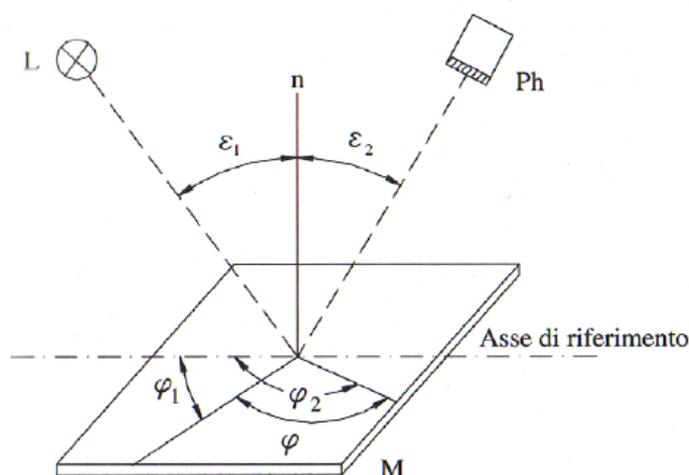


Fig. 18: Definizione degli angoli per le condizioni geometriche CIE

Se ε_1 ed ε_2 sono complanari ($\varphi = 0^\circ$ o 180°) possono essere indicati come pedice; per esempio $\beta_{45/0}$ rappresenta il fattore di radianza per $\varepsilon_1 = 45^\circ$ ed $\varepsilon_2 = 0^\circ$.

Nel caso della riflettanza speculare gli angoli di incidenza e osservazione sono complanari e uguali tra loro: $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$.

Gli angoli solidi $2\sigma_1$ e $2\sigma_2$ riportati in Fig. 19 si riferiscono per ragioni di semplicità ai fasci che colle-

gano rispettivamente i centri delle superfici di emissione della sorgente e della finestra sensibile della rivelatore al centro dell'area misurata del campione.

I casi limite corrispondono a $2\sigma_1 \rightarrow 0$ per l'illuminazione direzionale (fascia parallelo) e $2\sigma_1 \rightarrow 360^\circ$ per illuminazione emisferica; analogamente $2\sigma_2 \rightarrow 0$ per osservazione direzionale e $2\sigma_2 \rightarrow 360^\circ$ per l'osservazione emisferica.

Per l'illuminazione o l'osservazione emisferica si usa il pedice "d", per esempio $\beta_{d/0}$ rappresenta il fattore di radianza per $2\sigma_1 \rightarrow 360^\circ$, $\varepsilon_2 = 0^\circ$ e $2\sigma_2 \rightarrow 0$.

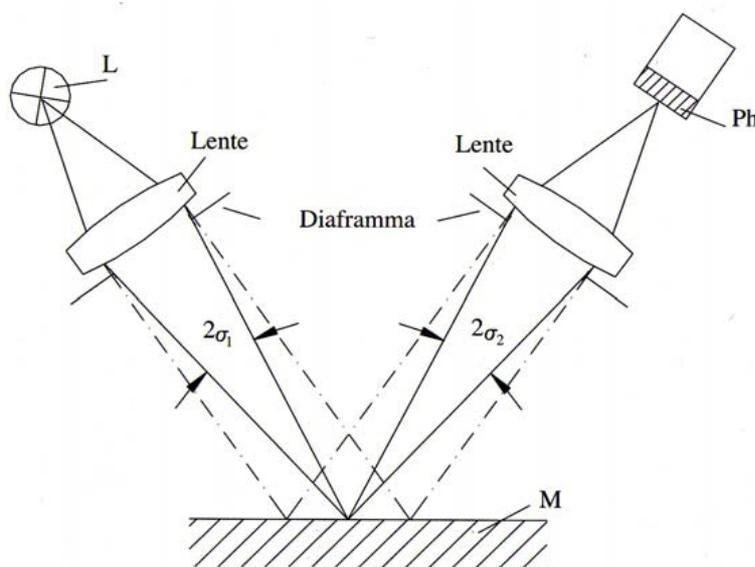


Fig. 19: Angoli apertura fascio incidente e osservato

La CIE ha diffuso delle configurazioni geometriche di riferimento per le misure fotometriche e colorimetriche in trasmissione ed in riflessione dove, associati ogni tipologia standard di geometria, si definiscono range di valori accettabili per i vari angoli ε_1 , ε_2 , σ_1 , σ_2 .

4. Precauzioni nelle misure fotometriche e spettrofotometriche

La CIE ha anche rese note una serie di precauzioni generiche, per evitare forme di disturbo nelle campagne di misurazione. Il campione non deve essere contaminato dall'ambiente esterno (polvere, umidità) e le sue proprietà ottiche non devono essere alterate dalla radiazione solare o artificiale. Durante la misurazione l'intensità della radiazione incidente non deve essere tale da danneggiare il materiale o causarne un eccessivo aumento di temperatura. Alcuni materiali modificano le loro proprietà ottiche (i cosiddetti materiali termocromici). Le misurazioni vanno quindi effettuate a temperatura controllata, che deve essere specificata insieme alle misure. Nel caso di misure fatte ad angoli di incidenza non trascurabili (superiori a 10°) le polarizzazioni dei fasci di illuminazione e osservazione devono essere controllate.

Bibliografia:

- [1] C. Oleari, *Misurare il colore*. Hoepli editore (1998)
- [2] L. Maffei, A. Fiorentini, *Arte e cervello*. Zanichelli editore (1997)
- [3] R. W. G. Hunt, *Measuring colour..* Halsted press (1987)
- [4] G. M. Cortellazzo *Fondamenti di visione e colorimetria*
- [5] C. DeCusatis, *Handbook of applied photometry*, AIP Press, Woodbury, NY (1997)

LA SPETTROSCOPIA AD IMMAGINE

La spettroscopia ad immagine è una tecnica di analisi non invasiva per i beni culturali che integra tecniche di imaging¹ con tecniche spettroscopiche per produrre “cubi di immagini” dove due delle dimensioni sono le coordinate spaziali dell'immagine in oggetto e la terza è definita dall'asse delle lunghezze d'onda su cui è analizzata spettralmente la radiazione riflessa. Contemporaneamente alla caratterizzazione di fotosensibilità degli inchiostri, si è voluto procedere alla costruzione di un sistema di acquisizione per spettroscopia ad immagine che possa essere usato in futuro per il monitoraggio delle opere d'arte. Per questo scopo sono stati assemblati insieme una fotocamera a CCD con un banco di filtri interferenziali comandabili tramite segnale elettronico da PC nel tentativo di costruire uno spettroradiometro ad immagine, in grado di campionare la radiazione per ogni singolo pixel dell'immagine inquadrata. Nel presente capitolo sono illustrati il funzionamento di base dei componenti utilizzati e le rispettive prestazioni radiometriche, sia presi singolarmente, sia della loro combinazione. Infine si riepilogano le applicazioni possibili individuate per il sistema nell'ambito dello studio e la conservazione dei beni culturali, riportando anche esempi piloti riscontrati in letteratura o testati in laboratorio.

I filtri sintonizzabili

I *LCTFs* (acronimo di *Liquid Crystal Tunable Filters*, filtri sintonizzabili a cristalli liquidi) sono equivalenti ad un insieme di filtri interferenziali di alta qualità in cui le lunghezze d'onda della luce che trasmettono possono essere controllate elettronicamente per selezionare in modo rapido e preciso qualsiasi lunghezza d'onda nell'intervallo dello spettro visibile. Ciò consente di ottenere in uscita dal banco di filtri un'immagine della distribuzione spaziale dell'intensità della radiazione alla lunghezza d'onda impostata presente nell'area inquadrata.

1. Principio di funzionamento

La tecnologia dei *LCTFs* combina e sfrutta contemporaneamente le proprietà ottiche del filtro di Lyot con le peculiarità fisiche dei cristalli liquidi (*LC*, *Liquid Crystal*). Il primo è un particolare filtro ottico costruito dall'astronomo francese Bernard Lyot nel 1933, composto da una o più lamine di cristallo birifrangente (solitamente quarzo) interposte tra una coppia di polarizzatori paralleli tra loro e disposti a 45° rispetto agli assi ottici della lamina. La radiazione che lo attraversa subisce una polarizzazione ed una scomposizione in due o più fasci che ricombinandosi in uscita si sommano in maniera costruttiva

¹ Con il termine inglese *imaging* si intende tutto l'ambito delle immagini fotografiche, digitali o su pellicola: la formazione, l'analisi, l'elaborazione, l'archiviazione, la riproduzione, etc...

ovvero distruttiva a seconda del loro angolo di sfasamento, determinando l'intensità del segnale e quindi il fattore di trasmissione del filtro stesso. Dimensionando opportunamente il numero e lo spessore delle lamine birfrangenti e regolando l'angolo di orientamento rispetto ai polarizzatori, è possibile impostare la larghezza e la distanza tra i picchi di trasmissione del filtro in funzione della lunghezza d'onda della radiazione in ingresso. I cristalli liquidi possono essere definiti come fluidi altamente anisotropi che esistono fra la fase solida cristallina e quella liquida isotropa grazie ad una particolare organizzazione che le loro molecole possono assumere nel passaggio tra i due stati. Pertanto, alle proprietà tipiche dello stato solido (anisotropia ottica ed elettrica) e dello stato liquido (fluidità e mobilità molecolare) si aggiungono la possibilità di variare il grado di ordine delle particelle per mezzo di campi magnetici ed elettrici oppure di cambiare colore con la temperatura.

Un LCTFs è composto da un filtro di Lyot di almeno 12 elementi unitari all'interno dei quali sono stati inseriti altrettanti filtri a cristalli liquidi, risultando una struttura stratificata come illustrato in Fig. 20. Ogni strato del filtro di Lyot può trasmettere la luce con un grado di trasparenza che varia sinusoidalmente in funzione della lunghezza d'onda con frequenza prefissata in base alle dimensioni dello stesso, mentre i componenti LC eccitati dal segnale elettronico in ingresso ne consentono la traslazione attraverso l'intervallo di spettro del filtro evitando qualsiasi movimentazione. La combinazione di tutte le singole unità, equivalente al prodotto della funzione di trasmissione di ognuna, trasmette in uscita una specifica banda di lunghezze d'onda centrata sul valore desiderato. (Fig. 21) La larghezza della banda passante della radiazione selezionata è costante come numero di onde trasmesse ma varia in termini di lunghezze d'onda pertanto nella zona del blu sarà più stretta rispetto alla zona del rosso [1]

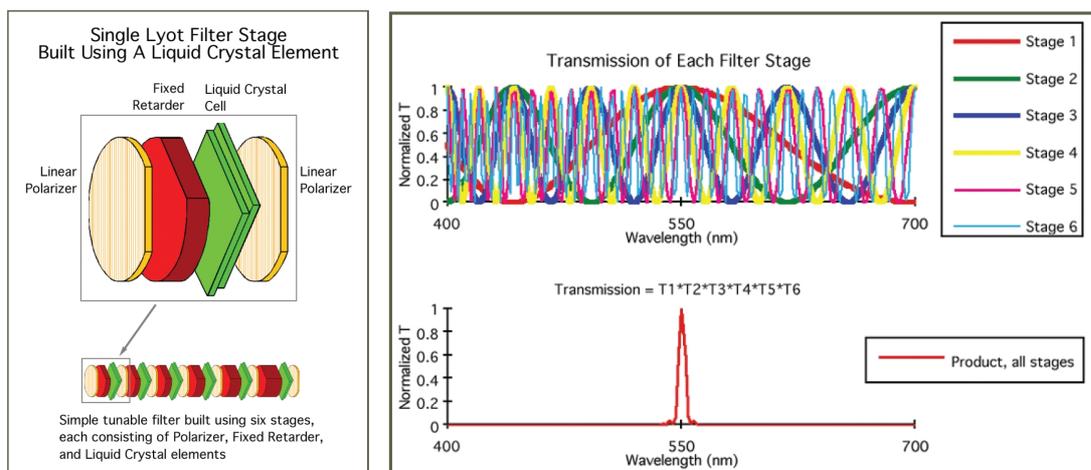


Fig. 20: Schema di un filtro di Lyot a sei strati completo di celle a cristalli liquidi Fig. 21: Trasmissione totale dell'insieme di stati elementari del filtro di Lyot

2. Caratteristiche tecniche prestazionali

Il banco di filtri sintonizzabili a banda stretta scelti per realizzare la spettroscopia ad immagine sono i filtri VariSpec™ Liquid Crystal Tunable Filters (Fig. 22) prodotti dalla Cambridge Research & Instrument Ich. (CRI). La larghezza di banda dichiarata per ciascun filtro è al massimo 20 nm, la lunghezza d'onda può essere selezionata con una risoluzione di 1 nm all'interno dell'intervallo compreso tra 400 nm e 720 nm. La luce di uscita è polarizzata linearmente, ma non è fondamentale quando si lavora

con luce non polarizzata purché si tenga conto che metà della potenza radiante sarà bloccata dal filtro. Di seguito sono riportate le altre caratteristiche tecniche dichiarate dal costruttore e tratte da [1].



Fig. 22: filtri a cristalli liquidi sintonizzabili (LCTFs) con relativa centralina di comando tramite segnale elettronico da PC, marca CRI mod. VariSpec™ VIS

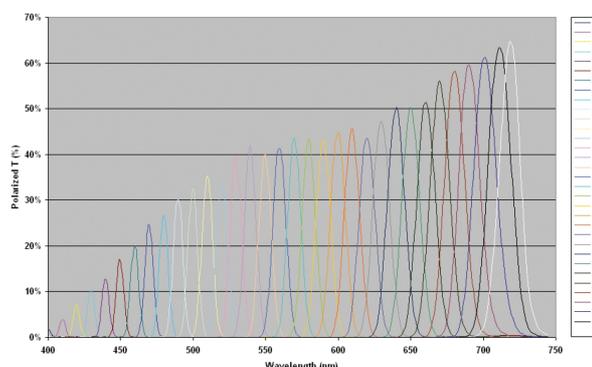


Fig. 23: Spettri di trasmissione dichiarati per VariSpec™ VIS [1]

Range spettrale	400 ÷ 720 nm
Larghezza di banda (FWHM)²	7, 10, o 20 nm
Apertura	20 mm
Angolo di incidenza	2 x 7,5 °
Tempo di risposta³	50 ms
Precisione sulle lunghezze d'onda	1/8 FWHM ± 0,5 nm
Massimo throughput ottico⁴	500 mW/cm ²
Temperatura di esercizio	Da 10 a 40 °C
Temperatura a riposo	Da -15 a 55 °C

Tab. 2: Dati dichiarati dal costruttore per VariSpec™ VIS [1]

3. Caratterizzazione delle prestazioni ottiche

In questa fase si vuole ricavare la curva di trasmissione reale dei filtri sintonizzabili come verifica dei dati dichiarati dal produttore. Lo spettro di trasmissione è ottenuto dal rapporto per lunghezze d'onda tra la radiazione in uscita dal banco di filtri e la corrispondente in ingresso data dal campione di luminanza del laboratorio equipaggiato con lampada alogena ad incandescenza usato come riferimento, misurate tramite spettrometro Minolta CS1000, di cui sono riportate le caratteristiche spettrometriche in capitolo 4, in modo alternato per ridurre eventuali instabilità della sorgente. Al fine di ridurre i tempi di misura, si è scelto di caratterizzare i filtri con passo di 5 nm così da ridurli da 321 disponibili a

² La larghezza di banda a metà del valore massimo (FWHM – Full-Width at Half Maximum) misura la distanza spettrale tra i due punti dove la trasmissione del filtro raggiunge il 50% del proprio valore massimo. L'insieme di lunghezze d'onda comprese tra questi due punti costituisce la banda passante del filtro stesso.

³ Tempo necessario per passare da una lunghezza d'onda all'altra, dipendente dal tempo di reazione dei cristalli liquidi alla variazione di carica impostata.

⁴ Limite di potenza sopportata in ingresso per lunghe esposizioni senza rischio di danneggiamento per i filtri

solo 65, avvalendosi del fatto che questo passo è comunque accettabile per ottenere una risoluzione soddisfacente nel campionamento di spettri anche con larghezza di banda ridotta come le emissioni dei LED. [2] Siccome la fotocamera a CCD, illustrata nel paragrafo successivo, ha una sensibilità non trascurabile nella banda di radiazioni infrarosso che potrebbe introdurre una distorsione delle immagini acquisite, si decide di anteporgli un filtro di tipo anti-IR per ridurre l'energia radiante trasmessa in questa zona dello spettro. Le risposte spettrali del sistema ottico senza e con filtro IR sono poste a confronto in Fig. 24 con la risposta dei soli filtri sintonizzabili: si nota la generale riduzione di ampiezza, soprattutto per le lunghezze d'onda superiori a 600 nm.

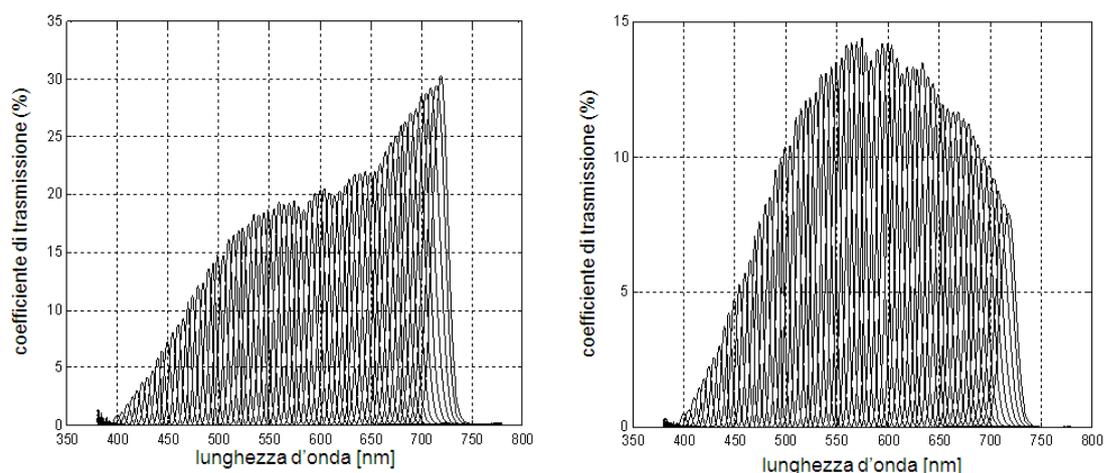


Fig. 24: Spettri di trasmissione dei LCTFs campionati selezionando le lunghezze d'onda da 400 nm a 720 nm con passo 5 nm, con filtro anti-IR (destra) e senza (sinistra)

A causa della non-idealità dei filtri sintonizzabili che presentano larghezza di banda di valore finito, seppure molto piccolo, invece di essere monocromatici, la loro risposta risulterà distorta nella forma rispetto al segnale originale e di conseguenza anche la ricostruzione complessiva dello spettro in ingresso al banco dei filtri. Per questo motivo le uscite di ognuno devono essere moltiplicate per uno specifico coefficiente di scala valutato dalla normalizzazione all'unità dell'area sotto ciascun filtro: in questo modo si conserva all'uscita la stessa potenza totale della luce in ingresso, che sarà solamente dispersa su una banda più ampia di lunghezze d'onda.

Un effetto simile si riscontra anche sugli spettri appena misurati dei filtri stessi dovuto alla larghezza di banda finita dello spettrometro, pari a $4,7 \pm 0,3$ nm come già riportato nel capitolo 4: il picco di ogni filtro ottenuto dalla presente caratterizzazione è attenuato mentre la larghezza di banda è aumentata; in ogni caso, l'area sotto ciascuna curva campionata non è stata modificata e quindi la scala dei coefficienti utilizzati per normalizzare l'uscita del filtro non è influenzata da tale errore. Volendo comunque stimare la larghezza di banda reale dei filtri sintonizzabili, si costruisce un modello gaussiano fittizio per simulare e valutare teoricamente l'errore introdotto dalla larghezza di banda finita dello spettrometro. In Fig. 25 sono presentati gli andamenti delle larghezze di banda FWHM (*Full-Width at Half Maximum*) dei filtri sintonizzabili così come sono state ricavate direttamente dalle misure (curva blu più alta) e dopo la correzione con l'errore stimato (curva nera in basso), riportati anche in valore numerico in Tab. 3. Si può osservare come la FWHM dipenda fortemente dalla lunghezza d'onda centrale su cui è selezionato il filtro, variando abbastanza linearmente da 4 nm a 19 nm.

Per valutarne la stabilità nel tempo, su alcuni filtri scelti a campione si sono eseguite almeno dieci misurazioni in istanti temporali diversi constatando che effettivamente risultano sovrapposti tra loro. La verifica della rispettiva varianza, però, mostra valori inferiori allo 0,2% nella banda di lunghezze d'onda

oltre 450 nm che raggiungono valori prossimi ad 1% nell'intervallo dai 380 nm ai 420 nm: ciò è dovuto alla scarsa intensità della sorgente di riferimento usata che produce misure sottoesposte.

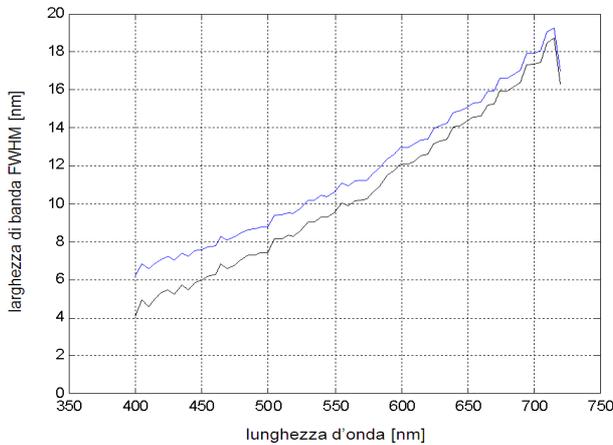


Fig. 25: Andamento di FWHM dei filtri sintonizzabili in funzione della lunghezza d'onda selezionata derivata dalla caratterizzazione degli spettri di trasmissione (linea blu) e corretta dell'errore introdotto dalla larghezza di banda finita del filtro dello spettroradiometro (linea nera)

Le altre principali cause di incertezza sulla caratterizzazione dei filtri sono individuabili nella divergenza di linearità dello spettroradiometro, nel suo rumore interno e nell'errore sulla sua taratura di scala delle lunghezza d'onda. [3] [4] La prima, stimata pari a 1,5% con distribuzione abbastanza uniforme per tutto il campo visivo, viene trasferita direttamente al coefficiente di trasmissione dei filtri. Gli errori nella taratura di scala dello spettroradiometro si traducono in un errore di valutazione della forma di ogni filtro, che a sua volta avrà ripercussioni diverse a seconda della fonte di emissione spettrale esaminata: più significative nel caso di sorgenti a banda stretta, trascurabili quando la sorgente è a banda larga. In ultimo, il rumore introdotto nella misura dallo

spettroradiometro non ha alcun effetto significativo sulla valutazione dei coefficienti di trasmissione propri dei filtri, in quanto sono ottenuti come rapporto tra due misure eseguite alle stesse lunghezze d'onda ed in condizioni analoghe.

λ [nm]	FWHM [nm]										
400	6,2048	455	7,7323	510	9,4206	565	11,1900	620	13,4337	675	16,6220
405	6,8067	460	7,8229	515	9,5695	570	11,2506	625	13,9739	680	16,5774
410	6,5405	465	8,2846	520	9,5226	575	11,2873	630	14,1444	685	16,8582
415	6,8306	470	8,0678	525	9,7567	580	11,6233	635	14,2307	690	17,0285
420	7,0961	475	8,2034	530	10,2071	585	11,8839	640	14,8358	695	17,9274
425	7,1918	480	8,4688	535	10,1884	590	12,3971	645	14,9013	700	17,9698
430	7,0402	485	8,6429	540	10,4167	595	12,6201	650	15,1009	705	18,0849
435	7,4146	490	8,6674	545	10,3700	600	12,9594	655	15,2797	710	19,0453
440	7,2109	495	8,8057	550	10,6275	605	12,9542	660	15,3695	715	19,2946
445	7,4928	500	8,8193	555	11,1011	610	13,1258	665	15,9226	720	16,9383
450	7,5932	505	9,4069	560	10,9707	615	13,3860	670	15,9392		

Tab. 3: Larghezza di banda (FWHM) dei filtri sintonizzabili ricavata dalle acquisizioni

La fotocamera a CCD

Una fotocamera a CCD è un sistema di acquisizione su supporto digitale di immagini basato sull'uso di un sensore CCD. Un *CCD* (acronimo di *Charge Coupled Device*, dispositivo ad accoppiamento di carica) consiste in un circuito integrato formato da una riga ovvero da una matrice di elementi semiconduttori (*photosite*) in grado di accumulare una carica elettrica (*charge*) proporzionale all'intensità della radiazione elettromagnetica che li colpisce. Questi elementi sono accoppiati (*coupled*) in modo che ognuno di essi, sollecitato da un impulso elettrico, possa trasferire la propria carica ad un altro elemento adiacente. Inviando al dispositivo (*device*) una sequenza temporizzata d'impulsi, si ottiene in uscita un segnale elettrico grazie al quale è possibile ricostruire la matrice dei pixel che compongono l'immagine proiettata sulla superficie del CCD stesso.

1. Il principio di funzionamento

Il CCD è un dispositivo caratterizzato da un insieme di regioni molto sensibili alla luce, denominate *pixel* (*picture elements*), tutte identiche e disposte a scacchiera, di forma quadrata o rettangolare, sulla superficie di un cristallo di silicio, opportunamente trattato e integrato in un dispositivo (*microchip*). La rappresentazione di un generico chip a CCD è riportata in Fig. 26. Nel momento in cui si vuole riprendere un'immagine, i fotoni inizieranno a cadere sulla superficie del sensore e ciascun pixel ne raccoglierà una quantità proporzionale alla durata dell'esposizione e all'intensità del flusso luminoso incidente, che trasformerà poi in elettroni secondo un processo di integrazione generalmente lineare (la linearità solitamente è migliore dello 0,01% ed è indipendente dalla durata dell'esposizione). Il rapporto tra i fotoelettroni prodotti e i fotoni incidenti per singolo pixel è un numero inferiore all'unità ed esprime l'*Efficienza Quantica* (QE, *Quantum Efficiency*) del CCD, solitamente espresso in percentuale, ed indica la sensibilità teorica di un CCD. Misurando l'efficienza quantica per ogni valore di lunghezza d'onda in cui dividiamo lo spettro della luce incidente, possiamo costruire la *curva di sensibilità spettrale* del sensore. Altro fattore importante è l'*uniformità dell'efficienza quantica* su tutta la sua superficie:

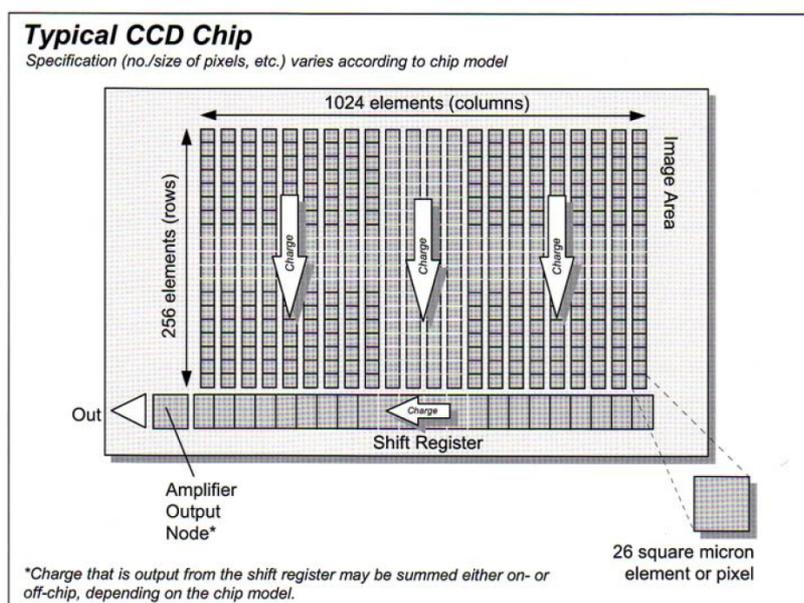


Fig. 26: Rappresentazione di una generica configurazione di un sensore CCD

variazioni di sensibilità tra pixel e pixel, a parità di lunghezza d'onda, sono causa di disturbo e riducono la qualità delle immagini. La FWC (abbreviazione per *Full Well Capacity*, capacità elettronica per pixel) di un CCD rappresenta il valore massimo di fotoelettroni possono essere accumulati in un singolo pixel ed esprime una migliore flessibilità di esposizione del sensore a parità di rumore complessivo presente nel segnale, in quanto occorrerà un maggiore tempo di integrazione per saturare i pixel e raggiungere il *blooming*⁵. Il tempo di esposizione di ogni acquisizione deve essere quindi opportunamente calibrato in modo da ottenere dal sensore il massimo segnale di uscita, cioè permettere che ogni pixel accumuli la maggior carica possibile evitando però la saturazione.

Al termine dell'esposizione, opportuni elettrodi trasparenti che ricoprono l'array trasferiscono tramite segnali temporali l'intera informazione di carica, una riga alla volta, fino allo *shift register*⁶ che a sua volta trasmette i singoli pacchetti al nodo di uscita dell'amplificatore posto sul chip stesso, secondo la sequenza illustrata in Fig. 27. Quest'ultimo alimenta un convertitore analogico-digitale in grado di eseguire la digitalizzazione cioè la conversione della carica in un numero binario, trasformando il segnale d'immagine in una ordinata sequenza numerica di bit, leggibile dal computer e visualizzabile sul monitor.

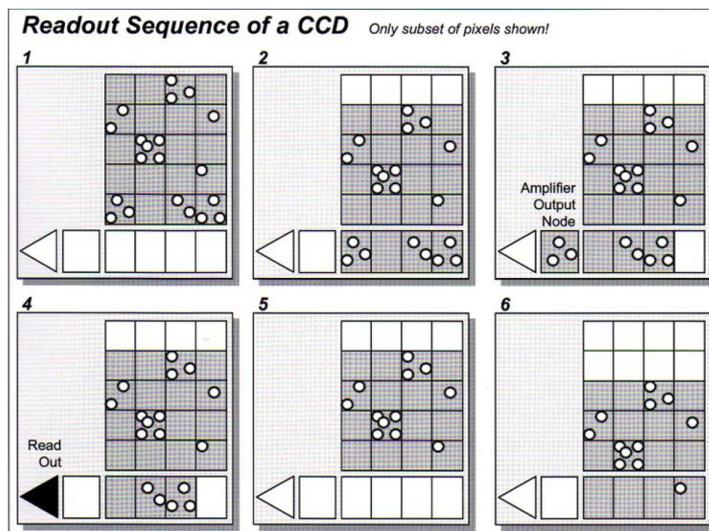


Fig. 27: Lettura di un sensore CCD:

1. formazione di accumuli di carica elettrica per reazione alla luce (immagine elettronica);
2. la carica è spostata verticalmente di una riga e l'ultima si sposta dentro lo shift register;
3. la carica nello shift register è mossa orizzontalmente, la carica dell'ultimo pixel cade nel nodo di uscita dell'amplificatore;
4. trasporto della carica dal nodo di uscita dell'amplificatore al convertitore analogico-digitale;
5. i passi 3 e 4 sono ripetuti finché lo shift register è svuotato;
6. il processo si ripete dal punto 2 fino al completamento dell'intera superficie del CCD.

Successive elaborazioni manuali o automatiche trasformeranno l'immagine originale, generando una quantità ed una qualità di informazioni decisamente superiori a quelle ottenibili con la fotografia tradizionale. Durante il suo funzionamento, il sensore CCD è raffreddato per mezzo di un dispositivo termoelettrico che funziona come una pompa di calore, trasferendo calore dal chip del CCD al dissipatore interno che può essere ad aria ovvero ad acqua, a seconda della temperatura e quindi delle prestazioni che si vogliono raggiungere: ciò è importante al fine di ridurre la *dark current*⁷ prodotta dal sensore durante l'esposizione. Oltre a tale espediente, per garantire un'immagine non eccessivamente disturbata, è opportuno eseguire prima un'esposizione con il CCD schermato dalla luce (*Dark Frame*)

5 Viene chiamato così lo spargimento sui pixel adiacenti (in genere lungo le colonne) dei fotoelettroni in più accumulati a causa della saturazione. Al giorno d'oggi, molti CCD sono dotati di *dispositivo anti-blooming* per il drenaggio automatico delle cariche in eccesso.

6 Lo *shift register* è una riga per il raccoglimento degli elettroni con lo stesso numero di celle fotosensibili delle altre ma schermata dalla luce incidente e dotata di elettrodi paralleli alle colonne che consentono il trasferimento orizzontale delle cariche.

di durata pari a quella usata per la normale ripresa (*Light Frame*) e, naturalmente, con la stessa temperatura del sensore, in modo da quantificare il disturbo e depurare la misura.

2. Caratteristiche tecniche prestazionali



Fig. 28: Fotocamera marca Andor Technology, modello DV434 CCD



Fig. 29: Obiettivo Zeiss "Contax" 50 mm f/1.4 utilizzato

Per l'allestimento del sistema di acquisizione a spettroscopia ad immagine è stata scelta una fotocamera scientifica a CCD prodotta dalla Andor Technology, modello DV434 CCD (Fig. 28) su cui è stato montato un obiettivo Zeiss "Contax" 50 mm f/1.4 (Fig. 29).

La fotocamera è dotata di un sensore CCD da 1024x1024 pixel ed è caratterizzata da una sensibilità pari a 0,7 elettroni per count e di un convertitore analogico-digitale a 16 bit. Il sensore CCD può essere raffreddato fino a circa -50°C tramite raffreddamento ad aria forzata ovvero fino a -80°C con raffreddamento ad acqua al fine di ridurre il rumore di fondo e la dark current che, come risulta nella

Fig. 30, ha un andamento inversamente proporzionale alla temperatura di esercizio della telecamera stessa. La linearità della fotocamera è superiore al 0,3% del valore di fondo scala e l'uniformità della risposta CCD è migliore di 0,8%. In Tab. 4 sono riportate le altre caratteristiche tecniche dichiarate dal costruttore e tratte da [5].

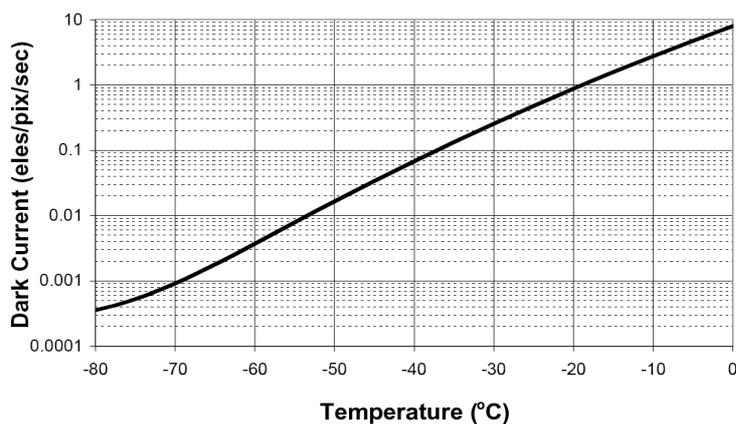


Fig. 30: Caratteristica della Dark current

7 Tutti i sensori CCD hanno la proprietà di produrre ed accumulare spontaneamente elettroni, sia quando la loro superficie è schermata dalla luce incidente sia durante l'esposizione, che si accumulano a loro volta nei pixel e non sono distinguibili dai fotoelettroni prodotti per interazione con la luce. Il fenomeno è caratteristico del tipo di sensore e costante a parità di condizioni di temperatura e durata di acquisizione a meno di un fattore di dispersione statistica (*Rumore Termico*), pertanto può essere quantificato e depurato dall'immagine. Inoltre dipende fortemente dalla temperatura del sensore, per questo motivo viene chiamato anche *Thermal Current* (*Corrente Termica*) e le cariche prodotte si chiamano *Thermal Charges* (*Cariche Termiche*).

Caratteristiche della telecamera CCD			
Caratteristiche principali	Pixel attivi	1024 x 1024	
	Dimensioni dei pixel (L x H ; μm)	13 x 13	
	Area dell'immagine (μm)	13,3 x 13,3	
	Capacità elettronica per pixel (e^- , media)	80000	
	Capacità elettronica dello shift register (e^- , media) ⁸	200000	
	Numero massimo di scansioni complete al secondo ad 1MHz (media)	0,9	
	Rumore di lettura (e^- , medio)	7,5 ad 1 MHz	
Caratteristiche di sistema	Dummy Pixels ⁹	24, 24, 3, 3	
	Linearità (percentuale, massima) ¹⁰	1	
	Velocità di lettura verticale (μs)	16	
	Sensibilità (e^- / count) a 1, 16, 32 μs	2 1,4 0,7	
	Obiettivo	a lamina di quarzo, raffreddamento ad aria	
Rumore	Rumore in uscita del sistema (e^-) ¹¹	Medio	Massimo
	frequenza di campionamento 31 kHz	2,6	4,5
	frequenza di campionamento 1 MHz	7,5	12

Tab. 4: Dati tecnici dichiarati per la fotocamera Andor Technology DV434 CCD [5]

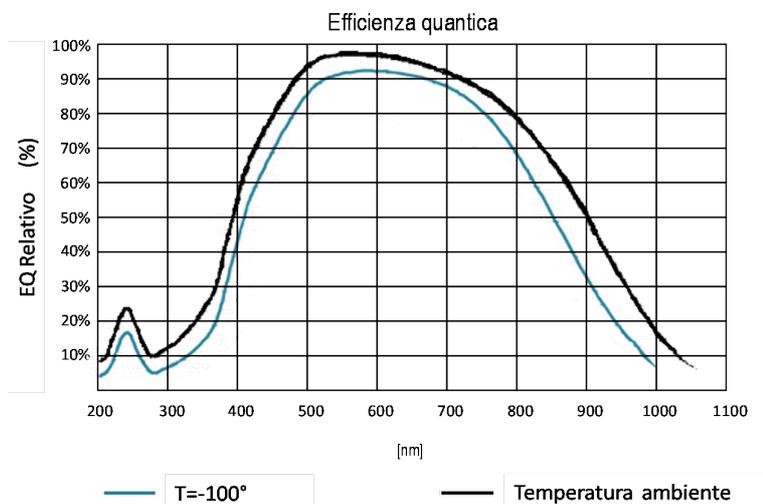


Fig. 31: Efficienza quantica relativa della fotocamera

8 Tale registro dipende dalle impostazioni effettuate sul guadagno.

9 Pixel del sensore CCD che non fanno parte né della matrice attiva, né dello shift register, presenti rispettivamente in X (lato sinistro dello shift register), Y (bordo superiore della matrice attiva), W (lato destro dello shift register), Z (bordo inferiore della matrice attiva).

10 La linearità è espressa come la deviazione percentuale rispetto ad una teorica linea retta del numero di count registrati dalla fotocamera in funzione del segnale di ingresso fino al punto di saturazione del sensore CCD.

11 Combinazione del rumore introdotto dal CCD e dalla conversione analogica-digitale del segnale di ingresso. La misura si intende effettuata su un singolo pixel per il minimo tempo di esposizione possibile con otturatore chiuso ed il CCD ad una temperatura di -50°

3. Caratterizzazione dello strumento

Eeguire la caratterizzazione di uno strumento dedicato alla misurazione di grandezze radiometriche significa misurare la *responsività spettrale*, cioè la risposta spettrale alla sollecitazione luminosa in ingresso del suo sistema di acquisizione, composto dal proprio elemento fotosensibile e l'eventuale obiettivo o filtri aggiuntivi. La procedura consiste nel confrontare la misura ottenuta in uscita dallo strumento in oggetto con la sollecitazione data in ingresso che può essere lo spettro di una sorgente nota ovvero una radiazione monocromatica per ogni lunghezza d'onda della banda spettrale d'interesse la cui ampiezza è misurata tramite un rivelatore calibrato. [6]

Nel caso della fotocamera in esame, come sorgente luminosa si utilizza la luce riflessa dal campione diffondente standard di riflettanza illuminato dal campione di luminanza disponibile in laboratorio equipaggiato con lampada ad incandescenza di tipo alogena per approssimare l'illuminante A. Il segnale monocromatico d'ingresso alla fotocamera è ottenuto poi antepoendo all'obiettivo dello strumento la serie di filtri interferenziali, caratterizzati nel paragrafo precedente, in grado di selezionare una strettissima banda di lunghezze d'onda nel campo visibile. Lo spettroradiometro Minolta CS1000W del laboratorio, di caratteristiche note come riportato nel capitolo 4, costituisce il rivelatore calibrato di riferimento per misurare la sollecitazione luminosa. Il rapporto tra i segnali dati in uscita dai due strumenti, opportunamente ripulito dalla dark current, è equivalente alla responsività cercata della fotocamera completa dell'obiettivo scelto e presenta l'andamento riportato in Fig. 32: è evidente il decadimento alle estremità del campo visibile, soprattutto verso le lunghezze d'onda più corte, dovuto alla debole potenza radiante della sorgente luminosa utilizzata nella caratterizzazione ed alla forte presenza di rumore, sia nello spettroradiometro sia nella fotocamera a CCD, che aumenta l'incertezza sulla descrizione del sistema.

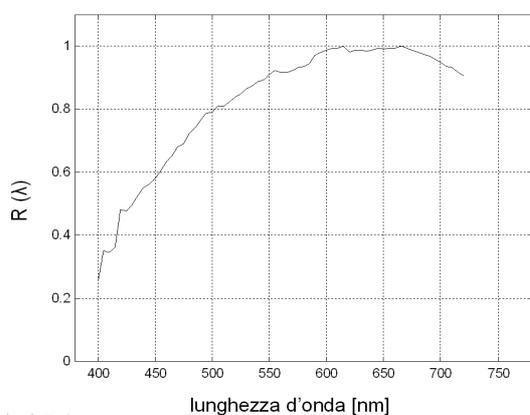


Fig. 32: Responsività spettrale calcolata per la fotocamera a CCD completa di obiettivo

L'uso di filtri monocromatici ha semplificato ed accelerato di molto la procedura di caratterizzazione a scapito di una maggiore incertezza ed un errore più grande legati alla responsività spettrale del sistema dovuti allo spettro più ampio presentato dalla luce incidente sul sensore. Tuttavia, visto che la sorgente di riferimento usata presenta uno spettro ampio e distribuito su tutto l'intervallo di sensibilità dell'occhio umano e privo di brusche variazioni, l'errore dovuto alla larghezza di banda finita di spettroradiometro e filtri è stimato inferiore a 10^{-4} per tutte le lunghezze d'onda del visibile. [3] [4] Altre cause di incertezza riguardo il comportamento spettrale della fotocamera a CCD dipendono:

- 1) dagli errori di misura nello spettro della radiazione di ingresso;
- 2) dalla conoscenza imprecisa delle caratteristiche di trasmissione dei filtri sintonizzabili;
- 3) dal rumore e dall'errore di linearità della fotocamera CCD.

I primi riguardano l'ampiezza e la forma dello spettro misurato e la loro entità è funzione della taratura assoluta e di scala dello spettroradiometro, del suo rumore interno e della sua piatezza; possono essere comunque in parte stimati confrontando la radianza teorica per unità di lunghezza d'onda di un corpo nero approssimato dalla sorgente ad incandescenza con la radianza misurata effettivamente dallo strumento. La seconda causa di incertezza è dovuto all'errore di taratura della scala di lunghezze d'onda dello spettroradiometro che si ripercuote sulla caratterizzazione dei filtri sintonizzabili come già

anticipato al paragrafo precedente. In ultimo, il contributo delle incertezze interne della fotocamera può essere stimato riproducendo il processo di caratterizzazione in modo teorico su uno spettro fittizio ricreato simile a quello della sorgente utilizzata: la differenza tra i valori delle due stime della responsività equivale alla valutazione dell'errore causato dalla larghezza di banda finita dei filtri che è risultato pari al 2,5% del valore massimo della responsività spettrale.

Il sistema fotocamera a CCD con filtri sintonizzabili

L'analisi delle caratteristiche spettro radiometriche dei filtri sintonizzabili e della fotocamera a CCD suggerisce il loro uso combinato per la spettroscopia ad immagine per la stima della radianza spettrale di sorgenti o campioni illuminati focalizzati con l'obiettivo: essi funzionerebbero come uno spettro radiometro caratterizzato da larghezza di banda del filtro interno pari ad al più 20 nm. Rimane quindi da trattare il problema di ricostruzione del segnale in ingresso a partire dai punti in uscita dalla fotocamera corrispondenti alla media degli elettroni accumulati sul sensore per ogni filtro e quantificare l'errore introdotto da un valore così elevato di FWHM.

1. La ricostruzione del segnale di ingresso

Il problema fisico della ricostruzione dello spettro della luce incidente sul sensore è rappresentabile come un problema di convoluzione, dove l'andamento dello spettro del singolo filtro viene traslato lungo l'asse delle lunghezze d'onda, associabile all'asse del tempo, rispetto alla funzione rappresentata dalla radiazione in ingresso. Si pensa, quindi, di ricorrere agli strumenti matematici tipici del problema di convoluzione per trovare una soluzione e ricondurre i punti in uscita dalla telecamera a dei punti il più possibile prossimi al segnale d'ingresso. Tale approccio presenta però il problema che la funzione associata all'andamento dei filtri non è una funzione lineare tempo invariante, come invece richiederebbe il problema, poiché questi sono di forma ed ampiezza diversi tra loro. Si pensa quindi di normalizzarli tutti alla propria area, che equivale a ipotizzarli equi-energetici tra loro, operazione giustificabile con i seguenti passaggi matematici:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau)g(t-\tau)d\tau = f * g = C(\tau) \quad \text{espressione matematica della convoluzione}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau)G(\tau)g'(t-\tau)d\tau = C(\tau) \quad \text{normalizzazione dei filtri alla rispettiva area}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau)g'(t-\tau)d\tau = \frac{C(\tau)}{G(\tau)} \quad \text{nuova operazione di convoluzione}$$

dove valgono i seguenti:

$C(\tau)$ = convoluzione, insieme dei segnali in uscita dalla fotocamera per ogni filtro sintonizzabile

$f(\tau)$ = segnale di ingresso alla fotocamera, radiazione luminosa da misurare

$g(t-\tau)$ = spettro di trasmissione dell' n -esimo filtro sintonizzabile

$G(\tau)$ = matrice delle aree normalizzate dei filtri sintonizzabili

La nuova funzione $g'(t-\tau)$ non è ancora una funzione che mantiene costante la sua forma perciò i punti in uscita dalla fotocamera non sono ancora perfettamente associabili ai punti di una reale convoluzione del segnale, tuttavia un'elaborazione di questo tipo dei dati campionati consente di ottenere un'approssimazione migliore. [7]

2. La caratterizzazione del sistema

Un primo controllo della risposta del sistema si ottiene confrontando gli andamenti delle uscite corrispondenti ad una determinata sollecitazione conseguite con il sistema in oggetto e con lo spettrometro di riferimento, come riportato in Fig. 33: le prime sono raffigurate dalle curve continue, mentre le linee tratteggiate sono le rappresentazioni degli spettri misurati dal spettrometro. Come segnali di ingresso si è scelta la luce riflessa dai nove campioni di colore diffondenti standard Labsphere®, caratterizzati da distribuzioni spettrali diverse e altamente variabili in funzione delle lunghezze d'onda, illuminati dal campione di luminanza equipaggiato con lampada ad alogeni ad incandescenza. L'uscita della fotocamera a CCD è pari al valore medio dei conteggi di elettroni acquisiti nell'immagine dell'area inquadrata per ogni filtro, normalizzati al valore della rispettiva area, come spiegato in precedenza. Il tempo di integrazione è lo stesso per ogni acquisizione ed è stato calibrato sul campione più luminoso, cioè il bianco a riflettanza 98% alla lunghezza d'onda $\lambda = 780$ nm, così da avere uguale valore di dark current che è stata ovviamente sottratta da ogni immagine.

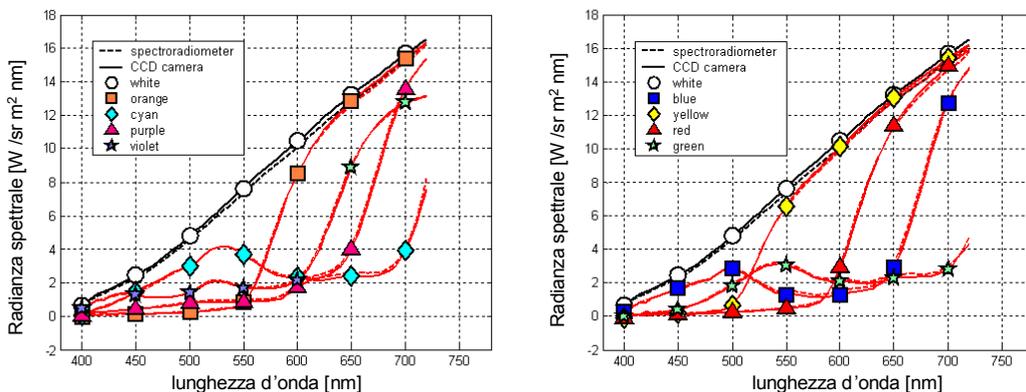


Fig. 33: Spettri campionati dallo spettrometro (linea tratteggiata) confrontati con gli spettri costruiti dai valori di uscita del sistema fotocamera a CCD e filtri sintonizzabili (linea continua) usando come segnale di ingresso la luce riflessa dai campioni Labsphere® del colore indicato

Questo test permette di visualizzare la capacità dello spettrometro ad immagine di seguire l'andamento di spettri variabili all'interno del campo del visibile che si dimostra in buon accordo con quella dello spettrometro tradizionale visto che l'errore è sempre contenuto all'interno di una banda pari a $\pm 2\%$ (Fig. 34). Le differenze tra le coppie di spettri acquisiti con i due strumenti sono state normalizzate al valore massimo dello spettro del campione di bianco e presentano andamento abbastanza lineare, giustificabile dall'errore di non linearità proprio della fotocamera CCD. Tuttavia, si nota che ogni colore ad un certo punto assumono una deviazione dal comportamento lineare, ad esempio per il campione di giallo avviene nell'intorno di 500 nm. Ciò è provocato dalle rapide variazioni di pendenza nell'andamento della radianza spettrale che comportano inevitabilmente un ritardo nella risposta dei filtri che seguono il segnale di ingresso in maniera più lenta. Per il campione in bianco, invece, lo spettro di ingresso cresce in modo lineare e continuo con la lunghezza d'onda, perciò l'effetto in realtà si verifica sul lato sinistro dell'intervallo di lunghezze d'onda analizzato. I valori elevati di errore presenti

nella zona delle basse lunghezze d'onda sono dovuti all'intensità troppo debole nella sorgente usata.

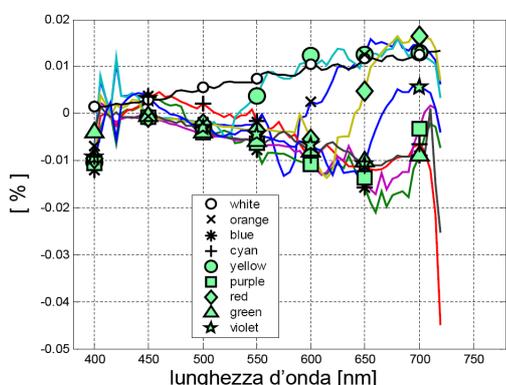


Fig. 34: Errore spettrale tra le acquisizioni delle radianze riflesse dai campioni di riflessione standard con spettrometro e sistema a CCD

Dagli spettri acquisiti con entrambi gli strumenti si calcolano le coordinate tricromatiche nello spazio (x,y) CIE 1931, riportate in Tab. 5, per testare le prestazioni colorimetriche del nuovo sistema di acquisizione rispetto allo spettrometro. Nella stessa tabella, si presentano anche le differenze tra singole componenti delle terne di coordinate coincidenti prendendo l'uscita dello spettrometro come riferimento: per la luminanza L è considerato l'errore relativo mentre per le altre due, x e y, si valuta la differenza assoluta. Gli errori più grandi si hanno rispettivamente per rosso, verde, viola, blu e porpora: tutti colori caratterizzati da un basso valore di radianza nella parte centrale dello spettro visibile, dai 500 ai 600 nm circa, dove invece la fotocamera presenta sensibilità massima. Un miglioramento significativo dei risultati potrebbe essere ottenuto ottimizzando l'esposizione del CCD durante l'acquisizione in funzione della lunghezza d'onda selezionata.

	con lo spettrometro			con lo spettrometro ad immagine					
	L [cd/m ²]	x	y	L [cd/m ²]	δL [%]	x	Δx	y	Δy
bianco	603,0	0,451	0,414	612,0	1,600	0,450	0,001	0,414	0,000
viola	173,0	0,458	0,357	166,0	-3,900	0,455	-0,003	0,353	-0,005
blu	131,0	0,339	0,340	122,0	-7,200	0,327	-0,012	0,331	-0,008
ciano	229,0	0,345	0,434	225,0	-1,700	0,338	-0,007	0,433	0,001
verde	186,0	0,396	0,481	179,0	-3,700	0,394	-0,003	0,482	0,002
giallo	496,0	0,531	0,450	502,0	1,200	0,531	0,001	0,448	-0,001
arancione	276,0	0,610	0,374	273,0	-1,000	0,612	0,002	0,371	-0,003
rosso	131,0	0,632	0,337	127,0	-3,400	0,636	0,003	0,334	-0,004
porpora	99,0	0,492	0,373	91,0	-8,700	0,493	0,001	0,369	-0,004

Tab. 5: Confronto tra le coordinate tricromatiche nello spazio colore (x,y) CIE 1931 delle radianze spettrali dei campioni standard diffondenti misurati con lo spettrometro e con il sistema composto da fotocamera a CCD e filtri sintonizzabili

Successivamente, sia per le misure svolte con lo spettrometro sia per quelle effettuate con il sistema in esame, si calcolano i rapporti tra gli spettri della luce riflessa dai campioni colorati con quello riflesso dal campione bianco di riferimento così da ottenere i coefficienti di riflessione spettrale corrispondenti. Anche in questo caso, i risultati dei due strumenti sono confrontati tra di loro, in Fig. 35 si è usata la linea continua per il sistema a fotocamera a CCD e linea tratteggiata per lo spettrometro, e con gli andamenti dei coefficienti di riflessione spettrale dichiarati dal costruttore dei campioni diffondenti stessi, linea tratto-punto sempre di Fig. 35 rispetto al quale poi sono determinati i rispettivi errori di misurazione, Fig. 36. Nel primo caso, nella banda delle basse lunghezze d'onda si riscontrano valori piuttosto elevati, fino a quasi 20%, che per alcuni campioni corrispondono addirittura a valori negativi del coefficiente di riflessione. Ovviamente questo non rappresenta il comportamento reale del colore, ma evidenzia la forte presenza di rumore e l'influenza della dark current che non è pienamente com-

pensata, dimostrando la difficoltà di caratterizzare i filtri alle lunghezze d'onda più basse. Questo tipo di errore potrebbe essere ridotto ricorrendo ad un numero più consistente di acquisizioni con cui calcolare poi il valore medio e, soprattutto, utilizzando una sorgente di riferimento che abbia un contenuto di radiazioni nel campo blu-violetto maggiore di una ad incandescenza. Per le lunghezze d'onda superiori a 425 nm, l'errore sulla ricostruzione dello spettro ricostruito dall'uscita del sistema è limitato entro l'intervallo che va da 0 a 5%, quanto l'errore sulle stesse stime ricavate dalle misure effettuate con lo spettroradiometro.

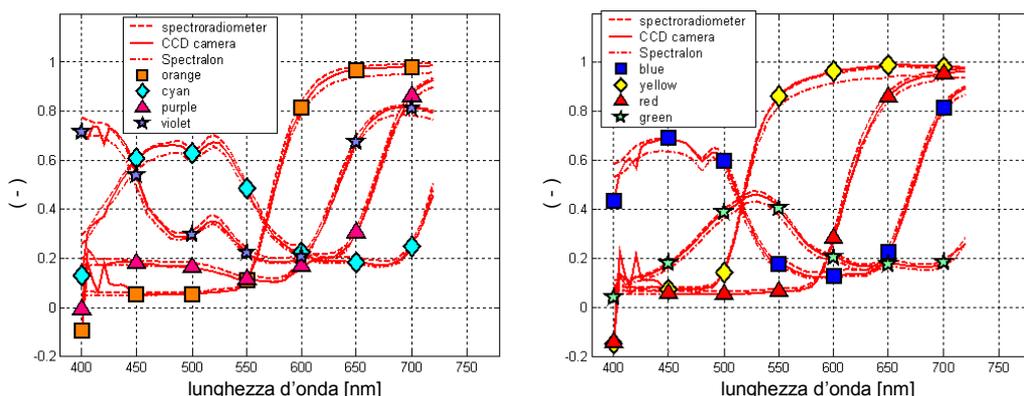


Fig. 35: Confronto tra i coefficienti di riflessione spettrale dei campioni di diffusione standard Labsphere® (linea tratto-punto) con quelli calcolati dalle misure dello spettroradiometro Minolta CS1000 (curva tratteggiata) e quelle con il sistema fotocamera CCD più filtri (linea continua)

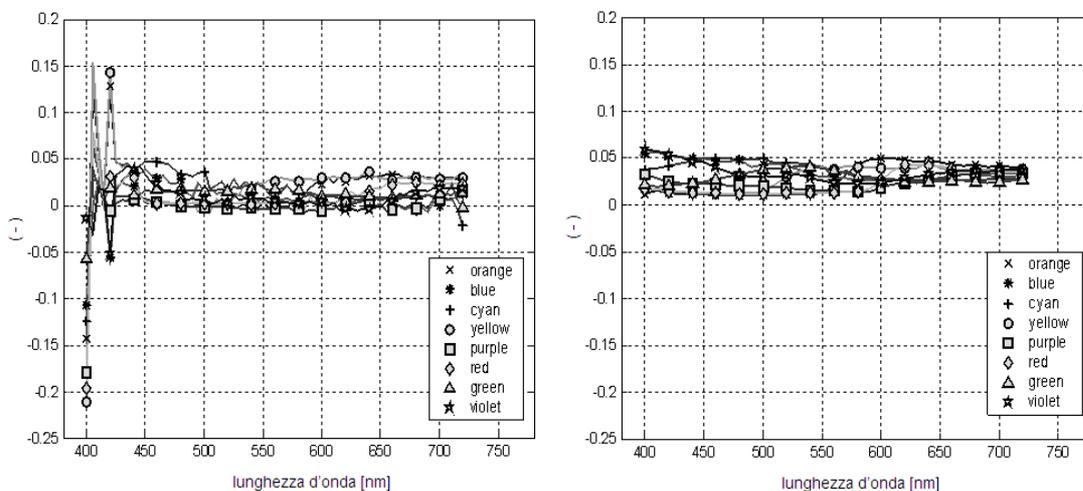


Fig. 36: Errore relativo nel coefficiente di riflessione spettrale dei campioni colorati Labsphere® ricavato dai dati acquisiti tramite sistema con fotocamera a CCD e filtri sintonizzabili (sinistra) ovvero con spettroradiometro (destra)

Un'ultima valutazione della capacità di quantificare il corretto coefficiente di riflessione spettrale del campione esaminato consiste nel calcolare le coordinate colorimetriche $L^*a^*b^*$ nello spazio psicometrico CIELAB, che richiedono però di stabilire una condizione di illuminamento che faccia da confronto. In questo caso, si sceglie di riferirsi all'illuminante standard A che possiede una radianza spettrale molto simile a quella della sorgente luminosa utilizzata per eseguire il test. Le terne di coordinate risultanti sono riepilogate in Tab. 6 insieme alle differenze cromatiche ΔE , equivalenti alle distanze euclidee, dai valori dichiarati sui certificati di costruzione dei campioni diffondenti standard della Labsphere®. Il valore maggiore si ottiene per il campione arancione, determinato principalmente dall'errata valutazione del

bilanciamento tra rosso e verde a causa del sovradimensionamento delle componenti presenti nel campo del rosso. Ciò ribadisce ancora una volta la necessità di migliorare il contributo alle basse lunghezze d'onda della sorgente usata durante le acquisizioni con il sistema a fotocamera a CCD.

		viola	blu	ciano	verde	giallo	arancione	rosso	porpora
(a)	L^* [cd/m ²]	58,800	51,000	66,400	59,600	91,500	72,600	52,800	45,800
	a^*	19,700	-8,000	-37,400	-30,700	12,500	55,600	60,400	18,200
	b^*	-22,300	-53,200	-23,100	11,200	93,900	78,400	44,400	-3,300
(b)	L^* [cd/m ²]	59,600	52,200	67,600	61,400	93,200	73,200	53,200	45,800
	ΔL^*	-0,800	-1,200	-1,200	-1,800	-1,700	-0,600	-0,400	0,000
	a^*	19,200	-8,700	-37,500	-30,700	13,100	56,600	60,600	18,900
	Δa^*	0,500	0,700	0,100	0,000	-0,600	-1,000	-0,200	-0,700
	b^*	-24,600	-54,600	-24,500	10,800	91,600	73,600	41,400	-4,800
	Δb^*	2,300	1,400	1,400	0,400	2,300	4,800	3,100	1,500
	ΔE	2,486	1,972	1,847	1,844	2,922	4,940	3,071	1,655
(c)	L^* [cd/m ²]	61,200	54,300	69,000	62,400	93,100	74,500	54,900	48,100
	ΔL^*	-2,400	-3,300	-2,600	-2,800	-1,600	-1,900	-2,100	-2,300
	a^*	18,800	-8,100	-36,400	-30,100	12,200	55,600	60,000	18,100
	Δa^*	0,900	0,100	-1,000	-0,600	0,300	0,000	0,400	0,100
	b^*	-22,700	-51,700	-23,200	11,100	92,600	77,000	42,600	-3,800
	Δb^*	0,400	-1,500	0,100	0,100	1,300	1,400	1,800	0,500
	ΔE	2,594	3,626	2,787	2,865	2,083	2,360	2,795	2,356

Tab. 6: Confronto tra le coordinate tricromatiche $L^*a^*b^*$ dello spazio psicometrico CIELAB dichiarate per i campioni diffondenti standard (a), ottenute dalle misure con il sistema di spettroscopia ad immagine (b) e dalle misure dello spettroradiometro (c)

Complementi del sistema di acquisizione per spettroscopia ad immagine

Nel paragrafo precedente è stata descritta l'apparecchiatura composta dalla fotocamera a CCD e l'insieme di filtri sintonizzabili che si vorrebbe utilizzare per le acquisizioni di immagini spettrali di una scena necessarie a misurare la radianza spettrale di ogni singolo pixel dell'inquadratura evitando lunghi e laboriosi campionamenti puntuali. La caratterizzazione delle componenti principali ha dimostrato le buone proprietà radiometriche e colorimetriche della strumentazione, avvalorandone ulteriormente la scelta per un uso in spettroscopia ad immagine. Posto l'obiettivo di realizzare misure spettroradiometriche precise e ripetibili nel tempo, il sistema deve essere integrato con ulteriori componenti che consentano di stabilire un riferimento sia spaziale per individuare la posizione della fotocamera rispetto all'oggetto o alla scena da inquadrare, sia radiometrico per la calibrazione del sensore.

1. La sorgente illuminante di riferimento

Per le misure svolte in laboratorio si è fatto ricorso ad una lampada alogena a incandescenza con potenza pari a 1000 W inserita in un apposito dispositivo di alloggiamento prodotto dalla Oriel Instrument, completo di proprio alimentatore stabilizzatore per la sorgente, circuito di raffreddamento e sistema ottico. Il collimatore, composto da riflettore posteriore e due lenti condensatrici, è necessario per concentrare il flusso luminoso in un fascio di raggi paralleli tra loro così da ottenere una superficie uniformemente illuminata con diametro di 1 m ad una distanza di 15 m. La presenza dell'alimentatore stabilizzatore garantisce poi un'emissione radiante costante nel tempo sia in termini di potenza, sia in termini di componenti spettrali. Un simile dispositivo, però, è piuttosto delicato e rischia di danneggiarsi facilmente, per tanto è adatto solamente per le prove in laboratorio e non può essere trasportato, ad esempio, per campionamenti di spettroscopia in loco. Inoltre, come riscontrato più volte nel corso della caratterizzazione del sistema, lo spettro della sorgente dispone di una potenza radiante nella zona del blu-viola troppo bassa, che causa perciò errori di quantificazione del segnale al sensore CCD.



Fig. 37: Sorgente stabilizzata usata per le misure di spettroscopia ad immagine [8]

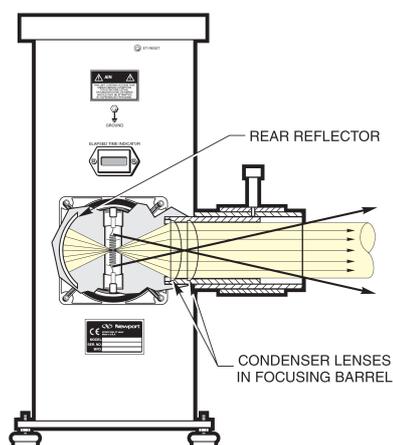


Fig. 38: Schema del dispositivo di alloggiamento della sorgente di riferimento [8]

Nell'ottica di poter eseguire le misurazioni anche al di fuori del laboratorio, nasce quindi l'idea di costruire un nuovo dispositivo di illuminazione trasportabile, su modello degli apparecchi illuminanti utilizzati per le riprese fotografiche. L'argomento non è ancora stato trattato in modo specifico, ma quantomeno sono già stati abbozzati i requisiti principali che deve soddisfare il sistema illuminante.

Dal punto di vista radiometrico, la sorgente di illuminazione ideale deve avere una potenza radiante che si mantenga stabile e costante durante tutto il tempo necessario ad eseguire le acquisizioni e, possibilmente, distribuita su tutte le lunghezze d'onda della banda visibile con andamento tale da compensare la mancanza di sensibilità della fotocamera a CCD nella zona inferiore dello spettro. A questo proposito, si propone una combinazione di sorgenti di tipologie diverse tali che ognuna copra le lacune spettrali dell'altra: ad esempio, ad una lampada alogena ad incandescenza può essere associata ad una serie di sorgenti LED ad emissione monocromatica centrata nelle basse lunghezze d'onda dello spettro (zona blu-viola). In alternativa, si può ricorrere a filtri correttivi per livellare i picchi nelle zone dello spettro dove risultano in eccesso, a scapito però di una minore potenza radiante incidente sulla superficie in esame. Disporre invece di un fascio ad alta intensità luminosa favorirebbe la riduzione del tempo impiegato per le acquisizioni dei dati; fondamentale comunque è che l'irraggiamento sulla superficie illuminata presenti una distribuzione spaziale uniforme così da limitare l'incertezza di misura in ogni porzione dell'immagine acquisita.

2. Il campione di bianco di riferimento

Per effettuare la misura del coefficiente di riflessione spettrale di una superficie in esame, si preferisce ricorrere al metodo del confronto: la matrice dei coefficienti di riflessione di ogni pixel dell'immagine alla lunghezza d'onda impostata si ottiene come il rapporto tra l'immagine della luce riflessa acquisita alla stessa lunghezza d'onda e la corrispondente immagine registrata per la luce riflessa da un diffusore bianco di riferimento che presenti coefficiente di riflessione noto. Quest'ultimo equivale allo spettro della luce incidente sulla superficie in esame, pertanto la procedura rispetta la definizione di coefficiente spettrale di riflessione. Quindi, prima di effettuare l'acquisizione della superficie in oggetto con lo spettroradiometro a CCD, si registra l'immagine di un campione diffondente bianco posto nella stessa posizione ed illuminato, ovviamente, con la stessa sorgente come riferimento. Questo metodo permette di ottenere un risultato che è indipendente dalla calibrazione assoluta del sistema di misura, in quanto i due termini appaiono a numeratore e denominatore della stessa frazione, riducendo così l'incertezza sul coefficiente di riflessione.

Il campione di riferimento deve simulare il più possibile il *diffusore riflettente ideale* (perfect reflecting diffuser), cioè avere una superficie che rifletta diffusamente nello spazio con radianza costante a tutti gli angoli di riflessione ed indipendente dall'angolo di incidenza della luce in arrivo, senza presentare fenomeni di riflessione speculare o catadiottrica¹². Caratteristica più importante, però, è che disponga di spettro di riflessione perfettamente piatto o comunque il più possibile uniforme per garantire la riflessione di tutte le lunghezze d'onda del segnale altrimenti non sarà possibile ricostruire la radiazione incidente sulla superficie. In ogni caso, il campione non deve essere incline al fenomeno della fluorescenza per non alterare la misura. Il suo punto equivalente nel diagramma di cromaticità (x, y) CIE 1931 deve collocarsi al centro della zona degli stimoli acromatici, il più vicino possibile al punto di equi-energia (x, y) = (0.33, 0.33). Il valore della sua luminanza L ha meno importanza, ma ovviamente più è elevato e maggiore è la porzione di radiazione riflessa e quindi l'acquisizione sarà più veloce e più precisa.

Per individuare il diffusore più idoneo al sistema, si sono testate alcuni tipi di comuni fogli da disegno con superficie ruvida che si trovano in cartoleria, di cui si riportano gli spettri (Fig. 39) ed i rispettivi valori cromatici (Tab. 7). Per le misure è stato usato uno spettrofotometro, detto anche colorimetro a contatto perché deve essere poggiato in stretto contatto con la superficie che si vuole analizzare, che grazie al suo principio di funzionamento consente di ricavare il coefficiente di riflessione spettrale del punto campionato a diverse condizioni al contorno con un'unica acquisizione. Infatti lo strumento è in grado di discernere tra la componente di flusso radiante riflessa dal campione per diffusione da quella riflessa specularmente e analogamente può valutare lo spettro riflesso con presenza di radiazione ultravioletta nella sorgente illuminante oppure escluderla completamente grazie ad un filtro. [9] Si sono così potuti confrontare i risultati ottenuti sia in condizioni di componente speculare inclusa (SCI) sia con componente speculare esclusa (SCE), considerando la componente di ultravioletto riflessa dal campione (UV 100) o meno (UV 0). Con la prima impostazione, si può valutare quanto la carta sia effettivamente capace di diffondere la radiazione uniformemente nello spazio e quindi quanto sia simile al diffusore ideale, nel secondo caso si può quantificare la fluorescenza della carta dovuta a trattamenti di sbiancamento subiti nel processo di produzione. Il campione di riferimento che si sta cercando deve presentare spettri uguali tra loro in tutte e quattro le condizioni di acquisizione, ad indicare l'assenza di specularità o fenomeni di eccitazione per irraggiamento. Il provino di carta che più si avvicina alle caratteristiche cercate è quello di marca Trame, linea "Le strutture del tessuto" che presenta una trama particolarmente fitta e composta da scanalature sottili e parallele tra loro e al lato corto del foglio.

¹² Si chiama *riflessione speculare* il rinvio della luce da parte della superficie illuminata nella direzione contenuta sullo stesso piano della radiazione incidente ma con angolo simmetrico rispetto alla normale della superficie, al contrario la *riflessione catadiottrica* avviene in direzione uguale a quella della radiazione incidente.

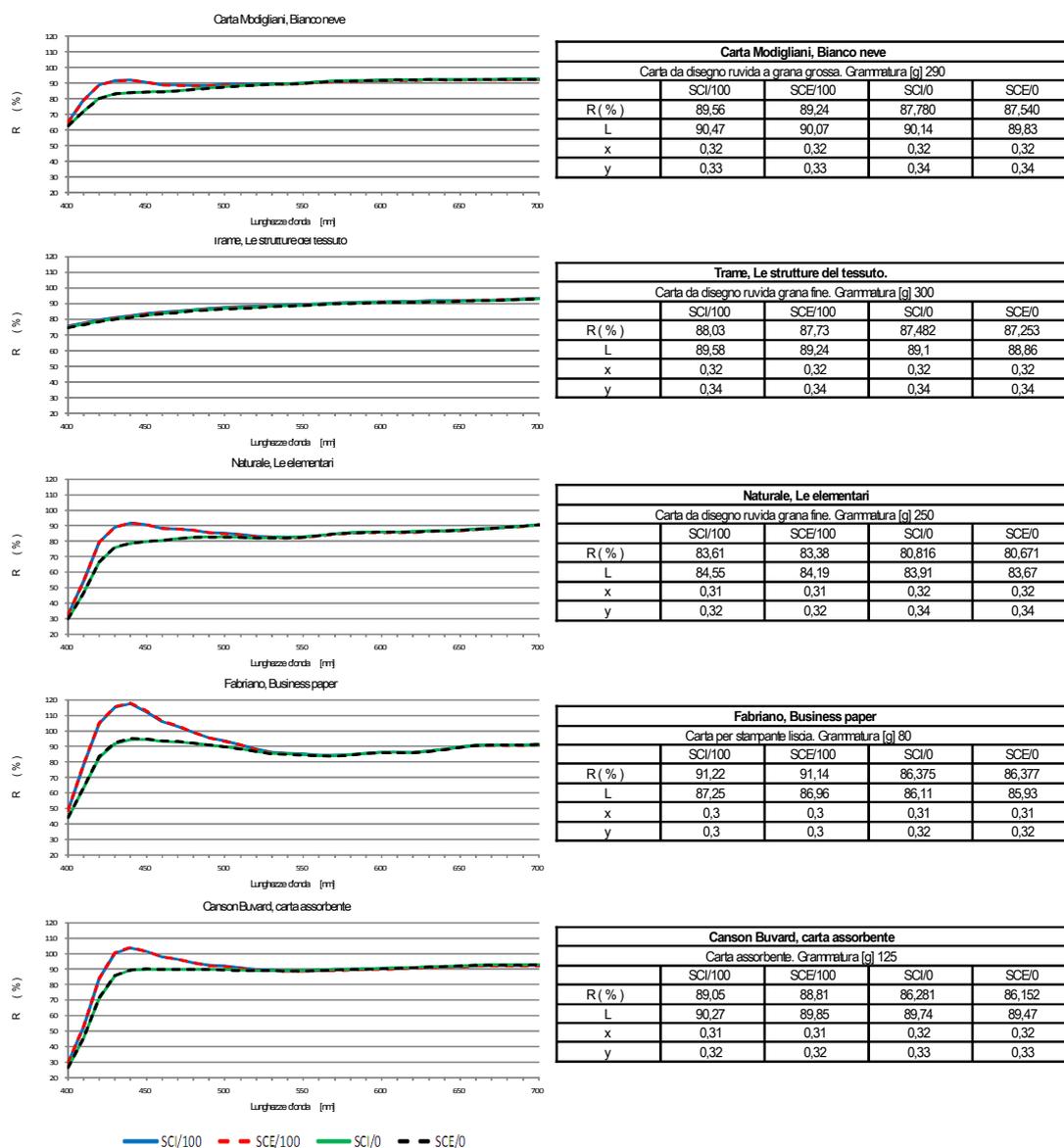


Fig. 39: Coefficienti di riflessione spettrale (in percentuale) di campioni di carta bianca testati in diverse condizioni

Tab. 7: Riepilogo valori fotometrici dei campioni di bianco testati

3. Il sistema di riferimento spaziale

Volendo confrontare due fotogrammi della stessa superficie eseguiti in due istanti diversi o due porzioni dello stesso fotogramma, è necessario conoscere la posizione dell'oggetto in esame rispetto alla fotocamera in modo che in futuro le immagini possano essere allineate tra loro e coppie di pixel corrispondenti coincidano allo stesso punto del piano. Un errore nell'allineamento potrebbe portare, ad esempio, ad una stima irrealistica della variazione di colore, in particolare nei dipinti che presentano molte gradazioni di colore o dettagli molto piccoli.

Per verificare la posizione reciproca tra due immagini esistono due metodi. Il primo consiste nel creare un basamento fisso per il campione da esaminare, tipo cavalletto, che costituisca anche da sistema di riferimento spaziale rispetto alle altre componenti del sistema di acquisizione, fotocamera a CCD e sorgente illuminante, atto a garantire il ricollocamento ripetibile dell'oggetto. In questo modo, automaticamente si crea un sistema di coordinate spaziali anche per le matrici di pixel delle inquadrature registrate in quanto saranno sempre uguali tra loro e nel tempo, facilitando di molto le operazioni di confronto o estrapolazione da immagini. L'alternativa, invece, prevede di selezionare sull'immagine acquisita alcuni punti facilmente riconoscibili ed individuabili, per la loro posizione o per il particolare colore rappresentato, che fungeranno da riferimento relativo (*feature point* o *punti critici*). In questo modo sarà possibile confrontare tra loro anche figure non registrate con la medesima inquadratura, purché contengano e siano identificabili al loro interno tali punti critici. Infatti, grazie alle tecniche di digital processing che permettono l'elaborazione digitale delle immagini, l'inquadratura della fotocamera può essere scalata, ruotata sia sul piano sia sul proprio asse centrale, orientata ovvero adattata a piacimento agendo semplicemente sulla matrice di dati che la rappresenta. I punti di riferimento possono corrispondere a particolari dettagli della figura da acquisire, distinguibili per forma o per colore e di cui si manterrà poi memoria, ma più semplicemente si può ricorrere ad una cornice bianca e nera da collocare lungo i bordi dell'area di interesse in modo da essere inquadrata a sua volta. I pixel di incrocio tra due caselle di diverso colore coincidono con i punti di massimo contrasto cioè caratterizzati da derivata massima e possono essere individuati tramite algoritmi di base per l'elaborazione digitale, come l'algoritmo di Harris e Stephens. [10]

Nell'ottica di rendere l'apparato di misurazione stabile e sicuro, ma al contempo flessibile e adattabile alle diverse tipologie e dimensioni dei soggetti in esame e, soprattutto, facilmente trasportabile, il secondo metodo è da preferirsi in quanto si dimostra più vicino alle esigenze richieste.

Applicazioni del sistema nell'ambito dei beni culturali

Come già visto nel primo capitolo, la colorimetria permette di quantificare la sensazione di colore propria di un corpo o di una sorgente illuminante a partire dai loro rispettivi coefficiente di riflessione spettrale o radiazione spettrale emessa, trasformandoli in terne di coordinate appartenenti a precisi spazi colori. Tale disciplina, e di conseguenza anche gli strumenti ad essi correlati, trova applicazione ogni qualvolta sia necessaria la misurazione, la riproduzione oppure la valutazione della resa del colore, coinvolgendo svariati settori lavorativi dell'industria, della grafica digitale e della stampa.

La colorimetria si dimostra molto utile anche per i beni culturali in quanto le proprietà foto-colorimetriche di un oggetto sono importanti per definire l'illuminazione ottimale sotto cui vederlo, contribuiscono a descriverne la natura e permettono di valutarne lo stato di conservazione o le alterazioni subite nel tempo, descritte nel secondo capitolo. Le tecniche diagnostiche basate sulla misura del colore, ad esempio di un'opera pittorica, sono tutte analisi non distruttive che consentono una conoscenza più profonda del bene e sostituiscono i vecchi e soggettivi esami a vista, con in più il vantaggio di poter essere ripetute e memorizzate. Le principali indagini operanti nel campo dello spettro visibile sono: [11]

- analisi visiva con documentazione fotografica della superficie per individuare la tipologia di danni riportati, le tecniche pittoriche ed altre peculiarità di esecuzione dell'artista;
- analisi visiva a luce radente della superficie per verificare eventuali distaccamenti o sollevamenti della superficie pittorica;
- spettroscopia in riflettanza nel visibile e registrazione dello spettro di riflessione.

A queste si aggiungono le analisi di spettroscopia in riflettanza nell'UV o nell'IR che registrano sempre lo spettro della riflessione della superficie, ma utilizzano sorgenti che emettono radiazioni nel campo dell'ultravioletto ovvero dell'infrarosso. Grazie al loro maggiore potere di penetrazione (Fig. 40), queste radiazioni raggiungono gli strati più profondi del materiale pittorico restituendo informazioni riguardanti lo strato preparatorio del dipinto oppure l'eventuale integrazione dello strato pittorico con materiali diversi per composizione. In ultimo, si ricordano le analisi in fluorescenza UV che possono evidenziare la presenza di specifici materiali nella pittura.

Queste tecniche trovano diverse applicazioni sia nella conservazione ed nel restauro del bene, sia nella sua fruizione, come ad esempio: [12]

- monitoraggio nel tempo delle caratteristiche di riflessione del reperto per valutarne il degrado cromatico oppure della sua lucidezza come indice dello stato di deterioramento della superficie esterna;
- riconoscimento dei materiali che compongono il manufatto e studio della tecnica esecutiva e della struttura costruttiva a fini di studio storico-artistico ovvero per la scelta di materiali compatibili con cui effettuare l'eventuale restauro;
- illuminazione del bene con l'obiettivo di avere una visione ottimale compatibile con una sua più sicura conservazione;
- archiviazione di documentazione fotografica e dati relativi alle caratteristiche dell'oggetto.

L'uso della fotocamera a CCD insieme ai filtri sintonizzabili potenzia il numero di informazioni deducibili dalle indagini elencate in quanto equivale ad avere uno spettroradiometro ad alta risoluzione spettrale per ogni pixel in cui viene suddivisa l'immagine e quindi è come se si eseguisse la stessa misura per ogni area unitaria della superficie dell'immagine. Le potenzialità aumentano se sono abbinate anche tecniche di imaging processing per l'elaborazione delle immagini digitali in uscita dal sistema.

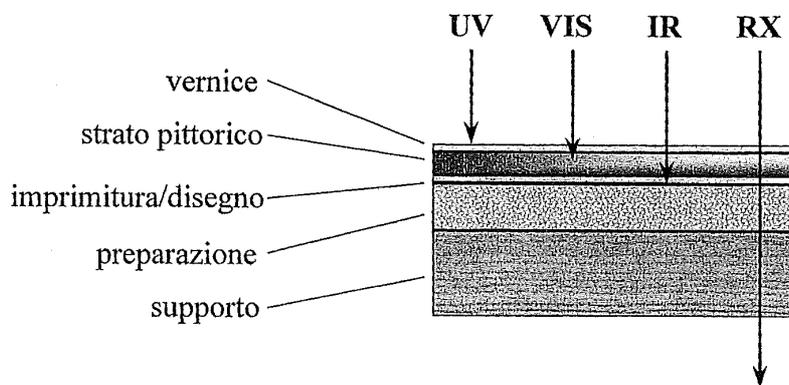


Fig. 40: Schematizzazione del livello di interazione tra la radiazione elettromagnetica impiegata nella diagnostica non invasiva ed i materiali costitutivi di un dipinto [11]

1. La documentazione e l'elaborazione digitale dell'immagine

L'osservazione di un dipinto in luce visibile è il primo passo per intraprendere un percorso di studio del manufatto ed è opportuno che sia correttamente documentata in modo da mantenere traccia dei suoi sviluppi e delle motivazioni che hanno condotto a determinate scelte d'azione. E' di uso comune,

quindi, eseguire un'ampia documentazione fotografica nel visibile, a colori e talvolta in bianco e nero, dell'opera nel suo intero o di alcune sue parti, del suo stato di conservazione e delle fasi di interventi di manutenzione o di restauro. A questo scopo, l'uso di strumentazione di tipo digitale presenta diversi vantaggi rispetto alla fotografia tradizionale. Innanzi tutto, non usando pellicole fotosensibili, il tempo di produzione delle immagini è più breve perché salta tutta la parte relativa allo sviluppo ed alla stampa da pellicola che risultava inoltre difficilmente controllabile e ripetibile. La qualità delle immagini è comunque comparabile con quelle ottenute con una fotocamera tradizionale e addirittura maggiore quando le immagini sono visualizzate tramite monitor ad emissione cromatica calibrata¹³. Inoltre, l'archiviazione su supporti digitali è molto più stabile nel tempo e consente di accedere alle informazioni in modo più rapido e senza rischio di alterazioni della visione.

Da un certo punto di vista, la matrice cubica in uscita dal sistema per spettroscopia ad immagine può essere vista come una sorta di fotografia digitale della superficie in esame dove ogni pixel è rappresentato dal proprio spettro di riflessione invece che dalla terna di coordinate RGB ottenuta direttamente per integrazione dal tradizionale sensore. In questo caso, le coordinate tricromatiche devono essere ricavate in un secondo momento dai coefficienti di riflessione spettrali pesati con le curve del tristimolo [Capitolo 1] tramite elaborazione a PC. Le tre matrici di coordinate RGB trasmesse al PC, permettono di ottenere sullo schermo una riproduzione fedele del colore di ogni suo singolo pixel, evitando operazioni di approssimazione o interpolazione come invece avviene con altri formati di compressione delle immagini (JPEG, TIFF, GIF, etc...). La rappresentazione su monitor calibrato delle acquisizioni con fotocamera a CCD presenta anche il vantaggio di mantenere la stessa risoluzione con cui è stata acquisita la figura e i dati risultano sempre leggibili a qualsiasi livello di ingrandimento senza rischi di perdere dettagli che altrimenti sfumerebbero.

Questa opportunità costituisce un ottimo strumento di lavoro per l'analisi visiva delle opere d'arte, mono o poli cromatiche, da parte di restauratori o storici dell'arte in quanto permette di studiare con minuzia di particolari la superficie desiderata e senza rischiare il danneggiamento. Infatti è sufficiente effettuare una prima ed approfondita campagna di misure per acquisire i dati necessari sia ad una corretta documentazione dell'immagine sia per l'analisi spettroradiometrica spiegata nel paragrafo successivo, dopo di che il bene può essere archiviato. Si evitano così continui spostamenti o contatti fisici all'oggetto ed esposizioni prolungate a condizioni ambientali diverse da quelle sue ordinarie di conservazione. Inoltre, variando la tipologia di sorgente di riferimento oppure la direzione di incidenza della luce si possono raccogliere in un'unica occasione e con tempi brevi le immagini di indagini diverse, come l'analisi in fluorescenza UV o l'esame della superficie a luce radente, con la possibilità di esaminare i dati in un secondo momento. L'analisi in fluorescenza UV si effettua campionando la radiazione visibile emessa da una superficie quando è irraggiata con una radiazione compresa nel campo dell'ultravioletto. E' utile per individuare la presenza di specifici materiali, soprattutto di tipo organico, e di loro addensamenti o distribuzioni non omogenee altrimenti non distinguibili alla luce visibile, permettendone talvolta addirittura l'identificazione tramite il riconoscimento della risposta caratteristica alla sollecitazione UV. La fotografia a luce radente, invece, mette in risalto particolari aspetti strutturali della superficie pittorica relativi al proprio stato di conservazione (rigonfiamenti, lacune, microcrepature) o alla tecnica di esecuzione. [11]

La raccolta di immagini digitali relative a beni culturali ed opere d'arte o loro dettagli, ripresi anche

¹³ La rappresentazione di un'immagine a colori su un monitor è realizzata tramite la combinazione per sintesi additiva di tre diverse emissioni luminose provenienti da particolari fosfori ovvero da cristalli liquidi opportunamente filtrati, uniformemente distribuiti sulla superficie dello schermo, che corrispondono alle tre zone di sensibilità dell'occhio umano. Eseguirne la calibrazione significa assegnare ad ognuno dei tre segnali, rosso verde blu (RGB), un'intensità correttamente proporzionata alle altre due tale da ottenere il colore bianco quando tutte le componenti hanno valore unitario.

sotto diverse condizioni di analisi, si presta sia ad un uso prettamente scientifico legato al restauro ed alla conservazione, sia a scopi più conosciuti come l'approfondimento dello studio storico-artistico di un'opera, o didattici permettendo la divulgazione su larga scala di opere delicate o inamovibili. Un progetto di questo tipo è stato intrapreso dal Laboratorio di Arti Visive della Scuola Normale di Pisa (Italia) che dal 2003 sta creando in internet un database virtuale di dati acquisiti tramite analisi non distruttive su opere d'arte. [13]

L'immagine digitale si presta facilmente alla gestione ed all'elaborazione tramite computer per migliori ovvero ulteriori analisi sulle caratteristiche foto-colorimetriche della superficie in esame. A volte, soprattutto se il dipinto analizzato è molto grande per cui risulta difficile gestire un elevato insieme di dati, può essere necessario ricorrere all'Analisi delle componenti principali (PCA, Principal Component Analysis) al fine di suddividere le immagini in aree a comportamento spettrale simile e disegnare una mappatura della distribuzione superficiale del materiale. [14] La rappresentazione come dati matriciali delle immagini acquisite consente di trattare l'elaborazione digitale come semplici operazioni tra matrici. Ad esempio, la differenza tra matrici consente di ripulire le immagini campionate da segnali di disturbo, come accade durante le indagini in fluorescenza UV le cui sorgenti emettono una componente parassita nel campo del visibile che si sovrappone alla fluorescenza reale degli elementi. La radiazione in eccesso emessa nel visibile è rilevata tramite il campione standard di riferimento, esente dal fenomeno di fluorescenza come già anticipato nel paragrafo precedente, e sottratta da ogni immagine monocromatica campionata così da permettere poi la valutazione quantitativa della sola emissione fluorescente della superficie. Fig. 41 [15]



Fig. 41: Immagine digitale di una foto in fluorescenza UV prima (a sinistra) e dopo (a destra) la ri-elaborazione per la pulizia della componente radiante parassita emessa dalle sorgenti UV [15]

Un esempio analogo è la ricostruzione dei colori originali del famoso quadro “La Gioconda” o “Monna Lisa” di Leonardo Da Vinci condotta da parte di un gruppo di ricercatori francesi: dall'immagine acquisita è stata sottratta la componente dovuta alla riflessione da parte della vernice protettiva dello strato pittorico ormai ingiallita dagli anni. [16] Diversamente, invece, per l'affresco “La Crocifissione” di Cimabue presente nel transetto della Chiesa Superiore di San Francesco d'Assisi, la ricostruzione dei colori originali è stata fatta assegnando le caratteristiche cromatiche dei frammenti rinvenuti sulla superficie ai pixel corrispondenti dell'immagine e interpolando i valori per le lacune. [17] Sempre ricondu-

cibile all'algebra matriciale è il calcolo del prodotto tra il coefficiente di riflessione spettrale di ciascun campione per lo spettro di emissione della lampada utilizzata che equivale alla matrice degli spettri riflessi dalla superficie esposta. Una volta convertiti nelle terne di coordinate RGB consentono di rappresentare su monitor calibrato un'anticipazione dell'aspetto dei colori dell'oggetto sotto quel determinato tipo di illuminante. Ciò è utile ai fini della progettazione di un impianto di illuminazione per ricercare la sorgente ideale che sappia restituire al meglio i colori contenuti all'interno dell'opera come sarà spiegato nel prossimo paragrafo. Come ultimo esempio di applicazione, si riporta la ricostruzione degli affreschi del Mantegna che ricoprivano la Cappella Overtari nella Chiesa degli Eremitani a Padova. La posizione dei singoli frammenti è stata determinata confrontando le loro immagini con le foto di archivio degli affreschi per ricercare il luogo dove presentavano il maggior numero di punti in comune. [18]

2. L'analisi spettroradiometrica nel visibile

L'analisi spettroradiometrica è una tecnica di indagine di tipo non invasivo che consiste nella misura del coefficiente di riflessione spettrale nell'intervallo di spettro del visibile di un elemento di area unitaria sulla superficie del bene in esame. Tale dato può fornire a storici d'arte e restauratori informazioni utili per l'identificazione di pigmenti, o quanto meno la loro discriminazione [19], e per l'individuazione di prodotti di alterazione [20], senza la necessità di prelevare materiale dal manufatto per le analisi di laboratorio. L'uso della fotocamera digitale in questo tipo di analisi consente di ridurre il numero di campionamenti, riducendo il tempo necessario alla caratterizzazione della superficie.

L'analisi poi può essere estesa anche nel campo delle lunghezze d'onda dell'ultravioletto UV o dell'infrarosso IR utilizzando una sorgente con appropriata banda di emissione e sostituendo il banco di filtri con un altro sensibile nella zona spettrale di interesse. In questo modo si ottiene una caratterizzazione completa di tutti i pixel dell'immagine acquisita, e quindi delle aree elementari dello strato pittorico, che può essere usata per le indagini spettrometriche sullo stesso e per riconoscere i materiali che lo compongono attraverso il confronto con i rispettivi spettri caratteristici. In letteratura o presso alcuni enti di ricerca, sono disponibili anche dati dei coefficienti di riflessione spettrale tipici di materiali di uso artistico, sia antichi sia di recente introduzione, campionati con diverse tecniche, nella sola banda del visibile ovvero in più ampi intervalli di componenti spettrali. Un esempio di questi è la raccolta nata dalla collaborazione tra il Laboratorio di Restauro dell'Opificio delle Pietre Dure di Firenze con il Laboratorio di Spettroscopia Applicata dell'Istituto di Fisica Applicata "Nello Carrara" del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) di Firenze e messa a disposizione sul proprio sito internet [21]. In essa sono liberamente consultabili gli spettri di riflettanza misurati tramite tecnica a fibre ottiche (FORS, Fibre Optic Reflectance Spectroscopy) per lunghezze d'onda comprese nell'intervallo dai 270 nm ai 1700 nm su provini appositamente preparati di pigmenti o coloranti, puri o in combinazione con vari tipi di leganti.

Infine, l'analisi spettroradiometrica nel visibile è utile anche per verificare eventuali variazioni di colore derivate da interventi conservativi o periodi di esposizione dell'opera, come illustrato nel paragrafo successivo.

3. Il monitoraggio dei colori nelle opere d'arte

Le distanze vettoriali tra terne di coordinate colorimetriche $L^* a^* b^*$ dello spazio colore CIELAB definiscono le differenze cromatiche percepite dall'occhio umano tra i due punti cromatici definiti sotto un illuminante prestabilito [Capitolo 1], che possono corrispondere o ai colori di due materiali distinti oppure allo stesso materiale campionato in istanti temporali successivi. Nasce allora l'idea di campionare periodicamente il coefficiente di riflessione spettrale di un oggetto per ricavarne le evoluzioni nel tempo

delle coordinate tricromatiche $L^* a^* b^*$ e delle rispettive differenze cromatiche ΔE . In questo modo è possibile individuare per tempo pericolosi viraggi di colore e magari riuscire a contenerne l'espansione oppure verificare l'esito di eventuali operazioni di restauro. [22]

Una procedura analoga è seguita dalla British National Gallery per i controlli di routine dello stato di conservazione cromatica della superfici pittoriche dei dipinti appartenenti alle sue collezioni: eventuali variazioni di cromaticità o lucidezza della superficie sono sintomo di un fenomeno di fotodegrado in atto. [23] In questo caso, però, le misure erano concentrate solo sui quadri più grandi ed importanti, in quanto i campionamenti eseguiti in questo modo puntuale tramite spettrofotometro richiedono una consistente quantità di tempo e di risorse.

Da queste considerazioni, si è voluto quindi testare il sistema ad immagini appena proposto ripetendo l'esperimento di invecchiamento accelerato condotto con provini monocromatici come descritto nel capitolo 3, rendendolo più simile al caso reale tramite l'uso di campioni policromatici. Si è scelto di riprodurre due quadri con peculiarità cromatiche differenti: i "Gigli d'acqua" di Claude Monet, ricco di sfumature e con predominanza di tinte blu poco sature, e "Campo di pane" di Mario Schifano, caratterizzato dall'uso di colori primari molto accesi e contrasti marcati. Le stampe sono state fatte usando come supporto sia carta patinata ad alta grammatura, sia carta fotografica lucida al fine di testare l'acquisizione delle diverse proprietà fotometriche delle due tipologie di superfici. Un esemplare di ciascuno dei due campioni è stato sottoposto ad invecchiamento accelerato con sorgente priva di schermature o filtri per un tempo pari a 40 ore, sufficiente a provocare una prima variazione di colore, mentre le rispettive repliche sono state conservate al buio per preservare il proprio stato originale e fare da riferimento. Dopo di che si sono effettuate le acquisizioni di tutte e quattro le immagini, montandole in successione su un cavalletto con la superficie posta ortogonale all'asse ottico della fotocamera per evitare deformazioni, ed opportunamente distanziate dalla sorgente in modo da ottenere una distribuzione uniforme dell'illuminamento. Il sistema a spettroscopia ad immagine si dimostra di gran lunga più comodo rispetto al metodo tradizionale in quanto le prime considerazioni riguardo i cambiamenti subiti dalle coppie di campioni possono essere ricavate già dal semplice ed immediato raffronto visivo delle immagini acquisite, come dimostra l'esempio seguente. La valutazione potrebbe essere fatta a livello della radianza riflessa dalla superficie ma è preferibile riferirsi sempre al coefficiente di riflessione spettrale perché così si possono evitare errori legati all'instabilità della sorgente nell'ipotesi che in futuro le misure si svolgano sullo stesso oggetto a distanza di tempo.

In Fig. 42 e Fig. 43 sono rappresentate con la stessa scala in falsi colori le matrici dei coefficienti di riflessione, calcolati dalle immagini dei campionamenti prima e dopo l'invecchiamento forzato, per le lunghezze d'onda $\lambda = 550$ nm (Fig. 42) e $\lambda = 465$ nm (Fig. 43) per ogni pixel del quadro di Monet. Esaminando la prima coppia di immagini, si nota che nella seconda tutti i colori appaiono più chiari, ad indicare che nel complesso il coefficiente di riflessione ha aumentato il proprio valore per tutti i materiali rappresentati dai pixel, in questo caso gli inchiostri da stampa su carta patinata. Nella seconda coppia di immagini, invece, si può osservare l'effetto contrario: le zone poste in evidenza dai marcatori scendono nella scala rappresentativa dei colori per cui significa che hanno subito un abbassamento del loro coefficiente di riflessione. Dalle successive analisi matematiche delle due matrici combinate con le tecniche di elaborazione digitale delle immagini, sarà possibile desumere l'entità dell'aumento in termini sia di valore sia di numero di pixel effettivamente compromessi, individuandone le zone corrispondenti sulla superficie in esame, ma intanto ci basta essere riusciti a desumere tali informazioni semplicemente osservando visivamente le immagini.

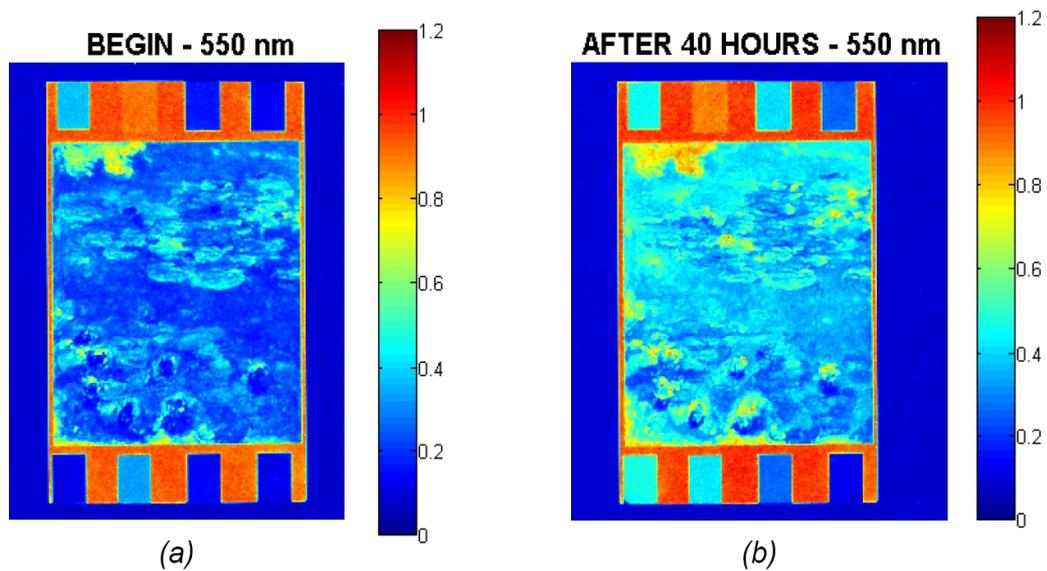


Fig. 42: Immagine del coefficiente di riflessione spettrale a $\lambda = 550$ nm prima (sinistra) e dopo (destra) della prova di invecchiamento forzato

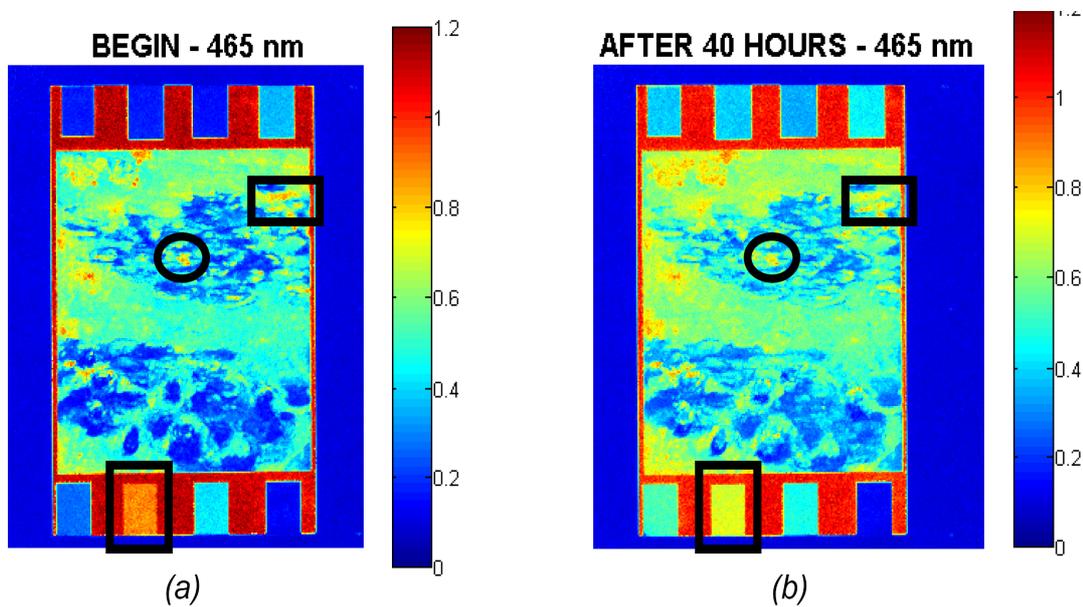


Fig. 43: Immagini del coefficiente di riflessione spettrale a $\lambda = 550$ nm prima (sinistra) e dopo (destra) della prova di invecchiamento

4. Scelta della sorgente illuminante ideale

Obiettivo fondamentale nella realizzazione di un impianto di illuminazione per la fruizione di un'opera d'arte è quella di assicurare al visitatore la visione della stessa nelle condizioni migliori, dando ad esempio più risalto possibile ai colori in essa presenti. Data la stretta interconnessione tra luce e colori, appare evidente come tutto ciò dipenda dalla scelta della sorgente illuminante giusta che non significa quella con la più alta resa cromatica¹⁴, bensì la più idonea alla superficie in oggetto. Un esempio sono i mosaici che ornano le cupole della Basilica di San Marco a Venezia (Fig. 44) illuminati da lampade a scarica al sodio ad alta pressione che, nonostante presentino una scarsa capacità di resa dei colori ($Ra = 60$) a causa del loro spettro incentrato nella zona del giallo-arancione, o meglio dire proprio grazie a questo, risaltano al massimo l'oro delle tessere musive dei fondali. [24] [25]

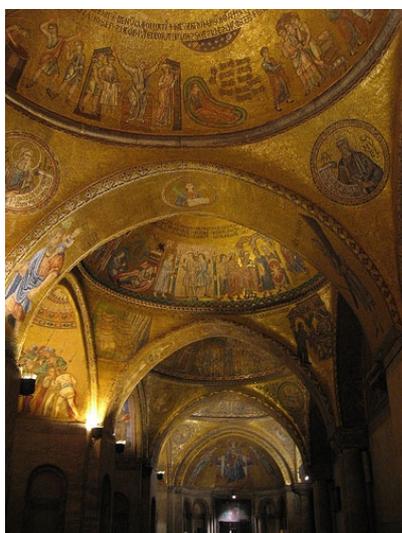


Fig. 44: I mosaici della Basilica di San Marco a Venezia, illuminati con lampade a scarica al sodio ad alta pressione



Fig. 45: L'Annunciazione di Sandro Botticelli, Galleria degli Uffizi, Firenze

Un simile criterio di scelta può essere tradotto in un metodo di calcolo basato sull'analisi strumentale degli aspetti cromatici di un'opera pittorica, come è stato seguito per illuminare il quadro "L'Annunciazione" del Botticelli, conservato presso la Galleria degli Uffizi a Firenze. [26] Fig. 45 Dopo aver acquisito l'immagine del dipinto, si scompone il colore dei singoli pixel nei tre colori primari dello spazio RGB della CIE [Capitolo 1] calcolando i rispettivi coefficienti per ognuno. Si ottengono, così, tre matrici numeriche riconducibili alle immagini del dipinto nella sola componente del rosso, del verde, del blu: la tonalità prevalente si ricava dal maggior peso della presenza di uno dei colori rispetto agli altri due. Sulla base di questo risultato si potrà scegliere la sorgente luminosa più adatta al caso in esame come quella caratterizzata da temperatura di colore e forma dello spettro concentrati per lo più nella banda dominante appena individuata in modo che risalti di più. [27]

Sviluppando ulteriormente il criterio suddetto, si può selezionare invece la sorgente illuminante che meglio riproduce i desideri espressi dall'artista o le condizioni di illuminazione in cui egli aveva operato

¹⁴L'indice di resa cromatica Ra è un parametro proposto dalla CIE (Commission International de l'Eclairage) per caratterizzare l'effetto che una sorgente presenta sull'apparenza di colore rispetto a quella che gli stessi presentano sotto un'altra sorgente di riferimento. L'indice è la media delle differenze tra le coppie di cromaticità ottenute da 14 campioni predefiniti sotto le due sorgenti.

quando realizzò l'opera. Questo secondo metodo di calcolo deriva da quello suggerito dalla CIE per la valutazione delle proprietà di resa cromatica di una sorgente [28]: fissata una condizione di riferimento, attraverso un'analisi storico-artistica dell'opera in esame, si confrontano e si valutano gli effetti cromatici di diverse tipologie di sorgenti su determinati punti campioni scelti direttamente dalla sua superficie. Esempi di soluzioni di riferimento possibili sono la luce naturale riferita per un quadro del periodo impressionista quando gli artisti dipingevano spesso all'aperto, ovvero la luce delle candele per le opere del Medioevo. I punti campioni sono scelti in modo da coprire il più possibile la gamma di colori presenti nel dipinto e sono caratterizzati tutti in termini di spettro di riflessione tramite misure spettrofotometriche sulla superficie. Infine, si valuta lo scostamento nel diagramma di cromaticità Lxy delle coordinate cromatiche (x, y) di ciascun punto campione illuminato via via con le varie sorgenti candidate per la prova, e confrontato con la situazione relativa all'illuminante di riferimento: la scelta ovviamente ricade su quella sorgente che presenta la media delle differenze cromatiche minore. Tale sistema è stato utilizzato per la progettazione della nuova illuminazione della Cappella degli Scrovegni sita a Padova dopo l'ultima operazione di restauro. [29]

In entrambi i processi di calcolo presentati è fondamentale conoscere il fattore di riflessione spettrale delle superfici ricavabile da misure strumentali effettuate direttamente sull'opera. Nel primo esempio riportato è stata usata una videocamera a colori collegata al PC e tarata sul campo tramite colorimetro in grado di esprimere il risultato in coordinate tricromatiche. [26] Nel secondo caso si è ricorso ad una macchina fotografica a banco ottico con rivelatore a matrice CCD e sistema per la scansione spettrale tramite filtri interferenziali con larghezza di banda media pari a 10 nm. [30] Il sistema di spettroscopia ad immagine descritto nei paragrafi precedenti presenta caratteristiche prestazionali nettamente migliori rispetto a questi appena citati, il che lascia sperare il suo uso in applicazioni analoghe.

In tutti i casi, si può avere un'anticipazione dell'effetto finale ottenuto con la sorgente illuminante scelta visualizzando su monitor calibrato l'immagine RGB della matrice di combinazione degli spettri di riflessione della superficie con lo spettro di emissione della sorgente (Fig. 46), come spiegato in precedenza, evitando così prove illuminotecniche preliminari alla direzione dei lavori.



Fig. 46: Confronto tra l'effetto cromatico di sorgenti a diverse temperature di colore su una scena del ciclo di Giotto

Bibliografia:

- [1] Cambridge Research & Instrumentation Inch. (CRI), *VariSpec™ Liquid Crystal Tunable Filters – Technical Note: FAQs & Principles of Operation*, www.cri-inc.com
- [2] C.F. Jones, Y. Ohno, *Colorimetric Accuracies and Concerns in Spectroradiometry of LEDs*, in Proceedings of the CIE Symposium'99 -75 Years of CIE Photometry, Budapest, 173-177 (1999)
- [3] Y. Ohno, B. Kranicz, *Spectroradiometer Characterization for Colorimetry of LEDs*, in Proceeding 2nd CIE Expert Symposium on LED Measurement, Gaithersburg, Maryland, USA (2001)
- [4] L. Fellin, P. Fiorentin, A. Scroccaro, *Effetto dell'errore spettrale nella misurazione di LED*, in Luce 1, 70-75 (2005)
- [5] Andor Technology, *Dv434 CCD - Operating Manual*, www.andor.com
- [6] C. DeCusatis, *Handbook of applied photometry*, AIP Press, Woodbury – New York (1997)
- [7] A. Marcon, *Analisi del coefficiente di riflessione spettrale di superfici estese per mezzo di una telecamera a CCD*, Tesi di laurea – Dipartimento di Ingegneria Elettrica, relatore: ch.mo prof. Pietro Fiorentin, a.a. 2006/2007
- [8] Oriel Instruments, *Lamp Housing models 66885 / 66886*, www.oriel.com
- [9] Konica Minolta, *Spectrophotometer CM-2600d/2500d – Instruction Manual*,
- [10] C. Harris, M. Stephens, *A combined corner and edge detector*, in Proceedings of the 4th Alvey Vision Conference, (1988)
- [11] A. Aldovrandi, M. Picollo, *Metodi di documentazione ed indagini non invasive sui dipinti*, ed. Il Prato, Padova (2007)
- [12] C. Oleari, *Documentazione colorimetrica e beni culturali*, in Atti del Convegno Nazionale Luce: Arte, Scienza e Norma, Genova, AIDI (2004)
- [13] www.artivisive.sns.it/dipinti/homepage.html
- [14] S. Baronti, A. Casini, F. Lotti, S. Porcinai, *Multispectral imaging system for the mapping of pigments in works of art by use of principal-component analysis*, Applied Optics 37, (8) 1299-1309 (1998)
- [15] M. Ciatti, *Problemi di restauro. Riflessioni e ricerche*, Edizioni Firenze (1992)
- [16] M. Elias, P. Cotte, *Multispectral camera and radiative transfert equation used to depict Leonardo's sfumato in Mona Lisa*, in Applied Optics, 47 (12), 2146-2154, (2008)
- [17] G. Basile, padre P. Magro (a cura di), *Il cantiere pittorico della Basilica Superiore di San Francesco di Assisi*, Casa Francescana Editrice (2001)
- [18] www.progettomantegna.it
- [19] A. Aldrovandi, M. Picollo, B. Radicati, *I materiali pittorici: analisi di stesure campione mediante spettroscopia in riflettanza nelle regioni dell'ultravioletto, del visibile e del vicino infrarosso*, in OPD Restauro (10), 69-74 (1998)
- [20] R. Chiari, M. Picollo, S. Porcinai, B. Radicati, *Non-destructive reflectance spectroscopy in the discrimination of two authigenic minerals: gypsum and weddellite*, in 2nd International Symposium The Oxalate films in conservation of works of art Proceedings, Milano, 379-389 (1996)
- [21] <http://fors.ifac.cnr.it/index.php>
- [22] S. Guasco, *Analisi spettroscopiche del degrado di opere d'arte: un caso di studio*, in Luce 4, 28-32 (2004)

-
- [23] L. Bullock, *Reflectance spectrophotometry for measurement of colour change*, National Gallery Technical Bulletin, (2) 49-55, (1987)
- [24] L. Fellin, *L'impianto elettrico e di illuminazione della basilica: strumenti di salvaguardia e di conservazione*, in Atti del Convegno di Scienza e Tecnica del restauro della Basilica di S. Marco di Venezia, Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti, Venezia (1995)
- [25] M. Bonomo, *Illuminazione di interni*, Hoepli editore, Milano, (2008)
- [26] A. Covitti, A. Godoli, A. Reggiani, *Individuazione della tonalità di luce più opportuna di una sorgente luminosa in base al contenuto cromatico di un dipinto (esempio di un dipinto del Botticelli; Uffizi, Firenze)*, in Luce: la scienza e la tecnica oggi e domani – III sessione: Visione e colore misurazione della luce e radiazione, Convegno Nazionale AIDI, Sanremo (1996)
- [27] A. Covitti, *Choice of complementary light sources to the chromatic contents of a painting*, in 23° CIE Session Conference, New Dehil (1995)
- [28] Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), *Publication CIE 13.3 – Method of measuring and specifying colour rendering properties of light sources*, CIE Technical Report (1995)
- [29] N. Bo, L. Fellin, P. Iacomussi, G. Rossi, P. Soardo, *Metodologia per lo studio dell'illuminazione degli affreschi di Giotto nella Cappella degli Scrovegni in Padova*, in Atti del Convegno Internazionale AIDI, Perugia, 78-87, (2002)
- [30] L. Fellin, M. Gubert, P. Iacomussi, G. Rossi, I. Sala, P. Soardo, *Characteristics of the system for artificial illumination*, in Il restauro della Cappella degli Scrovegni (a cura di Giuseppe Basile), Ed. Istituto centrale per il restauro, SKIRA editore, Roma, 501 – 516 (2003)

IL FOTODEGRADO: TEORIA E MODELLI DESCRITTIVI

Nel presente capitolo si offre una panoramica del fenomeno di fotodegrado, cioè l'alterazione irreversibile di un qualsiasi materiale a causa dell'esposizione prolungata alle radiazioni luminose. Se ne illustrano le caratteristiche principali ed i danni ad esso attribuibili, in particolare sui beni culturali di tipo policromo. Infine si espongono gli studi svolti fino ad ora e riscontrabili in letteratura ed i modelli matematici proposti dagli stessi al fine di descrivere quantitativamente il fenomeno.

Il degrado dei beni culturali

E' esperienza comune constatare come un qualsiasi oggetto, abbandonato a sé stesso e non utilizzato, subisca una inesorabile trasformazione nel corso del tempo. Gli esempi a proposito non si contano: un libro dalle pagine ingiallite e fragili ritrovato in soffitta, una decorazione in rilievo su un muro oramai semi scomparsa, una ringhiera di metallo arrugginita, i contorni sbiaditi di un affresco. Ogni cosa cambia la propria forma e sostanza nel tempo, sia essa di origine organica oppure inorganica.

Tecnicamente, si definisce come *forma di degrado* un qualsiasi cambiamento peggiorativo che avviene nel tempo all'interno della struttura morfologica o nella composizione chimica dei materiali costituenti l'oggetto in esame e non è dovuto all'uso continuo o prolungato dello stesso [1] Il deterioramento può essere di tipo:

- chimico, se avviene a livello della struttura molecolare o atomica del materiale;
- fisico, quando interessa la forma e l'aspetto esteriore dell'oggetto;
- biologico, se è dovuto alla presenza di colonizzazioni biologiche di micro o macro organismi.

In Fig. 47 sono riportati alcuni esempi delle principali forme di degrado che possono interessare i beni culturali suddivisi per tipologie, ricordando comunque che tale classificazione è puramente indicativa e non sempre univocamente determinata: può capitare che in un'opera, il degrado si evolva dallo stato chimico iniziale a quello fisico perché la nuova natura della sostanza sia strutturalmente più debole, ovvero che si manifestino entrambe le forme come conseguenza di due processi diversi e completamente indipendenti. Inoltre non esiste una forma di danno tipica per categoria di oggetti: la formazione di depositi biologici possono interessare tanto i monumenti esterni di pietra quanto i reperti di materiali organici, eventualmente si diversificheranno le tipologie di colonie di alghe o batterie.

Il degrado può avvenire a qualsiasi livello fisico della materia, dal sopporto agli strati più superficiali, e dopo la sua formazione può espandersi per tutto il corpo dell'oggetto ovvero restare circoscritto e localizzato in una determinata zona.

Degrado chimico

Viraggio delle tinte per esposizione alla luce



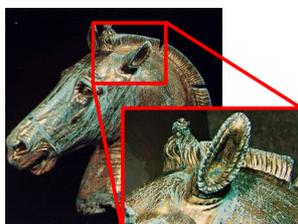
Differenza tra tinta originale, normalmente protetta dalla cornice, e tinta esposta.
Lord Ligonier, di Sir Joshua Reynolds.
Tate museum, Londra (1)

Viraggio delle tinte per esposizione all'umidità



Viraggio al verde dell'Azzurrite (formazione di Atacamite). Viraggio al bruno del Bianco di Piombo (formazione di biossido di piombo).
Cattedrale superiore d'Assisi (2)

Ossidazione dei metalli



Formazione di ossidi di ferro e solfato di piombo.
Cavallo di S. Marco. Basilica di S. Marco, Venezia (3)

Alterazione dei minerali



Formazione di macchie dovute ad inquinamento atmosferico.
Statua marmorea. Museo del Louvre, Parigi (4)

Efflorescenze



Formazione di efflorescenze saline (mirabilite).
Chiesa di Lavin, Svizzera (5)

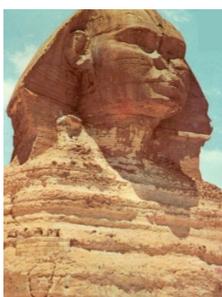
Degrado Fisico

Cedimento dei supporti



Cedimento dei capitelli sotto stress sul lato pendente (versante sud) della Torre di Pisa.
Torre di Pisa, Pisa (6)

Erosione



Corrosione del basamento della Sfinge da parte della sabbia trasportata dal vento.
Sfinge, Egitto (7)

Deformazione dei supporti



Deformazione delle pagine di un libro antico a causa dell'umidità presente nell'aria (1)

Crepe



Croce dipinta (particolare del braccio sinistro), Guglielmo.
Cattedrale di Sarzana, Sarzana. (8)

Cedimento strati pittorici



Formazione di lacune.
L'annunciazione (particolare), Antonello da Messina. Museo di palazzo Bellomo, Siracusa (9)

Fig. 47: Esempi di principali forme di degrado dei beni culturali



Fig. 47: Esempi di principali forme di degrado dei beni culturali

Il processo di degrado è suddivisibile in 3 momenti: l'*innesco* da parte di uno o più agenti, l'*evoluzione* temporale, più o meno rapida a seconda delle condizioni in cui si trova l'oggetto, fino alla *manifestazione* visiva del danno. Il fenomeno è di natura cumulativa pertanto, una volta innescato, si sviluppa in modo non-lineare ma progressivo ed irreversibile: i suoi effetti possono essere forse riparati, ma non potranno mai essere annullati!

Il degrado è imputabile a fenomeni di invecchiamento interno al manufatto stesso (instabilità intrinseca dei materiali) ovvero all'intervento di uno o più agenti, di natura esogena o endogena. Una prima classificazione dei *fattori di degrado*, cioè le cause scatenanti il fenomeno, valida unicamente a titolo esemplificativo, può essere stilata come segue [2]:

agenti naturali:

- parametri termo-igrometrici (temperatura ed umidità);
- radiazioni elettromagnetiche;
- elementi meccanici (vento, vibrazioni, etc.);
- agenti chimici;
- agenti biologici;
- calamità naturali.

agenti umani:

- gestione errata nella conservazione dei beni culturali;
- turismo di massa;
- vandalismo;
- inquinamento atmosferico.

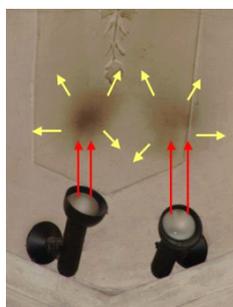
L'entità del danno dipende sia dalla quantità sia dall'intensità dei singoli fattori scatenanti che, generalmente, non agiscono da soli ma in concomitanza tra loro; inoltre non esiste un'attribuzione precisa causa-effetto: uno stesso elemento può determinare conseguenze diverse così come un tipo di danno necessita della compresenza di più fattori per manifestarsi. Ad esempio, l'umidità dell'aria è responsabile di deformazioni strutturali se assorbita dalle fibre del materiale, che possono degenerare a spaccature se sono accompagnate da brusche variazioni della stessa o di temperatura. L'alto tasso di umidità favorisce anche la proliferazione di colonie batteriche o fungine sulla superficie dei materiali.

La luce, sia naturale sia artificiale, è una forma di energia e come tale interagisce con l'ambiente ed

il materiale illuminato. Già gli antichi conoscevano gli effetti dannosi della luce sui manufatti policromatici: nei palazzi rinascimentali, infatti, si usava ricoprire i quadri alle pareti con pesanti drappi quando la sala non era usata ed in vecchi manuali di pittura ad olio si legge di sottoporre il dipinto alla luce solare durante l'asciugatura così che resista meglio alla luce stessa e di conservarlo comunque al riparo dagli "sprazzi di sole" che ne altererebbero i colori [3].

Attualmente si è arrivati a capire che la luce interagisce con il soggetto illuminato sia in modo diretto sia in modo indiretto. Il primo si manifesta come incremento dell'eccitazione elettronica per assorbimento della luce nella banda del visibile e ultravioletta che determina possibili alterazioni dei legami chimici (*azione fotochimica*) ovvero come eccitazione molecolare che invece causa un aumento della temperatura ed il conseguente riscaldamento del soggetto illuminato (*effetto di riscaldamento radiante*). In ogni caso, la radiazione assorbita dal materiale viene comunque successivamente trasformata in calore, qualsiasi sia la propria lunghezza d'onda. Contemporaneamente, l'energia immessa in modo indiretto dalla luce può alterare pesantemente sia la quantità media di energia interna di un ambiente, variandola addirittura nel tempo, sia la sua distribuzione spaziale, provocando bruschi gradienti o forti escursioni tra lo stato di acceso e spento dell'impianto nel caso di illuminazione artificiale. Queste distribuzioni termiche discontinue all'interno del locale sono spesso associati a spostamenti di masse d'aria o variazioni di umidità relativa all'interno dei volumi che compromettono il microclima di conservazione del bene. [4] Per questo motivo, le sorgenti luminose spesso si rendono responsabili di fenomeni di degrado quali deformazioni e cedimenti strutturali, depositi di polveri oppure attacchi biologici sulle superfici, come evidenziato in Fig. 48.

Degrado per Esposizione alla Luce



Deposito di polvere su un soffitto in corrispondenza di due faretti ad incandescenza (12).



Formazione di muffe aiutata dalla presenza di un faretto ad incandescenza. Domus Aurea, Roma (11)

Fig. 48: Esempi di forme di degrado favorite dall'illuminazione

Deterioramento dovuto alle radiazioni luminose: il fotodegrado

Il fotodegrado è l'insieme dei cambiamenti permanenti a livello atomico / molecolare che avvengono in un materiale a causa dell'assorbimento di energia radiante (*fotoni*) da parte dello stesso durante l'esposizione alle radiazioni luminose. Quando un fotone colpisce un atomo o una molecola è in grado

di eccitare il suo sistema elettronico (*attivazione*) trasferendogli la propria energia, che viene poi rilasciata innescando una reazione fotochimica oppure sotto forma di calore¹. [5] Esistono quindi due modalità distinte con cui si svolge il processo di deterioramento, a seconda delle componenti spettrali contenute nella radiazione incidente l'oggetto e dell'energia radiante ad essa associata, denominate rispettivamente *azione fotochimica* ed *effetto di riscaldamento radiante*. I due processi presentano effetti finali caratteristici, mentre alcuni tipi di alterazioni sono comuni ad entrambi ed in questi casi risulta particolarmente difficile riuscire a distinguerne la causa originaria. L'entità delle conseguenze generate dipende dai seguenti fattori:

- la *distribuzione di potenza spettrale* della radiazione incidente, cioè le lunghezze d'onda che contiene;
- l'*irradianza* di tale radiazione, che rappresenta la densità di energia ricevuta dalla superficie illuminata [W/m^2];
- la *durata* dell'esposizione [h];
- il *fattore di assorbimento spettrale* della superficie illuminata;
- la *fotosensibilità* del materiale, cioè la sua attitudine a deteriorarsi. Essa dipende dal numero di molecole fotosensibili presenti nella composizione del materiale.

I primi due sono le caratteristiche della causa estrinseca del fenomeno, mentre l'ultimo corrisponde alla causa intrinseca. Il fenomeno, quindi, è dovuto esclusivamente all'interazione tra il materiale e la luce che lo colpisce, mentre gli altri parametri ambientali risultano completamente ininfluenti sulla sua attivazione e contribuiscono piuttosto ad accelerarne lo sviluppo.

Condizione fondamentale per innescare l'azione di fotodegrado è espressa dalla *legge di Grotthuss – Draper*: la radiazione luminosa deve essere assorbita perché possa provocare una reazione chimica o fisica. [5] Tale asserzione può sembrare banale, ma permette delle osservazioni che non sono così scontate. La prima è che il fenomeno ha inizio dal momento in cui si illumina il materiale e per tanto non è possibile stabilire una soglia minima di intensità di luce che ne assicuri l'immunità [6] perché abbassando il livello di illuminamento si riduce la densità di fotoni incidenti la superficie, ma non la loro energia che, come ipotizzato per la prima volta da M. Planck [7], è unitaria. Ogni fotone dispone infatti di una determinata quantità di energia: l'intensità del fascio luminoso è un multiplo interno di questa energia e dipende quindi esclusivamente dalla quantità di fotoni in esso presente. L'unica condizione per preservare dal fotodegrado un oggetto sarebbe quella di mantenerlo al buio completo, impossibilitandone però la visione, mentre con illuminamenti minimi è possibile solo a rallentarne significativamente lo sviluppo. Infine, specie nel caso di pigmenti e tinte², non si può dare per scontato che le lunghezze d'onda innescanti il processo corrispondano necessariamente allo spettro di assorbimento della sostanza stessa, in quanto l'assimilazione della radiazione può avvenire da parte di impurità presenti che la trasmettono poi al colorante³. [8]

1 In altri casi la molecola smaltisce l'energia di attivazione attraverso l'emissione di energia radiante in forma di fluorescenza o fosforescenza, ma questo metodo non interessa il fenomeno del fotodegrado.

2 Sia il pigmento (in inglese *pigment*) che la tintura (*dye*) sono dei coloranti (*colorant*), cioè sostanze utilizzate per cambiare colore ad un materiale. La differenza è che il pigmento è insolubile e si disperde nell'elemento principale, per cui l'effetto del colore è dato da fenomeni di riflessione o assorbimento delle lunghezze d'onda, mentre la tintura è liquida o comunque solubile ed impartisce il colore tramite inclusione o reazione chimica.

3 A tal proposito si distinguono due tipi di innesco per il processo di fotodegrado: *primario*, quando la radiazione è direttamente assorbita dal materiale che poi reagisce, e *secondaria*, quando l'energia della radiazione è trasmessa per via indiretta da un altro elemento. [5]

1. L'azione fotochimica

L'azione fotochimica avviene quando l'energia di attivazione fornita dal fotone ed assorbita dall'atomo o dalla molecola del materiale coinvolto comporta il cambiamento della struttura chimica della stessa, la rottura dei legami chimici oppure la collisione con un'altra particella. Secondo la *legge di Stark – Einstein*, nota anche come *legge dell'equivalenza fotochimica*, l'eccitazione di innesco avviene in modo univoco (una particella per ogni fotone assorbito) e per livelli discreti di energia [5], che equivalgono alla quantità massima trasportabile da un fotone definita dalla seguente espressione:

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

nota come *equazione di Planck*, dove:

E = quantità di energia [J]

ν = frequenza della radiazione elettromagnetica [Hz = 1/s]

λ = lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica [nm]

h = costante di Planck, pari a $6,62559 \times 10^{-34}$ [Js]

c = velocità della luce nel vuoto, pari a 299 792 458 m/s $\sim 3 \cdot 10^8$ km/s

L'energia del fotone è inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda della radiazione incidente (quindi è maggiore per quelle più corte a cui corrispondono le frequenze più alte), per questo l'innesco dell'azione fotochimica è attribuita per lo più al campo dell'ultravioletto⁴ e alla parte più bassa della banda del visibile⁵.

L'assorbimento ed il successivo smaltimento di energia da parte della particella costituiscono quello che è denominato *processo primario* dell'azione fotochimica, che dipende esclusivamente dalla radiazione luminosa.

In seguito, l'attività della particella eccitata può scatenare una complessa serie di reazioni chimiche a catena che può arrivare fino alla trasformazione totale della sostanza. Questa fase è indicata come *processo secondario*, su cui influiscono in modo decisivo fattori come la temperatura e l'umidità dell'ambiente ovvero la presenza di sostanze inquinanti o di ossigeno le quali accelerano oppure intervengono all'interno dell'interazione tra le particelle coinvolte.

Le modifiche atomiche o molecolari subite dal materiale gli conferiscono ovviamente caratteristiche fisico - chimiche diverse dalle condizioni originali. La conseguenza più evidente è la variazione del colore con cui appare l'oggetto e quindi il viraggio di croma o la perdita di chiarezza (*inscurimento*) per ossidazione dei pigmenti: caso tipico è l'ingiallimento dei bordi esterni delle pagine di libri rimasti esposti alla luce oppure l'alterazione, solitamente per perdita di trasparenza ed inscurimento, della vernice protettiva di dipinti ad olio o tempera, Fig. 49. Ma le variazioni dei legami possono anche indebolire la struttura molecolare della sostanza con effetti importanti, come il logoramento delle fibre o l'aumento della fragilità dei supporti. Questi ultimi sono molto simili ai danni provocati dal riscaldamento radiante per cui risulta particolarmente difficile risalire alle cause che portano a questo tipo di fenomeni.

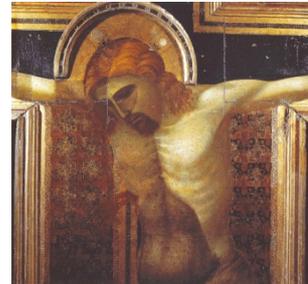
4 Si definisce campo dell'ultravioletto (UV) quella parte di spettro elettromagnetico che comprende tutte le lunghezze d'onda tra i 100 ed i 380 nm. Solitamente si distingue in: UVC (100 – 280 nm), UVB (280 – 315 nm), UVA (315 – 380 nm).

5 L'insieme delle radiazioni con lunghezze d'onda tra i 380 ed i 780 nm è chiamato spettro visibile (VIS) perchè sono percepibili dall'occhio umano.

Azione fotochimica



Ingiallimento di un foglio di carta che ha subito un'esposizione non uniforme alla luce.
Da "Pane Azimo" di Domenico Marino (13)



Viraggio di tinta della pellicola protettiva.
Croce, Giotto (particolare del volto di Cristo).
Chiesa di S. Maria Novella, Firenze (8)

Fig. 49: Esempi di azione fotochimica dell'esposizione alla radiazione luminosa

2. L'effetto di riscaldamento radiante

Quando l'energia proveniente dal fotone non è in grado di intervenire sui legami chimici, come nel caso delle radiazioni a lunghezze d'onda superiori appartenenti alla banda dell'infrarosso⁶, allora viene dispersa all'interno della struttura molecolare del materiale come calore. Ne risulta un incremento della mobilità delle particelle ed un conseguente innalzamento della temperatura superficiale⁷ rispetto a quella ambientale fino ad una temperatura massima raggiungibile T_{max} , calcolabile con la seguente relazione:

$$T_{max} = T_a + k A E_e / hc \quad [9]$$

dove appaiono i seguenti termini:

T_a = temperatura dell'aria dell'ambiente [°C]

k = costante di proporzionalità

A = coefficiente di assorbimento globale dell'oggetto⁸

E_e = irradianza a cui è sottoposto l'oggetto [W/m²]

hc = coefficiente di perdita di calore per induzione

Dalla formula si evince che la quantità di energia radiante convertita interamente in calore è proporzionale solamente all'intensità della radiazione ed all'assorbimento globale del materiale, mentre non influiscono la sua capacità termica, la sua densità o il suo spessore. [10]

6 La banda dell'infrarosso (IR) è la parte di spettro elettromagnetico comprendente le lunghezze d'onda superiori ai 750 nm, tra cui si distinguono le radiazioni dell'infrarosso molto vicino (VNIR) tra 750 e 2500 nm e le radiazioni del vicino infrarosso (NIR) da 2500 a 25000 nm.

7 L'incremento di temperatura è solo superficiale in quanto le lunghezze d'onda considerate nel campo dell'illuminazione (dall'ultravioletto al vicino infrarosso) non hanno un rilevante potere di penetrazione dei corpi.

8 Si considera il coefficiente globale di assorbimento, cioè la media dello spettro di assorbimento, nel caso sia data l'intensità totale della radiazione (irradianza globale); si utilizza il coefficiente di assorbimento spettrale se si conosce l'intensità spettrale della radiazione.

La maggiore mobilità delle molecole favorisce la loro possibilità di reazione per cui l'effetto di riscaldamento radiante può accelerare il processo secondario dell'azione fotochimica ed intensificarlo, portando a compimento le trasformazioni chimiche in atto (Fig. 50). L'aumento di temperatura del materiale, inoltre, favorisce la dilatazione delle fibre e la loro conseguente deformazione ovvero provoca la riduzione dell'umidità relativa interna con successiva l'essiccazione delle fibre. Il primo caso si dimostra particolarmente pericoloso negli oggetti policomposti, in quanto le diverse parti o strati possono presentare coefficienti di dilatazione differenti e potrebbero staccarsi tra loro. La disidratazione, invece, comporta una desaturazione dei colori (*scoloramento*) ed un indurimento degli elementi che diventano quindi più fragili e rischiano maggiormente di rompersi. L'eccessivo aumento della temperatura superficiale può addirittura innescare la combustione del materiale e compromettere la sicurezza del luogo in cui è conservato il bene. Non solo l'aumento di temperatura, ma anche le sue continue variazioni nel tempo (per esempio una superficie sottoposta ad irraggiamento intermittente) o nello spazio (quando la distribuzione della luce non è uniforme sulla superficie) sono dannose perché si creano gradienti termici e corrispondenti variazioni tensionali tra le varie aree, che con il tempo possono degradare fino a spaccature e fessurazioni. [10]

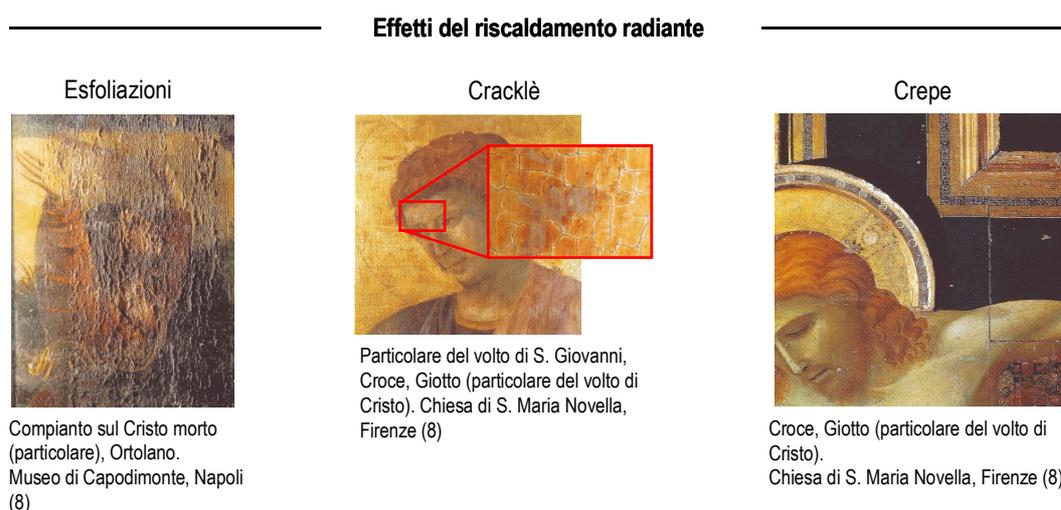


Fig. 50: Esempi di effetto del riscaldamento radiante per esposizione alla radiazione luminosa

Modelli descrittivi del fenomeno di fotodegrado

Lo studio del fotodegrado ha da sempre riguardato anche la formulazione di modelli matematici in grado di descrivere l'andamento del fenomeno e di esprimere il legame tra i fattori da cui dipende l'entità del danno provocato, che come spiegato nei paragrafi precedenti sono individuati nei seguenti:

- la *distribuzione di potenza spettrale* della radiazione incidente;
- l'*irradianza* di tale radiazione [W/m^2];
- la *durata* dell'esposizione [h];
- la *fotosensibilità* del materiale.

La conoscenza di tali relazioni è utile a progettisti e curatori di esposizioni di beni culturali al fine di individuare strategie di prevenzione e limitazione degli effetti oppure per prevedere il comportamento di un oggetto sottoposto ad un determinato irraggiamento.

Per quantificare l'energia che è scambiata tra la materia e la radiazione elettromagnetica incidente oppure che innesca il processo di fotodegrado, si introducono rispettivamente due nuove grandezze di riferimento: [10]

$$\begin{aligned}
 - \text{ l'esposizione radiante:} & \quad H = \int_0^t \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} E_{e,\lambda} dt \\
 - \text{ l'esposizione radiante effettiva:} & \quad H_{dm} = \int_0^t \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} E_{e,\lambda} s(\lambda)_{dm,rel} d\lambda dt \quad 9
 \end{aligned}$$

in cui sono indicati i seguenti termini:

- $E_{e,\lambda}$ = irradianza spettrale della radiazione incidente [W/m²]
- $s(\lambda)_{dm,rel}$ = sensibilità spettrale relativa, cioè la sensibilità spettrale normalizzata per $\lambda = 300$ nm, tale che $s(300)_{dm,rel} = 1$;
- t = durata del periodo di esposizione;
- λ = lunghezza d'onda [nm].

1. Il principio di reciprocità

La quantità di danno subito da un materiale dipende unicamente dalla dose complessiva di energia radiante di composizione spettrale nota che incide su di esso, mentre non è influenzato dalla modalità con cui tale energia è stata ricevuta, essendo il fotodegrado un fenomeno di tipo cumulativo. [11] Pertanto, a parità di spettro di potenza emessa, un'esposizione ad un basso livello di irraggiamento protratta per un lungo periodo provocherà lo stesso effetto finale di un irraggiamento molto più intenso di breve durata. Questa affermazione è nota come *principio di reciprocità* o *legge di Bunsen – Roscoe*.

Di conseguenza, la prevenzione degli oggetti museali può essere fatta semplicemente controllando che la dose totale di esposizione ricevuta non superi la quantità massima di energia annuale fissata a priori sulla base del livello di deterioramento accettabile per ogni categoria di beni culturali.

Occorre comunque tener sempre presente che il principio non indica una relazione lineare tra l'esposizione e l'alterazione dell'oggetto, come sarà illustrato nel prossimo paragrafo, per tanto un raddoppio dell'energia radiante incidente non pregiudica necessariamente un raddoppio del danno subito.

2. Variazioni di colore ed esposizione radiante

Le variazioni di colore riportate da un oggetto sottoposto a radiazioni luminose sono il parametro più semplice ed immediato da misurare per poter valutare il danno da fotodegrado che esso ha subito.

La rappresentazione su grafico dei cambiamenti cromatici registrati su campioni di materiali museali sottoposti ad invecchiamento forzato in funzione dell'esposizione radiante assorbita dal campione, mostra un andamento di tipo esponenziale come indicato in Fig. 51, in cui il valore finale raggiunto

9 Il suffisso *dm* indica che la grandezza indicata è pesata con la sensibilità spettrale del materiale ricevente e si dice, quindi, che è *effettiva*.

a regime e la pendenza (*tempo di salita*) che rappresenta la velocità della perdita di colore sono caratteristici della sensibilità del materiale. Quindi, il processo evolve piuttosto rapidamente all'inizio e poi degrada lentamente fino ad un valore massimo che raggiungerà solamente all'infinito. In effetti, il numero di molecole ancora inattive colpite dai fotoni, che rappresentano la possibilità di innesco di nuove reazioni, decresce al progredire dell'azione fotochimica senza però mai annullarsi. Ciò è facilmente intuibile nel caso di tinte e pigmenti per i quali si può assumere che la perdita di colore sia proporzionale alla concentrazione C_t delle particelle coloranti, come espresso dal *modello di Johnson – Feller* in cui decadimento è dato dalla seguente formula:

$$\ln C_t = \ln C_0 + k_1 \cdot H$$

dove C_0 rappresenta la concentrazione iniziale del colorante e k_1 è una costante specifica del materiale. [12]

L'andamento esponenziale sta a significare che un qualsiasi materiale è più reattivo e sensibile allo scolorimento per azione fotochimica durante i primi tempi della sua vita o dopo un prolungato periodo trascorso all'oscurità, mentre poi tende pressoché a stabilizzarsi. Si deve comunque ricordare che le variazioni chimico-fisiche, invece, possono proseguire o addirittura intensificarsi, visto che dipendono anche da fattori esterni, quali la temperatura o l'umidità relativa. [13]

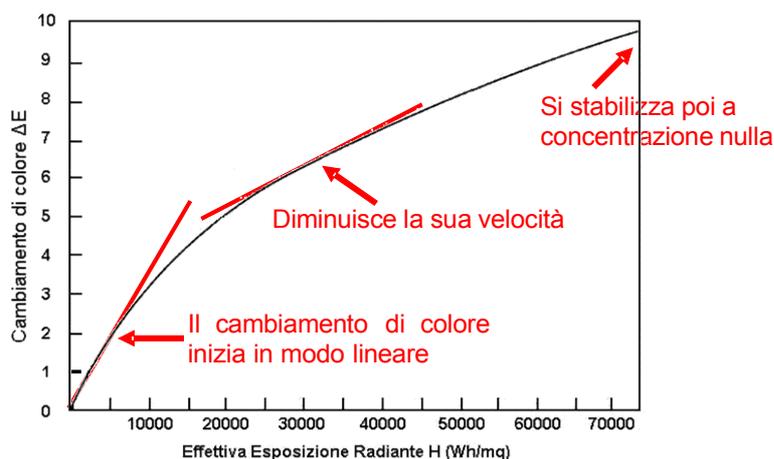


Fig. 51: Andamento tipico della curva di invecchiamento: variazioni cromatiche rispetto all'esposizione radiante

3. La curva di sensibilità al fotodegrado

La capacità di un fotone di attivare o meno una reazione fotochimica dipende dall'energia che esso può scambiare con la particella con cui collide. Ogni radiazione luminosa trasporta un'energia specifica indirettamente proporzionale alla lunghezza d'onda (*equazione di Planck*) che viene assorbita dal materiale in misura proporzionale al proprio coefficiente di assorbimento, mentre la restante parte è riflessa. Successivamente le molecole attivate interagiscono tra loro secondo il loro grado di compatibilità dando l'avvio a possibili trasformazioni chimiche ed agli effetti descritti precedentemente.

Sorge, quindi, spontaneo attribuire ad ogni sostanza un parametro con cui indicare la possibilità di innesco di una reazione fotochimica al suo interno quando è colpita da una radiazione elettromagneti-

ca di determinata lunghezza d'onda. Tale parametro, denominato *curva di sensibilità*, è espresso generalmente con la seguente formula [10]:

$$s(\lambda)_{dm,rel} = \alpha(\lambda) \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot f(\lambda)$$

in cui i vari termini rappresentano rispettivamente:

$$\begin{aligned} s(\lambda)_{dm,rel} &= \text{sensibilità spettrale relativa del materiale in oggetto} \\ \alpha(\lambda) &= \text{coefficiente spettrale di assorbimento dello stesso} \\ f(\lambda) &= \text{funzione caratteristica del materiale in oggetto} \end{aligned}$$

La curva di sensibilità spettrale relativa di un materiale rappresenta l'entità del danno subito dallo stesso quando assorbe una radiazione di lunghezza d'onda λ , espresso come variazione di colore, normalizzata al valore massimo registrato.

Secondo il modello proposto dai ricercatori Aydinli, Hilbert e Krochmann (noto come *modello di Berlino*), la curva di sensibilità può essere rappresentata da una funzione esponenziale del tipo:

$$s(\lambda)_{dm,rel} = a \cdot \exp(-b \cdot \lambda) = \frac{\exp(-b \cdot \lambda)}{\exp(-b \cdot 300)} = \exp(-b \cdot (\lambda - 300))$$

dove $a = 1 / \exp(-b \cdot 300)$ così da normalizzare al valore corrispondente a $\lambda = 300$ nm.

Gli autori del modello forniscono i valori dei coefficienti b caratteristici delle categorie principali degli oggetti esposti all'interno dei musei, riportati in Tab. 8, che sono stati dedotti da prove di invecchiamento accelerato effettuate su un gran numero di campioni appartenenti a tali categorie. [14] Nei test di esposizione forzata sono stati utilizzati dei filtri cut-off in modo da selezionare singole bande di radiazioni nel campo del visibile e poter considerare singolarmente l'incidenza di ciascuna sulla variazione di colore. Confrontando i risultati raggiunti, il gruppo di ricerca ha notato che tutte le categorie presentano esponenti b di valore positivo, il che significa che la sensibilità è notevolmente maggiore per le basse lunghezze d'onda, cioè le radiazioni prossime al blu ed il violetto, rispetto a quelle più alte, adiacenti al campo dell'infrarosso. Inoltre, i coefficienti b sono molto prossimi tra loro da cui si evince che i materiali mostrano comportamento simili all'esposizione alle radiazioni luminose, con eccezione della carta da giornale che appare la più sensibile tra tutti.

Con procedimento di invecchiamento analogo, due ricercatori del Scientific Department of the National Gallery of London (NGL) hanno calcolato le curve di sensibilità di un certo numero di pigmenti di varie tinte usati solitamente da artisti del passato e preparati secondo i metodi tradizionali. Anche in questo caso le curve mostrano una forte ricettività nel campo del blu e del violetto che tende poi a zero nella zona del rosso, confermando le conclusioni del modello di Berlino, ma invece di presentare andamento di tipo esponenziale, si nota piuttosto che sono molto somiglianti all'inverso dello spettro di riflessione del relativo campione di colore. Il confronto tra lo spettro di assorbimento e la curve di sensibilità registrata è mostrato in Fig. 52, insieme a quella ipotizzata dal modello di Berlino per colori ad olio ed acquerelli ($b = 0,0115$).

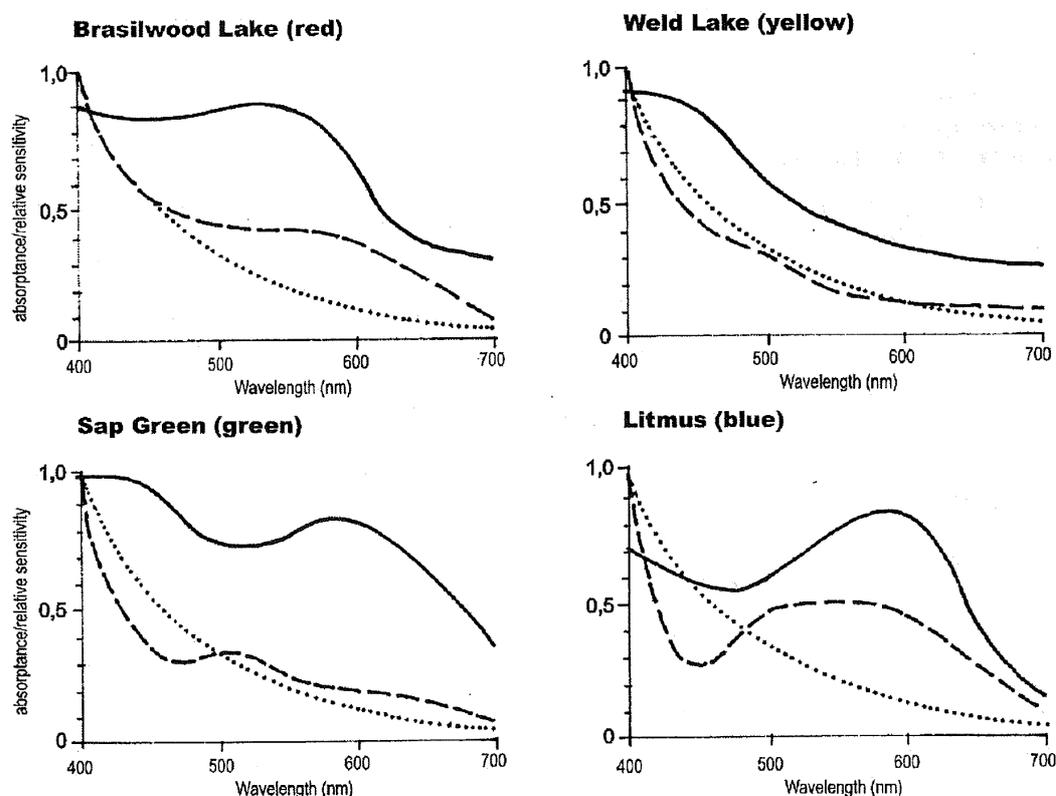


Fig. 52: Confronto tra gli spettri di assorbimento (linea continua) e la curva di sensibilità (linea tratteggiata) relativi a campioni di pigmenti testati nell'esperimento di invecchiamento forzato condotto da Saunders e Kirby. [15] In figura è riportata anche la curva di danno ipotizzata dal modello di Berlino per i dipinti ad olio (linea puntinata)

Gruppo	Campioni	b	H _{s,dm} [W h/m ²]
a	Carta da giornale (bassa qualità)	0,0380	5
b	Carta ruvida da disegno	0,0125	1200
c	Dipinti ad olio su tela	0,0115	850
d	Tessuti	0,0100	290
e	Acquerelli su carta ruvida	0,0115	175

Tab. 8: Valori di coefficiente esponenziale b della curva di sensibilità spettrale relativa e di soglia dell'effettiva esposizione radiante H_{s,dm} dedotti dal modello di Berlino per le categorie principali degli oggetti museali

4. Curva di danno ed indice di danno

Data una sorgente luminosa ovvero un sistema di illuminazione, inteso come l'insieme di sorgenti e relativi filtri correttivi, si vuole conoscere quanto le sue emissioni siano effettivamente utili per la visione degli oggetti che andrà ad illuminare e non piuttosto dannose considerata la fotosensibilità degli stessi. A questo scopo si introduce l'indice di danno *DI*, definito come il rapporto tra la quota di energia radian-

te della sorgente o del sistema illuminante che provoca fotodegrado, denominato flusso di danno relativo, e il proprio flusso luminoso, rispettivamente espressi come:

$$\text{Flusso di danno relativo: } \Phi_{dm,rel} = \int_{\lambda=300nm}^{\lambda=760nm} P(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot D(\lambda) \cdot d\lambda$$

$$\text{Flusso luminoso: } \Phi_{v,rel} = \int_{\lambda=380nm}^{\lambda=760nm} P(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda$$

$$\text{Indice di danno: } DI = \frac{\Phi_{dm,rel}}{\Phi_{v,rel}}$$

dove i termini esprimono le seguenti grandezze:

- $P(\lambda)$ = potenza radiante spettrale della sorgente
- $T(\lambda)$ = spettro di trasmissione di eventuali filtri interposti tra la sorgente e l'oggetto
- $D(\lambda)$ = funzione di danno probabile relativa
- $V(\lambda)$ = funzione di sensibilità spettrale dell'occhio umano

La funzione di danno probabile relativa $D(\lambda)$ esprime la possibilità che la radiazione di lunghezza d'onda λ produca un danno da fotodegrado sul materiale che sta illuminando. La prima versione, linea azzurra di Fig. 53, fu pubblicata da Harrison [16] quando suggerì l'uso dell'indice di danno come parametro per stimare l'idoneità delle sorgenti di illuminazione per i musei; in seguito fu perfezionata ricorrendo ad un maggior numero di campioni e di dati rispetto a quelli del modello precedente. [6]

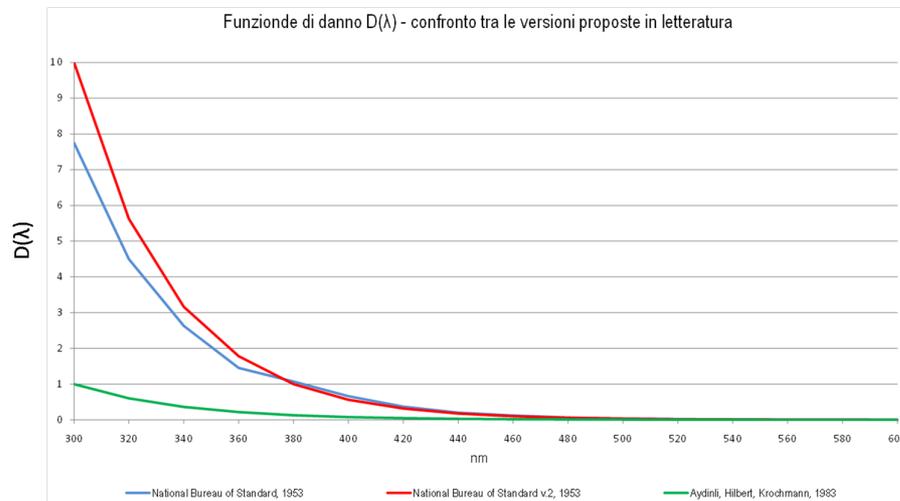


Fig. 53: Modelli proposti per la funzione di danno $D(\lambda)$ [6]

Un'unica funzione di danno, però, si ritiene non sia sufficientemente rappresentativa delle diverse tipologie di oggetti esposti all'interno di un museo che, come illustrato nel paragrafo precedente, sono caratterizzate ognuna dalla propria curva di sensibilità. Per questo motivo, secondo il modello di Berlino, la funzione di danno $D(\lambda)$ deve essere valutata come l'inverso dei valori di soglia dell'esposizione radiante $H_{s,dm}$, che equivalgono alla quantità di esposizione radiante che può assorbire il materiale prima di subire una prefissata variazione di colore ΔE . Posto $\Delta E = 1$ come differenza cromatica massima accettabile, l'insieme dei valori di soglia dell'esposizione radiante presenta andamento esponenziale secondo la formula:

$$H_{s, dm}(\lambda) = \frac{H_{s, dm}(300)}{s} (\lambda)_{dm, rel} = \frac{H_{s, dm}(300)}{\exp(-b \cdot (\lambda - 300))}$$

dove i valori di $H_{s, dm}(300)$ calcolati per il modello di Berlino sono riassunti in Tab. 8, mentre il loro andamento è descritto dalle curve in Fig. 54

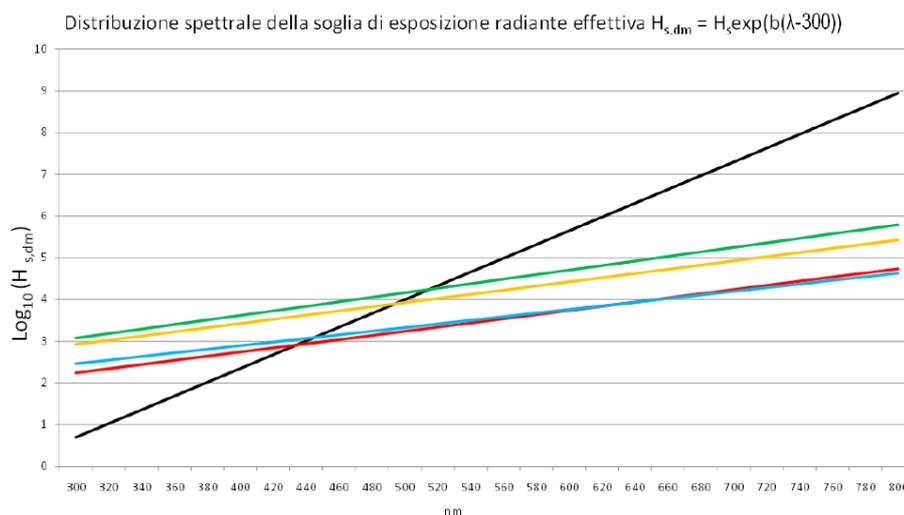


Fig. 54: Curve di danno ipotizzate dal modello di Berlino per le diverse categorie di materiali [10]

Progettazione illuminotecnica

I modelli matematici per la descrizione del fenomeno di fotodegrado trovano applicazione sia in ambito proattivo sia in ambito reattivo per tutto ciò che riguarda la salvaguardia dei beni culturali. Il loro uso spazia, quindi, tanto nel campo della prevenzione (studi di fattibilità / progettazione di impianti atti a conservare al meglio il bene esposto) quanto nell'ambito del monitoraggio e della conservazione di oggetti già in esposizione. La prevenzione è intesa come l'insieme di azioni necessarie a ritardare il più possibile i processi di trasformazione e di degrado dei materiali in modo da garantire la sopravvivenza del bene nel tempo. Nell'ambito illuminotecnico, in particolare nella fase di progettazione di un nuovo impianto, tali azioni non sono rivolte tanto verso l'oggetto di intervento, quanto al contesto ambientale in cui si trova: si tratta quindi di identificare una sorgente luminosa tale da arrecare il minor danno possibile al soggetto illuminato, pur esaltandone al meglio le caratteristiche fisico-cromatiche.

Una radiazione ad una specifica lunghezza d'onda incidente sulla superficie di un qualsiasi materiale presenta nei suoi confronti un potenziale di danno determinabile dalla curva di sensibilità del materiale stesso. Dall'andamento di quest'ultima, quindi, è possibile conoscere quali sono le componenti spettrali da evitare nella sollecitazione radiante che illumina l'oggetto ai fini della sua preservazione o quanto meno in che misura devono essere limitate. Nel caso del modello di Berlino, dove la curva di sensibilità è rappresentata da una funzione esponenziale del tipo:

$$s(\lambda)_{dm, rel} = \exp(-b \cdot (\lambda - 300)) \quad \text{con valori di } b \text{ specifici per ogni categoria di materiale}$$

(Tab. 8), il provvedimento consiste semplicemente nella totale eliminazione delle radiazioni appartenenti alla banda dell'ultravioletto ed alla riduzione della potenza specifica alle basse lunghezze d'onda. Invece se si considera che la curva di sensibilità segua il coefficiente di assorbimento spettrale (Fig. 52), cioè il complemento ad uno del coefficiente di riflessione spettrale¹⁰, questo significherebbe concentrare la radiazione incidente per lo più nelle zone dello spettro dove il materiale presenta potere di riflessione maggiore. Questa operazione coincide con quanto proposto dal metodo per l'ottimizzazione della resa cromatica usato anche nel quadro de "L'Annunciazione" di Botticelli. Quindi, nel caso fosse vera l'ipotesi avanzata da Saunders e Kirby, l'accorgimento di ridurre al minimo le emissioni nella banda di radiazioni assorbite dall'oggetto potrebbe presentare il duplice vantaggio di risaltarne al massimo la cromaticità e contemporaneamente preservarlo dall'invecchiamento per fotodegrado.

In alternativa, si possono utilizzare le curve di danno $D(\lambda)$ proposte dal modello di Berlino. Queste curve (Fig. 54) riportano il valore di soglia dell'energia radiante in funzione della lunghezza d'onda della radiazione incidente, cioè indicano la quantità di energia massima che può essere assorbita dal bene per una specifica lunghezza d'onda durante il suo periodo di esposizione prima di subire un cambiamento percepibile dall'occhio umano. Sapendo che l'energia radiante H è pari al prodotto tra l'irraggiamento e il tempo di esposizione, se si fissa quest'ultimo sulla base dei dati del progetto, si ricava il massimo valore di irraggiamento possibile che può incidere sulla superficie in esame per ogni componente spettrale che soddisfi le condizioni di danno imposte. Partendo da questo dato e conoscendo le condizioni di riflessione del luogo dove è esposto il bene, le posizioni delle sorgenti e le loro interdistanze con gli oggetti da illuminare, è possibile ipotizzare l'andamento dello spettro che meglio accorda con le condizioni fissate.

In ultimo, si può valutare l'indice di danno DI di una data installazione di illuminazione o di un sistema composito di sorgenti e filtri correttivi, calcolato come il rapporto tra lo spettro di emissione della sorgente (o dell'insieme di sorgenti o sorgenti + filtri) pesato con la funzione di danno $D(\lambda)$ ipotizzata da Harrison (Fig. 53) rispetto al flusso luminoso complessivo dell'intera installazione. La conoscenza di tale parametro, comunque, serve soltanto a titolo di confronto fra diversi sistemi di illuminazione adottati ma non permette di conoscere il reale danno arrecato all'opera, in quanto la sua entità dipende anche dal materiale con cui l'oggetto che si sta illuminando è costituito. E' possibile confrontare più sorgenti o sistemi tra di loro, determinando quello con il minore impatto dannoso a parità di flusso luminoso emesso.

In generale, bisogna ricordare che l'impianto di illuminazione deve essere a minima dissipazione di energia non solo in termini di quota parte direttamente incidente sulle opere, ma anche in termini di dispersione nell'ambiente (ad esempio l'energia termica rilasciata dai componenti ausiliari di alimentazione). Lo spettro deve essere concentrato nell'intervallo delle lunghezze d'onda del visibile, privo di componenti ultraviolette per evitare fenomeni di azione fotochimica e di radiazione infrarossa per limitare i danni da riscaldamento radiante.

¹⁰ Si è visto nel Capitolo 1 che la radiazione luminosa incidente sul materiale subisce 3 deviazioni: parte è riflessa indietro dalla superficie dell'oggetto, parte lo attraversa e la restante ne viene assorbita. Le 3 quote di radiazione sono proporzionali ai rispettivi coefficienti che sono in relazione tra loro secondo la seguente:

$$\rho + \tau + \alpha = 1 \quad , \text{ nel caso di materiali opachi, come la maggior parte di quelli considerati nel presente lavoro, il valore di } \tau \text{ è praticamente nullo per cui vale che } \rho + \alpha = 1$$

Bibliografia:

- [1] D. Camuffo, *Microclimate for cultural heritage*, ed. Elsevier, Amsterdam (1998)
- [2] G. Perusini, *Il restauro dei dipinti e delle sculture lignee: storia, teorie e tecniche*, ed. Del Bianco, Udine (2004)
- [3] G. Piva, *La tecnica di pittura ad olio e del disegno artistico*, ed. Hoepli s.p.a., Milano (1985)
- [4] A. Bernardi, *Conservare opere d'arte - Il microclima negli ambienti museali*, ed. Il Prato, Padova (2003)
- [5] R.L. Feller, *Accelerated Aging - Photochemical and Thermal Aspects*, ed. The Getty Conservation Institute, Michigan (1994)
- [6] C. Cuttle, *Lighting works of art for exhibition and conservation*, in *Lighting Res. Technol.* 20(2) 43-53 (1988)
- [7] M. Planck, *On the law of distribution in energy in the normal spectrum*, *Annalen der Physik*, 1901
- [8] A.S. Tweedie, M.T. Mitton, P.Z. Sturgeon, *How reliable are artificial light sources for predicting degradation of textiles by daylight?*, in *Journal American Association Textile Chemists and Colorists* 3(2) 22-35 (1971)
- [9] R.L. Feller, *Control of deteriorating effects of light on museum objects: heating effects of illumination by incandescent lamp*, in *Museum News Technical Supplement* (1968)
- [10] Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), *CIE No 157:2004 Control of damage to museum objects by optical radiation*, CIE Technical Collection (2004)
- [11] D. Saunders, J. Kirby, *Light-induced damage: investigating the reciprocity principle*, in ICOM Committee for Conservation, 11th Triennial Meeting, Edinburgh, 87-90 (1996)
- [12] R.M. Johnston-Feller, *Reflections on the phenomenon of fading*, in *F. Coatings Technol.* 58(736) 32-50 (1968)
- [13] C. Cuttle, *Damage to museum objects due to light exposure*, in *Lighting Res. Technol.* 28 (1) 1-9 (1996)
- [14] Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), *CIE No 89/3:1990 On the deterioration of exhibited museum objects by optical radiation*, CIE Technical Collection (1990)
- [15] D. Saunders, J. Kirby, *Wavelength-dependent fading of artists' pigments*, in *Preventive conservation: practice, theory and research*, International Institute for Conservation, 190-194, London (1994)
- [16] L.S. Harrison, *Report on the deteriorating effects of modern light sources*, ed. Metropolitan Museum of Art, New York (1953)

1. Riferimenti delle immagini:

- (1) Tate Museum, <http://www.tate.org.uk>
- (2) "Luce nuova ad Assisi", Speciale Illustrazione Enel, Gennaio-Febbraio 1992, Ente nazionale per l'energia elettrica editore.
- (3) prof. D. Camuffo, "I cavalli di S.Marco", 4 Aprile 2006
- (4) prof. D. Camuffo, "Le Musée du Louvre, Paris", 9 maggio 2006

- (5) "Le Matière picturale: fresque et peintures murale" , Centro universitario europeo per i beni culturali, 2001, Edipuglia editore.
- (6) prof. D. Camuffo, "Pisa, radiazione solare ed espansione termica della torre di Pisa" , 4 aprile 2006
- (7) prof. D. Camuffo, "L'enigma della sfinge", 4 aprile 2006
- (8) Problemi di restauro : riflessioni e ricerche , Marco Ciatti, 2002, edizioni Edifir
- (9) "Il giornale di Siracusa" 05 Novembre 2009. <http://www.giornaledisiracusa.it>
- (10) prof. D. Camuffo, "L'acqua e lo stato liquido", 29 marzo 2006
- (11) La biologia vegetale per i beni culturali vol.1 Biodeterioramento e conservazione, Caneva G., Nulgari M. P., Salvadori O. ,2005 , Nardini editore
- (12) prof. D. Camuffo, "Fisica per i beni culturali. La deposizione delle particelle sospese", 12 maggio 2006
- (12) Analisi spettroscopiche del degrado di opere d'arte: un caso di studio. Simona Guasco, Luce, Gennaio 2004

IL FOTODEGRADO: LO STUDIO SPERIMENTALE SVOLTO

Allo scopo di approfondire la conoscenza riguardo il processo di fotodegrado, è stato definito un programma sperimentale per la riproduzione forzata in laboratorio del fenomeno nel tentativo di verificare i contributi delle singole grandezze in campo. Per questo motivo è stata allestita un'opportuna camera di prova per l'invecchiamento accelerato di provini di carta bianca stampati con inchiostri per stampante a getto di inchiostro, monitorato periodicamente in termini di coefficiente di riflessione spettrale. L'esperimento si è articolato in tre fasi diverse: la prima è stata condotta con sorgente a spettro intero al fine di definire l'andamento del processo nel tempo, nella seconda sono state impostate diverse intensità di irraggiamento per verificare la validità del principio di reciprocità ed infine sono stati usati dei filtri interferenziali in modo da testare il contributo delle singole lunghezze d'onda. Nelle pagine seguenti si riportano le considerazioni preliminari che hanno condotto alla scelta dei materiali da usare e alla definizione del programma di prova, si descrivono i singoli componenti della camera di invecchiamento accelerato che è stata allestita appositamente, ed infine si riepilogano le condizioni in cui sono state eseguite le prove, la strumentazione e le modalità di acquisizione delle misure colorimetriche necessarie.

Osservazioni alla teoria del fotodegrado

Il fotodegrado è un fenomeno studiato da poco tempo (le prime ricerche risalgono agli anni '50 per valutare se era possibile esporre con il minimo rischio di danno la Costituzione Americana) pertanto, nonostante le prove e le indagini di laboratorio svolte fino ad ora, non tutti gli aspetti riguardanti il viraggio cromatico sono stati ancora del tutto compresi o chiariti. Ne consegue che spesso documenti come linee guida e normative dedicati al microclima negli ambienti museali oppure alla conservazione di beni artistici e culturali si dimostrano incompleti e superficiali riguardo ai requisiti luminosi.

La caratteristica cumulativa del processo ed il successivo principio di reciprocità sono stati dedotti solamente in maniera empirica: sebbene siano spiegabili a livello intuitivo, essi non hanno mai trovato una reale dimostrazione scientifica. Sono ritenuti comunque attendibili perché finora si sono dimostrati validi in diversi esperimenti, soprattutto sui tessuti, [1] per tanto è giustificato stabilire un limite di esposizione radiante da non superare per garantire la conservazione di un bene. Può succedere, però, che in situazioni distanti dagli standard museali, ad esempio l'irraggiamento per effettuare una fotoscansione del bene in esame, insorgano fenomeni di soglia, quali l'attivazione di particolari reazioni fotochimiche o la brusca accelerazione di processi di degrado che in situazioni normali sono di lieve entità [2]. A tal fine si ritiene opportuno fissare una limitazione anche per la potenza radiante massima che può raggiungere la superficie illuminata. Infine, considerato che la radiazione di specifica lunghezza d'onda è caratterizzata da una propria energia specifica che trasmette all'elettrone con cui collide, è intuibile che interagisca in modo diverso a seconda del materiale su cui incide. Per tanto si dovrebbe dettaglia-

re la composizione spettrale idonea per il materiale di interesse attraverso la propria curva di sensibilità o la relativa funzione di danno. Su normative e linee guida, come nel caso di [3] e [4], sono effettivamente indicati i valori massimi di esposizione radiante annua e di potenza radiante superficiale accettabili, ma non è fornita alcuna prescrizione riguardo le lunghezze d'onda che possono essere emesse sugli oggetti, eccetto l'energia tollerabile nel campo degli ultravioletti. Inoltre le due grandezze sono espresse in lux come unità di misura, significa che il loro andamento spettrale è considerato pesato secondo la curva di sensibilità dell'occhio umano, $V(\lambda)$. [Capitolo 1] In questo modo, però, non si può valutare correttamente la potenza delle radiazioni presenti alle estremità del campo del visibile, perché la percezione visiva è minore, ed emissioni di sorgenti con contenuti nell'area del blu – violetto o giallo – rosso molto differenti tra loro possono apparire equivalenti, come ottenuto in Fig. 55.

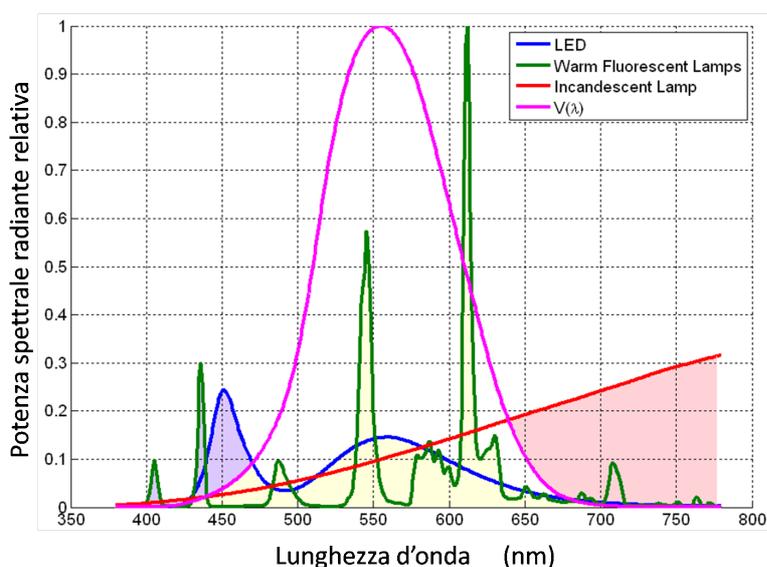


Fig. 55: Confronto tra spettri di emissione di tre diversi tipi di sorgenti: in termini di flusso luminoso (area sottesa dalle tre curve pesata con la curva di sensibilità $V(\lambda)$) i tre spettri sono equivalenti, mentre il loro flusso radiante è diverso (somma delle aree colorate)

In ogni caso, il ruolo delle singole lunghezze d'onda nel processo di fotodegrado dipende dalla sostanza con cui interagiscono e non è ancora stato trovato un criterio con cui definire a priori la curva di fotosensibilità o la curva di danno specifica di un materiale. I ricercatori Saunders e Kirby mostravano un legame diretto tra la curva di sensibilità di un pigmento ed il suo coefficiente di assorbimento spettrale [5], mentre esperimenti più recenti mettono in dubbio tale correlazione [6].

Anche la suddivisione degli oggetti museali in categorie secondo la rispettiva fotosensibilità è spesso ottenuta in modo empirico ovvero per deduzione e somiglianza, per cui non è sempre completamente attendibile: ad esempio, fossili e pietre sono catalogati come sostanze insensibili alla luce in grado di sopportare i massimi valori di esposizione. Questo non è propriamente vero perché alcuni minerali possono cambiare il loro colore o la propria composizione chimica appena vengono irraggiati e per questa peculiarità dovrebbero essere valutati come mediamente sensibili [7]. Allo stesso tempo, altri materiali non sono stati ancora studiati perché sono troppo recenti per poter essere considerati come reperti da museo, anche se sono normalmente usati in opere d'arte moderna e di conseguenza esposti. Uno di questi casi sono gli inchiostri a colori utilizzati per la stampa di litografie, serigrafie o fotografie, anche da artisti famosi come Andy Warhol o Salvador Dali.

Da questa serie di osservazioni è nata la scelta di riprodurre in laboratorio il fenomeno del viraggio cromatico per esposizione prolungata alla radiazione luminosa al fine di indagare il contributo all'inter-

no del processo di ognuna delle caratteristiche della radiazione incidente: tempo di esposizione, potenza incidente, composizione spettrale.

Il test di invecchiamento accelerato

In generale si definisce come prova di invecchiamento accelerato un metodo di analisi utilizzato per verificare il comportamento nel tempo di un prodotto, nel caso non sia possibile disporre dei dati di invecchiamento reale. L'oggetto è sottoposto a condizioni estreme, in termini di temperature o intensità luminose o presenza di sostanze inquinanti, ovvero a cambiamenti ciclici e controllati nel tentativo appunto di rendere più rapido il processo naturale di degrado. Durante questo periodo di tempo, i cambiamenti che avvengono nel materiale sono costantemente registrati in modo da poter poi dedurre l'andamento dell'evoluzione in situazioni normali.

Nell'ambito dell'archeometria e la conservazione dei beni culturali, questo tipo di prove possono essere usate per i seguenti scopi: [8]

- studiare i processi di base del degrado;
- prevedere la durata di vita ovvero il tempo di mantenimento di determinate condizioni fisiche iniziali;
- valutare gli effetti a lungo termine di particolari prodotti o metodi di conservazione, come vernici protettive o malte di consolidamento, per confronto con materiali non trattati.

Tuttavia, nonostante l'uso abbastanza diffuso di questo tipo di test ed i numerosi metodi per condurlo, le applicazioni significative sono limitate a valutazioni qualitative riguardo agli effetti attesi dai trattamenti conservativi o al ruolo dei fattori che contribuiscono al deterioramento. Questi metodi forniscono risultati attendibili solo se l'accelerazione del degrado avviene senza modifiche nella natura del processo, cioè se il rapporto tra le velocità delle varie reazioni si mantengono costanti. La simulazione del decadimento nel caso del fotodegrado risulta più semplice in quanto l'unico elemento in gioco è proprio la radiazione luminosa, in termini di intensità e durata.

L'apparato di prova

Il test di invecchiamento accelerato su campioni di materiali scelti avvengono all'interno di specifiche camere di prova in cui i parametri climatici possono essere impostati a piacimento e mantenuti costanti, senza interferenze o disturbi con l'ambiente esterno. I sistemi esistenti in commercio sono equipaggiati con dispositivi di regolazione e sensori di controllo per la temperatura e l'umidità e sono programmabili per ottenere cicli che riproducano l'alternanza giorno-notte oppure le stagioni [9]. Tali apparecchiature risultano però inadatte allo studio in oggetto in quanto non offrono altrettante possibilità rispetto alle caratteristiche dell'emissione luminosa, per questo motivo è stato necessario provvedere alla progettazione e costruzione di un sistema dedicato.

1. *La sorgente illuminante*

Le norme per la conduzione delle prove di solidità alla luce per gli inchiostri da stampa indicano il

sole come sorgente di luce da utilizzare per l'invecchiamento accelerato dei provini [10], opportunamente filtrato dalle componenti più basse dell'ultravioletto tramite un comune vetro non contenente ferro. In alternativa per rendere più rapida la prova, la normativa permette di ricorrere ad una sorgente di luce artificiale del tipo ad arco o allo xeno [11] [12], eventualmente equipaggiata di opportuni filtri per ottenere condizioni di irraggiamento paragonabili a diverse situazioni di esposizione alla luce solare diretta. E' quindi evidente che il sole è il riferimento da utilizzare per le prove di invecchiamento forzato in quanto presenta spettro di emissione continuo e completo di tutte le lunghezze d'onda nel visibile. Per contro, però, non si hanno irraggiamenti costanti nel tempo, né in termini di intensità a causa del clima, né come contenuto spettrale emesso che varia durante l'arco della giornata. Di conseguenza risulterebbe difficile quantificare l'esposizione radiante ricevuta dai campioni da riportare poi alla variazione cromatica registrata. Per questo motivo si è deciso di ricorrere ad una sorgente di luce artificiale di tipo allo xeno, come indicato dalla normativa, o equivalente, tale comunque da riprodurre il più possibile le caratteristiche spettrali del sole. La scelta ha riguardato diverse lampade esistenti in commercio per non avere poi problemi di sostituzione in caso di guasto, cercando di identificare la tipologia o la migliore combinazione che soddisfacesse il più possibile i seguenti requisiti:

- spettro di emissione ampio ed uniforme, per disporre di tutte le lunghezze d'onda in esame alla stessa intensità;
- flusso di emissione energetica elevato per raggiungere cospicui livelli di irraggiamento dei campioni e rendere veloce il processo;
- vita media sufficiente a garantire una potenza incidente costante per tutta la durata dell'esperimento;
- alta temperatura di colore ed ottima resa cromatica per non alterare la percezione delle tinte dei campioni da parte dell'operatore.

Solitamente nelle prove di invecchiamento accelerato descritte in letteratura è usata una lampada a scarica allo xeno, per l'alto contenuto nel campo dell'ultravioletto, ma lo spettro di emissione dei modelli disponibili in commercio presenta un andamento fortemente a picchi (linea blu in Fig. 57), in opposizione al primo punto delle caratteristiche cercate. Si è optato, quindi, per una sorgente ad alogenuri metallici di elevata potenza, di cui si riportano i dati di targa in Tab. 9, caratterizzata da un andamento spettrale molto più ampio e con molte meno discontinuità, come riportato in Fig. 57, linea rossa.



Fig. 56: Lampada a scarica a vapori di alogenuri metallici, marca Philips, modello Broadway MSR 700 / 2

La lampada scelta è di marca Philips, modello Broadway MSR 700/2, ha potenza nominale pari a 700 W e presenta valori elevati di flusso ed efficienza luminosa. L'emissione spettrale, verificata tramite sonde radiometriche inserite all'interno della camera di invecchiamento, si è dimostrata sufficientemente stabile sia come potenza emessa sia come rapporti di potenza nel campo dell'ultravioletto e del visibile, risultando accettabile per la conduzione della prova. Il sistema di alimentazione è equipaggiato con accenditore-reattore elettromagnetico ed ignitore che consente la riaccensione a caldo dopo un'interruzione dell'alimentazione elettrica, ciò permetterà di effettuare prove di invecchiamento con irraggiamento ad intermittenza per simulare l'esposizione ad emissioni concentrate come quelle dei flash delle macchine fotografiche. All'interno della camera, la lampada è mantenuta a flusso libero e posizionata ad asse orizzontale con il fuoco distante ad almeno 37 cm dal piano dei campioni, sufficiente a garantirne un rapido scolorimento senza rischiare di bruciarli. Tale distanza sorgente – campioni è stata individuata in modo empirico tramite delle prove preliminari all'esperimento di invecchiamento accelerato.

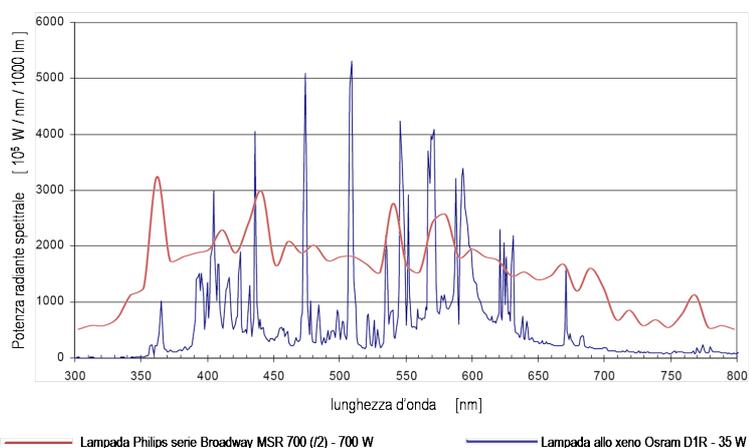


Fig. 57: Confronto tra la potenza radiante spettrale di un sorgente ad alogenuri metallici ed una allo xeno

Lampada a scarica ai vapori di alogenuri metallici marca Philips modello Broadway MSR 700/2 [13]	
potenza nominale	700 W
tensione d'innesco	207 V
corrente nominale	11,00 A
flusso luminoso nominale	55.000 lm
efficienza luminosa	78 lm / W
vita media al 50%	1.000 h
temperatura di colore	7.200 K
resa cromatica	80
attacco	G22
temperatura max	350 °C

Tab. 9: Principali caratteristiche della lampada utilizzata nella camera di invecchiamento

2. La camera di prova

Lo studio del processo di variazione di colore indotto da radiazioni luminose è svolto in un ambiente chiuso ed isolato dalla luce esterna per non subire interferenze e poter mantenere costanti le sollecitazioni indotte sui campioni. Anche i parametri ambientali devono essere garantiti costanti al fine di non innescare fenomeni paralleli che si sovrappongano a quello studiato. Nel caso specifico, i valori di temperatura ed umidità sono pari a quelli della stanza in cui è allestito l'apparato di prova per cui sono controllati dal sistema di condizionamento centralizzato del laboratorio, inoltre due ventole garantiscono il ricircolo dell'aria all'interno della camera per non surriscaldare i campioni posti sotto la lampada.

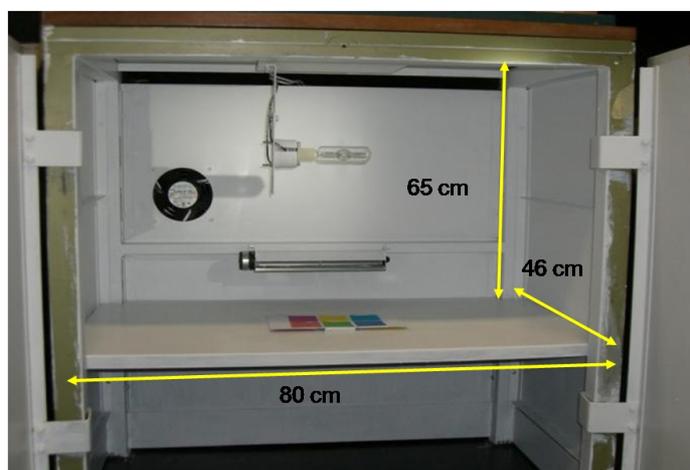


Fig. 58: La camera di prova utilizzata nei test.



Fig. 59: Camera di prova con più ripiani

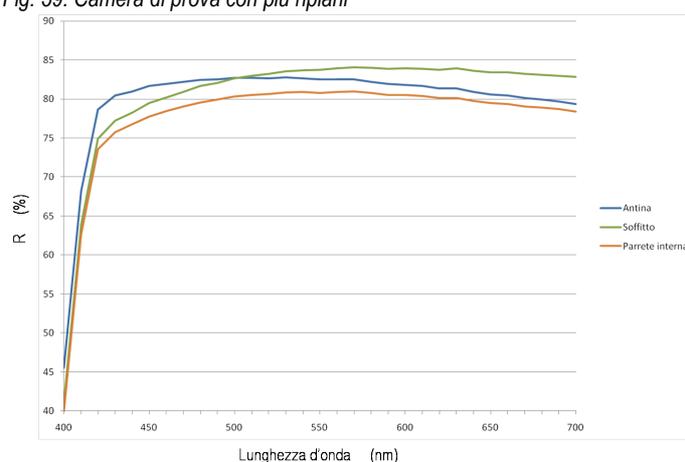


Fig. 60: Coefficiente di riflessione spettrale della camera di prova

La camera in oggetto (Fig. 58) ha dimensioni 80 x 65 x 92 cm con ripiano di fondo regolabile in altezza oppure estraibile nel caso servisse maggiore spazio. La lampada di prova è posizionata al centro del soffitto tramite una staffa di alluminio. I campioni di prova sono collocati perpendicolarmente sotto di essa ad una distanza pari a 37 cm, per assicurare un livello di illuminamento elevato e soprattutto uniforme su tutti i campioni previsti. In un secondo momento è stato necessario dotare la camera di più ripiani in modo da esporre più provini contemporaneamente a condizioni diverse di esposizione. Il ripiano intermedio è stato ridotto a metà larghezza ed affiancato da un secondo ripiano piegato a gradoni (Fig. 59) con altezze tali da ricavare su ogni livello irraggiamenti scalati tra loro di almeno di un fattore 1,5. Inoltre le posizioni sui vari ripiani presentano diversi rapporti tra la potenza radiante delle radiazioni di ultravioletto rispetto a quella del visibile così che tramite confronti incrociati tra le varie prove si riesca a separare il contributo di questi due parametri, irraggiamento complessivo e composizione spettrale della radiazione incidente. Le pareti interne sono tinteggiate di bianco opaco con coefficiente di riflessione spettrale pressoché unitario in tutto il campo del visibile e nullo per la banda dell'ultravioletto, come indicato in Fig. 60: ciò fornisce sia una distribuzione più diffusa del flusso luminoso che consente di recuperarne il maggior quantitativo e migliorarne l'uniformità sul ripiano, sia di abbattere la componente di radiazione ultravioletta, riducendola fino ad intensità paragonabili a quelle che si possono riscontrare nei musei dove viene filtrata.

3. I campioni di colore

Per creare i provini di colore si è cercato un materiale che fosse sia ad alta fotosensibilità, in modo da rendere il più possibile rapide le prove, ed allo stesso tempo facilmente reperibile e riproducibile, così da garantire la continuità e la ripetibilità delle prove svolte. Un altro requisito importante è che i vari campioni abbiano caratteristiche di omogeneità tra tutti i punti della superficie colorata e tra loro stessi, ossia che presentino identiche concentrazioni di colore e quindi analoghe condizioni iniziali per ognuno. Infine a parità di materiale si vogliono provare varie tinte, alcune risultanti dalla combinazione lineare delle prime, per verificare il grado di influenza del colore originale sulla velocità o sull'andamento del processo di viraggio, cioè se esistono tinte più o meno sensibili di altri, e se possano esistere correlazioni tra le miscele di colori.

In una prima prova preliminare, sono stati sottoposti ad invecchiamento accelerato campioni di tempera ad uovo stesa su carta liscia o ruvida ma anche su lastra di vetro o di metallo, insieme ad esempi di cartoncini sia colorati, sia stampati con comune inchiostro da stampante. L'obiettivo era quello di individuare la tipologia di provini da utilizzare nelle prove, confrontando le preparazioni e le reazioni dei diversi coloranti ed il contributo del supporto. Infatti quest'ultimo può influire sull'aspetto della tinta, come nel caso della carta che si intravede se lo strato colorato è troppo sottile, o essere del tutto irrilevante, come il caso di metallo o vetro per i quali si riescono a registrare solo le variazioni cromatiche della sostanza in esame. I risultati ottenuti da questa esperienza dimostrano che i cartoncini preparati con gli inchiostri da stampa sono da preferire rispetto agli altri tester, perché più veloci al viraggio cromatico. Inoltre presentano i vantaggi di essere indipendenti dalla mano dell'operatore che stende la pittura, ottenendo una superficie uniforme e perfettamente coprente. Le tinte sono facilmente definibili a priori tramite un qualsiasi programma di grafica e possono essere riprodotte perfettamente uguali anche a distanza di tempo. L'utilizzo della stessa cartuccia per la stampa assicura ancora di più le stesse caratteristiche cromatiche ai campioni, a differenza dei cartoncini colorati di cui non si conoscono le caratteristiche di produzione che dipendono dalla marca.

I provini di inchiostri sono preparati su supporti di cartoncino bianco da stampa di dimensioni 5 x 6 cm, con grammatura pari a 120 g/m² e superficie liscia, e sono colorati tramite stampante a getto di inchiostro con risoluzione di 600 dpi.

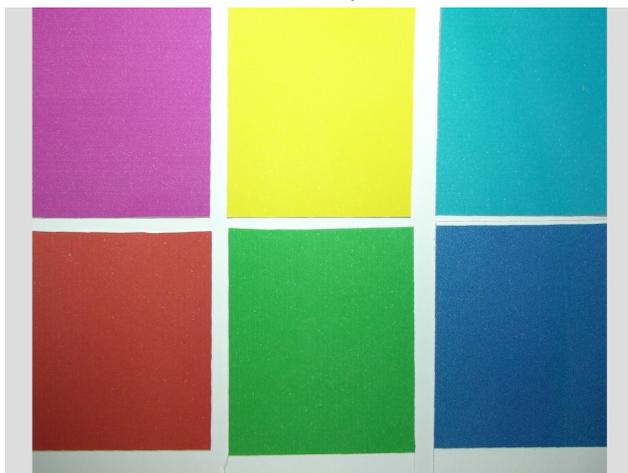


Fig. 61: Aspetto iniziale dei campioni di inchiostro per stampante a getto di inchiostro utilizzati nelle prove di invecchiamento accelerato

Si sono create le cosiddette stampe primarie e secondarie degli inchiostri in esame, intese rispettivamente la stampa singola di ciascun colore primario, inchiostro giallo, magenta, ciano, più quella eseguita sovrapponendoli a due a due [14], per un totale di sei campioni (Fig. 61). In Fig. 63 sono rappresentati gli spettri originali delle tinte utilizzate, campionati tramite spettrometro. In Tab. 10 si riportano i valori delle relative coordinate tricromatiche calcolate per ogni provino su una media di 10 punti presi sulla superficie.

Durante la conduzione della prova, i campioni mantengono fissa la loro posizione sul ripiano della camera e sono prelevati periodicamente per la caratterizzazione del coefficiente di riflessione spettrale. Durante le prime prove di invecchiamento svolte, le misure erano effettuate sempre sugli stessi punti della superficie, individuabili tramite l'utilizzo di una mascherina (Fig. 62), e

per le successive elaborazioni analitiche si considerava il loro valore medio. In un secondo momento, vista l'uniformità degli spettri rilevati su tutti e cinque i punti, si è deciso di campionare un unico valore per ogni provino. Nella stessa occasione viene tagliato una porzione da conservare al buio per mantenere memoria visiva dell'andamento dei viraggi cromatici.

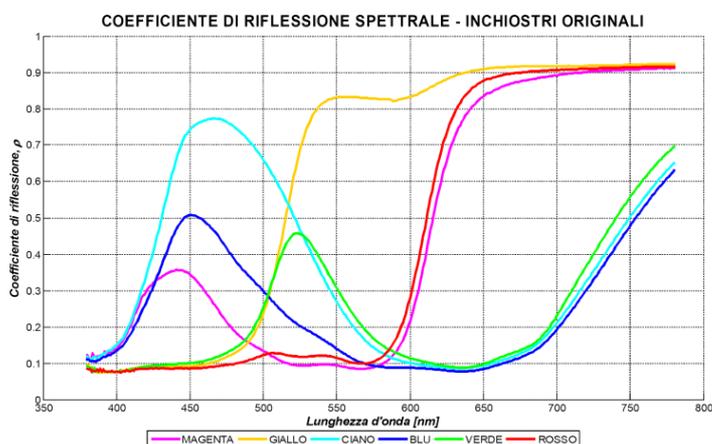


Fig. 63: Andamenti dei coefficienti di riflessione spettrale dei provini di inchiostro che sono stati utilizzati nelle prove di invecchiamento forzato

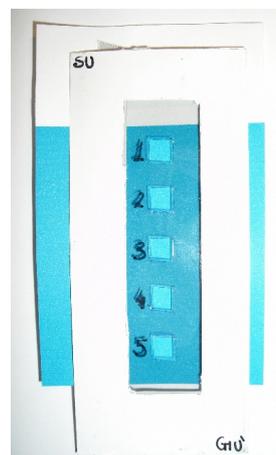


Fig. 62: Mascherina per individuare i punti di campionamento sulla superficie colorata

	L	ΔL (%)		x	Δx		y	Δy	
		max	min		max	min		max	min
Magenta	1,432E+04	5,90%	-3,45%	0,4047	0,0031	-0,0038	0,2315	0,0042	-0,0024
Giallo	5,617E+04	2,35%	-1,17%	0,4553	0,0039	-0,0022	0,4666	0,0010	-0,0010
Ciano	2,362E+04	2,85%	-4,94%	0,1957	0,0016	-0,0028	0,2462	0,0020	-0,0018
Blu	1,272E+04	6,18%	-6,92%	0,2112	0,0018	-0,0019	0,2084	0,0046	-0,0029
Verde	2,026E+04	2,89%	-1,99%	0,2924	0,0047	-0,0039	0,4727	0,0061	-0,0039
Rosso	1,564E+04	1,86%	-4,23%	0,5124	0,0039	-0,0043	0,3285	0,0016	-0,0016

Tab. 10: Coordinate tricromatiche Lxy e XYZ delle stampe con relativi scostamenti medi e varianza

4. I filtri

Per verificare l'influenza delle singole lunghezze d'onda appartenenti allo spettro del visibile sul materiale sotto esame, vengono ripetuti i test di invecchiamento accelerato irradiando i provini con sollecitazioni di tipo monocromatico ovvero contenute entro determinate bande dello spettro. Tali radiazioni si possono ottenere tramite monocromatore oppure interponendo opportuni filtri tra i campioni e la sorgente radiante. In letteratura si ritrovano sia esempi che utilizzano filtri di tipo passa alto, in grado di eliminare solo la porzione di spettro inferiore ad una determinata soglia di lunghezza d'onda, come utilizzato in [15], sia quelli con filtri di tipo passa banda, che consentono il passaggio di uno stretto intervallo di radiazioni comprese tra due estremi, impiegati in [16].

Per le prime prove con radiazione monocromatica si è deciso di utilizzare filtri di tipo passa alto, ricavati da fogli di gelatine colorate che solitamente trovano applicazione nella correzione e nella colorazione della luce in ambito teatrale. Questi però si sono dimostrati a loro volta sensibili alla radiazione

luminosa e soggetti ad invecchiamento che portava ad un inevitabile innalzamento del coefficiente di trasmissione unito allo sbiadimento dello stesso.

Si è passati quindi a filtri di tipo interferenziale, costituiti da due lastre piane e parallele di vetro, le cui facce interne sono rese semiriflettenti da uno strato sottile e trasparente di argento o altro conduttore. Queste lastre sono separate tra loro da un sottile strato d'aria o altro dielettrico e perciò risultano molto più resistenti agli alti valori di irraggiamento. Il loro spettro di trasmissione presenta andamento di tipo gaussiano incentrato sulla lunghezza d'onda di riferimento del filtro e con larghezza di banda dichiarata a metà dell'emivalore pari a circa $10 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$. Queste condizioni sono valide sono per radiazioni con angoli di incidenza pari a 90° , mentre se gli angoli si discostano dalla perpendicolare le proprietà di trasmissione diminuiscono sia come intensità sia come frequenza del picco massimo, come mostrato dagli spettri misurati durante la loro caratterizzazione (Fig. 64). Tale specifica richiede dispositivi che indirizzino la luce in modo perpendicolare sulla superficie dei filtri; tuttavia, visto il forte potere di abbattimento del filtro per angoli di incidenza con ampiezze superiori ai 20° rispetto la perpendicolare, si può ritenere trascurabile il contributo delle radiazioni incidenti con angoli superiori a questa soglia.

I filtri interferenziali da usare nelle prove sono scelti in corrispondenza di sette lunghezze d'onda della banda di spettro del visibile equidistanti tra loro con passo pari a 50 nm e ritenute rappresentative dei principali colori della luce. Le caratteristiche ottiche di tali filtri sono riportate in Tab. 11, mentre i relativi spettri di trasmissione sono rappresentati in Fig. 65.

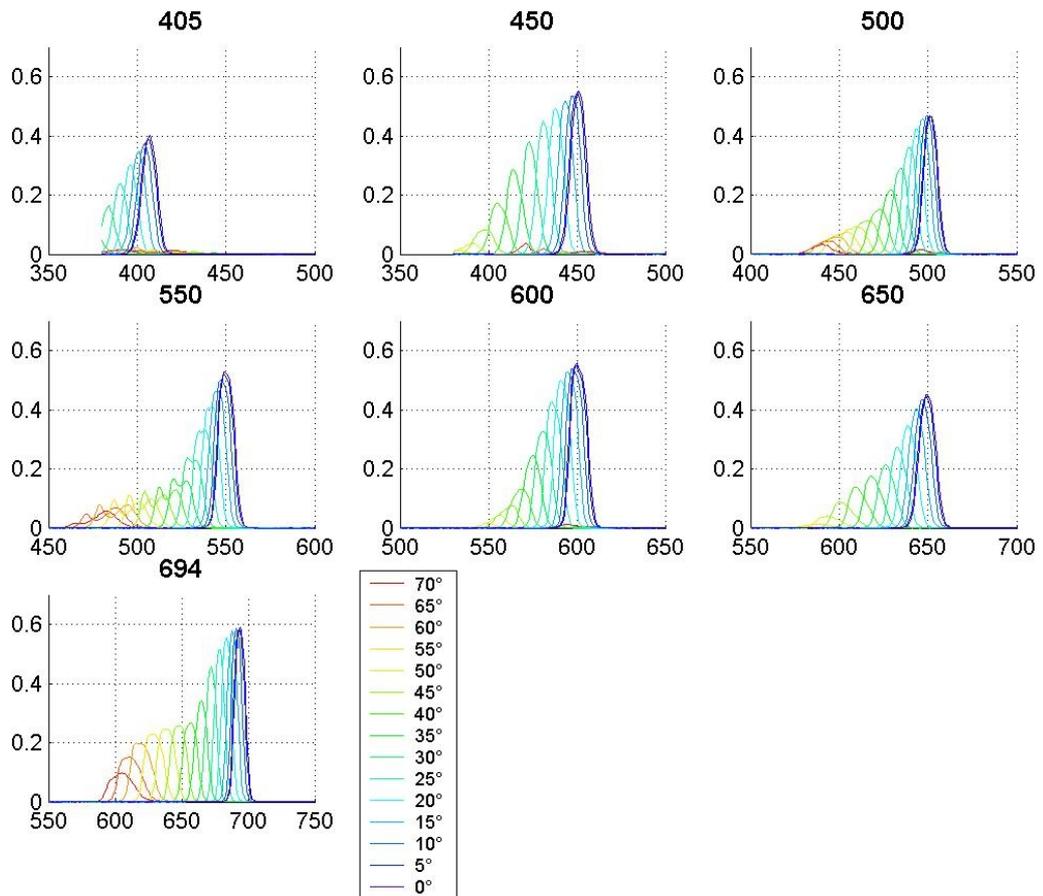


Fig. 64: Risposta dei filtri interferenziali a diversi angoli di incidenza della sollecitazione luminosa

Caratteristiche dei filtri interferenziali							
Tipo di filtro	NT43156	NT43163	NT43169	NT43178	NT43182	NT43189	NT43194
Tolleranza sul diametro [mm]	±0.4						
Diametro di apertura utile [mm]	>39.3						
Dimensioni [mm]	50.8 x 50.8						
Lunghezza d'onda centrale CWL [nm]	405.0	450.0	500.0	550.0	600.0	650.0	694.0
Tolleranza su CWL [nm]	±2						
FWHM [nm]	10						
Tolleranza su FWHM [nm]	±2						
Trasmissione minima [%]	≥40	≥45	≥45	≥45	≥45	≥50	≥50
Lunghezze d'onda bloccate [nm]	200-1200						
Densità ottica	≥3.0						
Angolo di sensibilità	Inteso per un fascio di luce collimata						
Qualità della superficie	80-50						
Temperatura di esercizio [°C]	Da -50 a +75						
Spessore [mm]	4.8	4.8	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6
Tolleranza sullo spessore [mm]	±0.5						

Tab. 11: Caratteristiche principali dei filtri interferenziali usati per le prove con esposizione a radiazione monocromatica

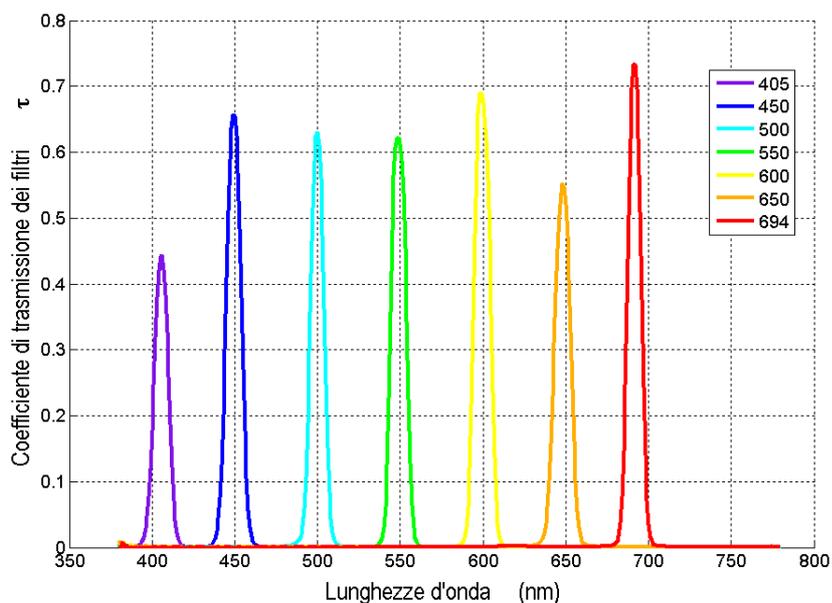


Fig. 65: Spettri di trasmissione dei filtri interferenziali selezionati per le prove

Programma dell'esperimento

La conduzione della prova è stata definita coniugando le informazioni ottenute dalle pubblicazioni consultate con gli obiettivi individuati, primo fra tutti la misura nel tempo dei cambiamenti cromatici nei provini di inchiostri sottoposti ad invecchiamento. La modalità di esposizione si articola in 3 parti distinte al fine di valutare separatamente i contributi delle caratteristiche della radiazione incidente nel processo di fotodegrado:

1. irraggiamento costante e con spettro completo di tutte le lunghezze d'onda del campo visibile e della banda di ultravioletto per studiare l'andamento del fenomeno nel tempo;
2. irraggiamento costante ed a spettro intero ma con intensità diversa al fine di verificare il principio di reciprocità;
3. emissione monocromatica con intensità costante per definire il peso di ciascuna lunghezza d'onda della banda del visibile.

Durante ogni prova di invecchiamento, gli spettri di riflessione dei campioni erano registrati periodicamente e posti a confronto tra loro per poterne monitorare il comportamento, essendo l'unico parametro visibile indicativo delle trasformazioni interne in atto negli inchiostri. Il coefficiente di riflessione spettrale di ogni inchiostro è ottenuto dal rapporto tra lo spettro della luce proveniente da una sorgente di riferimento, misurata attraverso la riflessione su un campione diffondente standard con riflettanza certificata pari a 98% della Labsphere® (Fig. 67), e lo spettro della stessa quando è rinviata dalla superficie colorata del provino. Questo espediente permette di svincolare il risultato del campionamento dalle condizioni di svolgimento dello stesso e dalla calibrazione degli strumenti usati, in quanto si tratta di un rapporto tra due grandezze e non di un valore assoluto. Le radianze spettrali sono misurate tramite spettroradiometro "Minolta" CS-1000, in grado di selezionare lunghezze d'onda comprese nell'intervallo tra 380 nm e 780 nm con risoluzione di 1 nm. La larghezza di banda dichiarata del filtro interno è pari a 4.7 ± 0.3 nm, mentre l'incertezza dichiarata sulla lunghezza d'onda è di 0,3 nm. L'incertezza sulla misura di luminanza equivale al 0,2% della lettura, per misure comprese nella gamma da 1 a 8000 m cd^{-2} effettuate con la distribuzione spettrale di un illuminante A. Riguardo le prestazioni colorimetriche dello strumento, l'incertezza presentata sulle coordinate colorimetriche x e y dello spazio (x ; y) CIE 1931 sono dichiarate rispettivamente pari a 0,0015 e 0,001.

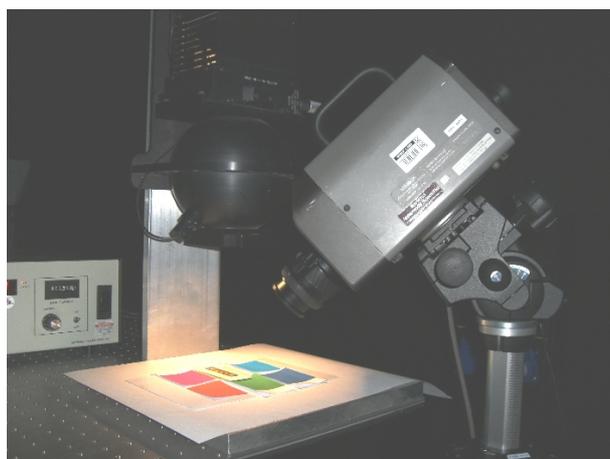


Fig. 66: Disposizione dello spettroradiometro e della sorgente di riferimento durante la caratterizzazione dei provini di inchiostro da stampa



Fig. 67: Campione di bianco diffondente di riferimento

Come sorgente di riferimento per illuminare campione e provini è stato usato il campione di luminanza disponibile in laboratorio, equipaggiato con una lampada ad incandescenza di tipo alogena che approssima l'illuminante A. Il suo segnale di uscita presenta una stabilità nel tempo pari al 0,5 % e un'uniformità spaziale di 0,5 %. Durante l'acquisizione dei coefficienti di riflessione spettrale, gli strumenti sono mantenuti in configurazione fissa 0 / 45°, come rappresentato in Fig. 66; tale assetto permette di escludere eventuali componenti speculari sulle superfici [18].

Non si è riscontrato in letteratura un protocollo standard per svolgere il monitoraggio durante le prove di invecchiamento accelerato, ma è stato comunque impostato un determinato ordine nelle acquisizioni per rendere più semplice ed automatica la successiva elaborazione del file dati prodotto dallo strumento. Per ogni campione è impostato un numero fisso di punti per la misura della radianza riflessa dalla cui media viene poi calcolato il coefficiente di riflessione spettrale della superficie; data la stabilità della sorgente di riferimento utilizzata, è sufficiente che sia effettuata una sola misura della radianza riflessa dal campione di bianco per ogni serie di misure.

In Fig. 68 e Fig. 69 sono mostrati gli aspetti finali dei provini di inchiostri da stampante utilizzati per le prove INT_1 e INT_2, rispettivamente dopo 65 ore e 320 ore di esposizione.

Nella seguente Tab. 12 si riepilogano le caratteristiche principali relative alle condizioni di svolgimento delle prove di invecchiamento accelerato condotte in laboratorio e ritenute più significative. I dati raccolti durante il loro svolgimento sono stati usati per la caratterizzazione della sensibilità al degrado dei campioni di inchiostro in esame presentata nel capitolo successivo.



Fig. 68: Aspetto dei provini di inchiostro da stampante durante la prova INT_1: a partire dalle strisce centrali più sature (tinta originale), ogni porzione corrisponde nell'ordine a campionamenti dopo 6, 18, 27, 39.5, 65

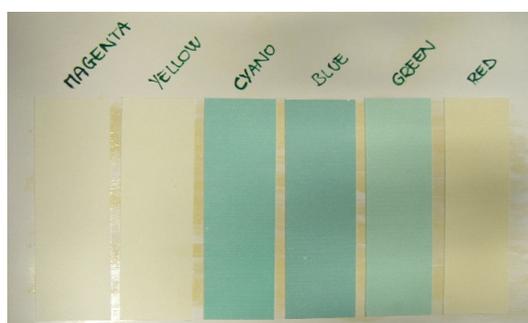


Fig. 69: Aspetto finale dei campioni di inchiostro da stampante a conclusione della prova INT_2, dopo 320 ore di esposizione

Sorgente utilizzata: lampada a scarica a vapori di alogenuri metallici									
Marca: Philips									
Modello: Broadway MSR 700/2									
Materiale testato: inchiostri per stampanti a getto di inchiostro su carta bianca liscia									
Colori: magenta, giallo, ciano, blu, verde, rosso									
Codice della prova	Spettro	Irraggiamento complessivo				Distanza tra provini e sorgente [cm]	Durata del test [ore]	Campionamenti	
		RAD [W/m ²]	UVA [W/m ²]	UVB [W/m ²]	UVC [W/m ²]			Tempo tra misure [ore]	Misure per campione
INT_1	intero	500,00	32,00	9,50	2,50	37,00	65,00	10,80	5
INT_2	intero	520,00	40,50	12,50	3,50	37,00	320,00	35,50	5
INT_3	intero	493,25	20,10	6,31	1,00	37,00	322,75	12,91	1
ALTO_1	intero	715,00	13,23	2,69	0,61	26,00	322,75	12,91	1
MEDIO_1	intero	564,50	26,40	9,00	1,40	37,00	322,75	12,91	1
BASSO_1	intero	327,75	12,60	4,25	0,70	52,00	322,75	12,91	1
F_405	Filtro a 405 nm	4,150	- / -	- / -	- / -	39,00	1448,00	181,00	1
F_450	Filtro a 450 nm	7,040	- / -	- / -	- / -	39,00	1448,00	181,00	1
F_500	Filtro a 500 nm	15,650	- / -	- / -	- / -	38,00	1448,00	181,00	1
F_550	Filtro a 550 nm	18,820	- / -	- / -	- / -	40,00	1448,00	181,00	1
F_600	Filtro a 600 nm	15,380	- / -	- / -	- / -	36,00	1448,00	181,00	1
F_650	Filtro a 650 nm	9,240	- / -	- / -	- / -	37,00	1448,00	181,00	1
F_694	Filtro a 694 nm	8,920	- / -	- / -	- / -	36,00	1448,00	181,00	1

Tab. 12: Riepilogo delle condizioni principali di svolgimento delle prove di invecchiamento accelerato considerate per la caratterizzazione dei campioni di inchiostro da stampante

Bibliografia:

- [1] R.L. Feller, *Control of deteriorating effects of light upon museum objects*, in *Museum*, 17 (2), 57-98 (1964)
- [2] T.T Schaeffer, *Effects of light on materials in collections. Data on photoflash and related sources*, ed. Getty Trust, Los Angeles, (2001)
- [3] MiBAC, *Ministero per I Beni e le Attività culturali: Atto di indirizzo sui criteri tecnico-scientifico e sugli standard di funzionamento e sviluppo dei musei*, art.150, comma 6 D.L. n.112/1998, D.M.10.5.2001
- [4] Ente Nazionale Italiano di Unificazione (UNI), *UNI 10829:1999 – Beni di interesse storico e artistico, Condizioni ambientali di conservazione, Misurazione ed Analisi*, Milano (1999)
- [5] D. Saunders, J. Kirby, *Wavelength-dependent fading of artist's pigments*, in *Preventive Conservation: Practice, Theory and Research*, International Institute for Conservation, 190-194, London (1994)
- [6] M. Katano, M. Saito, K. Kohmoto, *An investigation of correlation between spectral absorptivity and discoloration degree of dyed fabrics*, in *CIE 133-1999: Proceeding 24th Session of the CIE*, Warsaw, 1 (2), 322-324 (1999)
- [7] L. Del Favero, *La conservazione preventiva delle collezioni geopaleontologiche*, in *Museologia Scientifica*, 1:1-XXX (2007)
- [8] H.J. Pork, *Rate of paper degradation. The predictive value of artificial aging test*, ed. European Commission on Preservation and Access, Amsterdam (2000)
- [9] sito ufficiale di ATLAS Material Testing Technologies LLC:
http://www.atlasmtt.com/en/products/environmental_testing/
- [10] Ente Nazionale Italiano di Unificazione (UNI), *UNI 5773:1966 Inchiostri da stampa: metodi di prova. Solidità alla luce.*, Milano (1966)
- [11] Ente Nazionale Italiano di Unificazione (UNI), *UNI 9964:1992 Pigmenti e riempitivi per prodotti vernicianti. Valutazione comparativa della resistenza alla luce.*, Milano (1992)
- [12] American Society for Testing and Materials (ASTM International), *D 6901-04: Standard specification for artists' colored pencils*, West Conshohocken, United States (2004)
- [13] Philips Lighting, *Catalogo 2005 – Lampade Apparecchi Progettazione Novità*, Milano (2005)
- [14] Ente Nazionale Italiano di Unificazione (UNI), *UNI 6812:1971 Inchiostri da stampa. Serie europea di inchiostri primari per la tipografia.*, Milano (1971)
- [15] Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), *CIE No 89/3:1990 On the deterioration of exhibited museum objects by optical radiation*, CIE Technical Collection (1990)
- [16] D. Saunders, J. Kirby, *Wavelength-dependent fading of artists' pigments*, in *Preventive conservation: practice, theory and research*, International Institute for Conservation, 190-194, London (1994)
- [17] sito ufficiale di Edmund Optics (EO): <http://www.edmundoptics.com/onlinecatalog/>
- [18] a cura di C. Oleari, *Misurare il colore. Spettrofotometria, fotometria e colorimetria. Fisiologia e percezione*, ed. Hoepli, Milano (1998)

ELABORAZIONE DEI DATI RACCOLTI

Durante le prove di invecchiamento accelerato descritte nel capitolo precedente, sono stati raccolti i dati spettrofotometrici relativi all'evoluzione cromatica dei campioni di inchiostro da stampa. Successivamente, tali dati sono stati elaborati nelle modalità descritte in questo capitolo tramite algoritmi implementati in linguaggio di programmazione MatLab¹. Per prima cosa sono state esaminate le evoluzioni temporali nell'andamento del coefficiente di riflessione spettrale caratteristico di ogni provino di colore e poi, dopo opportuna trasformazione matematica, anche negli spostamenti delle terne di coordinate cromatiche all'interno degli spazi colore Lxy e L*a*b*. Queste analisi sono servite a valutare i viraggi del colore apparente in termini di luminosità e componenti fondamentali giallo-blu e rosso-verde. Il passaggio seguente è stato quantificare le differenze cromatiche in funzione dell'esposizione radiante ricevuta dal provino di colore: tutte le curve di invecchiamento risultanti presentano andamento di tipo esponenziale quindi sono state parametrizzate come funzioni del tipo $\Delta E = K \cdot (1 - \exp(-H/\tau))$, dove i coefficienti K e τ risultano caratteristici per ogni tinta. Infine dalle funzioni di invecchiamento ottenute, seguendo quanto riportato in letteratura, sono state ricavate le curve di sensibilità degli inchiostri e le rispettive curve di danno indicanti la soglia di esposizione massima sopportata prima di raggiungere una variazione cromatica percepibile dall'occhio umano. Queste curve saranno poi utili per dimensionare futuri sistemi di illuminazione dedicati ad oggetti stampati con sostanze analoghe a quelle esaminate. I risultati riscontrati ad ogni passaggio dell'elaborazione hanno in parte confermato quanto riscontrato in letteratura riguardo le caratteristiche generiche del fotodegrado, in altra parte hanno dimostrato le peculiarità tipiche del materiale scelto per gli esperimenti, cioè gli inchiostri da stampa esaminati.

Coefficiente di riflessione spettrale

Il coefficiente di riflessione spettrale di ogni inchiostro è ottenuto dal rapporto tra le misure effettuate tramite spettroradiometro dello spettro della luce riflessa alternativamente dal campione di bianco standard e dal provino in esame, che rappresentano rispettivamente la luce incidente sulla superficie colorata e la corrispondente luce riflessa da essa. Il file dati in uscita dallo strumento in formato testo è opportunamente convertito in una matrice le cui righe corrispondono alle singole acquisizioni che possono quindi essere comodamente trattate come vettori per le successive elaborazioni. In presenza di più punti di campionamento, è considerata solamente la media delle misure corrispondenti ad ognuno.

Per un'immediata analisi preliminare, tutti gli andamenti dei coefficienti di riflessione acquisiti periodicamente durante la prova di invecchiamento forzato sono stati riportati su un unico grafico suddivisi per campione, come rappresentato in Fig. 70. I dati utilizzati sono quelli raccolti durante l'esperimento

¹ MatLab è l'abbreviazione di Matrix Laboratory, l'ambiente di calcolo per l'analisi numerica creato dalla *The MathWorks*.

codificato INT_2 in quanto, tra tutte le prove condotte, è quello che ha raggiunto il completo sbiadimento delle tinte e durante il quale sono stati condotti il maggior numero di campionamenti. Appare subito evidente come tutti i colori subiscano una sostanziale trasformazione che si sviluppa con l'iniziale appiattimento dello spettro, in cui picchi e valli vengono gradualmente attenuati verso un valore medio, ed il successivo aumento dell'ampiezza di ciascuna lunghezza d'onda che tende al valore massimo unitario. Per i colori magenta, giallo e rosso che presentano un andamento pressoché a gradino, questo consiste semplicemente nel graduale innalzamento dei valori di coefficiente delle lunghezze d'onda precedenti a quella corrispondente al ginocchio², nell'ordine pari a 634 nm, 532 nm e 629 nm. Per le restanti tinte, che invece sono caratterizzate da un picco nell'intorno della propria lunghezza d'onda dominante, si riscontrano due diversi processi di livellamento rispetto al resto dello spettro. Nel caso del colore verde, ad esempio, il massimo relativo individuato a 524 nm permane in posizione pressoché fissa durante tutto il processo di invecchiamento, continuando a crescere di valore sebbene diminuisca lo scarto con i coefficienti di riflessione corrispondenti alle lunghezze d'onda circostanti. Nei campioni di ciano e blu, invece, il valore di picco presente nell'andamento originario subisce dapprima un forte abbassamento, rispettivamente del 26,5% e del 16,6%, ed una netta traslazione a destra, pari nell'ordine a 20 nm e 12 nm, per poi riprendere a salire come tutto il resto dello spettro continuando però a spostarsi verso valori di lunghezze d'onda più alte. Questa lenta deviazione del punto di massimo relativo dello spettro di riflessione potrebbe indicare una variazione nella percezione visiva della tinta del provino, che sarà comunque verificata in seguito valutando la posizione delle coordinate tricromatiche $L^*a^*b^*$. In Tab. 13 sono riportati le ampiezze e le corrispondenti lunghezze d'onda dei picchi relativi in questi tre campioni registrati durante la prova di invecchiamento accelerato INT_2 per un rapido confronto dei rispettivi cambiamenti. Gli stessi valori e posizioni sono stati rilevati anche nei campionamenti effettuati durante tutte le altre prove a spettro intero (INT_1, INT_3, ALTO_1, MEDIO_1, BASSO_1), invece nei test con filtri monocromatici emerge che il picco diminuisce la propria ampiezza ma non subisce alcuna traslazione visibile. I due gruppi di prove, però, differiscono fortemente tra loro sia per la composizione spettrale della radiazione incidente, sia per il valore di irraggiamento raggiunto, inferiore addirittura di un fattore 100 per certi filtri, è probabile allora che questi due parametri influenzino il processo di evoluzione del viraggio di colore.

Tale comportamento è confermato esaminando gli andamenti dei coefficienti di riflessione spettrale dei campioni di inchiostri durante il fotodegrado in termini di valore medio e di varianza dell'andamento. Il primo rappresenta la quantità di luce complessivamente riflessa dal colore considerato e sarà chiamato di seguito coefficiente di riflessione globale, anche se impropriamente³, mentre la seconda risulta essere proporzionale al numero ed all'ampiezza dei dislivelli presenti nello spettro. In Fig. 71 sono riportati gli andamenti di queste due grandezze durante la prova di invecchiamento forzato INT_2: per ogni colore dei provini si assiste ad una continua crescita del coefficiente di riflessione globale contemporaneamente ad un'analogo riduzione della sua varianza. Questo significa che le tinte tendono nel corso dell'invecchiamento sia a riflettere più luce, quindi stanno diventando più luminose, sia ad avere uno spettro più piatto ed ampio, cioè stanno desaturandosi. Utilizzando i dati della prova INT_1 si è concentrata l'analisi del coefficiente di riflessione globale sulle prime ore del processo (Fig. 72), così da poter evidenziare nuovamente l'anomalo comportamento dell'inchiostro color ciano che all'inizio diminuisce il proprio valore medio a causa del netto abbassamento del picco massimo e successivamente riprende a salire.

2 Si intende come ginocchio il valore dell'ascissa la cui ordinata è pari all'80% del valore finale e quindi a 0,8.

3 Per definizione il coefficiente di riflessione globale di una superficie equivale al proprio coefficiente di riflessione spettrale pesato per la curva di sensibilità dell'osservatore standard considerato. In questa sede, però, si è voluto tralasciare tale particolare ed è stato attribuito peso equivalente ad ogni radiazione dal momento che interessava la variazione complessiva nell'intervallo spettrale del visibile. Per semplicità, si userà comunque la stessa denominazione all'interno del testo.

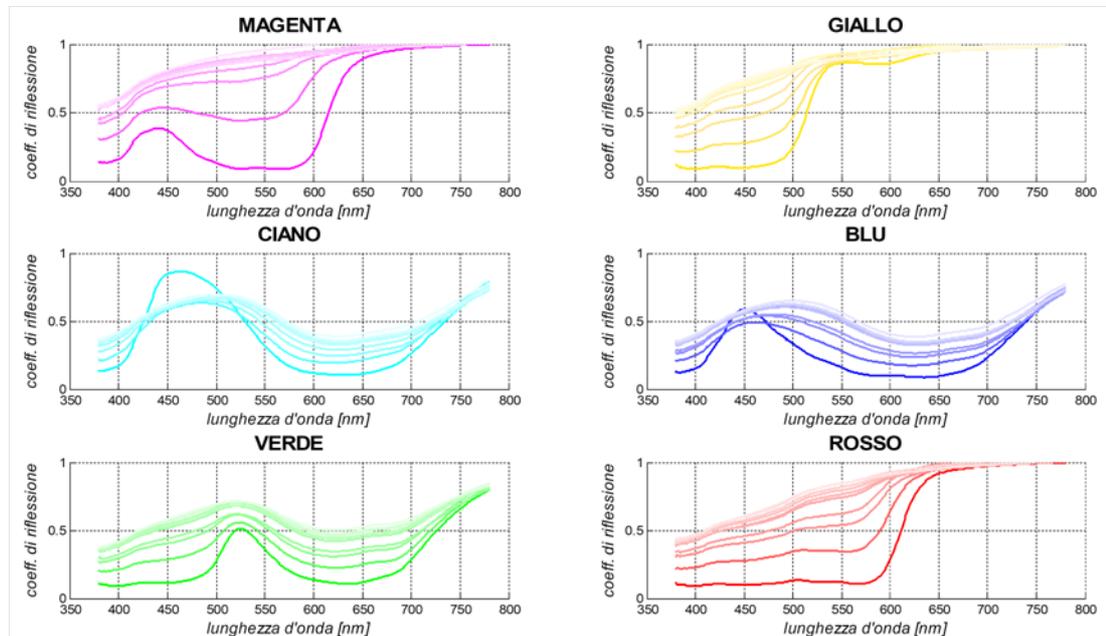


Fig. 70: Evoluzione complessiva degli spettri di riflessione durante la seconda prova di invecchiamento accelerato a spettro intero: campionamenti eseguiti dopo 0, 24, 64.5, 90, 160, 185, 200, 230, 250, 320 ore

	CIANO		BLU		VERDE	
	Valore Massimo	Posizione [nm]	Valore Massimo	Posizione [nm]	Valore Massimo	Posizione [nm]
1	0,8636	464,0	0,5889	450,0	0,5128	524,0
2	0,6342	485,0	0,4911	462,0	0,5586	523,0
3	0,6526	491,0	0,5391	474,0	0,6148	522,0
4	0,6782	493,0	0,5504	477,0	0,6202	521,0
5	0,6795	499,0	0,6128	490,0	0,6787	520,0
6	0,6949	501,0	0,6223	491,0	0,7030	521,0
7	0,6673	499,0	0,6041	492,0	0,6836	519,0
8	0,6939	500,0	0,6217	494,0	0,7125	520,0
9	0,6908	502,0	0,6273	494,0	0,7153	520,0
10	0,6977	504,0	0,6500	500,0	0,7118	520,0

Tab. 13: Valori di picco e posizioni dei massimi relativi negli spettri dei coefficienti di riflessione dei campioni di colore ciano, blu, verde registrati durante la prova INT_2

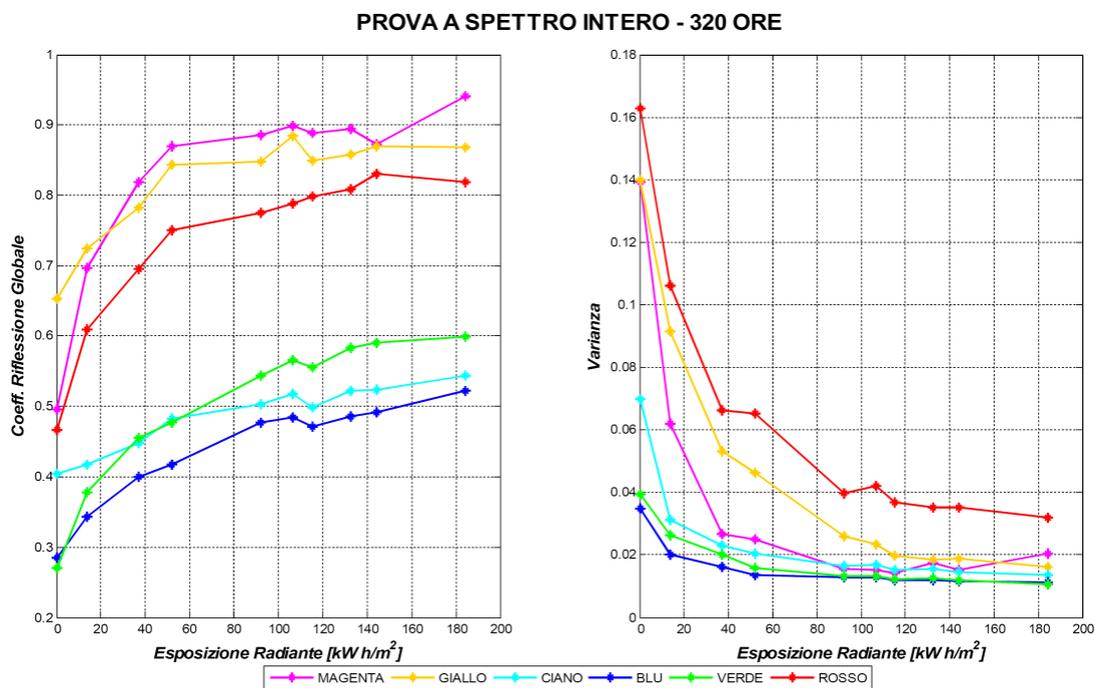


Fig. 71: Andamenti del coefficiente di riflessione globale (sinistra) e della varianza (destra) per i campioni di inchiostro sottoposti ad irraggiamento per 320 ore (prova INT_2)

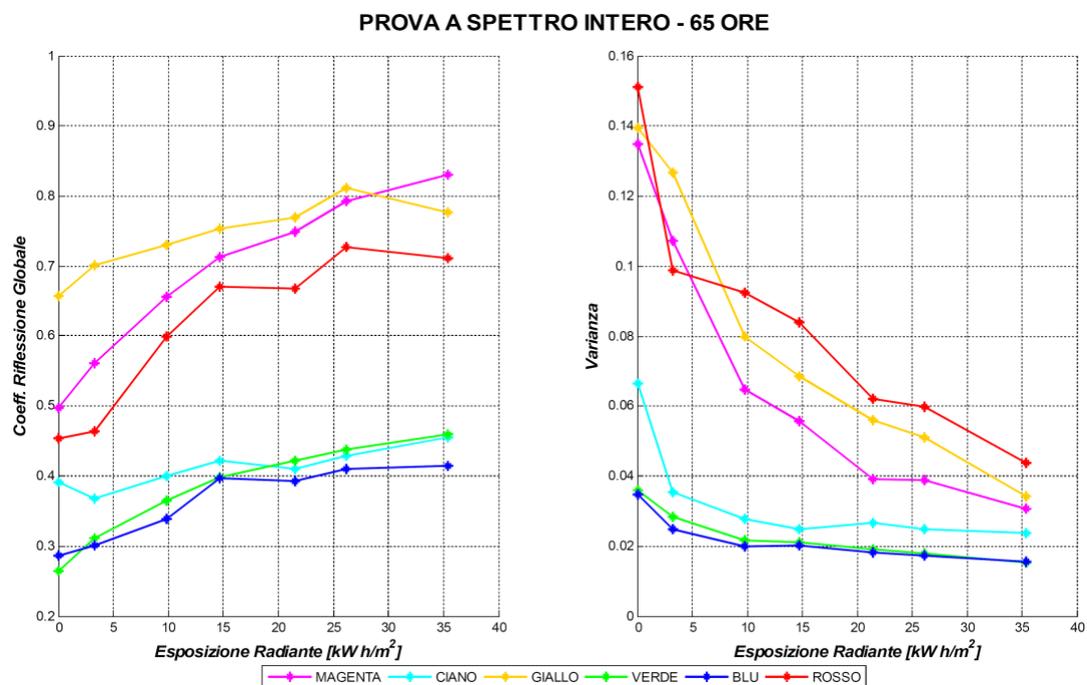


Fig. 72: Andamenti del coefficiente di riflessione globale (sinistra) e della varianza (destra) durante le prime 65 ore di invecchiamento (prova INT_1) dove si nota l'anomalo comportamento dell'inchiostro color ciano

Analoghe elaborazioni sono state poi estese anche alle altre prove condotte con esposizione a spettro intero della sorgente per confrontare il comportamento a diverse intensità di irraggiamento dei campioni. L'evoluzione del coefficiente di riflessione globale degli inchiostri e della varianza dei rispettivi spettri sembra sempre seguire un andamento temporale di tipo pressoché esponenziale, qualsiasi sia la tinta del provino o le condizioni di irraggiamento. In altre parole, si hanno variazioni consistenti durante il primo periodo di irraggiamento ed un successivo rallentamento finché si raggiunge una forma finale definitiva e caratteristica per ciascun colore. Ciò è confermato anche dalla semplice osservazione delle curve dei coefficienti di riflessione spettrale registrate durante la prova (Fig. 70): si nota che le prime sono molto più distanziate per la maggior parte delle componenti spettrali rispetto alle acquisizioni conclusive che arrivano quasi a sovrapporsi tra loro.

Un'ultima verifica svolta sui coefficienti di riflessione spettrale degli inchiostri riguarda la loro velocità di variazione presentata durante il processo di invecchiamento da ogni singola componente dello spettro del visibile. Quindi per ciascuna lunghezza d'onda si sono calcolati gli scostamenti relativi tra i valori originali del coefficiente e quelli dopo una certa dose di esposizione H . Per semplicità ed a titolo di esempio, si riportano in Fig. 73 le variazioni percentuali così calcolate per le lunghezze d'onda da 400 nm a 780 nm con passo 50 nm determinate nella prova INT_2. A prima vista, anche da questi grafici si può riscontrare l'andamento esponenziale delle modifiche nelle caratteristiche colorimetriche degli inchiostri testati in funzione dell'esposizione radiante: infatti, per ogni componente spettrale il coefficiente di riflessione raggiunge rapidamente la propria escursione massima che poi mantiene pressoché costante per tutto il resto dell'esperimento. Il valore della deviazione e la rispettiva velocità di salita sono ovviamente diverse per ogni lunghezza d'onda e colore, dipendendo dall'andamento dello spettro di riflessione di quest'ultimo, per tanto nelle tinte con andamento a gradino gli scostamenti si hanno solamente nella parte di spettro precedente al ginocchio dopo il quale risultano invece trascurabili. Ancora una volta si ha la dimostrazione del comportamento anomalo dei provini di inchiostro ciano e blu che nell'intorno di 450 nm diminuiscono il proprio coefficiente di riflessione spettrale, mentre nell'intervallo dai 600 nm ai 700 nm seguono l'andamento del colore verde. A parità di lunghezza d'onda, lo scarto maggiore si verifica per il campione di inchiostro magenta nella banda dei 550 nm equivalente ad otto volte il suo valore di origine, mentre i colori ciano e blu riportano le variazioni minime a tutte le componenti spettrali perché non superano mai il 300% del coefficiente iniziale. In conclusione, si può effettivamente constatare che i cambiamenti maggiori riguardano la banda di lunghezze d'onda più basse, soprattutto quelle comprese tra i 450 nm ed i 550 nm, mentre nell'estremità opposta, intorno a 750 nm, le variazioni presentano lo stesso ordine di grandezza delle incertezze degli strumenti e per tanto sono prive di significato in tutti i casi esaminati, sia quando l'intensità di partenza ha valore unitario come per i colori magenta, giallo e rosso, sia per valori più bassi come per le altre tinte. I risultati che sono stati ora esposti sono equivalenti e concordano con quelli ottenuti dalla stessa analisi effettuata sui dati raccolti nelle altre prove a spettro intero.

Coordinate tricromatiche negli spazi colore

I coefficienti di riflessione spettrale misurati durante le prove sono convertiti mediante le formule di conversione discusse al Capitolo 1 in terne di coordinate tricromatiche dello spazio (x,y) CIE 1931 e del sistema CIELAB. Il primo è stato scelto perché consente una descrizione psicofisica del colore tramite le sue proprietà spiegate al Capitolo 1, il secondo invece fornisce la valutazione delle differenze di percezione dell'occhio umano causate dal processo di invecchiamento.

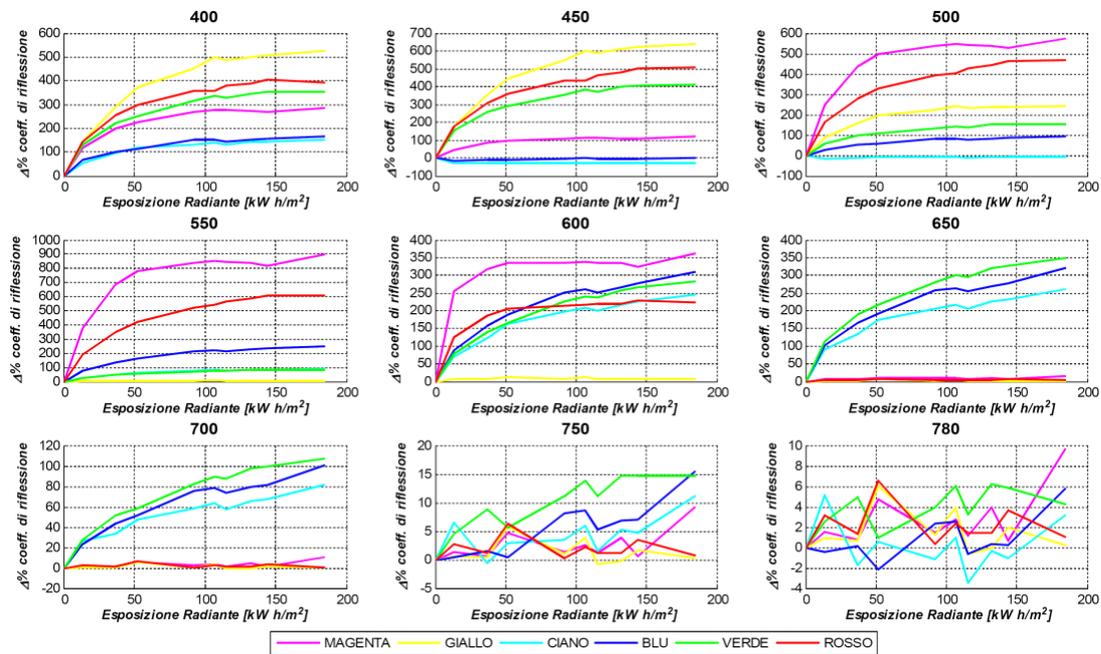


Fig. 73: Variazioni percentuali rispetto al valore iniziale dei coefficienti di riflessione spettrale per singole lunghezze d'onda, registrate durante la prova di invecchiamento accelerato INT_2.

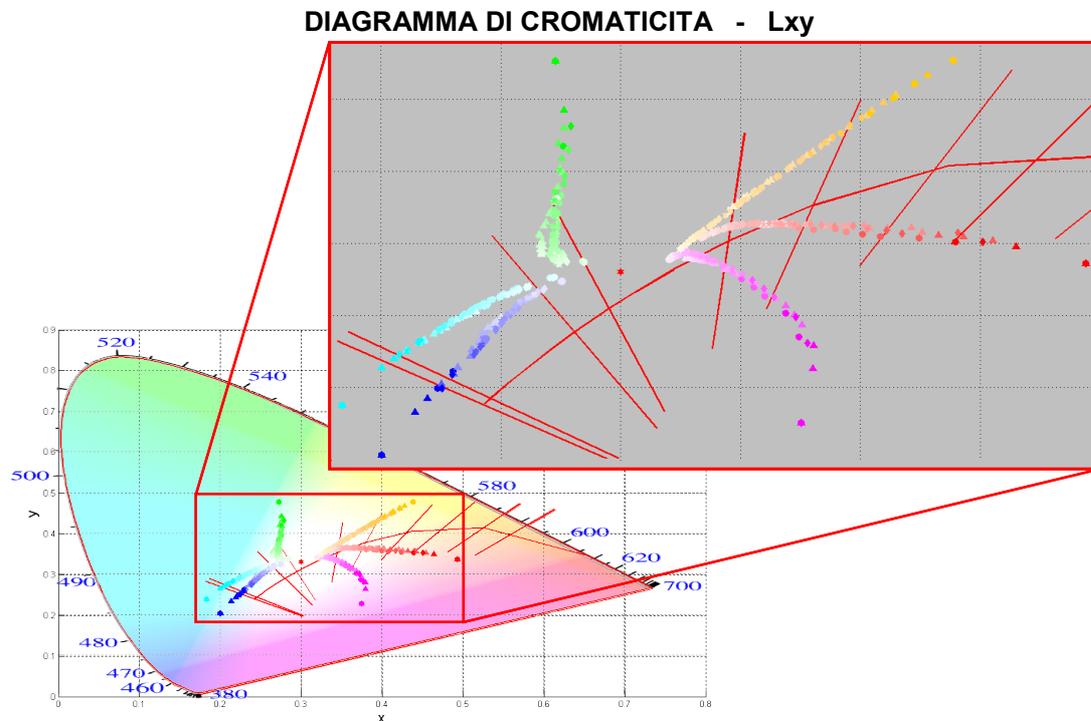


Fig. 74: Punti di cromaticità nello spazio (x,y) CIE 1931 corrispondenti ai campionamenti ad intervalli regolari dei campioni sottoposti ad invecchiamento durante le prove INT_3 (asterischi) ALTO_1 (cerchi) MEDIO_1 (rombi) e BASSO_1 (triangoli)

Con il diagramma di cromaticità Lxy , quindi, si vogliono rappresentare graficamente la lunghezza d'onda dominante o la purezza di eccitazione dei colori misurati e le eventuali combinazioni lineari esistenti tra loro. Ma siccome le distanze vettoriali così calcolate non corrisponderebbero alle differenze cromatiche percepite dall'osservatore, si deve ricorrere allo spazio cromatico $L^*a^*b^*$. Quest'ultimo, essendo uno spazio di tipo metrico, permette di quantificare la differenza di colore sia in termini qualitativi verificando le direzioni di traslazioni dei punti colore, sia quantitativi calcolando la distanza ΔE tra due punti al suo interno. Siccome questo spazio tiene conto della dipendenza del colore percepito rispetto all'illuminante con cui lo si sta guardando a causa dell'adattamento dell'occhio, per il calcolo delle coordinate è necessario definire tale illuminante di riferimento e l'osservatore scelto. Nel caso specifico è stato scelto lo spettro dell'illuminante standard D65, che rappresenta la luce solare diurna, che è da sempre il punto di riferimento dell'uomo, e l'osservatore standard CIE 1931.

In Fig. 74 è riportato un ingrandimento del diagramma Lxy sulla porzione di interesse per i punti cromatici corrispondenti agli spettri di riflessione degli inchiostri esaminati periodicamente durante il processo di invecchiamento, al fine di visualizzarne le evoluzioni cromatiche. Sullo stesso grafico sono riportati contemporaneamente le cromaticità dei rilievi effettuati durante le prove INT_3, rappresentati dagli asterischi, ALTO_1, i cerchi, MEDIO_1, i rombi, e BASSO_1, i triangoli. Si nota subito che tutti gli insiemi di punti sono accorpati tra loro con una dispersione minima, ad indicare che l'andamento dei cambiamenti cromatici è caratteristico di ogni tinta e non è influenzato dal valore dell'irraggiamento complessivo ricevuto dai provini. Quest'ultima influisce, invece, sulle variazioni cromatiche misurate con gli stessi intervalli di tempo durante le diverse prove: infatti, la coppia di punti rappresentanti due campionamenti successivi eseguiti durante una determinata prova presenta una distanza reciproca maggiore rispetto ai punti dei corrispondenti campionamenti eseguiti durante una prova con irraggiamento complessivo minore. In ogni caso, l'andamento temporale seguito da ogni colore è equivalente a quello riscontrato e descritto nel paragrafo precedente: all'inizio le variazioni sono rapide, infatti i punti sono molto più distanziati tra loro rispetto alla fine dell'esposizione, dove tendono tutti ad avvicinarsi, pur essendo a parità di intervallo di acquisizione.

I punti degli inchiostri originali giacciono nello spazio intermedio tra il luogo dello spettro⁴ e la curva di cromaticità del corpo nero⁵ in quanto i loro colori presentano una bassa saturazione perché il loro spettro di riflessione è ampio e pertanto poco simile a quello di uno stimolo monocromatico. Osservando gli insiemi dei punti riportati sul diagramma, si nota che nonostante questo ogni tinta mostra la tendenza a desaturare ulteriormente portandosi verso la zona degli stimoli acromatici⁶, situata nell'intorno dello stimolo equi-energetico di coordinate $(x, y) = (0,33 ; 0,33)$, indicato dal pallino rosso isolato al centro. Inoltre, durante l'evoluzione verso la zona centrale del diagramma, i punti relativi ai provini di rosso e di giallo sono pressoché allineati lungo una retta, mentre quelli di verde e di magenta descrivono una traiettoria curvilinea fortemente accentuata. Questo significa che nel primo caso i campioni mantengono invariata la loro lunghezza d'onda dominante durante tutta la durata della prova, mentre per i secondi tale caratteristica continua a modificarsi. I campioni di blu e di ciano, invece, presentano un comportamento intermedio: inizialmente le coppie di coordinate corrispondenti ai primi campionamenti giacciono su una retta distinta da quella su cui si trovano le altre misure, per tanto sono definite due lunghezze d'onda dominanti diverse.

4 Si definisce *luogo dello spettro* o *spectrum locus* la curva sul diagramma di cromaticità (x,y) CIE 1931 dell'insieme di punti corrispondenti alle cromaticità delle radiazioni monocromatiche delle varie lunghezze d'onda appartenenti allo spettro del visibile.

5 La *curva di cromaticità del corpo nero* è il luogo di punti sul diagramma di cromaticità (x,y) CIE 1931 che rappresentano l'andamento di cromaticità del corpo nero a diverse temperature.

6 Lo *stimolo di colore acromatico* è il flusso radiante capace di produrre la sensazione di un *colore acromatico*, cioè un colore neutro e privo di tinta come per esempio il bianco, il grigio ed il nero.

Riportando gli stessi punti nel diagramma di cromaticità $L^*a^*b^*$ è possibile evincere anche la percezione cromatica di tali spostamenti seguendone le evoluzioni tra i diversi quadranti dello spazio tridimensionale CIELAB (Fig. 75). Anche in questo caso sono riportati i punti delle misure durante più prove di invecchiamento e di nuovo i luoghi dei punti si distinguono perfettamente per ogni campione.

Gli inchiostri di colore giallo e rosso si riconfermano come i più stabili in termini di tinta, in quanto i loro spostamenti avvengono all'interno di un semipiano verticale, infatti i punti visibili sul piano a^*b^* con luminosità L^* costante (riquadro c di Fig. 75) sono contenuti su due rette pressoché parallele rispettivamente all'asse b^* e all'asse a^* . Questo significa che le proporzioni tra le componenti verde – rosso nel primo caso, e giallo – blu nel secondo, si mantengono costanti e si è in presenza di sola desaturazione del colore. La conferma si ha anche osservando che la luminosità dei due campioni è in continua crescita durante le prove (riquadri a e b di Fig. 75), aumentando addirittura del doppio per il provino rosso.

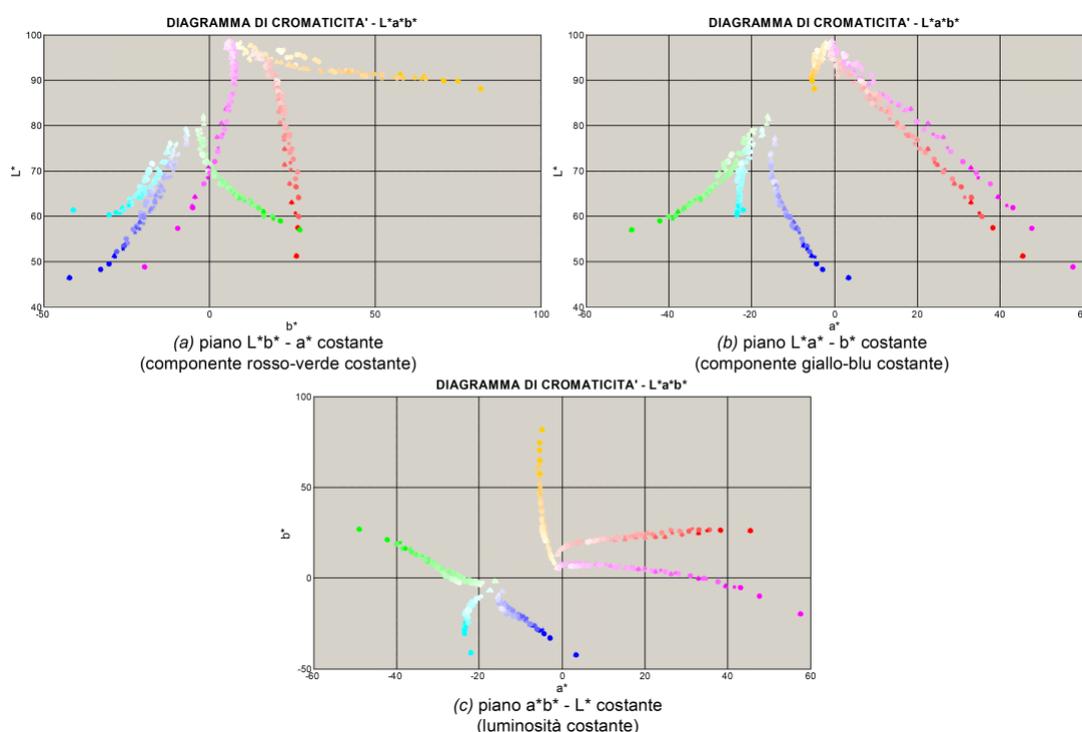


Fig. 75: Proiezioni dello spazio colore tridimensionale CIELAB con i punti di cromaticità dei campioni analizzati durante le prove di invecchiamento forzato

Al contrario, i campioni di colore blu, verde e ciano presentano sia viraggi di saturazione, infatti sono consistenti gli scarti ΔL^* durante le prove (riquadri a e b di Fig. 75), sia di tinta in quanto la retta che rappresenta l'evoluzione dei loro punti taglia in diagonale i quadranti del piano orizzontale a^*b^* a luminosità L^* costante (riquadro c di Fig. 75).

Altra particolarità che risalta di più rispetto al diagramma di cromaticità (x,y) CIE 1931 è la presenza di due centri di confluenza delle tinte: i colori freddi, verde ciano e blu, convergono tutti verso un punto di acromaticità che sembrerebbe essere nettamente distinto da quello verso cui si dirigono i colori caldi, rosso giallo e magenta. La differenza non è solo dal punto di vista della luminosità, molto più alta per le tinte calde (riquadri a e b di Fig. 75), ma anche nella composizione cromatica: il punto di arrivo dei colori freddi è nettamente traslato verso sinistra sull'asse b^* (riquadro c di Fig. 75) rispetto all'altro che è situato in prossimità del centro del diagramma (punto di acromaticità assoluta), il che indica la permanenza di una certa quantità della componente verde nel tinta acromatica finale.

Curve di invecchiamento e principio di reciprocità

Nello spazio colore CIELAB la differenza di colore percepita tra i campionamenti di due istanti diversi dello stesso provino è valutabile quantitativamente come la distanza euclidea della coppia di punti corrispondenti alle due misure effettuate, secondo la seguente espressione:

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_0^*)^2 + (a_1^* - a_0^*)^2 + (b_1^* - b_0^*)^2}$$

dove (L_0^*, a_0^*, b_0^*) e (L_1^*, a_1^*, b_1^*) sono le due terne di coordinate rispettivamente del punto P_0 , che rappresenta il colore originale in esame, e del punto P_1 , della stessa tinta nell'istante t . Tali differenze sono riportate in funzione dell'*esposizione radiante* (Fig. 76), cioè dell'energia radiante ricevuta dai provini durante l'invecchiamento forzato che è pari all'integrale nel tempo della potenza radiante incidente sulle loro superfici; in questo caso, visto che la prova è stata condotta mantenendo costanti l'intensità luminosa e le posizioni reciproche campioni-lampada, l'esposizione radiante è equivalente al prodotto tra l'irraggiamento totale medio fornito dalla sorgente di prova e il tempo di esposizione in ore. Sul grafico così ottenuto si riescono a discernere tanti insiemi di punti quanti sono i campioni di colori esaminati, ognuno dei quali presenta un andamento spiccatamente di tipo esponenziale che è stato approssimato con una funzione del tipo:

$$\Delta E = K \cdot (1 - \exp(-\beta \cdot H))$$

dove K rappresenta l'escursione massima a cui tende la tinta quando è sottoposta ad invecchiamento, mentre β descrive la velocità con cui avviene tale variazione: maggiore è il suo valore e più rapida sarà la salita verso il regime del fenomeno. Entrambi i parametri sono ricavati in modo empirico dalle differenze cromatiche calcolate per ogni campione nel corso dei test di esposizione forzata tramite il metodo dei minimi quadrati⁷ e sono riepilogati in Tab. 14, insieme ai valori di irraggiamento complessivo dei campioni ed il rapporto tra la componente di ultravioletto e del visibile. Questo servirà a rapportare meglio tali grandezze tra di loro nelle elaborazioni successive per verificare come influenzano il processo.

Confrontando tra loro i risultati ottenuti dalle prime due prove effettuate, INT_1 e INT_2, si nota subito che a parità di colore considerato i coefficienti K presentano uno scarto pari ad almeno 8 unità, mentre le coppie di valori di β differiscono fino ad un fattore 5. Nonostante questo, nel grafico di Fig. 76 appare chiaro come i dati raccolti, rappresentati dalle crocette quelli della prova INT_1 e dai triangoli quelli di INT_2, siano invece coincidenti nel tratto di tempo comune e che entrambi i due insiemi possano essere correlati dalla stessa curva di interpolazione ottenuta considerandone l'unione, individuata dai punti cerchiati. In effetti, le due prove sono state condotte con le stesse modalità e differiscono solamente nel tempo complessivo di esposizione, come riportato nella tabella riepilogativa di Capitolo 4, che ha permesso di ottenere lo sbiadimento dei campioni solo alla fine di INT_2. È ovvio che alla prova INT_1 si ha un'insufficienza di dati e quindi i relativi parametri K e β non sono da ritenersi validi. In conclusione, per il calcolo dei coefficienti delle curve di degrado è importante che la prova si protragga fino a raggiungere il valore di regime della variazione cromatica. Per evitare valutazioni solamente visive sullo stato dei campioni, è stato deciso che lo sbiadimento dei provini può ritenersi raggiunto quando le differenze cromatiche reciproche tra due campionamenti consecutivi sono minori o uguali al 2% della rispettiva differenza assoluta dal colore originale. Inoltre, si è deciso che i campionamenti delle prove successive siano eseguiti con la stessa frequenza temporale in modo da ridurre gli errori di approssimazione delle curve di invecchiamento e rendere paragonabili i risultati dei test.

⁷ Il *metodo ai minimi quadrati* è una tecnica di ottimizzazione che permette di trovare una funzione che si avvicini il più possibile all'interpolazione di un insieme di dati. È così chiamata in quanto la funzione trovata dev'essere quella che minimizza la somma dei quadrati delle distanze dai punti dati. Questo metodo va distinto da quelli per interpolazione dove si richiede che la funzione calcolata passi esattamente per i punti dati.

codice prova		INT_1	INT_2	INT_3	ALTO_1	MEDIO_1	BASSO_1
irraggiamento totale [W/m ²]		544,000	576,500	520,660	731,530	601,300	345,300
rapporto UV / RAD [%]		8,80	10,87	5,56	2,31	6,52	5,35
K	magenta	72,7300	82,2479	79,5871	79,4457	79,5792	75,7064
	giallo	57,3539	69,7783	73,9671	73,1104	71,6211	64,1815
	ciano	24,9715	36,8052	31,5969	31,7646	29,8886	23,4082
	blu	37,4328	50,0760	43,7743	43,8903	42,4117	35,4143
	verde	38,5804	46,6540	45,4046	45,7344	44,8515	40,4876
	rosso	49,8462	61,2231	62,7176	63,0826	62,6629	55,0511
β	magenta	1,02E-04	6,07E-05	4,33E-05	3,42E-05	4,14E-05	4,08E-05
	giallo	8,57E-05	3,14E-05	2,16E-05	1,93E-05	2,48E-05	2,44E-05
	ciano	2,17E-04	4,27E-05	4,09E-05	2,88E-05	4,45E-05	7,46E-05
	blu	1,37E-04	4,21E-05	3,67E-05	2,69E-05	3,67E-05	4,84E-05
	verde	1,32E-04	4,28E-05	3,07E-05	2,60E-05	3,37E-05	3,60E-05
	rosso	9,10E-05	3,23E-05	2,52E-05	2,08E-05	2,57E-05	2,96E-05

Tab. 14: Coefficienti caratteristici del processo di invecchiamento per ogni campione di inchiostro testato durante tutte le prove effettuate a spettro intero.

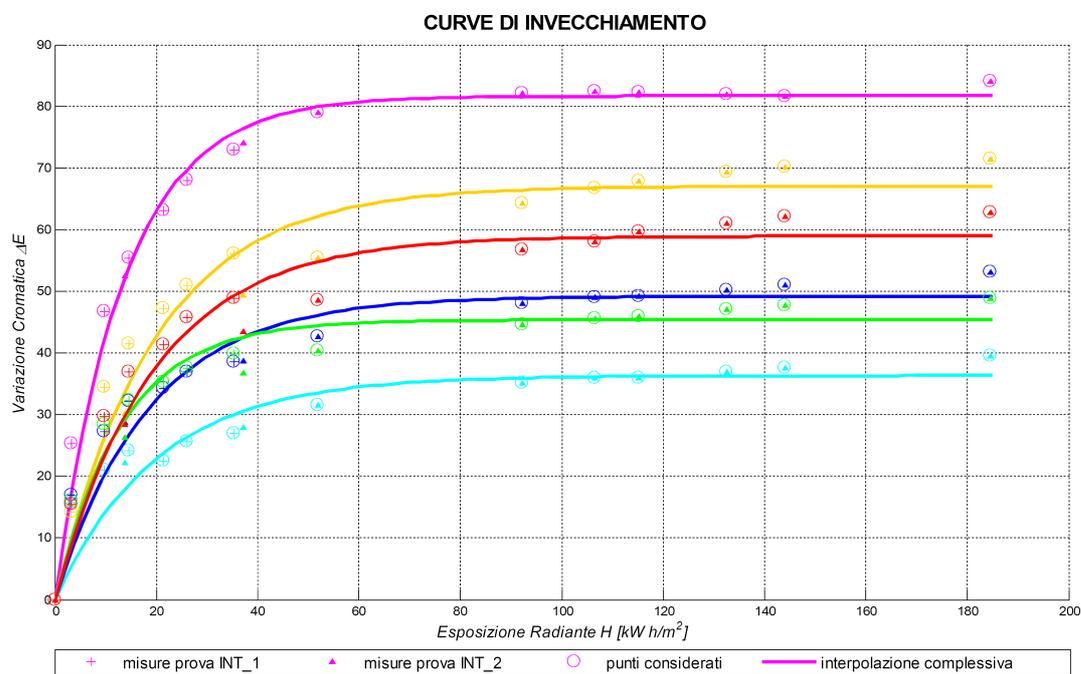


Fig. 76: Confronto tra l'insieme di dati raccolti durante la prova INT_1 (rappresentati dai triangoli) con quelli relativi alla prova INT_2 (croci) e le curve di invecchiamento ottenute considerando l'unione dei due insiemi (riconoscibili dal pallino)

Allo scopo di riscontrare un'eventuale correlazione tra i parametri K e β delle curve di degrado e l'energia radiante ricevuta dai campioni corrispondente, si raffrontano tra loro i risultati delle prove INT_3, ALTO_1, MEDIO_1 e BASSO_1 che sono state condotte tutte insieme nello stesso periodo di tempo e soprattutto con lo stesso intervallo di campionamento così da presentare uguale numero di punti. Durante il loro svolgimento, i provini sono stati esposti alla medesima sorgente ma in posizioni tali da ricavarne intensità di irraggiamento progressivamente scalate e rapporti diversi tra la potenza radiante delle radiazioni di ultravioletto rispetto a quella del visibile. In questo modo sarà possibile effettuare dei confronti incrociati tra le varie prove per tentare di separare il contributo dei due parametri, irraggiamento complessivo e composizione spettrale della radiazione incidente. Ad esempio, la prova INT_3 presenta intensità di irraggiamento doppia rispetto alla prova BASSO_1, comunque entrambe sono caratterizzate dallo stesso rapporto di radiazione UV e visibile. Al contrario, l'irraggiamento di ALTO_1 è confrontabile con quello di MEDIO_1 ma i due contributi di ultravioletto sono uno la metà dell'altro. Questi raffronti servono sia come verifica del principio di reciprocità ipotizzato nel Capitolo 3, sia per valutare l'influenza della radiazione ultravioletta presente nella sollecitazione luminosa sull'evoluzione cromatica del campione: ci si aspetta che i parametri K e β siano sempre uguali qualsiasi sia il valore di irraggiamento ovvero che aumentino per alti valori percentuali di UV.

Per prima cosa, si sono rappresentate le curve di invecchiamento ottenute da tutte le prove su un unico grafico, suddivise per campione di colore degli inchiostri testati, come mostrato in Fig. 77. Ad un primo esame visivo, esse appaiono praticamente sovrapposte tra di loro; fanno eccezione solamente le curve finali della prova BASSO_1, specie per i provini di colore ciano e blu che sembrano mostrare una diversa condizione di regime. Successivamente, i coefficienti sono stati confrontati prima con i valori di irraggiamento complessivo a cui sono state condotte le corrispondenti singole prove (Fig. 78), e in seguito con i rapporti tra le potenze radianti della componente di ultravioletto rispetto a quella del visibile contenute nelle radiazioni incidenti (Fig. 79).

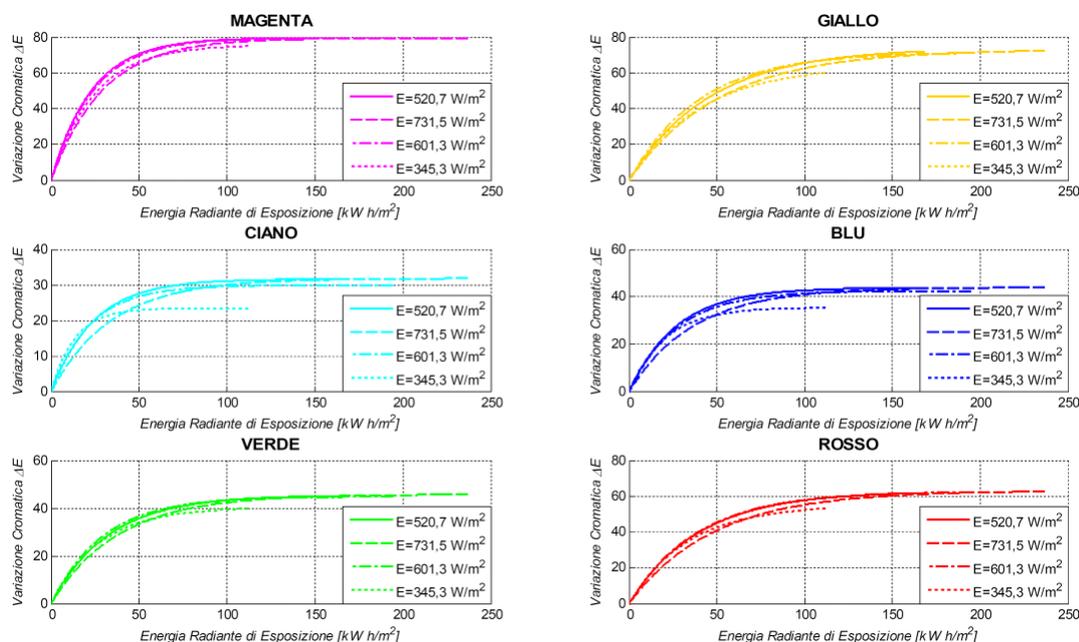


Fig. 77: Confronto grafico tra le curve di invecchiamento ottenute dalle prove INT_3 ALTO_1 MEDIO_1 e BASSO_1 per la verifica del principio di reciprocità

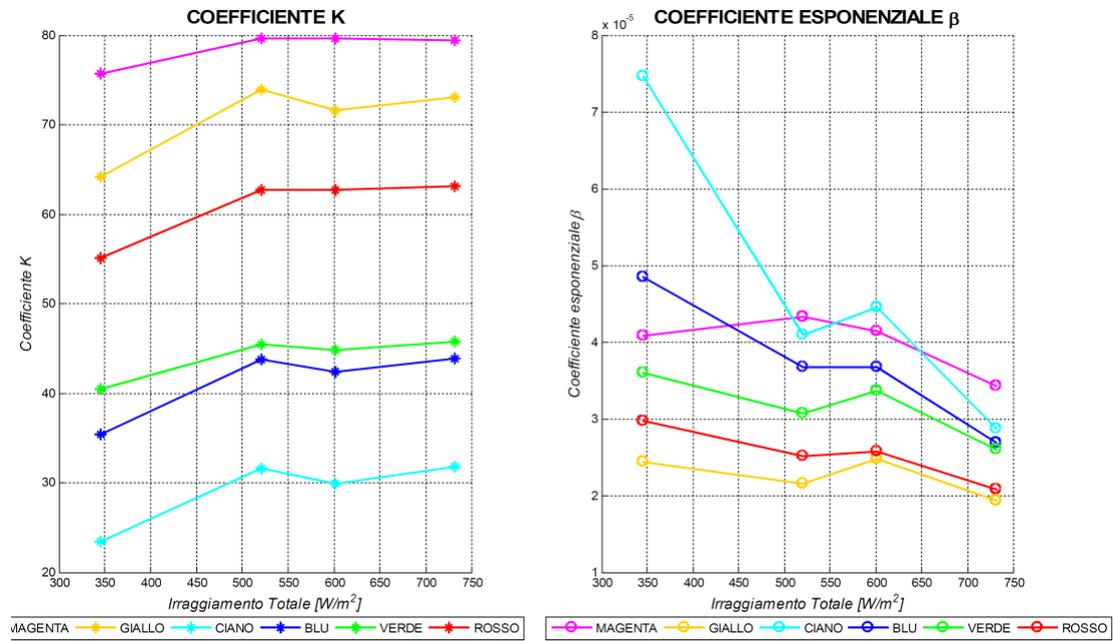


Fig. 78: Coefficienti caratteristici delle funzioni esponenziali rappresentanti il processo di degrado dei singoli campioni nelle prove INT_3 ALTO_1 MEDIO_1 BASSO_1 in funzione dell'irraggiamento totale ricevuto dai campioni di inchiostri

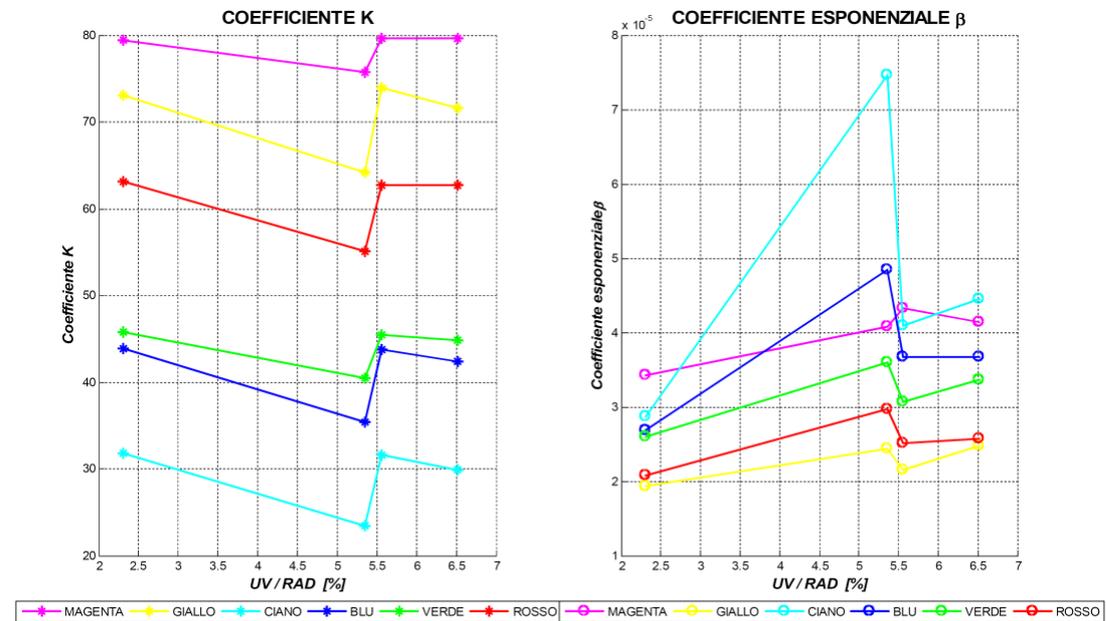


Fig. 79: Coefficienti caratteristici delle funzioni esponenziali rappresentanti il processo di degrado dei singoli campioni nelle prove INT_3 ALTO_1 MEDIO_1 BASSO_1 in funzione del rapporto tra componenti UV e VIS della radiazione incidente

Nei primi grafici di Fig. 78 e Fig. 79 è facile osservare che tutti i campioni presentano i valori più bassi del coefficiente K in corrispondenza della prova BASSO_1, nonostante il suo rapporto tra le radiazioni di ultravioletto e visibile sia confrontabile con quello delle prove INT_3 e MEDIO_1. I parametri K degli altri test, invece, si dimostrano pressoché equivalenti tra loro, indipendentemente dal valore del contenuto di UV come si evince dalla posizione della prova ALTO_1 nel grafico di sinistra di Fig. 79. Per coefficienti esponenziali β , invece, non è così facile trovare una regola generica: oltre gli alti valori presentati nella prova BASSO_1, che non sembrano dipendere né dal valore dell'irraggiamento, né dall'apporto di radiazione UV, le curve non presentano un andamento concorde e parallelo tra di loro come è invece il caso del coefficiente K.

Le analogie tra i valori di K e β per le prove INT_3 e MEDIO_1 che hanno intensità di irraggiamento diverse ma contenuti di UV equivalenti, fa presupporre che il principio di reciprocità sia effettivamente valido; l'ipotesi, però, cade appena si considerano anche i parametri ottenuti con la prova BASSO_1. Tale risultato, unitamente ai valori di coefficiente K uguali per le prove ALTO_1 INT_3 e MEDIO_1 nonostante le differenze tra i rispettivi contenuti di radiazione UV, indica che il valore di irraggiamento dei campioni influenza le variazioni cromatiche massime raggiungibili dagli stessi. E' presumibile che per potenze radianti inferiori ad una determinata soglia (intorno a 500 W/m^2 nel caso specifico) non riescano ad innescarsi particolari reazioni chimiche interne tali per cui l'inchiostro riesce a preservare di più il suo colore originale, riportando una variazione complessiva K più bassa. Invece, il rapporto tra il contenuto di radiazione ultravioletta rispetto alla radiazione visibile potrebbe influire in modo direttamente proporzionale sulla velocità del fenomeno, infatti nella prova ALTO_1 il coefficiente esponenziale β è il più basso tra tutte. Anche in questo caso fa eccezione la prova BASSO_1 e quindi si riconferma l'ipotesi che le reazioni chimiche interne non dipendano solo dalla presenza di specifiche lunghezze d'onda ma che richiedano anche determinati valori di irraggiamento, specie per il campo del visibile. La conferma di simili asserzioni richiede che siano svolte anche analisi a livello chimico degli inchiostri durante l'invecchiamento complementari agli esami colorimetrici oggetto della presente ricerca. In ogni caso, lo studio delle curve di degrado e dei rispettivi parametri descrittivi, K e β , mette in luce l'esistenza di condizioni di esposizione riguardanti l'intensità della radiazione e il contenuto di ultravioletto che potrebbero limitare la validità del principio di reciprocità a causa dell'insorgere di fenomeni di soglia.

Infine si riporta l'attenzione sul fatto che osservando i grafici dei coefficienti K si ritrova sempre la stessa sequenza di colori dei provini: in ordine dal basso verso l'alto si hanno ciano, blu, verde, rosso, giallo, magenta. Questo significa che il colore magenta è la tinta che riporta le variazioni maggiori rispetto alle altre a qualsiasi livello di irraggiamento.

Curve di sensibilità

Seguendo modalità di procedimento analoghe alle prove utilizzando lo spettro intero della sorgente di riferimento, sono state condotte anche le prove di invecchiamento accelerato con esposizioni monocromatiche dei campioni di inchiostri da stampa colorati, scegliendo nuovamente le stesse tinte. Lo spettro della sorgente è stato suddiviso in sette porzioni attraverso sette filtri a banda stretta, capaci di trasmettere lunghezze d'onda monocromatiche che vanno da 400 nm a 700 nm con passo di 50 nm. A causa della stretta ripartizione dello spettro e del basso fattore di trasmissione dei filtri, si ha una netta riduzione nella potenza radiante della sollecitazione luminosa: il rapporto tra l'irraggiamento della prova ALTO_1 e l'irraggiamento minimo ottenuto con il filtro a 405 nm è pari a 176, cioè quasi 2 ordini di grandezza. Questo si traduce in un inevitabile aumento sul tempo di durata della prova stessa. Nell'ipotesi di perfetta validità del principio di reciprocità, le ore necessarie ad effettuare l'esperimento sono

quantificate pari a 6000 ore (equivalenti ad 8 mesi), ma è possibile siano anche di più a causa del mancato contributo dell'ultravioletto e del basso valore di irraggiamento che, come dimostrato nel paragrafo precedente, influenzano la velocità di salita delle curve di invecchiamento. Per ovvi motivi di tempo, quindi, non è stato possibile protrarre il test fino al completo scolorimento dei provini e le variazioni cromatiche ottenute sui campioni non sono percepibili a colpo d'occhio ma solamente tramite un confronto visivo ravvicinato tra i provini invecchiati e quelli originali. In effetti, le differenze relative tra gli ultimi campionamenti consecutivi spaziano in un intervallo compreso tra il 35% ed il 7% contro il 2% impostato nelle prove a spettro intero. Questa insufficienza di dati comporterà inevitabilmente un errore di interpolazione nella ricostruzione delle curve di invecchiamento e nella stima dei parametri K e β , come si era visto in precedenza per la prova INT_1. Tuttavia, si è voluto procedere ugualmente con l'elaborazione dei dati raccolti per ottenere almeno un'analisi qualitativa del fenomeno ed una panoramica del ruolo delle singole bande di radiazioni monocromatiche sul comportamento dei colori.

Anche in questo caso, gli spettri campionati sono stati convertiti nelle terne di coordinate cromatiche dello spazio CIELAB in modo da calcolare le differenze rispetto al colore originale che sono state poi analizzate in funzione dell'esposizione radiante subita dai provini stessi durante il test ed interpolate con il metodo ai minimi quadrati. Le relative curve di invecchiamento risultanti sono rappresentate in Fig. 80 e Fig. 81, suddivise rispettivamente per la lunghezza d'onda caratteristica della radiazione e per la tinta del provino per una più facile lettura ed interpretazione dei grafici. I parametri caratteristici K e β sono riepilogati in Tab. 15 e rappresentati in Fig. 82 in funzione della lunghezza d'onda della sollecitazione incidente. I valori di regime a cui tendono le variazioni finali di ogni campione sono compresi in un intervallo che va da 3 a 30, con l'unica eccezione per il colore giallo con il filtro a 500 nm che raggiunge una differenza massima pari a 58. Considerando una determinata tinta, i coefficienti si differenziano da filtro a filtro senza presentare però un andamento univoco tra una tinta e l'altra: infatti i valori massimi per ognuno dei colori sono individuati in concomitanza di filtri diversi. Più precisamente, questi ultimi ricadono nell'intorno di 600 nm per i colori magenta e rosso, 500 nm per il giallo, 450 nm per il verde e 405 nm per le tinte ciano e blu. Non appare quindi scontato che le sollecitazioni centrate sulle lunghezze d'onda più basse inducano sempre i cambiamenti maggiori, ma ciò potrebbe essere influenzato dai diversi valori di intensità delle radiazioni monocromatiche usate durante le prove di invecchiamento. In ogni caso, si può sicuramente affermare che le basse lunghezze d'onda influiscono sulla rapidità del processo come dimostrato dall'andamento decrescente delle curve di Fig. 82 e dal fatto che nella rappresentazione di Fig. 81 le curve relative all'esposizione ottenuta con i filtri F405 e F450 presentino sempre pendenza massima ad ogni tinta. Unica eccezione a quanto appena descritto è rappresentata dal campione di giallo, il cui valore del coefficiente K prevarica nettamente sopra gli altri nelle bande centrate alle lunghezze d'onda di 450 nm e di 500 nm e la cui velocità di variazione β inizialmente segue un andamento analogo a quello delle altre tinte per poi presentare un massimo relativo nell'intorno dei 600 nm.

La sensibilità di un materiale ad una qualsiasi sollecitazione è pari al danno subito dal materiale per effetto della loro interazione rapportato all'intensità della sollecitazione stessa. Analogamente per valutare la sensibilità degli inchiostri alle singole radiazioni monocromatiche è sufficiente rapportare la variazione cromatica ΔE registrata sulla curva di invecchiamento della rispettiva lunghezza d'onda al corrispondente valore dell'esposizione radiante, cioè l'energia radiante incidente sul campione stesso. In Fig. 83 sono riportate le curve di sensibilità normalizzate al rispettivo valore massimo ottenute applicando la definizione appena descritta alle curve di invecchiamento ottenute nelle varie prove. Come sollecitazione di riferimento, sono stati scelti i seguenti tre diversi valori di esposizione H così da poterne confrontare gli effetti:

- 1) $H = 25000 \text{ W h/m}^2$, come riportato nel lavoro di Saunders e Kirby⁸ ed equivalente all'esposi-

8 D. Saunders, J. Kirby, *Wavelength-dependent fading of artist's pigments*, si veda Capitolo 3 pagina

zione dei campioni ad un illuminamento pari a 50 lx prodotto da lampade fluorescenti di tipo daylight per 8 ore al giorno per circa 40 anni;

- 2) $H = 2500 \text{ W h/m}^2$, uguale ad un decimo dell'energia del primo caso e corrispondente alla fase di salita delle curve di invecchiamento per tutti i campioni;
- 3) $H = 250000 \text{ W h/m}^2$, pari a 10 volte l'energia del primo caso e corrispondente alla fase di saturazione delle curve di invecchiamento di tutti i campioni.

Dall'esame di queste curve si notano subito alcune differenze rispetto a quanto era stato riscontrato in letteratura e che è stato descritto nel precedente capitolo. Per prima cosa, l'andamento seguito dalle curve è diverso per ogni colore degli inchiostri, pertanto risulterebbe piuttosto approssimativo definire un'unica funzione di sensibilità che caratterizzi l'intera categoria. Inoltre, l'andamento dei risultati varia in relazione al valore di esposizione radiante H che è stato usato per calcolare la sensibilità; in particolare, si distinguono due comportamenti a seconda che l'energia radiante considerata ricada nella zona antistante o successiva al ginocchio della curva di invecchiamento di riferimento, cioè nella fase di salita o di saturazione del processo di viraggio del colore. Nel primo caso, per ogni colore, la sensibilità presenta valore unitario alla lunghezza d'onda minima, 405 nm, successivamente decresce fino a valori compresi tra il 40 % e il 20 % ricordando vagamente la curva di danno $D(\lambda)$ proposta nel modello di Berlino⁹. Quando invece i valori di H corrispondono alla fase di regime del processo, la sensibilità è massima per le bande di spettro incentrate sulle lunghezze d'onda dove la curva di invecchiamento assume il più alto valore di K e presenta un andamento diverso per tutti i campioni. Infine, osservando i grafici di Fig. 83, non si nota alcuna correlazione tra le curve di sensibilità e il coefficiente di riflessione spettrale come invece si verificava nel caso dei pigmenti analizzati da Saunders e Kirby¹⁰.

		F_405	F_450	F_500	F_550	F_600	F_650	F_694
lunghezza d'onda centrale [nm]		405	450	500	550	600	650	694
irraggiamento [W/m^2]		4,15	7,04	15,65	18,82	15,38	9,24	8,92
K	magenta	17,1288	20,4925	23,0738	23,3150	23,8066	13,5113	9,4025
	giallo	7,3702	31,8329	58,4341	4,5549	4,0095	3,5605	3,6254
	ciano	13,6838	11,5558	5,7383	3,7695	6,4466	3,6859	4,6463
	blu	13,4650	12,3281	8,7698	8,5647	9,8179	6,3733	9,2272
	verde	11,4463	21,7620	20,1917	11,4929	7,7156	7,7050	7,7862
	rosso	6,1839	12,6944	12,9214	16,5110	17,4624	9,1271	6,1825
β	magenta	4,11E-004	2,29E-004	7,68E-005	7,01E-005	8,54E-005	9,74E-005	1,35E-004
	giallo	5,44E-004	6,73E-005	1,41E-005	2,89E-004	5,37E-004	3,20E-004	1,89E-004
	ciano	8,88E-004	4,06E-004	1,05E-004	1,38E-004	8,05E-005	1,92E-004	2,10E-004
	blu	6,27E-004	3,13E-004	9,06E-005	7,47E-005	6,52E-005	9,16E-005	8,70E-005
	verde	4,44E-004	1,50E-004	5,69E-005	4,02E-005	1,03E-004	1,30E-004	1,48E-004
	rosso	3,95E-004	1,39E-004	5,39E-005	4,82E-005	5,60E-005	6,22E-005	7,66E-005

Tab. 15: Coefficienti caratteristici del processo di invecchiamento per le prove effettuate con esposizioni a radiazioni monocromatiche dei campioni di inchiostro

9 CIE, CIE 157:2004 – Control of damage to museum objects by optical radiation, si veda Capitolo 3 pagina 10D. Saunders, J. Kirby, Wavelength-dependent fading of artist's pigments, si veda Capitolo 3 pagina

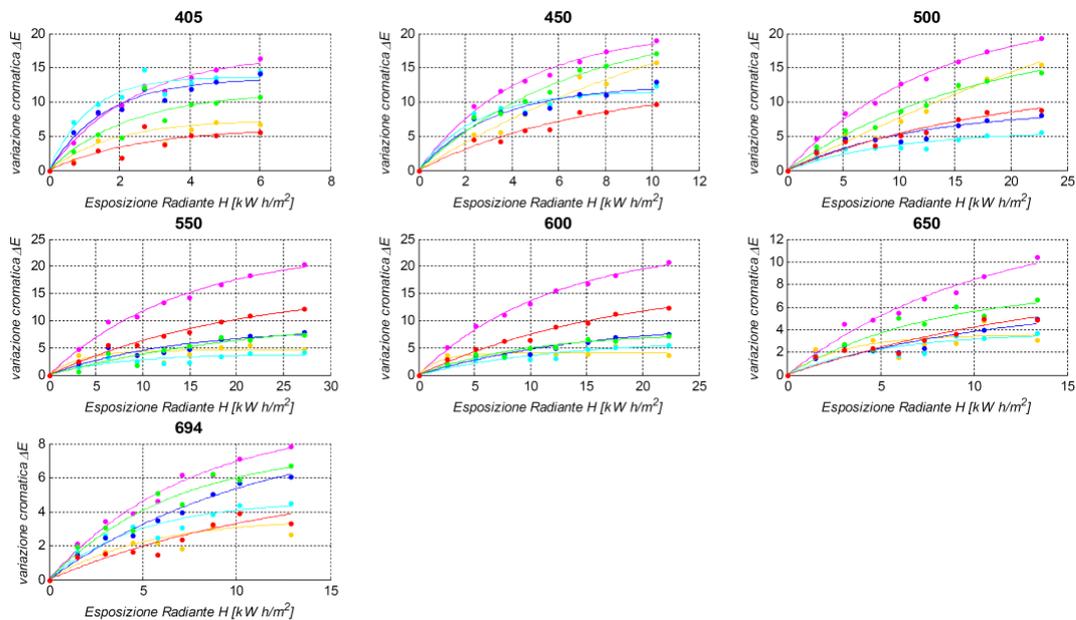


Fig. 80: Confronto tra curve di invecchiamento dei campioni di inchiostro per esposizione a radiazioni monocromatiche suddivise per le lunghezze d'onda caratteristiche di ogni filtro

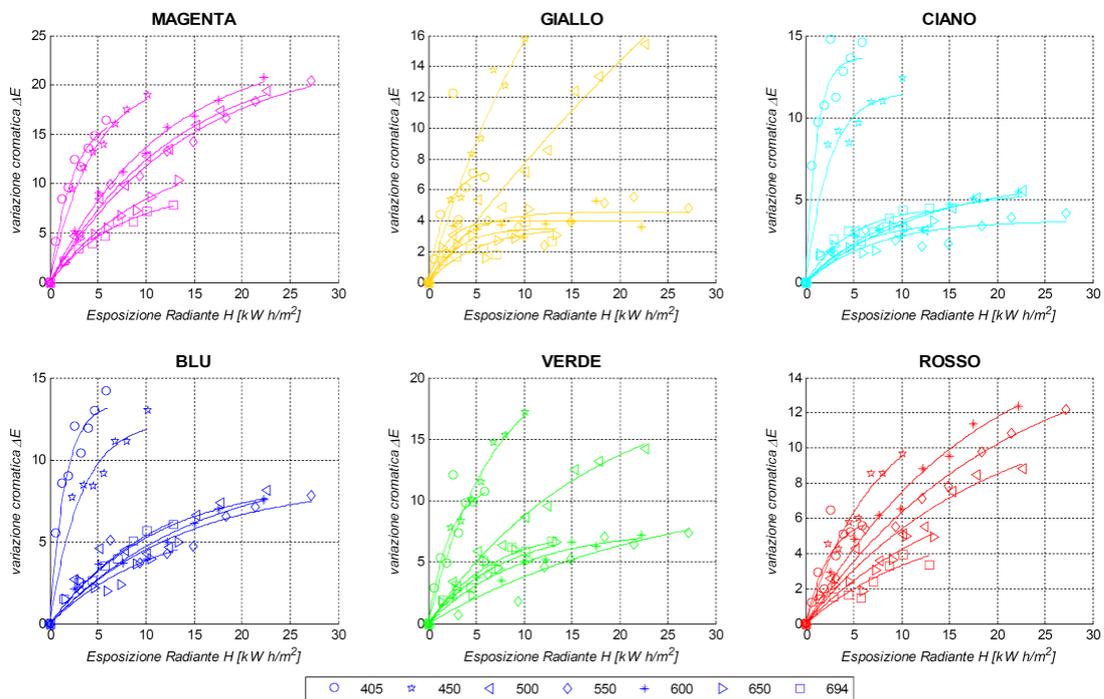


Fig. 81: Confronto tra le curve di invecchiamento dei provini di inchiostro per esposizione di radiazioni monocromatiche suddivise per le tinte dei campioni

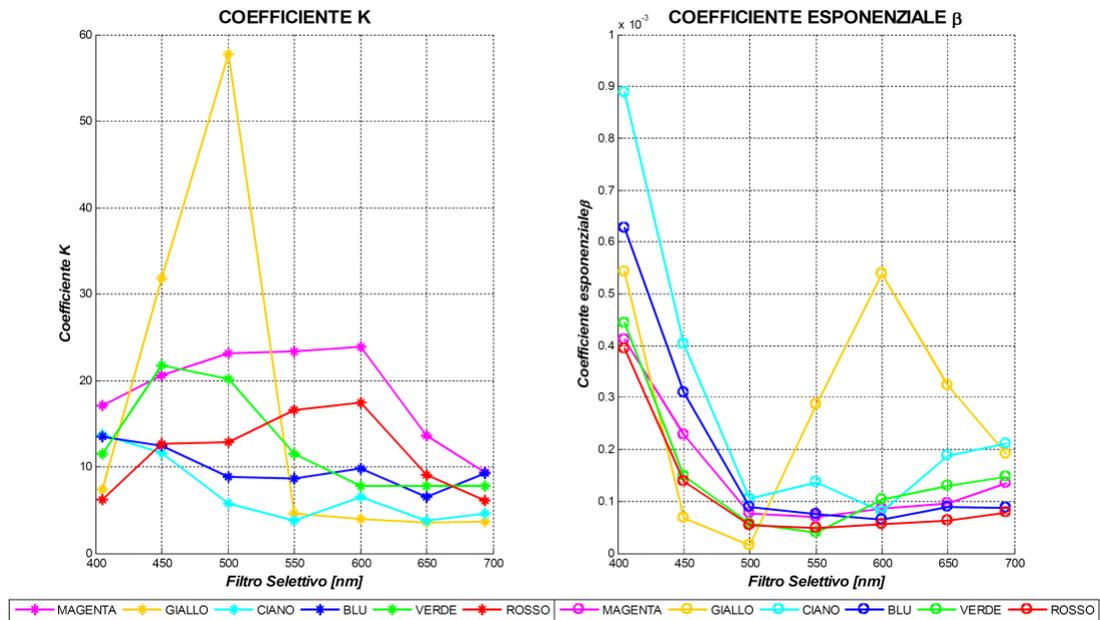


Fig. 82: Coefficienti caratteristici delle funzioni esponenziali rappresentanti il processo di degrado dei singoli campioni nelle prove di invecchiamento con esposizione a radiazioni monocromatiche nel campo del visibile in funzione della lunghezza d'onda centrale caratteristica di ogni banda di irraggiamento.

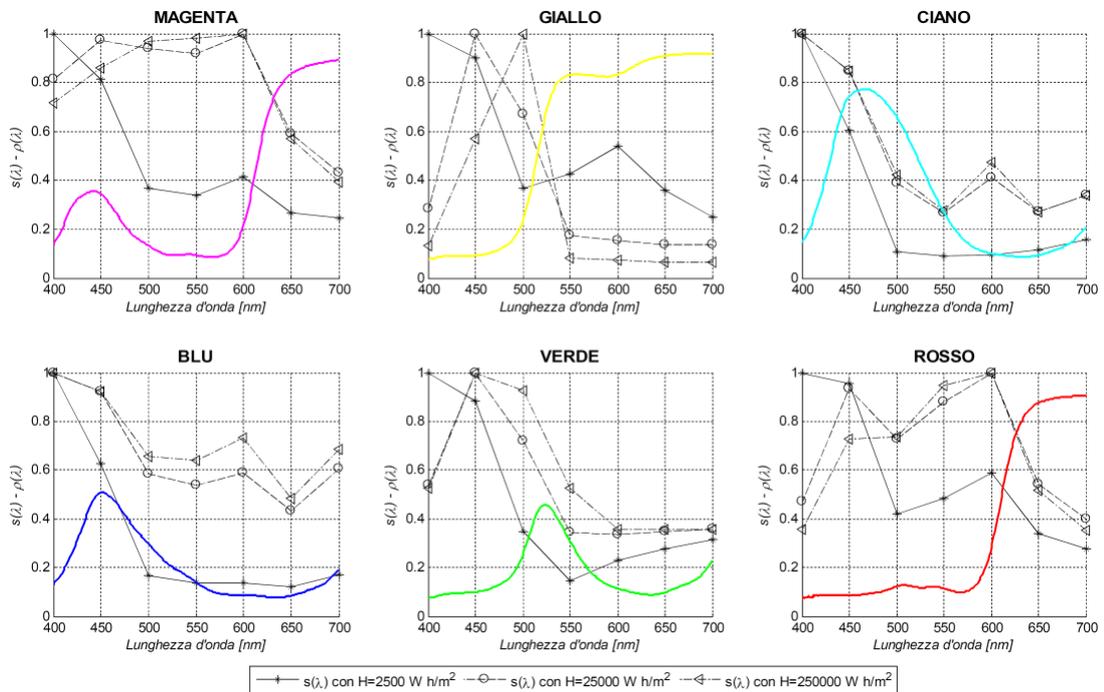


Fig. 83: Curve di sensibilità ricavate dalle curve di invecchiamento ottenute dalle prove di invecchiamento selettivo (F_405 ÷ F_694) a diversi valori di esposizione radiante H: 2500 W h/m^2 (asterisco), 25000 W h/m^2 (pallini), 250000 W h/m^2 (triangoli), confrontate con il coefficiente di riflessione spettrale del campione di colore (linea colorata)

Curve di danno

Dato un campione di colore, la curva di sensibilità indica il potenziale di danno che il campione stesso subisce a causa dell'interazione con la sollecitazione ad una certa lunghezza d'onda, quindi dal suo andamento si possono stabilire quali siano le radiazioni da evitare, o almeno da ridurre, compatibilmente con la resa cromatica che si vuole ottenere. Si è visto, però, che per lo stesso provino le curve di sensibilità non presentano profilo costante al mutare del valore di energia radiante considerato per la loro valutazione: le posizioni dei picchi addirittura si spostano per casi come il magenta o il rosso, passando da 400 nm a 600 nm, o comunque modificano la loro ampiezza, come il ciano e il blu. Questa particolarità le rende di difficile applicazione in quanto è impossibile definire a priori il valore dell'esposizione radiante H dal momento che questo dipende dall'irraggiamento emesso dalla sorgente di cui si vorrebbe ricavare lo spettro. In alternativa si può decidere per convenzione di scegliere le curve di sensibilità ottenute con il minimo valore di H , corrispondente alla fase di salita del processo di invecchiamento.

Vista la difficoltà a definire una funzione di sensibilità caratteristica per ogni singolo campione di colore o addirittura dell'intera famiglia, si propone di ragionare al contrario: invece di fissare l'esposizione radiante e verificare l'entità del danno subito per ogni lunghezza d'onda, si suggerisce di valutare la massima potenza assimilabile dal provino prima di raggiungere un determinato livello di danneggiamento tollerabile concordato a priori.

Si ottengono così una serie di curve, chiamate curve di danno, che descrivono, per ogni singola lunghezza d'onda, la quantità di energia che può incidere sul provino prima che questi raggiunga il livello di danneggiamento fissato. A questo punto diventa semplice determinare l'intensità massima che può avere la sorgente luminosa per garantire una soglia massima di danneggiamento del soggetto illuminato una volta identificata la durata della sua esposizione.

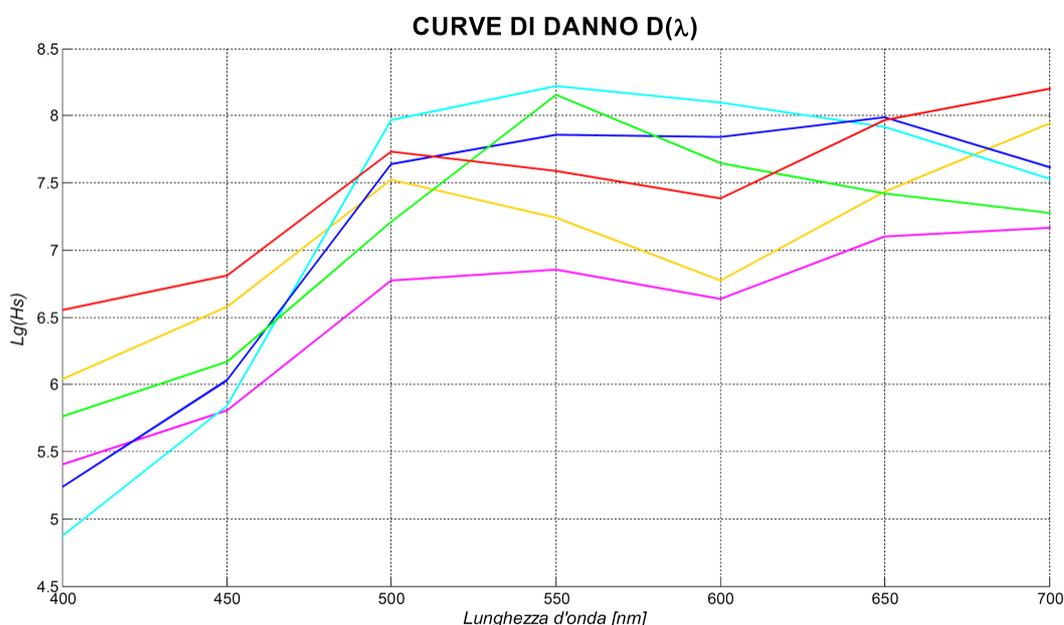


Fig. 84: Curve di danno per i campioni di inchiostri da stampa esaminati date dal logaritmo del valore di esposizione radiante che provoca una variazione cromatica ΔE pari a 1.5 per ogni radiazione monocromatica

Conclusioni ed ulteriori sviluppi

I coefficienti di riflessione spettrale campionati durante le prove di invecchiamento forzato descritte al capitolo precedente sono stati confrontati tra di loro per valutare le evoluzioni durante il processo di invecchiamento. Si è notato che tendono ad appiattirsi e ad aumentare il proprio valore medio segno che il colore si sta desaturando e contemporaneamente schiarendosi. Le tinte ciano e blu mostrano un comportamento anomalo rispetto agli altri campioni in quanto il loro picco massimo si abbassa e poi si alza traslando verso lunghezze d'onda più alte. Analoghe osservazioni si possono evincere osservando gli spostamenti dei punti di cromaticità sul diagramma (x,y) CIE 1931 e CIELAB da cui traspare anche come per alcuni colori si manifesti una variazione delle componenti fondamentali giallo-blu rosso-verde. Le evoluzioni dei coefficienti di riflessione spettrale sono state confrontate anche tra prove condotte con irraggiamenti e rapporti tra radiazioni dell'ultravioletto e del visibile diversi. Dai risultati di questi test si è notato che le evoluzioni avvengono sempre con la stessa modalità ma che tali parametri descrittivi della sollecitazione incidente influenzano solamente la velocità con cui si raggiungono i risultati finali. Le differenze cromatiche ΔE registrate durante le prove sono state rapportate in funzione dell'esposizione radiante subita dai provini di inchiostri, ottenendo le curve di invecchiamento che mostrano un evidente andamento di tipo esponenziale e sono state parametrizzate come funzioni del tipo $\Delta E = K \cdot (1 - \exp(-H/\tau))$. I coefficienti K e τ risultano essere caratteristici per ogni tinta e sono stati analizzati in funzione dell'intensità di irraggiamento a cui era sottoposto il campione e del rapporto tra radiazione ultravioletta e radiazione visibile contenute nella sollecitazione luminosa incidente. Questa stima sembrerebbe evidenziare l'esistenza di condizioni di esposizione riguardanti l'intensità della radiazione e il contenuto di ultravioletto che potrebbero limitare la validità del principio di reciprocità a causa dell'insorgere di fenomeni di soglia. Tuttavia, la conferma di simili asserzioni necessita di analisi a livello chimico degli inchiostri durante l'invecchiamento complementari agli esami colorimetrici oggetto della presente ricerca. In ogni caso, questo aspetto rimane da approfondire e si propone di ripetere le prove di invecchiamento raggiungendo, però, livelli di irraggiamento più estremi oppure coordinando meglio le combinazioni tra le prove a diverso rapporto di contenuto di radiazione ultravioletta e radiazione visibile. In ultimo, è stata condotta la prova con esposizioni monocromatiche dei campioni che per motivi di tempo non è stato possibile portare a termine. Si dimostra quindi necessaria un'ulteriore ripetizione del test prolungandolo fino al completo sbiadimento dei campioni. Sono state comunque ricavate le curve di sensibilità degli inchiostri alle singole radiazioni monocromatiche a partire dalle curve di invecchiamento ottenute da quest'ultima prova che, però, mostrano delle discrepanze con quanto ipotizzato in letteratura. Siccome il loro andamento varia a seconda del valore di esposizione radiante considerata, non risultano di pratica utilità ai fini della scelta della sorgente di illuminazione più adatta ad illuminare il materiale considerato. Per questo motivo è stato suggerito un metodo alternativo: dopo aver definito la massima differenza cromatica tollerabile sul bene in oggetto, si ricavano dalle curve di invecchiamento delle prove con i filtri interferenziali i valori di esposizione radiante corrispondenti a tale differenza cromatica. Questi rappresentano la quantità di energia massima alla specifica lunghezza d'onda che può incidere sul provino prima che questi raggiunga il livello di danneggiamento fissato. Fissata la durata di esposizione del bene, è facile determinare l'intensità massima che può avere la sorgente luminosa come il rapporto tra l'energia ed il tempo a disposizione.

Ulteriori prove che possono essere aggiunte al ciclo di test proposto riguardano lo studio dell'evoluzione del processo di degrado in funzione della modalità con cui l'energia assorbita dai campioni viene fornita. Si tratta cioè di verificare l'insorgere dei cosiddetti fenomeni di recovering, cioè gli eventuali effetti di recupero della variazione prodotta durante l'irraggiamento a seguito di un periodo di non esposizione oppure, viceversa, del manifestarsi di effetti di post-irraggiamento, in cui i cambiamenti fotoindotti avanzano anche per un periodo di tempo successivo all'interruzione dell'esposizione.

CONCLUSIONI

Il presente lavoro di tesi ha voluto porre l'attenzione sull'ambivalente legame tra la luce e la materia circostante, in quanto se da una parte è necessaria per renderla visibile e restituirle colore, dall'altra può dare origine a danni irreversibili e talvolta irreparabili. Tali proprietà della radiazione luminosa devono essere prese in considerazione quando si procede con la progettazione di un impianto di illuminazione, specialmente se destinato ad ambienti sensibili come musei o gallerie d'arte dove la resa ottimale e la preservazione nel tempo dei colori degli oggetti presenti sono condizioni imprescindibili. Entrambi i requisiti implicano la scelta della sorgente illuminante corretta, che presenti cioè spettro di emissione compatibile rispettivamente con il coefficiente di riflessione delle superfici illuminate, per esaltarlo al massimo e con la curva di sensibilità dei materiali, per limitare il danno arrecatovi.

La ricerca è suddivisa in due parti: nella prima si è cercato un sistema per effettuare la caratterizzazione spettroradiometrica di ampie superfici policrome in modo rapido, ma al contempo preciso ed accurato; nella seconda parte è stata approfondita la teoria riguardante il fenomeno del fotodegrado e si è voluto cercare, in particolare, una procedura che sia sistematica per determinare la fotosensibilità caratteristica di uno specifico materiale.

Gli strumenti attuali per la misura dello spettro di riflessione sono di tipo puntuale e quindi poco adatti a campagne di rilievi per il monitoraggio su superfici ampie e colorate, da qui nasce l'idea di ricorrere ad una fotocamera a CCD per estendere il dominio spaziale campionato. Prendendo spunto dalla spettroscopia ad immagine, tecnica già usata come diagnostica nell'ambito dei beni culturali, è stato messo a punto un dispositivo di misura composto da una fotocamera a CCD ed un banco di filtri interferenziali sintonizzabili. Dapprima sono state analizzate le prestazioni radiometriche e colorimetriche di tale sistema sia nel suo complesso, sia delle singole apparecchiature che lo compongono, in seguito sono state individuate delle possibili applicazioni pratiche nell'ambito illuminotecnico ovvero dei beni culturali, prendendo spunto da quanto studiato in letteratura. Contemporaneamente, è stato riprodotto sperimentalmente in laboratorio il processo di viraggio del colore per esposizione alla luce su campioni di inchiostro da stampa inseriti dentro un'apposita camera di invecchiamento al fine di individuare una procedura che sia sistematica per determinare la fotosensibilità caratteristica di uno specifico materiale. I dati raccolti durante il monitoraggio dei provini sono stati elaborati sia seguendo quanto riportato in letteratura sia approfondendo alcuni aspetti solitamente trascurati, come le evoluzioni negli andamenti dei coefficienti di riflessione spettrale dei singoli provini e gli spostamenti all'interno del rispettivo spazio colore delle coordinate tricromatiche L_{xy} e $L^*a^*b^*$.

Il sistema di misura proposto per la spettroscopia ad immagine è costituito da una fotocamera scientifica dotata di un sensore CCD ad alta sensibilità spaziale (1024x1024 pixel) completa di obiettivo da 50 mm con focale F/1.4, a cui è anteposto un banco di filtri interferenziali sintonizzabili. I filtri sono in grado di selezionare le lunghezze d'onda all'interno dell'intervallo compreso tra 400 nm e 720 nm con una risoluzione pari a 1 nm e presentano una larghezza di banda massima uguale a 20 nm. La risposta spettrale dell'insieme fotocamera e obiettivo mostra un'inflessione alle estremità del campo vi-

sibile, soprattutto verso le lunghezze d'onda più corte: questo si ripercuoterà poi sulle acquisizioni della radianza o del coefficiente di riflessione spettrale di una superficie che presenteranno errori maggiori in tale banda dello spettro. Per quantificare tali errori, si sono state confrontate le misure effettuate con il sistema su una serie di campioni di colori diffondenti con quelle analoghe ottenute usando lo spettrometro del laboratorio. Le differenze tra le coppie di spettri acquisiti con i due strumenti sono contenute all'interno di una banda pari a $\pm 2\%$ e mostrano un andamento tendenzialmente lineare ad eccezione dei punti dove la radianza spettrale campionata riporta rapide variazioni in funzione della lunghezza d'onda. Questa distorsione del segnale di ingresso è causata dalla larghezza di banda di valore finito dei filtri interferenziali del banco di ingresso. Anche gli errori dei coefficienti di riflessione spettrale calcolati a partire dalle acquisizioni si mantengono compresi entro un intervallo che va da 0 a 5% ad eccezione della fascia di lunghezze d'onda inferiori a 425 nm, dove la bassa sensibilità del sensore CCD si somma al basso segnale della sorgente utilizzata per la caratterizzazione. Questo problema può comunque essere compensato utilizzando una sorgente di riferimento con potenza di segnale più alta alle basse lunghezze d'onda. In questa sede sono anche stati definiti i componenti integrativi per rendere il sistema di acquisizione atto ad effettuare misure del coefficiente di riflessione spettrale ad alta risoluzione spaziale su superfici policrome direttamente in loco, che siano precise e ripetibili nel tempo. A tale scopo si rende necessario provvedere una sorgente illuminante stabilizzata, con spettro il più possibile continuo e completo di tutte le lunghezze d'onda appartenenti alla banda del visibile. Attualmente si sta utilizzando la sorgente calibrata in dotazione in laboratorio che però non si è dimostrata adatta allo scopo in quanto non è trasportabile e presenta una potenza radiante nella zona del blu-viola troppo bassa. Per rendere le misure indipendenti dalla calibrazione assoluta del sistema, lo spettro del coefficiente di riflessione è ottenuto per confronto tra l'immagine della luce riflessa dalla superficie in esame e la corrispondente immagine della luce riflessa da un diffusore bianco di riferimento che presenti coefficiente di riflessione noto. Tale riferimento deve disporre di spettro di riflessione il più possibile uniforme, essere esente da riflessione speculare o catadiottrica e non deve presentare fenomeni di fluorescenza per non compromettere la misurazione. A questo proposito sono stati campionati tramite colorimetro a contatto diverse tipologie di comuni fogli di carta da disegno ruvida per ricercare quello più adatto. In ultimo, per rendere l'inquadratura della fotocamera ripetibile e confrontabile nel tempo si è pensato di usare una cornice stampata bianca e nera da collocare intorno all'area oggetto di ripresa. I punti di incrocio tra caselle adiacenti, individuabili tramite tecniche di elaborazione digitale dell'immagine, serviranno come riferimento per allineare tra loro le riprese. Il sistema può essere utilizzato in qualsiasi applicazione che richieda la caratterizzazione in termini colorimetrici (coefficiente di riflessione spettrale) di superfici policrome, con il vantaggio di presentare una buona precisione spaziale e spettrale e di richiedere un ridotto numero di acquisizioni. Soprattutto per quest'ultimo motivo, quello approntato è indicato come sistema diagnostico non invasivo e rispettoso delle superfici del materiale. Inoltre si è dimostrato un valido supporto nella valutazione di sorgenti luminose che possano essere coordinate con le caratteristiche cromatiche dell'opera da illuminare o per la creazione di rendering valutativi dell'effetto finale dell'illuminazione scelta.

Il sistema ed il metodo per realizzare il fotodegrado in laboratorio si è dimostrato idoneo a raccogliere un numero di dati sufficiente a caratterizzare la fotosensibilità dei materiali. L'esperimento si è articolato in tre fasi diverse: la prima è stata condotta con sorgente a spettro intero al fine di definire l'andamento del processo nel tempo, nella seconda sono state impostate diverse intensità di irraggiamento per verificare la validità del principio di reciprocità ed infine sono stati usati dei filtri interferenziali in modo da analizzare il contributo delle singole lunghezze d'onda. Riportando su grafico le differenze di colore ΔE nello spazio CIELAB registrate durante il processo in funzione dell'energia radiante ricevuta del campione, si ottengono le cosiddette curve di invecchiamento che mostrano un andamento prossimo a quello di tipo esponenziale come descritto in letteratura. Per ottenere risultati validi e significativi è importante che la prova sia protratta fino al raggiungimento del completo sbiadimento dei

campioni di colore, che può ritenersi raggiunto quando le differenze cromatiche reciproche tra due campionamenti consecutivi sono minori o uguali al 2 % della rispettiva differenza assoluta dal colore originale. Il processo mostra due diversi andamenti: durante il primo periodo di irraggiamento si hanno variazioni cromatiche consistenti seguite da un successivo rallentamento finché si raggiunge una forma finale definitiva e caratteristica per ciascun colore. Ciò è confermato anche dalla semplice osservazione delle curve dei coefficienti di riflessione spettrale registrate durante la prova: le prime sono molto più distanziate per la maggior parte delle componenti spettrali rispetto alle acquisizioni conclusive che arrivano quasi a sovrapporsi tra loro. Tutte le curve di invecchiamento risultanti sono state parametrizzate come funzioni del tipo $\Delta E = K \cdot (1 - \exp(-H/\tau))$, dove i coefficienti K e τ risultano essere caratteristici per ogni tinta. Le coppie di parametri sono state analizzate sia in funzione dell'intensità di irraggiamento a cui era sottoposto il campione, così da verificare il principio di reciprocità riportato in letteratura, sia in funzione del rapporto tra radiazione ultravioletta e radiazione visibile contenute nella sollecitazione luminosa incidente. Lo studio delle curve di degrado e dei rispettivi parametri descrittivi, K e β , sembrerebbe indicare l'esistenza di fenomeni di soglia, dipendenti dall'intensità della radiazione incidente o dal contenuto di ultravioletto, che potrebbero limitare la validità del principio di reciprocità. Ma la conferma di simili asserzioni richiederebbe analisi a livello chimico degli inchiostri durante l'invecchiamento complementari agli esami colorimetrici oggetto della presente ricerca. Infine, sono state ricavate le curve di sensibilità degli inchiostri alle singole radiazioni monocromatiche a partire dalle curve di invecchiamento ottenute durante la prova con i filtri interferenziali. Queste curve, però, mostrano delle discrepanze con quanto ipotizzato in letteratura: infatti il loro andamento non è di tipo esponenziale e non sempre presenta valore massimo in corrispondenza delle basse lunghezze d'onda ma, soprattutto, varia a seconda del valore di esposizione radiante considerata. Per questo motivo non risultano di pratica utilità ai fini della scelta della sorgente di illuminazione più adatta da utilizzare in un impianto di illuminazione dedicato alle opere d'arte. Si è preferito, quindi, ragionare al contrario: dopo aver definito la massima differenza cromatica tollerabile sul bene in oggetto, si ricavano dalle curve di invecchiamento delle prove con i filtri interferenziali, i valori di esposizione radiante corrispondenti a tale differenza cromatica. Individuati quindi i valori di energia massima che può incidere sul campione prima di raggiungere la variazione cromatica impostata, si determina l'intensità massima che può presentare la sorgente dell'impianto di illuminazione sulla base del tempo di funzionamento stabilito per l'impianto. Il metodo proposto di indagine della fotosensibilità consente un'analisi approfondita ed esaustiva da applicare soprattutto ai materiali artistici di recente introduzione e che ancora mancano di specifica caratterizzazione. Le prove potrebbero essere svolte direttamente dal produttore sfruttando il fatto che al giorno d'oggi c'è una maggiore standardizzazione dei materiali usati rispetto ai primi secoli della pittura, quando gli artisti preparavano da sé i propri colori.