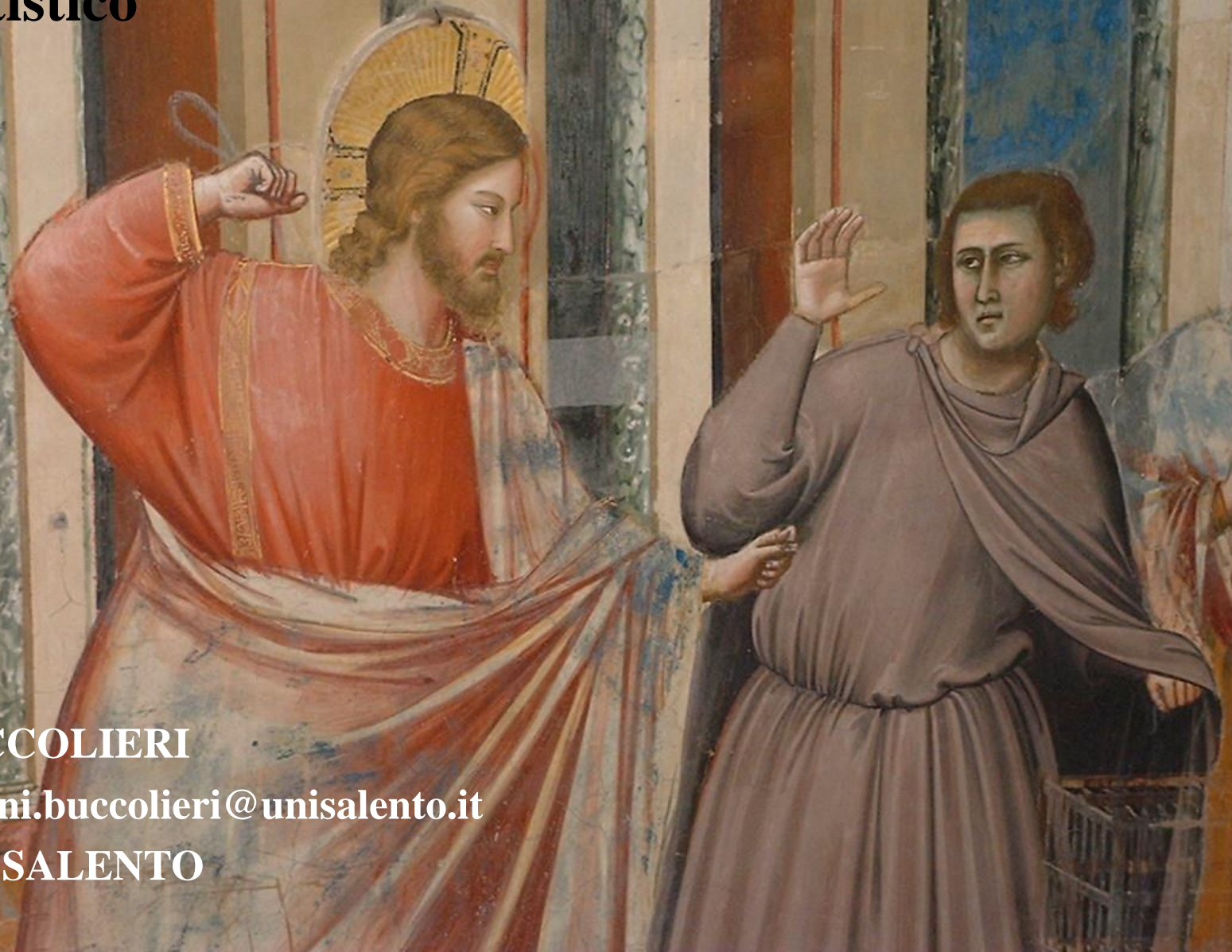


La Fisica Applicata ai Beni Culturali: l'effetto fotoelettrico per l'analisi non distruttiva di campioni di interesse storico-artistico



Giovanni BUCCOLIERI

e-mail: giovanni.buccolieri@unisalento.it

Università del SALENTO

L'effetto fotoelettrico (Einstein -1905)

Un raggio di luce consiste di piccoli pacchetti di energia chiamati **quanti di luce** o *fotoni*. L'energia di un fotone è proporzionale alla sua frequenza ν secondo la relazione:

$$E=h\nu$$

h costante di **Planck** ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s).

Quando un fotone interagisce con la materia può trasferire la sua energia ad un elettrone: parte di tale energia, indicata con ϕ , viene utilizzata dall'elettrone per vincere le forze che lo tengono legato e la rimanente costituisce l'energia cinetica dell'elettrone rimosso.

$$\text{Energia del fotone} = h\nu = \phi + \frac{1}{2} m_e v^2$$

Questo significa che il processo può avvenire a patto che:

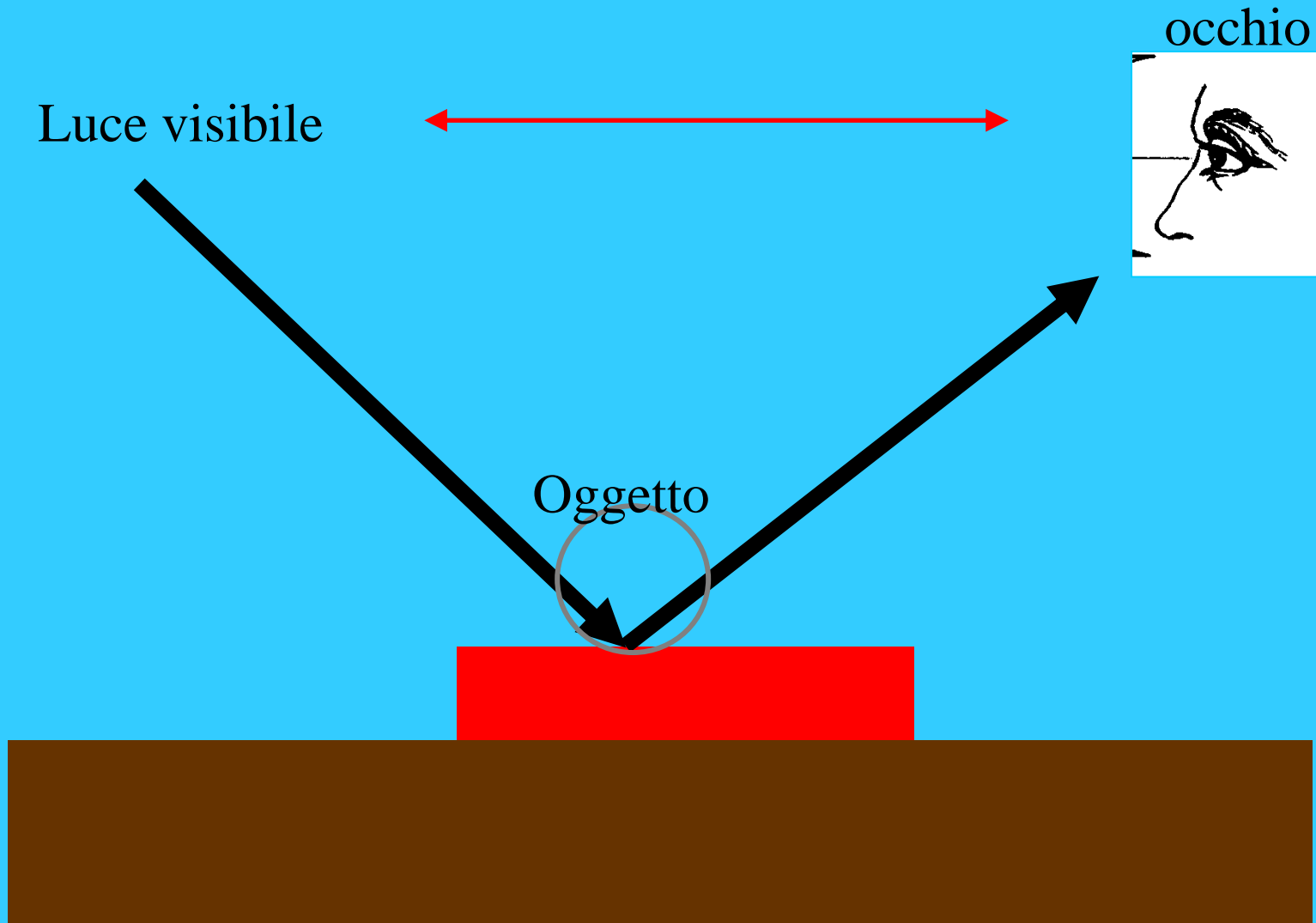
$$h\nu > \phi$$

Effetto fotoelettrico

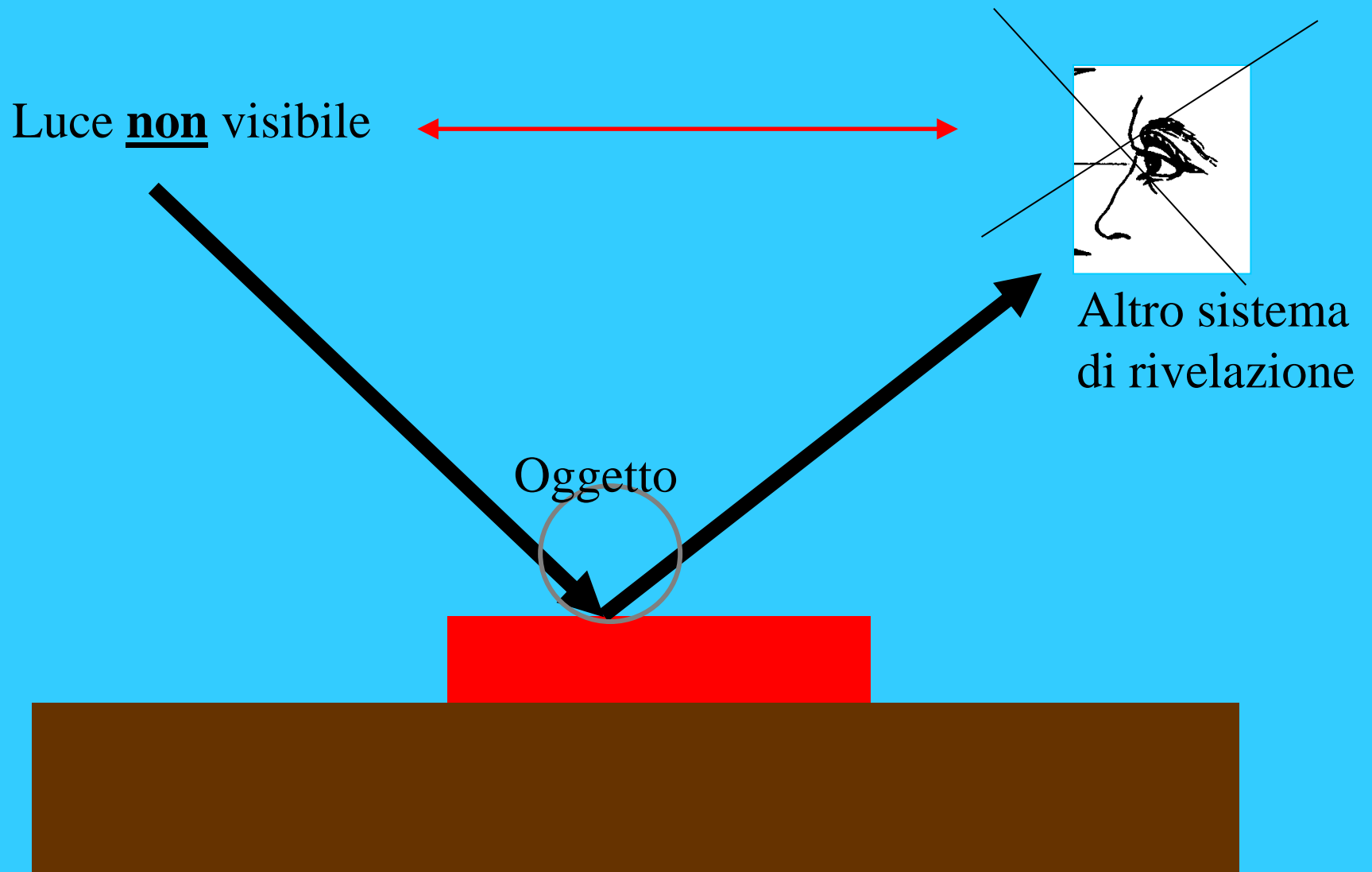
Aumentando l'energia della luce con cui “illumino” il campione è possibile rimuovere elettroni con energia di legame maggiore!

Cosa accade se uso luce ad energia ben più elevata di quella visibile?

Osservare un oggetto



Osservare un oggetto



Osservare con raggi X

I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche con energia comprese tra alcuni eV (eV=elettronvolt) e circa 100 keV. L'elettronvolt rappresenta l'unità di misura dell'energia (lavoro) più usata in fisica delle radiazioni.

Un eV è uguale al lavoro compiuto su una particella di carica e (carica dell'elettrone $1.6 \cdot 10^{-19}$ C) quando viene spostata tra due punti la cui differenza di potenziale è pari ad 1 Volt.

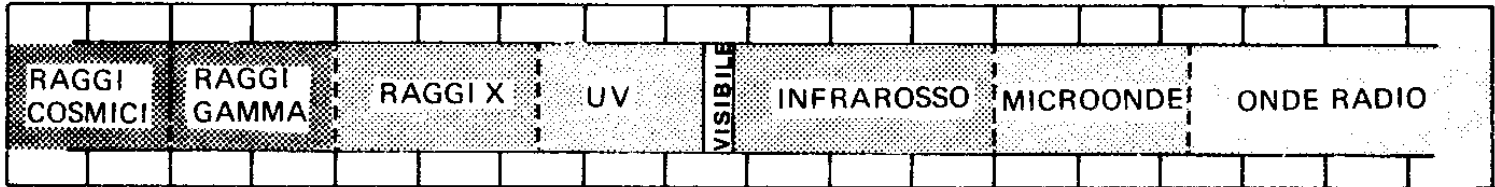
$$1\text{eV}=1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

I raggi X sono prodotti dall'interazione con la materia di elettroni (o particelle cariche in generale) o fotoni (luce).

Lo spettro elettromagnetico

LUNGHEZZA
D'ONDA

m											1	10	10 ²						
cm											1	10	10 ²	10 ³	10 ⁴				
μm											1	10	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷	10 ⁸
nm	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1	10	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷	10 ⁸	10 ⁹	10 ¹⁰	10 ¹¹			



ENERGIA
DEL FOTONE

Kcal/mole	28.7 · 10 ⁴			28.7 · 10 ²	28.7	28.7 · 10 ⁻²		28.7 · 10 ⁻⁴	
eV	1.24 · 10 ⁴			1.24 · 10 ²	1.24	1.24 · 10 ⁻²		1.24 · 10 ⁻⁴	

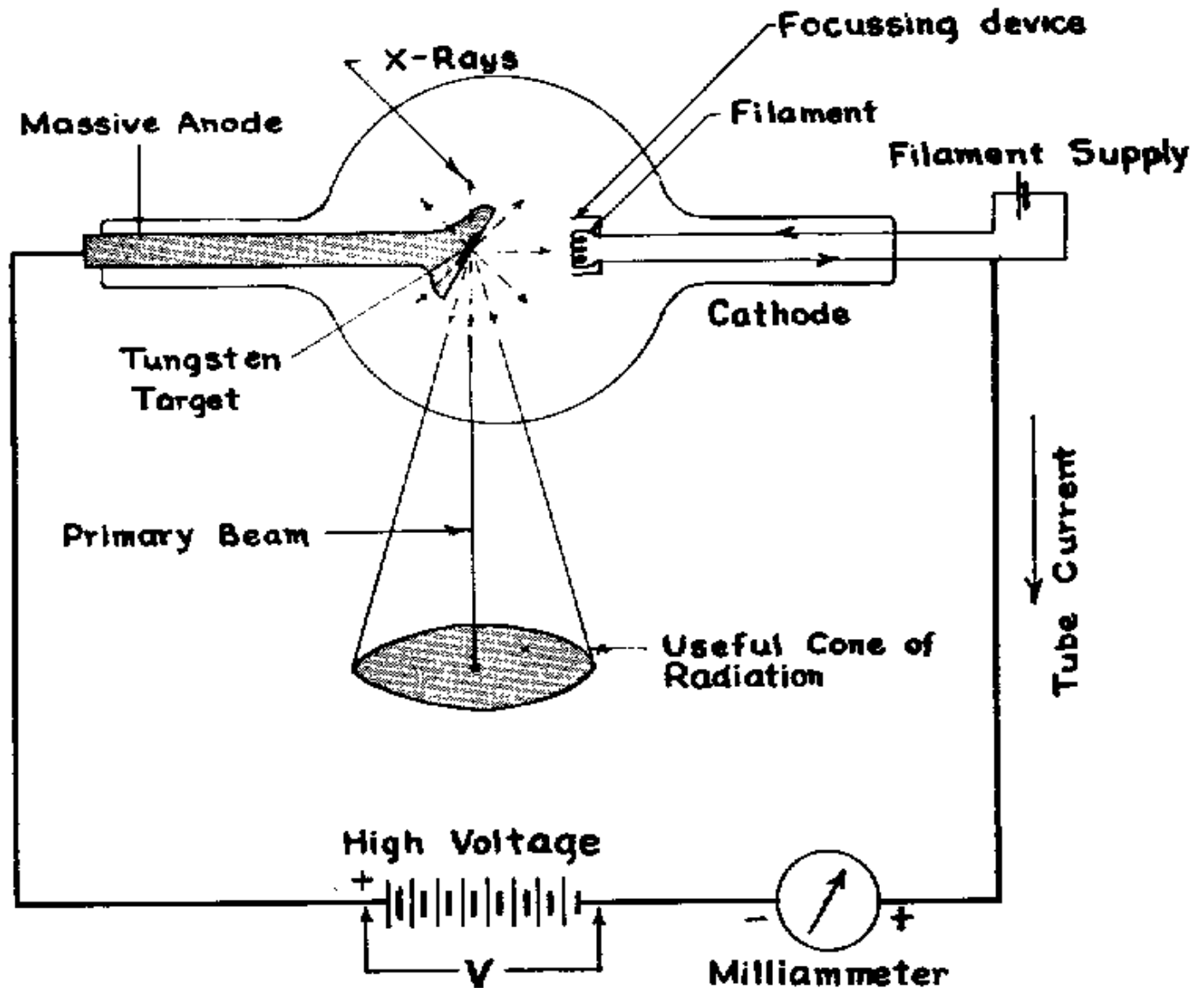
EFFETTO DELLA
INTERAZIONE CON
LA MATERIA

TRANSIZIONI NUCLEARI	TRANSIZIONI ELETTRONICHE		VIBRAZIONI MOLECOLARI	ROTAZIONI MOLECOLARI	ORIENTAZIONE DI SPIN NUCLEARI ED ELETTRONICI
	ELETTRONI INTERNI	ELETTRONI ESTERNI			

← Energia o frequenza

Lunghezza d'onda →

Tubo a raggi X



Interazione tra materia ed elettroni accelerati



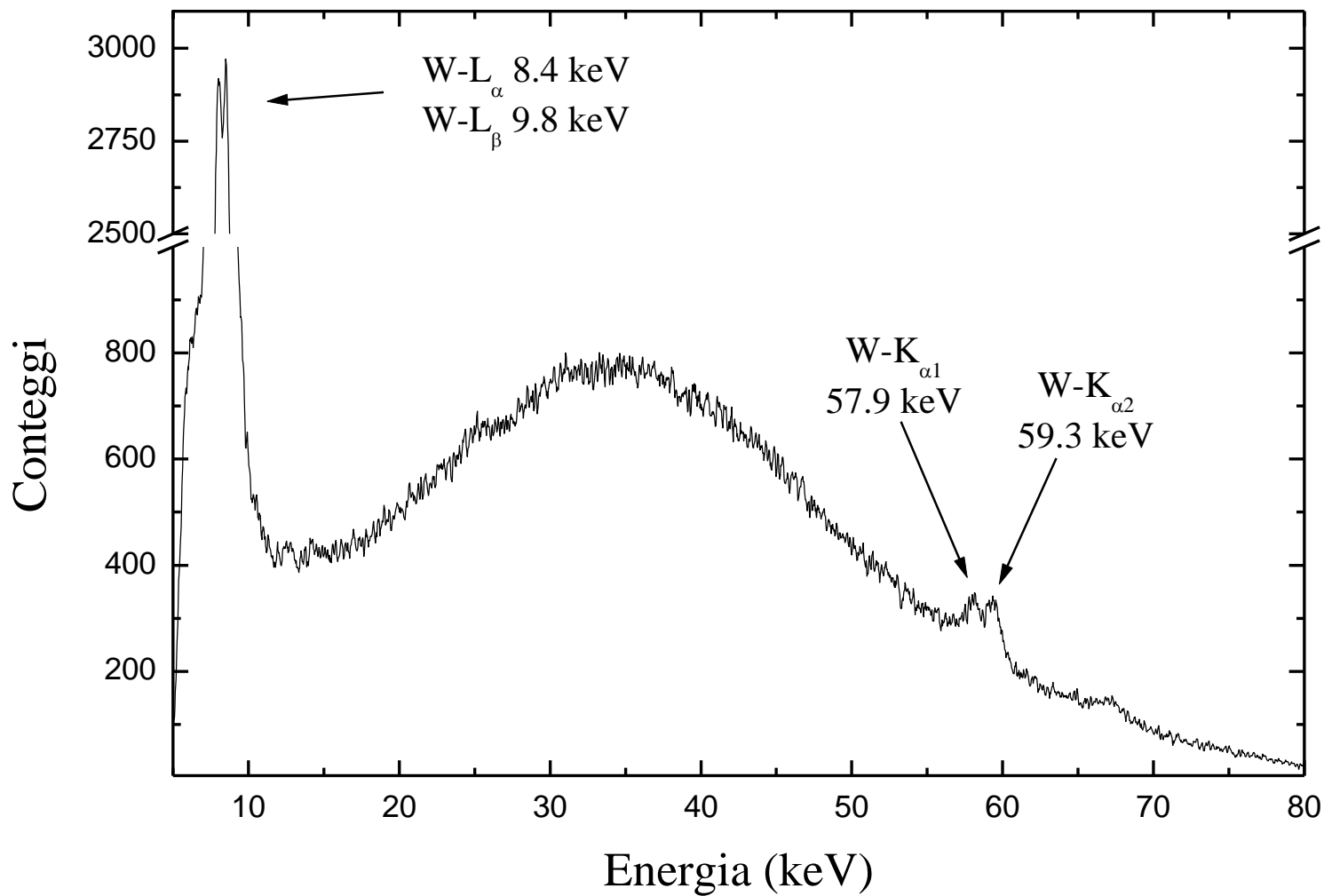
Produzione di raggi X

Meccanismi attraverso i quali l'elettrone perde energia:

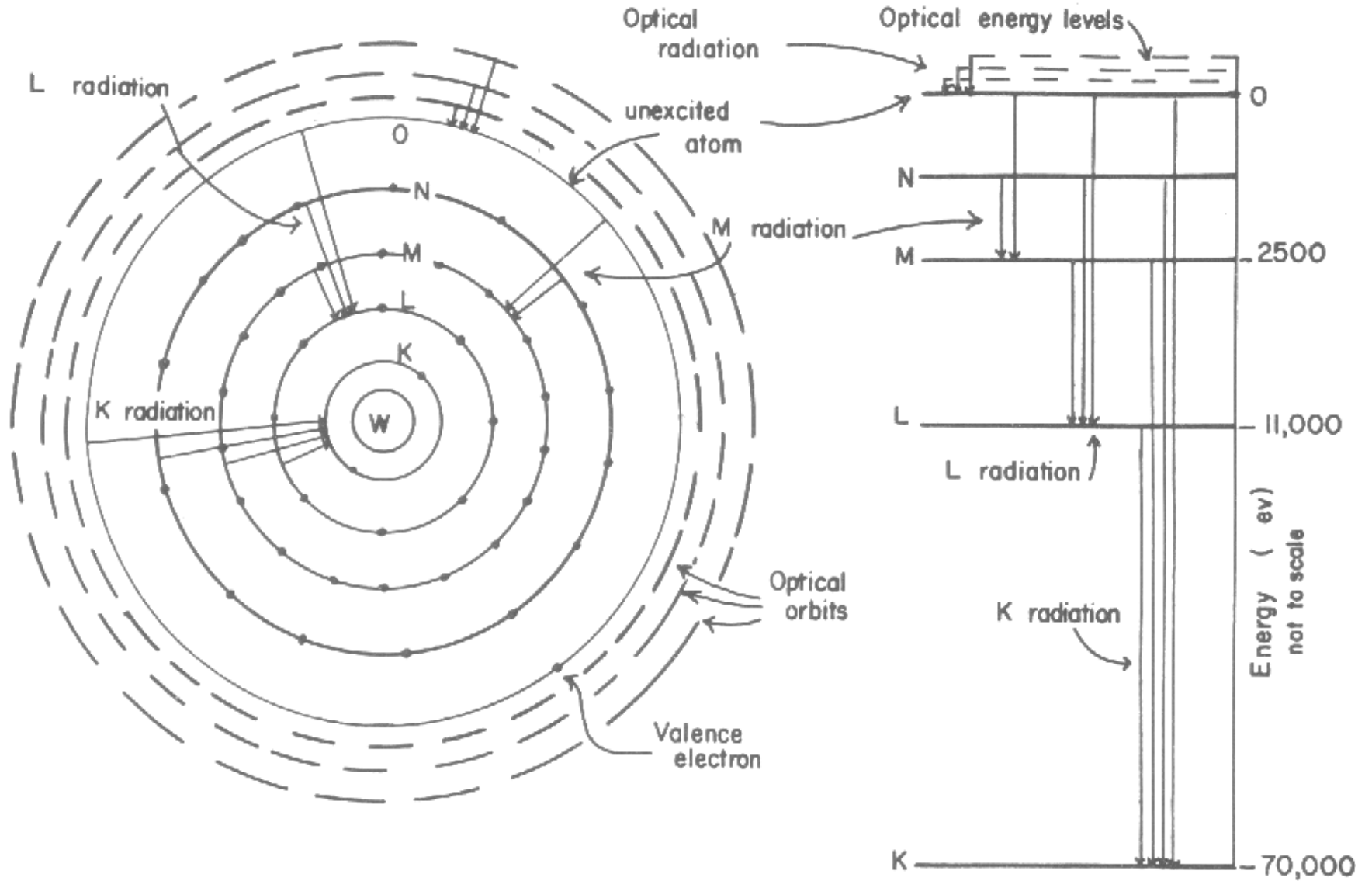
- 1.** l'elettrone eccita un atomo della sostanza colpita spostando un elettrone su un orbitale ottico. L'atomo torna poi allo stato fondamentale con emissione di radiazione nel visibile (perdita di energia di qualche eV);
- 2.** l'elettrone ionizza l'atomo rimuovendo un elettrone esterno (perdita di energia di centinaia di eV);
- 3.** l'elettrone interagisce con un elettrone interno della sostanza colpita (shell K o L) con relativa espulsione di quest'ultimo (con energia cinetica E_C). Se W_{KL} indica l'energia di legame dell'elettrone all'orbita K o L, l'energia richiesta per il processo è $E_C + W_{KL}$. Un elettrone più esterno va a sostituire quello espulso con emissione della radiazione caratteristica della sostanza colpita;
- 4.** l'elettrone interagisce con il nucleo atomico: in questo caso l'elettrone orbita parzialmente intorno al nucleo e perde energia per decelerazione con produzione di una banda di lunghezza d'onda continuamente variabile il cui limite inferiore è determinato dalla energia degli elettroni incidenti (bremsstrahlung).

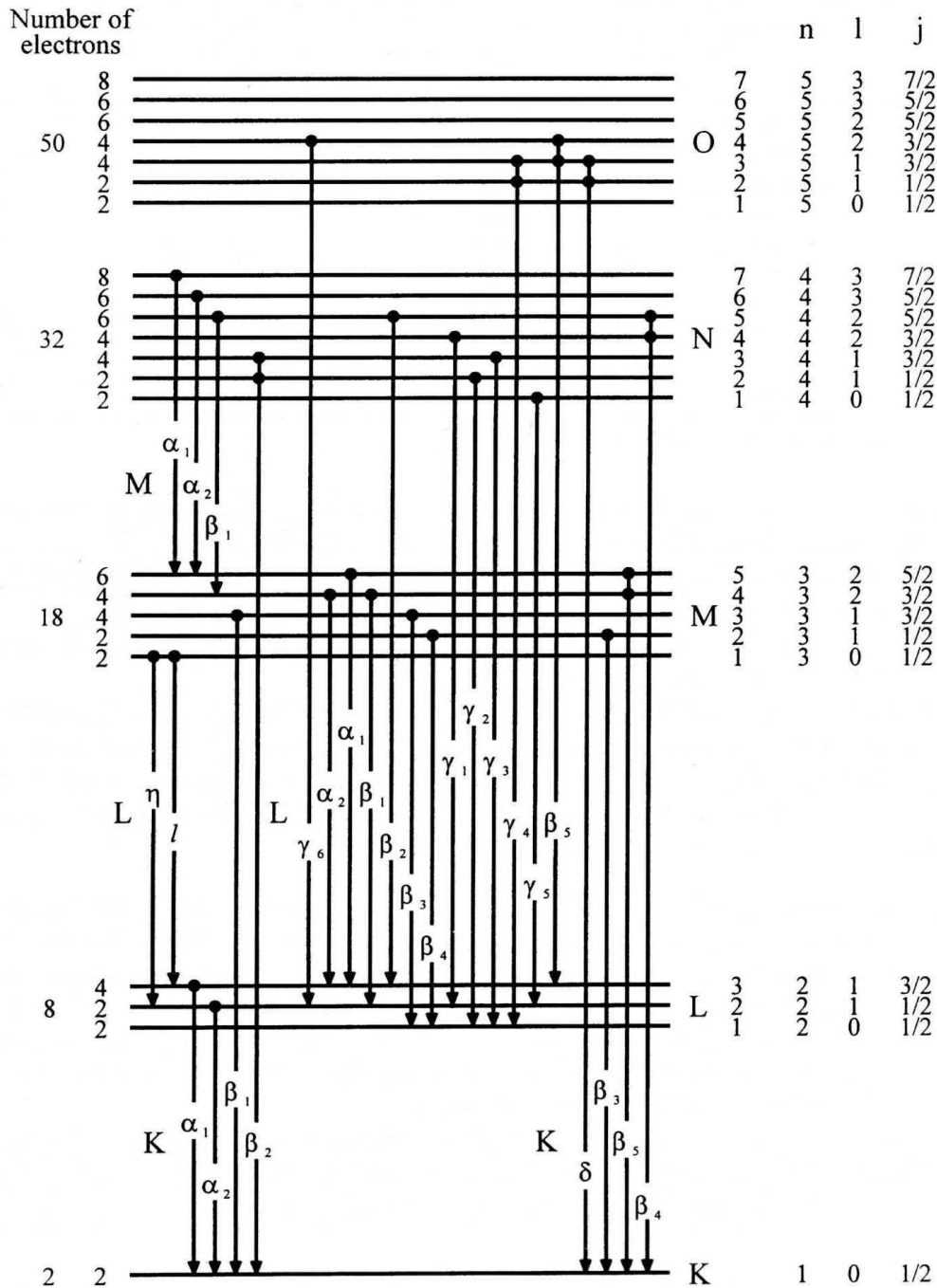
Quando dei fotoni interagiscono la materia i fenomeni **1**, **2** e **3** descritti per l'interazione elettrone-materia, continuano a verificarsi (interazione luce - materia)

Spettro prodotto da un tubo a raggi X con anodo di tungsteno alimentato a 80 kV



Atomo tungsteno ($Z=74$)



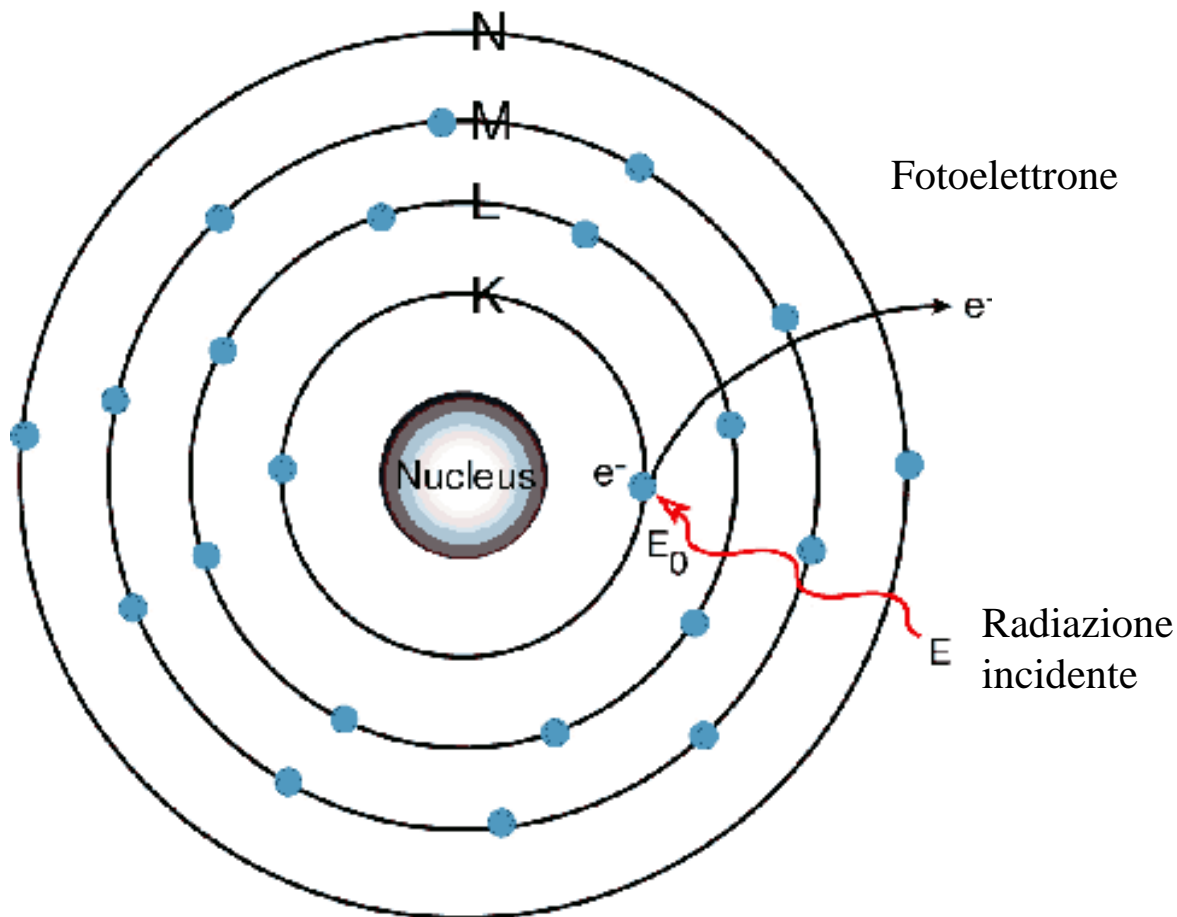


Atomo di tungsteno ($Z=74$)

Label	Orbital	eV
K	1s	69525
L _I	2s	12100
L _{II}	2p _{1/2}	11544
L _{III}	2p _{3/2}	10207
M _I	3s	2820
M _{II}	3p _{1/2}	2575
M _{III}	3p _{3/2}	2281
M _{IV}	3d _{3/2}	1949
M _V	3d _{5/2}	1809
N _I	4s	594.1
N _{II}	4p _{1/2}	490.4
N _{III}	4p _{3/2}	423.6
N _{IV}	4d _{3/2}	255.9
N _V	4d _{5/2}	243.5
N _{VI}	4f _{5/2}	33.6
N _{VII}	4f _{7/2}	31.4
O _I	5s	75.6
O _{II}	5p _{1/2}	45.3
O _{III}	5p _{3/2}	36.8

Fluorescenza a raggi X

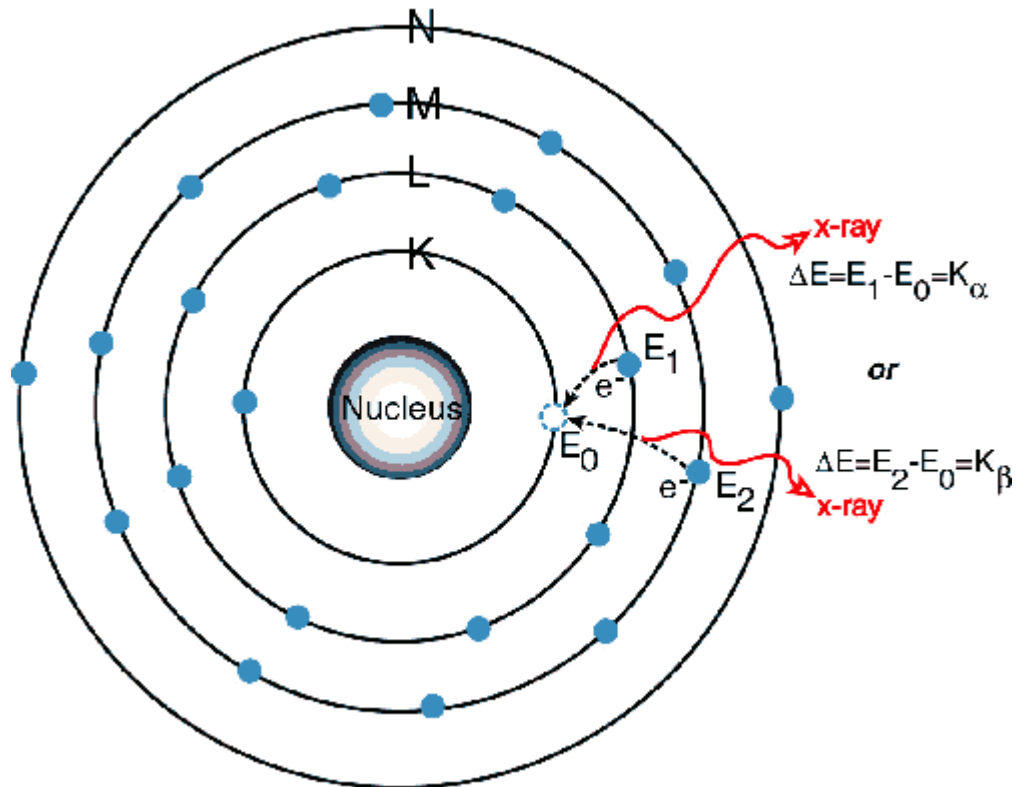
I raggi X, se di sufficiente energia, possono interagire con la materia rimuovendo elettroni interni (shell K, L o M)



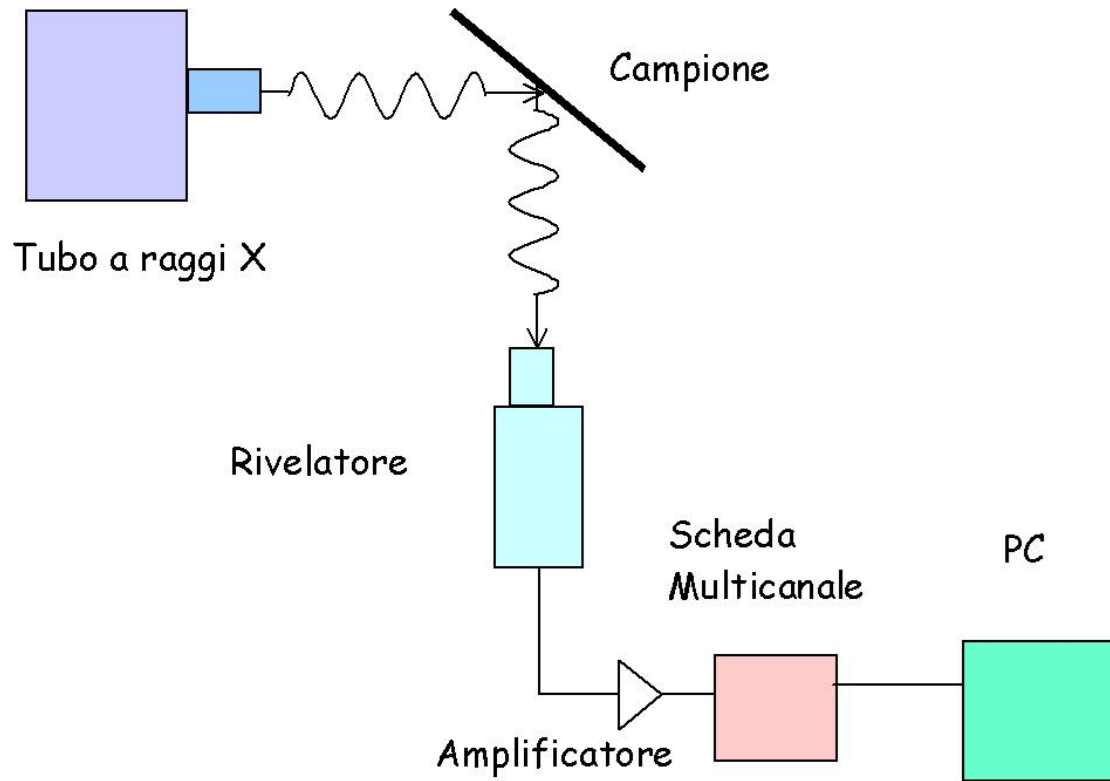
Fluorescenza a raggi X

L'elettrone rimosso è poi sostituito da uno più esterno.

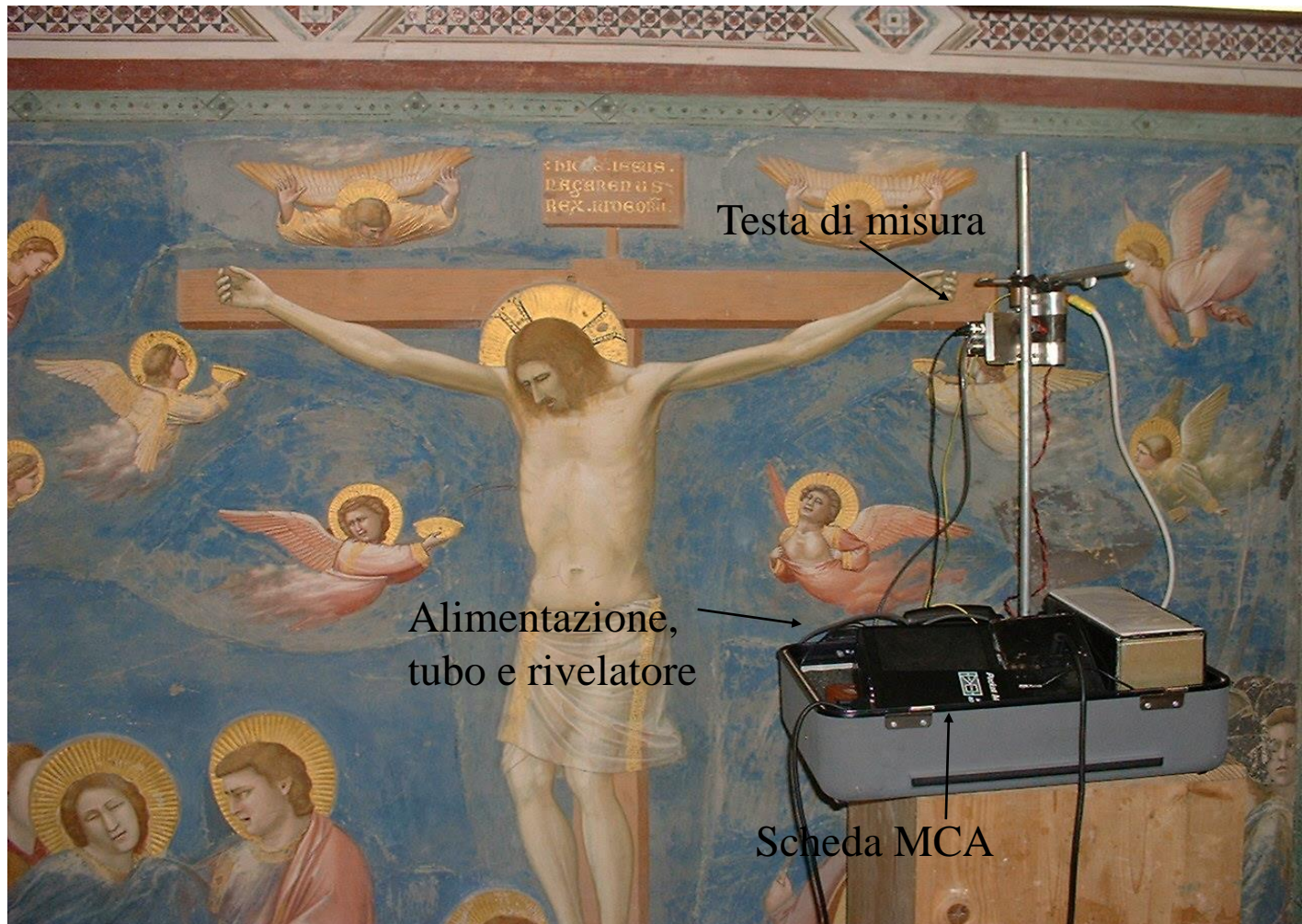
Tale processo è accompagnato dall'emissione di un fotone caratteristico dell'atomo bersaglio



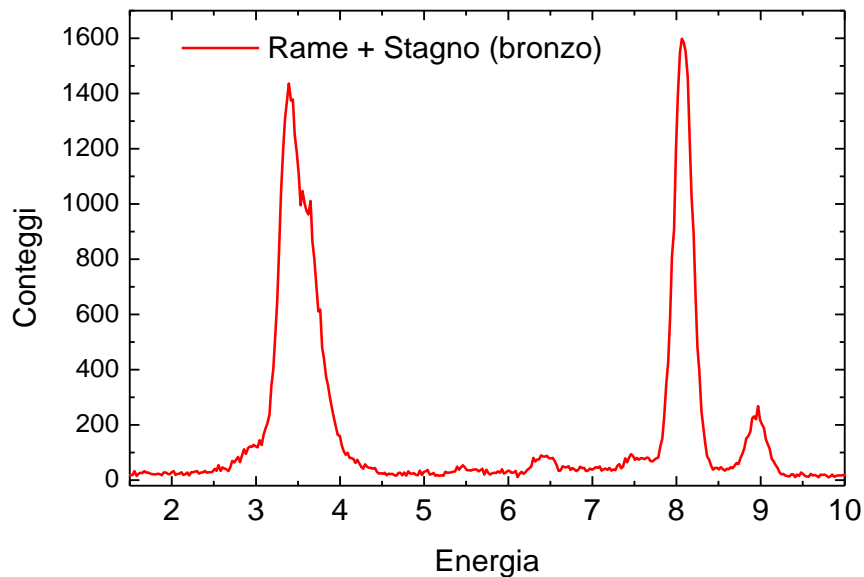
SCHEMA A BLOCCHI DELL'APPARATO SPERIMENTALE



Strumentazione utilizzata



“Osservando” un campione di incognita composizione chimica, ogni elemento chimico produrrà un segnale (picco) la cui posizione lungo l’asse orizzontale (energia) identifica l’elemento stesso. Il picco sarà poi tanto più alto quanto maggiore è la presenza di quel dato elemento nel campione analizzato. Nella Tabella che segue sono riportate le “posizioni” (energia in keV) per alcuni elementi chimici.



Elemento	Simbolo	Energia (keV)
Zolfo	S	2.3
Calcio	Ca	3.7 - 4.0
Ferro	Fe	6.4 - 7.0
Zinco	Zn	8.6 - 9.6
Rame	Cu	8.0 - 8.9
Stagno	Sn	3.4 - 3.7
Argento	Ag	2.9
Oro	Au	9.7 - 11.4
Cromo	Cr	5.4 - 5.9
Nichel	Ni	7.5 - 8.3

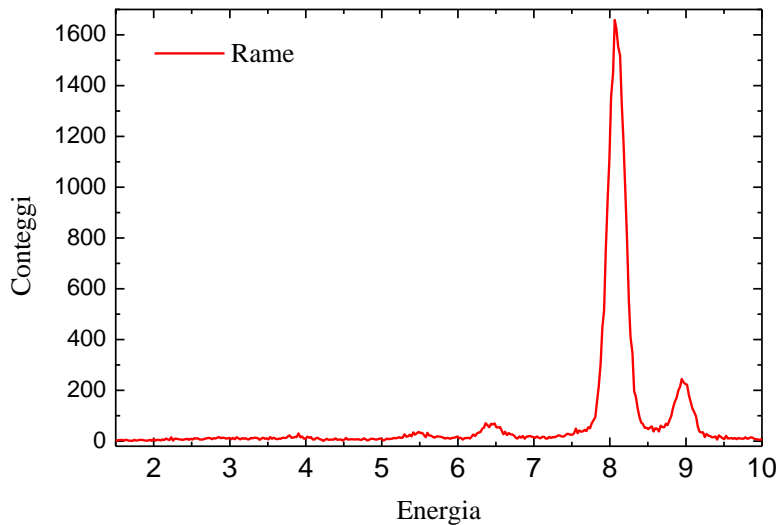


Grafico ottenuto “osservando”
un frammento di rame

+

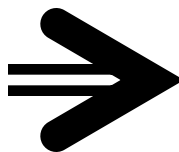


Grafico ottenuto “osservando”
un frammento di bronzo

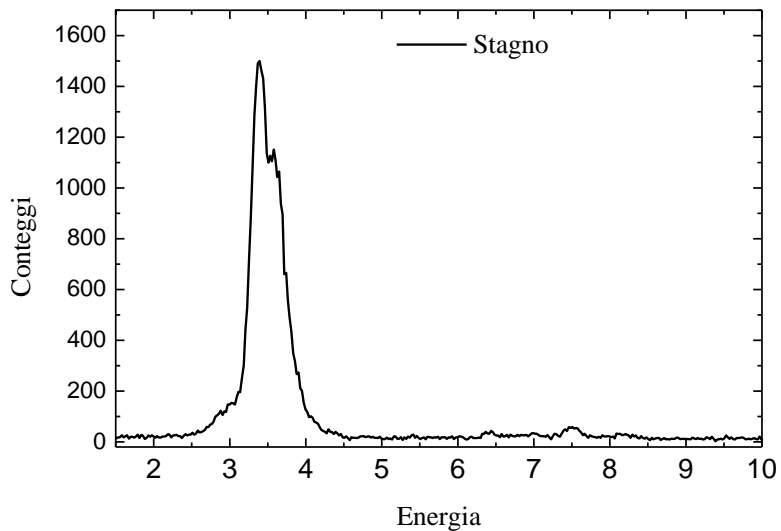
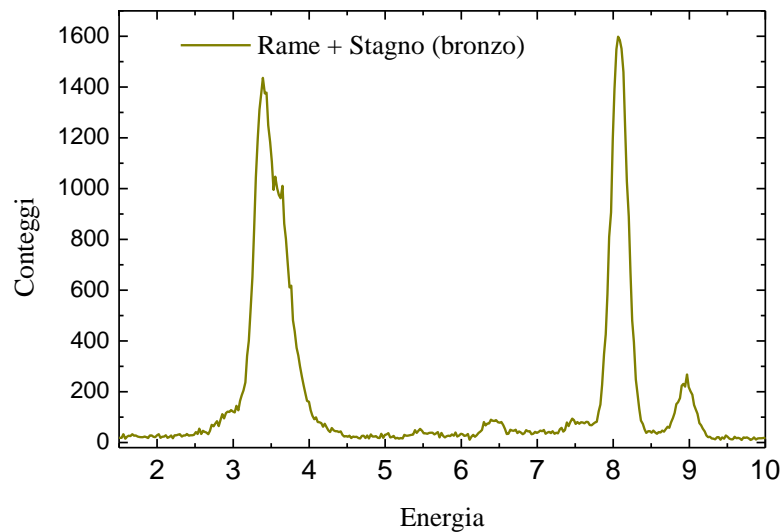


Grafico ottenuto “osservando”
un frammento di stagno

“Campioni analitici”

Basilica Santa Croce-Lecce

“Perseo” di Benvenuto Cellini - Firenze

L'altare d'oro di Sant'Ambrogio -Milano

Affreschi di Piero della Francesca - Arezzo

Affreschi della scuola Mitrea - Basilica Inferiore di San Clemente - Roma

Cappella degli Scrovegni, Giotto - Padova

Apparato argenteo Basilica San Nicola - Bari

David di Michelangelo - Firenze

Affreschi di Raffaello - Musei Vaticani

Statua bronzea S. Castromediano – Lecce

Chiesa di Santo Stefano – Soleto (LE)

Opera in cartapesta “Madonna con Bambino” Iacopo Sansovino, Museo di Budapest

“Bronzi di Riace” Reggio Calabria

La Cappella degli Scrovegni

La cappella degli Scrovegni è una costruzione in mattoni di cui si ignora l'architetto. Fu commissionata da Enrico Scrovegni in suffragio dell'anima del padre Reginaldo, reso famoso da Dante che, nel canto XVII dell'*Inferno*, lo accusa di usura, e contemporaneamente per allontanare da se il rischio di andare incontro alla stessa sorte in quanto anche egli era in odore di usura. Infatti, nella scena del *Giudizio Universale*, Enrico, in penitenza, con il sacro dono restituisce simbolicamente quanto aveva lucrato con l'usura.

Iniziata nel 1303, la chiesa fu consacrata nel 1305, dedicata alla *Vergine Annunziata*, e inizialmente utilizzata come cappella funeraria.

La chiesa è caratterizzata da un'unica navata con volta a botte e dalla presenza di due altari laterali. Per affrescare l'interno della chiesetta Enrico Scrovegni chiamò Giotto, che in questo ciclo pittorico raggiunse la piena maturità della propria espressione artistica.



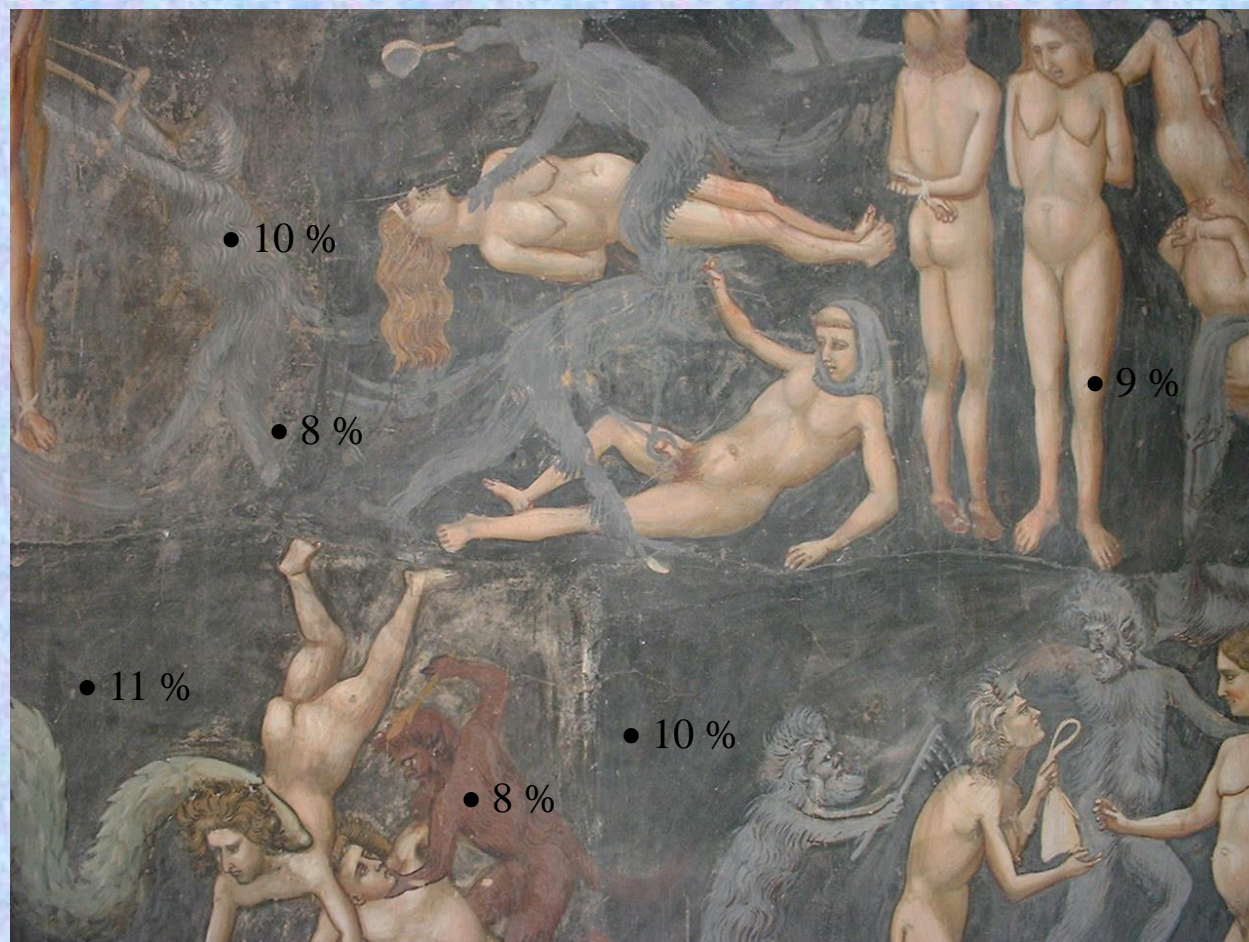
Scopi delle misure

- Determinare il tenore di zolfo sulla superficie degli affreschi;
- Valutare se con opportuni trattamenti questo si riduceva o addirittura scompariva;
- Caratterizzare i pigmenti utilizzati da Giotto ed evidenziare quindi eventuali interventi di restauro.

La presenza dei composti di zolfo è correlata al degrado dell'opera d'arte e quindi la sua determinazione è alla base di ogni intervento di restauro

Esempi di punti di misura

L'affresco del *Giudizio Universale* occupa l'intera controfacciata soprastante la porta principale. Alla destra della croce centrale si apre la voragine dell'inferno. Gran parte della parete è caratterizzata da un tenore di zolfo intorno al 10%. Nella figura sono indicati alcuni punti di misura.



Esempi di punti di misura

Al contrario della controfacciata, la parete sinistra ed in particolare l'affresco *Cacciata dei mercanti dal tempio* è caratterizzata da valori molto bassi di zolfo (valori prossimi al limite di rivelabilità del metodo). Si comprende quindi la necessità di una campagna di misura prima di procedere ad eventuali trattamenti.

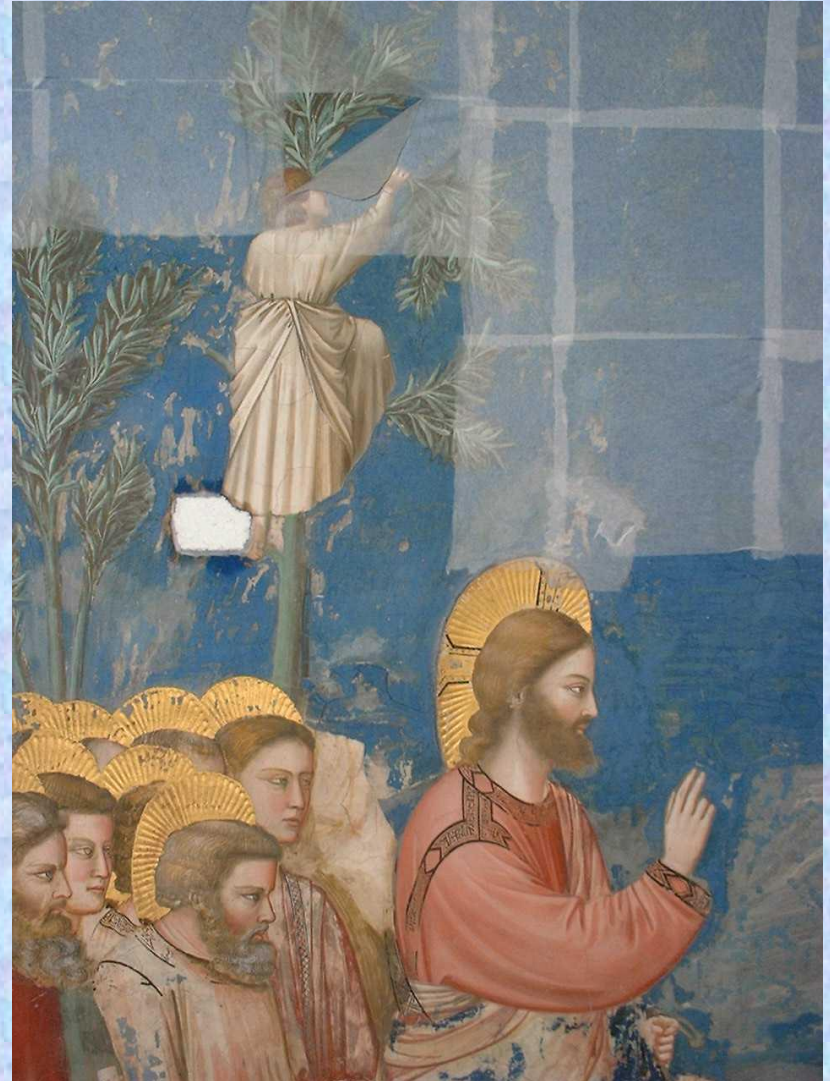


Possibili trattamenti

In Figura (Entrata di Gesù a Gerusalemme) sono evidenti alcuni possibili trattamenti per l'eliminazione dei composti dello zolfo.

- In alto si possono vedere gli impacchi di carta giapponese.

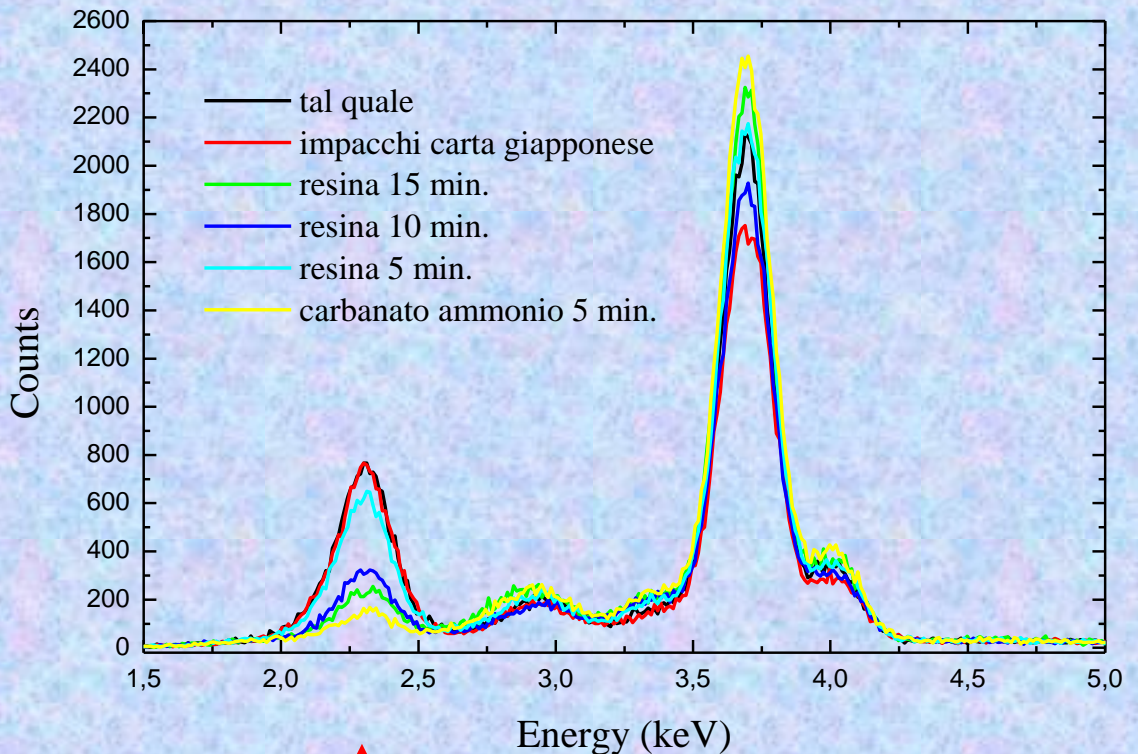
- La zona bianca (centro della foto in corrispondenza del piede dell'uomo sull'albero) corrisponde ad un trattamento con carbonato d'ammonio.



Spettri relativi ai diversi processi di trattamento

Su una regione ad alto tenore di zolfo (circa il 13%) sono stati eseguiti 3 differenti processi di eliminazione dei solfati:

- mediante impacchi di polpa di carta con acqua calda deionizzata per 10 minuti (processo rilevatosi non adeguato);
- con resina a scambio anionico per 5, 10 e 15 minuti (lo zolfo è stato ridotto rispettivamente al 10%, 4% e 2%);
- con carbonato d'ammonio (riduzione all' 1/1.5%).





Con misure eseguite *in situ* è stato possibile:

- Valutare i diversi processi di pulitura;
- Indicarne i più idonei;
- Testare la pulitura;
- “Dare risposte” ad una serie direi infinita di domande.

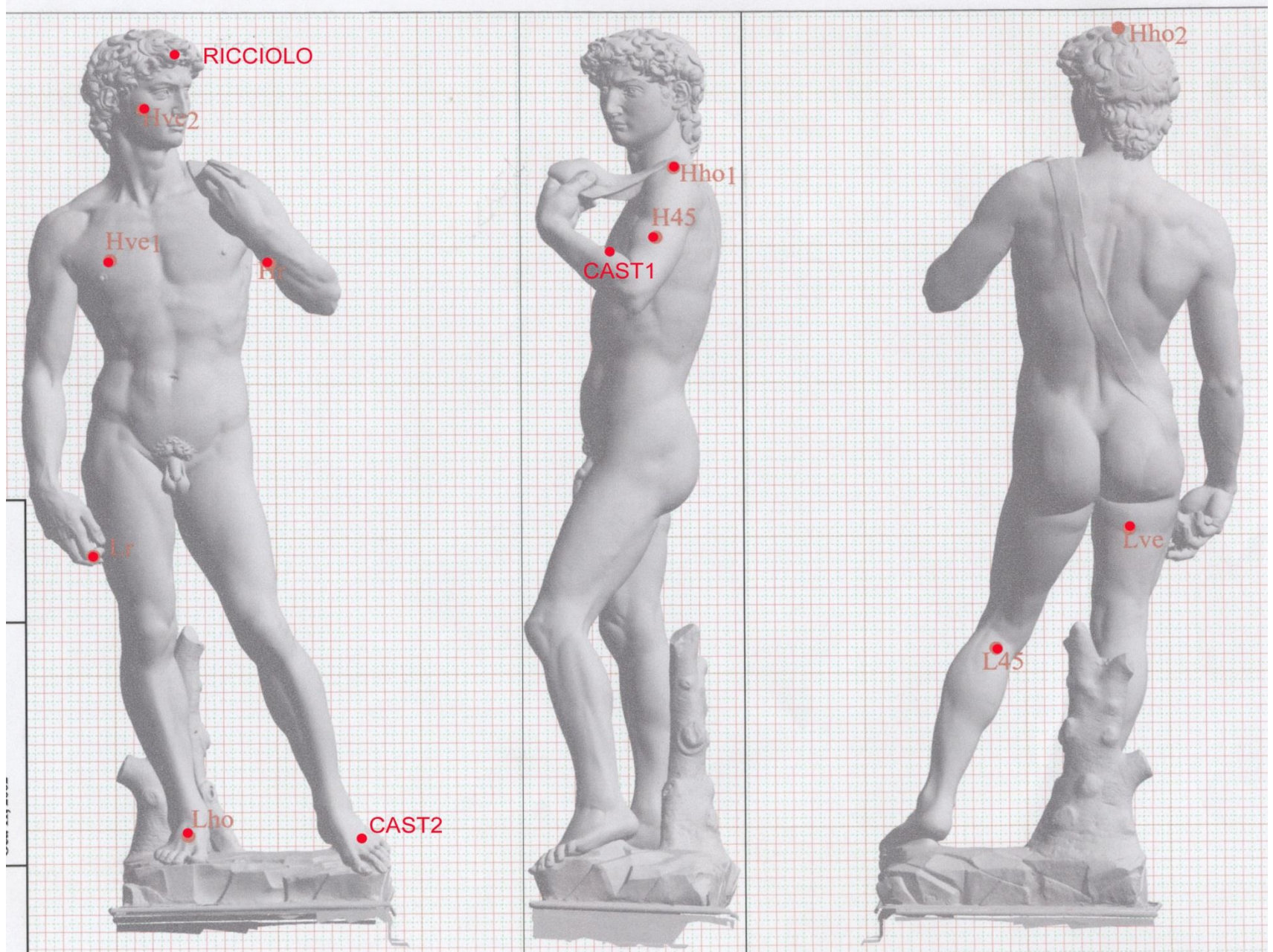
Il David di Michelangelo



Notizie sul David

- La statua, realizzata in marmo bianco e alta oltre 4 metri, fu eseguita da Michelangelo fra il 1501 e il 1504 e collocata in piazza della Signoria a Firenze. Il marmo non fu scelto da Michelangelo e la qualità è risultata scadente fino dalle sue origini.
- Nel 1512 un fulmine colpisce il basamento del David compromettendo la staticità dell'opera.
- Nel 1527 il braccio sinistro va in pezzi in occasione di sollevamenti popolari antimedicei: nel 1543 viene eseguita l'imperniatura dei pezzi frammentati.
- Nel 1813 Stefano Ricci eseguì il primo restauro documentato ripulendo e proteggendo la superficie marmorea con della cera stesa a caldo (encausto).
- Nel 1843 Aristodemo Costoli pulì il David con una soluzione di acido cloridrico al 50%.
- Nel 1847 Clemente Papi realizzò il calco del David: tale operazione può aver lasciato tracce di gesso ed altre sostanze. Inoltre, l'enorme peso dei tasselli ebbe conseguenze sulla già precaria situazione statica (perdita di coesione del basamento).
- Nel 1852 fu istituita la prima commissione incaricata di studiare le condizioni del David: fu osservato un profondo dilavamento che, nelle zone maggiormente battute dall'acqua, superava i 2 mm.
- Nel novembre del 1873 il David fu trasportato in Accademia: le condizioni del David risultavano visibilmente peggiori di quelle di altre statue coeve ed erano inoltre evidenti macchie di muffe.
- Nel 1991 il secondo dito del piede sinistro è danneggiato da un atto vandalico: per la ricostruzione è stata utilizzata resina e polvere di marmo.

Punti di misura



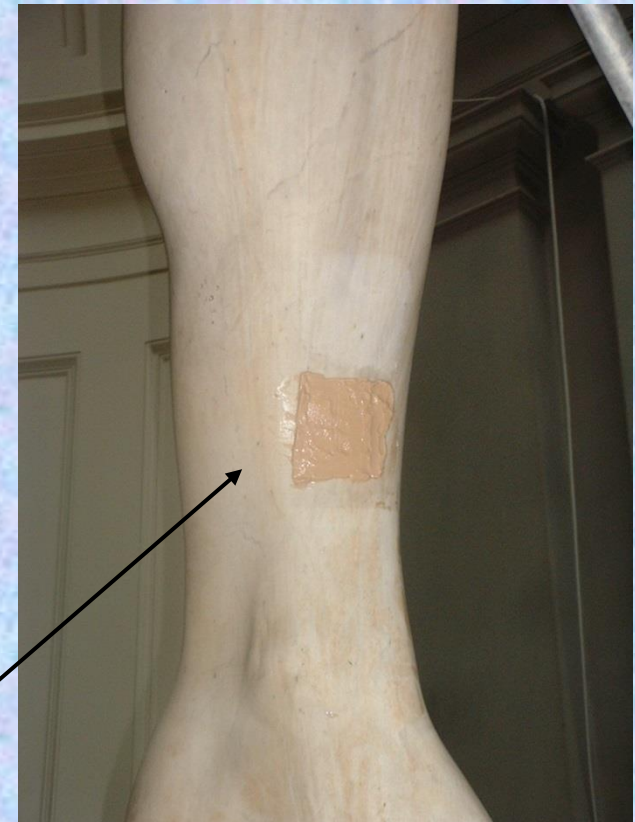
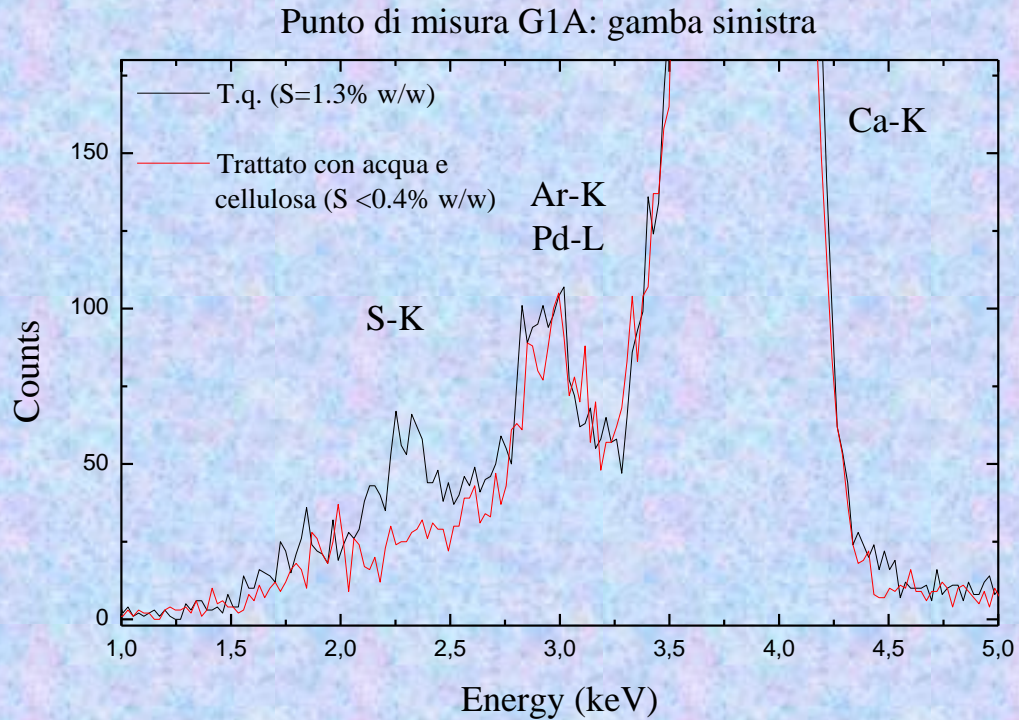
Processi di desolfurazione



Individuate zone ad elevato tenore di zolfo, sono state eseguite prove di pulitura al fine di testare i diversi processi di desolfurazione:

- Impacchi di carta giapponese con acqua distillata;
- Resina a scambio anionico (scambiano SO_4^{2-} con OH^-);
- Essenza di petrolio;
- Essenza di petrolio e acqua;
- Solvigel;
- Solvigel ed acqua.

Processi di desolfurazione



Carta giapponese
+ acqua

Risultati ottenuti

Le misure eseguite in situ hanno permesso di valutare “in corso d’opera” i diversi processi di pulitura indicandone quindi i più opportuni.



I BRONZI DI RIACE

Il 16 agosto del 1972, nelle acque dello Jonio, a trecento metri da riva e otto metri di profondità, a ridosso della marina del comune di Riace, furono notate nella sabbia le sporgenze di due bronzi in seguito denominati “Bronzi di Riace”. Gli studiosi li associarono all’arte della cultura greca del V secolo a.C..

Furono in restauro presso la Soprintendenza di Reggio Calabria fino al 1975 e poi trasferiti presso il laboratori di restauro dell’*Opificio delle Pietre Dure* di Firenze dove furono analizzati e restaurati. I restauri proseguirono fino alla fine del 1980. Furono esposti per sei mesi a Firenze e riportati poi a Reggio Calabria.

Nel 1990 sono comparsi fenomeni di degrado: le statue sono quindi state svuotate dai resti delle terre di fusione.

Statua B



Statua A



Attualmente i Bronzi sono sottoposti ad una campagna di diagnostica al fine di valutare lo stato di conservazione ad opera dell'*Istituto Superiore per la Conservazione ed il Restauro* di Roma.

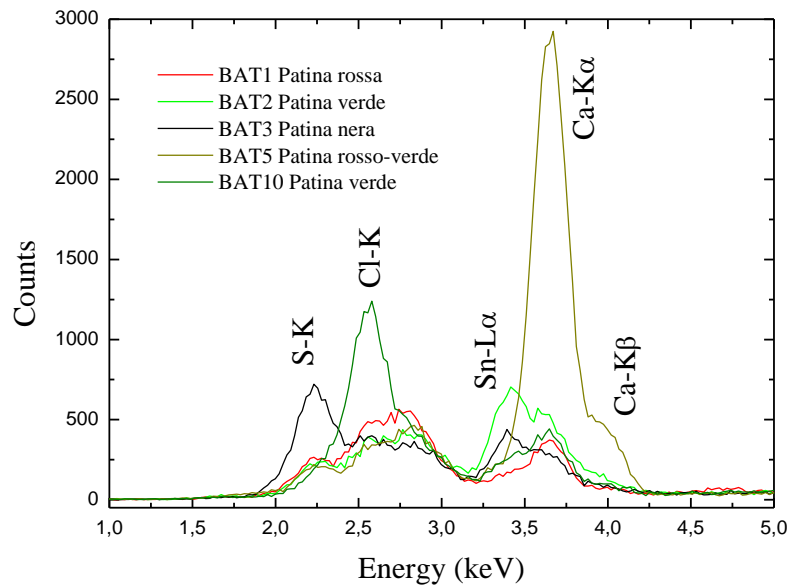


Il Prof. Maurizio MARABELLI dirige i lavori e il laboratorio di Archeometria dell'Università del Salento cura lo studio delle patine.

..... patine nere, patine verdi, patine rosse, patine color bronzo,



Bronzo A, Torace



Bronzo A, Torace

