

# CARATTERIZZAZIONE OTTICA NON DISTRUTTIVA CON TECNICHE RISOLTE NEL TEMPO DI MATERIALE LIGNEO BAGNATO E DI RIFERIMENTO

Cosimo D'Andrea<sup>1</sup>, Andrea Farina<sup>1</sup>, Daniela Comelli<sup>1</sup>, Antonio Pifferi<sup>1</sup>, Paola Taroni<sup>1</sup>, Gianluca Valentini<sup>1</sup>, Rinaldo Cubeddu<sup>1</sup>, Luca Zoia<sup>2</sup>, Marco Orlandi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ULTRAS-CNR-INFN e IFN-CNR, Politecnico di Milano - Dipartimento di Fisica, Milano

<sup>2</sup> Università Milano Bicocca - Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e del Territorio, Milano

Venerdì 7 Dicembre  
2007  
6° Intervento

## Introduzione

La caratterizzazione dei parametri chimici e fisici del materiale ligneo costitutivo di oggetti di valore storico, artistico e archeologico è di fondamentale importanza per la loro conservazione, in particolare per la comprensione dei fenomeni che danno luogo al processo di degrado e, quindi, per la progettazione di interventi di restauro e consolidamento.

Svariate tecniche non invasive sono attualmente utilizzate per lo studio e la caratterizzazione della struttura interna del materiale ligneo; le principali sono: raggi x, risonanza magnetica nucleare (NMR), ultrasuoni (US)<sup>1</sup>. Molto promettenti sono le tecniche basate sulla radiazione ottica, presentando notevoli vantaggi quali, ad esempio, essere non distruttive, non invasive, non pericolose per l'operatore e relativamente semplici. Le principali tecniche ottiche sono la spettroscopia nel vicino infrarosso (NIRS)<sup>2</sup>, la riflettanza diffusa<sup>3</sup>, il *light scattering*<sup>4</sup> e la GASMSS (*Gas in Scattering Media Absorption Spectroscopy*)<sup>5</sup>. Tra di esse la più utilizzata e consolidata è la spettroscopia nel vicino infrarosso (circa 700-2500 nm), poiché in tale intervallo spettrale si hanno i picchi di assorbimento dei principali costituenti (cellulosa, emicellulosa, lignina ed acqua).

Lo scopo principale delle tecniche ottiche è la misura dello spettro di assorbimento e diffusione, che possono essere correlati, rispettivamente, con la composizione chimica e la struttura del campione. La discriminazione del contributo di diffusione da quello di assorbimento è molto complessa a causa della natura altamente diffondente del legno, ossia la probabilità che avvenga un evento di diffusione è molto maggiore di un evento di assorbimento. Pertanto una semplice misura di attenuazione del segnale non permette di separare i contributi di diffusione da quelli di assorbimento.

Le tecniche ottiche si sono sviluppate soprattutto in campo biomedico; tale proprietà, infatti, è tipica di molti tessuti biologici, sia molli come cute e muscolo, sia duri come l'osso. Pertanto negli ultimi anni lo studio, sia teorico che sperimentale, della propagazione dei fotoni all'interno di materiali altamente diffondenti (*photon migration*) ha destato un grosso interesse<sup>6</sup>. Tali studi infatti sono alla base dello sviluppo e successiva realizzazione di nuove tecniche ottiche diagnostiche in campo biologico e medico. Le principali applicazioni in campo biomedicale sono rappresentate dalla mammografia ottica<sup>7</sup> nonché dall'ossimetria e *imaging* funzionale dell'attività cerebrale<sup>8</sup>. L'approccio maggiormente utilizzato consiste nella caratterizzazione dei parametri ottici (coefficiente di assorbimento e di diffusione) in vari punti del campione (*imaging* in mezzi diffondenti) e a varie lunghezze d'onda (spettroscopia ottica in mezzi diffondenti). I coefficienti di assorbimento e diffusione rappresentano la probabilità che avvenga un evento, rispettivamente di assorbimento e di diffusione.

I parametri ottici sono quindi correlati con altri indicatori quali, ad esempio, lo stato fisiologico e patologico del tessuto. La *photon migration* ha trovato applicazione anche in altri settori, quali la caratterizzazione non distruttiva di prodotti ortofrutticoli<sup>9</sup> o il controllo di qualità di prodotti farmaceutici<sup>10</sup>. Nel caso dei prodotti ortofrutticoli lo spettro di assorbimento fornisce informazioni relativamente alla concentrazione di clorofilla e zuccheri e pertanto può essere utilizzato per valutare lo stato di maturazione e la qualità della frutta.

Diverse tecniche sono state sviluppate per la misura dei parametri ottici. Tutte queste

tecniche presentano uno schema generale, ossia una radiazione luminosa, generalmente emessa da una sorgente laser, viene inviata sul campione e la luce diffusa viene raccolta da un rivelatore in uno o più punti sulla superficie. A seconda del comportamento temporale della sorgente utilizzata, e del relativo sistema di rivelazione, queste tecniche sono divise in tre categorie: continua, risolta in frequenza e risolta in tempo. Nel primo caso la radiazione luminosa è costante nel tempo e viene misurata l'attenuazione del segnale. Nel secondo caso la luce è modulata e viene misurata la diminuzione dell'ampiezza di modulazione ed il suo sfasamento. Nel terzo caso infine viene inviato un impulso (di durata inferiore ad alcune decine di picosecondi), ossia la luce è confinata in un intervallo temporale molto breve, e il rivelatore misura la distribuzione temporale dei fotoni diffusi.

In questo lavoro abbiamo utilizzato quest'ultima tecnica, ossia quella risolta nel tempo nella quale l'informazione sui parametri ottici del mezzo è contenuta nel tempo di arrivo dei fotoni. Una prima conseguenza di tale informazione è la possibilità, con una sola coppia sorgente-rivelatore in un mezzo omogeneo, di separare i contributi di assorbimento e diffusione. Questo è di notevole interesse in quanto la diffusione determina la distribuzione di probabilità dei possibili cammini del fotone all'interno del mezzo, mentre l'assorbimento determina la probabilità di estinzione del fotone lungo i possibili tragitti. Inoltre la misura della distribuzione temporale dei fotoni sulla superficie del campione permette di avere informazioni sulla composizione del mezzo al variare della profondità. È importante sottolineare che i parametri ottici misurati dipendono dal volume in cui la maggior parte dei fotoni si è propagata, pertanto la tecnica di misura risolta in tempo permette di indagare il campione in profondità: da alcuni mm ad alcuni cm a seconda dei parametri ottici e della distanza tra il punto di lancio e di raccolta.

In questo lavoro abbiamo dimostrato sperimentalmente l'uso della tecnica di spettroscopia (nell'intervallo spettrale 700-1040 nm) risolta nel tempo in mezzi altamente diffondenti (TRS) per la caratterizzazione dei parametri ottici del materiale ligneo. La tecnica è stata applicata su due tipi di legno (abete e castagno) asciutti, bagnati e degradati e successivamente consolidati con tecniche di polimerizzazione *in situ*.

## Materiali e metodi

### Apparato sperimentale

In Figura 1 è mostrato lo schema dell'apparato sperimentale utilizzato in questo lavoro<sup>11</sup>. La strumentazione consiste di due possibili sorgenti ottiche: laser a Ti:Zaffiro operante in regime di *Mode-Locking* attivo ed una sorgente impulsata a larga banda. Il laser a Ti:Zaffiro emette impulsi laser (frequenza di ripetizione di 80 MHz) nell'intervallo spettrale 700-1040 nm con una durata temporale inferiore ad alcune decine di picosecondi su tutta la banda spettrale. La sorgente a larga banda spettrale (SC450-Fianium,UK) consiste di una laser in fibra amplificato ed una fibra a cristalli fotonici (PCF). Il sistema emette impulsi con durata temporale inferiore ai 20 ps ad una frequenza di ripetizione di 20 MHz nella banda spettrale 500-1700 nm. La selezione della lunghezza d'onda è ottenuta disperdendo angolarmente la radiazione di supercontinuo tramite un prisma ed intercettando una determinata banda spettrale (larghezza 5-10 nm) con la fibra ottica di lancio. Tramite una ulteriore fibra ottica il segnale diffuso in uscita dal campione è raccolto da un fotomoltiplicatore a microcanale (superficie S1) che permette la misura su tutto l'intervallo spettrale. La fibra ottica di raccolta è posta in geometria di riflettanza, ossia le fibre ottiche di lancio e raccolta si trovano sullo stesso lato del campione. Nel caso di campioni con spessore inferiore ai 10 mm è possibile realizzare la misura in trasmissione, ossia con le fibre poste su lati opposti del campione. Il segnale di uscita dal fotomoltiplicatore è inviato ad una catena elettronica per misure a conteggio di singolo fotone correlate nel tempo. Questo permette di misurare la distribuzione temporale di arrivo dei singoli fotoni. Il sistema è completamente automatizzato e controllato via software. Le misure sono state realizzate nell'intervallo spettrale 700-1040 nm a passi di 5 nm con un tempo di misura inferiore ai 10 minuti.

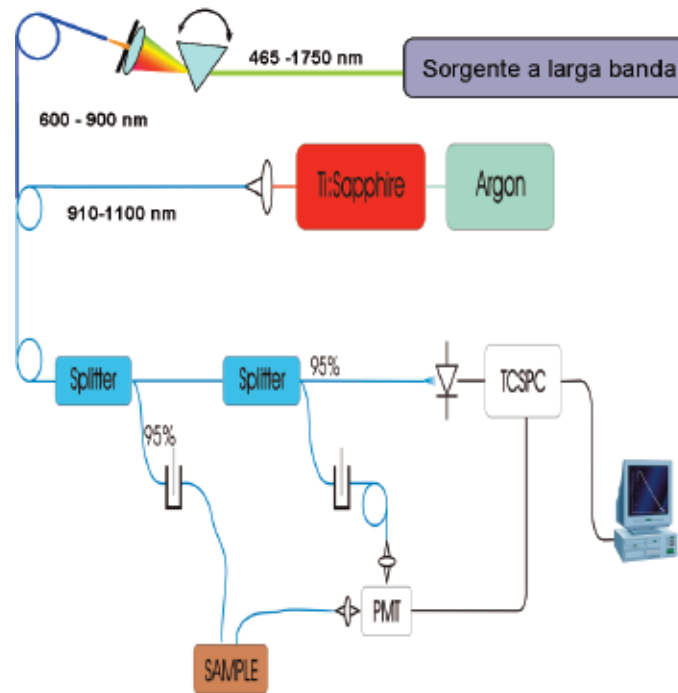


Figura 1. Apparato sperimentale

Per quanto concerne la scelta delle sorgenti laser, in una prima fase è stata utilizzata unicamente la sorgente a Ti:Zaffiro. Successivamente la sorgente a Ti:Zaffiro è stata utilizzata per coprire l'intervallo spettrale (700-900 nm), mentre la seconda sorgente per coprire la successiva banda spettrale (910-1040 nm). Infine misure preliminari sono state realizzate con la sola sorgente a larga banda. La compattezza e stabilità di tale sorgente, permette di realizzare un sistema compatto e pertanto utilizzabile sul campo.

### Analisi dati

Come descritto nel paragrafo precedente, il risultato della misura sperimentale è rappresentato dall'andamento temporale della luce diffusa alle varie lunghezze d'onda. In Figura 2 è riportato un esempio di curva temporale ad una singola lunghezza d'onda. Nello stesso grafico è riportata la forma temporale dell'impulso di luce inviato nel campione. Si osserva un allargamento e distorsione della forma temporale dell'impulso di uscita rispetto a quello iniettato nel campione. Tale forma dipende dai parametri ottici del campione in esame. Pertanto le curve risolte nel tempo sono state interpolate tramite la soluzione analitica dell'equazione del trasporto radiativo nella approssimazione della diffusione<sup>12</sup> per un mezzo omogeneo ottenendo i coefficienti di assorbimento ( $\mu_a$ ) e di diffusione ( $\mu_s'$ ). Il risultato dell'interpolazione è riportato in Figura 2.

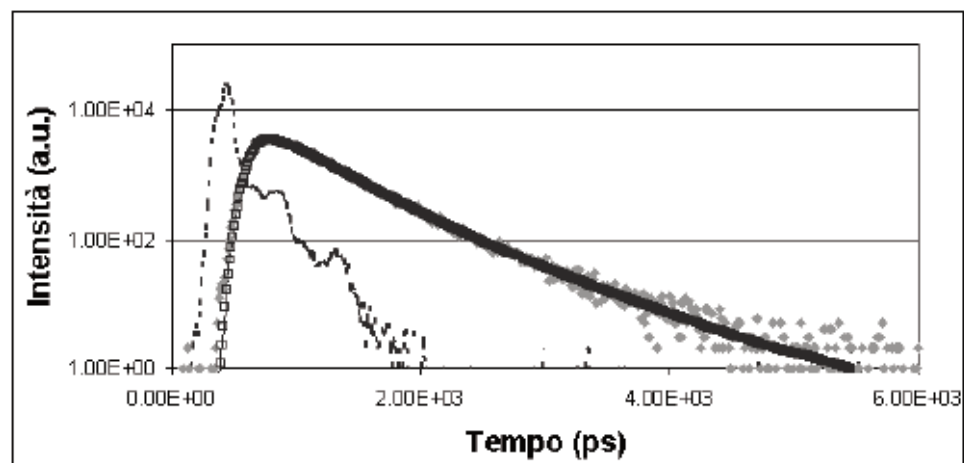


Figura 2. Curva di diffusione risolta nel tempo e risposta del sistema (IRF)

## Campioni lignei

Le misure sono state realizzate su due differenti tipi di legno: abete (*Abies alba*) come esempio di *softwood* e castagno (*Castanea sativa*) come esempio di *hardwood*. Ciascun campione è stato misurato in quattro diverse condizioni: asciutto, bagnato, degradato e consolidato. Il legno asciutto è quello prima del trattamento. Il legno bagnato è stato ottenuto lasciando immerso in acqua il campione per 8 settimane a 40°C. Ogni settimana è stata cambiata l'acqua e misurata la massa del campione per valutare l'aumento della concentrazione di acqua. Il legno bagnato è stato ulteriormente degradato, al fine di simulare il processo di invecchiamento, sottoponendolo ad un trattamento tramite ozono e soda (legno degradato). La scelta di tale processo di invecchiamento è dovuta alla sua capacità di degradare il legno non solo sulla superficie ma anche all'interno del campione per alcuni centimetri. Infine il legno degradato è stato sottoposto ad un processo di consolidamento tramite polimerizzazione *in situ* (legno consolidato)<sup>13</sup>.

Al fine di tener conto della struttura altamente anisotropa del legno, i campioni sono stati misurati in tre diverse geometrie. Nel primo caso la retta passante per le punte delle fibre ottiche di lancio e raccolta è parallela alle fibre del legno (geometria *par*), nel secondo caso risulta perpendicolare (geometria *per*), mentre nel terzo caso le fibre ottiche sono parallele alle fibre del legno (*per\**).

## Risultati

Come è stato osservato in precedenti lavori<sup>14</sup>, un vantaggio delle misure risolte in tempo, consiste nel fatto che lo spettro di assorbimento risulta essere indipendente dalla geometria di misura. Al contrario lo spettro di diffusione dipende fortemente dall'orientazione delle fibre ottiche di lancio/raccolta rispetto alle fibre del legno<sup>15</sup>. In Figura 3 sono riportati gli spettri di assorbimento e diffusione dei legni di abete asciutto, bagnato e degradato misurati nella geometria *per\**.

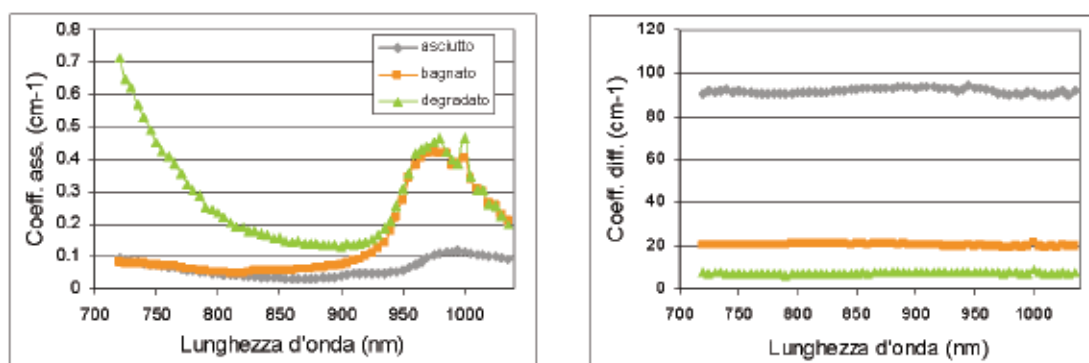


Figura 3. Spettro di assorbimento e diffusione dell'abete nella geometria *per\**, nelle tre condizioni: asciutto, bagnato e degradato

Per quanto riguarda lo spettro di assorbimento del legno asciutto si osserva la presenza di un picco principale intorno a 1000 nm dovuto alla presenza di acqua e cellulosa, ed uno secondario intorno a 920 nm dovuto alla sola cellulosa. Infine per lunghezze d'onda inferiori a 860 nm si osserva un incremento dell'assorbimento dovuto alla lignina e agli estrattivi. Lo spettro di assorbimento dell'acqua è noto in letteratura. Al contrario gli spettri di assorbimento di cellulosa e lignina sono stati misurati tramite la tecnica TRS<sup>16</sup>. Per quanto riguarda lo spettro di diffusione, questo risulta essere piatto, quindi indipendente dalla lunghezza d'onda. Questo aspetto è di particolare interesse applicativo in quanto è possibile ricavare le informazioni derivanti dalla diffusione tramite una misura ad una singola lunghezza d'onda.

I campioni bagnati presentano un notevole incremento dello spettro di assorbimento intorno a 970 nm, ossia il picco di assorbimento dell'acqua nell'intervallo spettrale considerato. Pertanto, confrontando lo spettro di assorbimento dei legni asciutti e bagnati nell'intorno di 970 nm è possibile ricavare l'incremento di acqua dovuta al trattamento. Abbiamo osservato un ottimo accordo tra i valori misurati con la tecnica TRS e quelli ottenuti dalla misura della massa dei due campioni. Infine i campioni degradati presentano un incremento dell'assorbimento

sotto 850 nm, il quale può essere attribuito alla presenza di prodotti di ossidazione. Per quanto riguarda lo spettro di diffusione si osserva una notevole diminuzione passando dal legno asciutto al legno bagnato. Questo si può spiegare col minor salto di indice di rifrazione. Infatti nel legno asciutto i fotoni, nella loro propagazione nel mezzo, passano continuamente dalla parte solida del legno all'aria presente nelle fibre del legno. Al contrario nel caso del legno bagnato i fotoni passano dalla regione solida all'acqua presente nelle fibre. Infine si nota un ulteriore calo del coefficiente di diffusione nel legno degradato, il quale può essere attribuito a modifiche della struttura interna a seguito del processo di invecchiamento artificiale.

Infine i campioni degradati sono stati sottoposti ad un processo di consolidamento tramite isoeugenolo. In Figura 4 sono mostrati i risultati nel caso dell'abete per due diverse distanze interfibra  $\rho$  (5 mm e 15 mm) in geometria *per\**. Si osserva una diminuzione dello spettro di assorbimento rispetto al caso degradato per lunghezze d'onda inferiori a 900 nm. Questo può essere attribuito ad effetti di sbiancamento.

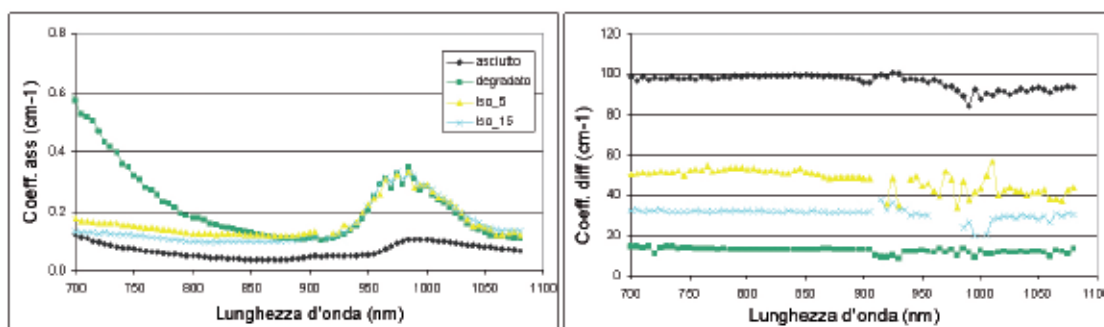


Figura 4. Spettro di assorbimento e diffusione dell'abete asciutto, degradato e trattato ( $\rho=5\text{mm}$  e  $\rho=15\text{mm}$ )

Per lunghezze d'onda superiori a 900 nm lo spettro di assorbimento rimane invariato rispetto al caso degradato. Al contrario, per quanto riguarda lo spettro di diffusione, il trattamento di consolidamento determina un aumento del coefficiente di diffusione. In particolare l'effetto è maggiore per la distanza interfibra minore. Infatti, distanze interfibra minori permettono di investigare volumi più vicini alla superficie, dove la procedura di consolidamento ha avuto un maggiore effetto. È, infatti, importante sottolineare che i parametri ottici misurati dipendono dal volume in cui la maggior parte dei fotoni si è propagata, il quale dipende anche dalla distanza tra la fibra di lancio e di raccolta. Pertanto questi risultati mostrano una maggiore sensibilità dello spettro di diffusione rispetto allo spettro di assorbimento al trattamento di consolidamento.

Risultati analoghi, per quanto riguarda sia lo spettro di assorbimento sia lo spettro di diffusione, sono stati ottenuti sui campioni di castagno.

#### 4. Conclusioni

In questo lavoro abbiamo dimostrato l'uso della tecnica TRS per la caratterizzazione di materiale ligneo. In particolare sono state misurate variazioni su campioni di legno stagionato e sottoposti a processi di degrado e successivo consolidamento tramite tecniche di polimerizzazione *in situ*. La tecnica di spettroscopia TRS ha dimostrato una buona sensibilità alle variazioni chimico/fisiche cui sono stati sottoposti i vari campioni lignei. Ulteriori misure saranno realizzate al fine di ottenere una miglior comprensione della correlazione dei parametri ottici con lo stato di degrado dei campioni. In particolare lo scopo finale sarà applicare la tecnica su campioni archeologici. È, comunque, importante sottolineare come questa tecnica può avere interessanti applicazioni per il monitoraggio non distruttivo di provini sottoposti a trattamento di consolidamento e pertanto essere di aiuto nella fase di sviluppo di tali trattamenti.

Infine, sebbene l'attuale apparato strumentale sia complesso e non trasportabile al di fuori del laboratorio, l'utilizzo della tecnologia dei laser in fibra per la generazione di luce impulsata a larga banda rende possibile la realizzazione di sistemi portatili e compatti da poter essere utilizzati sul campo.

## Bibliografia

- ANDERSSON et al. 2006: M. Andersson, L. Persson, M. Sjöholm, S. Svanberg, *Spectroscopic studies of wood-drying processes*, in *Optics Express* 14, 2006, pp. 3641-3653
- BASSI et al. 2007: A. Bassi, A. Farina, C. D'Andrea, A. Pifferi, G. Valentini, R. Cubeddu, *Portable, large-bandwidth time-resolved system for diffuse optical spectroscopy*, in *Optics Express* 15, 2007, pp. 14482-14487
- BIOMEDICAL TOPICAL MEETINGS 2008: Biomedical Topical Meetings, su CD-ROM, The Optical Society of America, Washington, DC, 2008
- BOAS, DALE, FRANCESCHINI 2004: D. A. Boas, A. M. Dale, M. A. Franceschini, *Diffuse optical imaging of brain activation: approaches to optimizing image sensitivity, resolution, and accuracy*, in *NeuroImage* 23, 2004, pp. S275-S288
- BUCUR 2003: V. Bucur, *Techniques for high resolution imaging of wood structure: a review*, in *Meas. Sci. Technol.* 14, 2003, pp. R91-R98
- CONTINI, MARTELLI, ZACCANTI 1997: D. Contini, F. Martelli, G. Zaccanti, *Photon migration through a turbid slab described by a model based on diffusion approximation. I. Theory*, in *Applied Optics* 36, 1997, pp. 4587-4599
- CUBEDDU et al. 2001: R. Cubeddu, C. D'Andrea, A. Pifferi, P. Taroni, A. Torricelli, G. Valentini, M. Ruiz-Altisent, C. Valero, C. Ortiz, C. Dover, D. Johnson, *Time-resolved reflectance spectroscopy applied to the non-destructive monitoring of the internal optical properties in apples*, in *Applied Spectroscopy* 55, 2001, pp. 1368-1374
- D'ANDREA et al. 2008a: C. D'Andrea, A. Farina, D. Comelli, A. Pifferi, P. Taroni, G. Valentini, R. Cubeddu, L. Zoia, M. Orlandi, A. Kienle, *Time-Resolved Optical Spectroscopy of Wood*, in *Applied Spectroscopy* 62, 2008, pp. 569-574
- D'ANDREA et al. 2008b: C. D'Andrea, A. Farina, D. Comelli, A. Pifferi, P. Taroni, G. Valentini, R. Cubeddu, L. Zoia, M. Orlandi, A. Kienle, *Wood characterization by diffuse time-resolved optical spectroscopy*, in Atti Congresso LACSEA, St. Petersburg, Florida, USA 2008
- GROSENICK et al. 1999: D. Groesenick, H. Wabnitz, H. Rinneberg, K. T. Moesta, P. Schlag, *Development of a time-domain optical mammograph and first in vivo applications*, in *Applied Optics* 38, 1999, pp. 2927-2943
- ORLANDI et al. 2007: M. Orlandi, L. Zoia, E. L. Toppa, D. I. Donato, P. Aragozzino, *Consolidation of waterlogged woods by in situ polymerisation of isoeugenol*, in Atti Congresso ITALIC 4, Monte Porzio Catone, Italia 2007, pp. 181-184
- JOHANSSON et al. 2002: J. Johansson, S. Folestad, M. Josefson, A. Sparen, C. Abrahamsson, S. Andersson-Engels, S. Svanberg, *Time-resolved NIR/Vis spectroscopy for analysis of solids: Pharmaceutical tablets*, in *Applied Spectroscopy* 56, 2002, pp. 725-731
- KELLY et al. 2004: S. S. Kelly, T.G. Rials, R. Snell, L.H. Groom, A. Sluiter, *Use of near infrared spectroscopy to measure the chemical and mechanical properties of solid wood*, in *Wood Sci. Technol.* 38, 2004, pp. 257-276
- KIENLE et al. 2008: A. Kienle, C. D'Andrea, F. Foschum, P. Taroni, A. Pifferi, *Light propagation in dry and wet softwood*, in *Optics Express* 16, 2008, pp. 9895-9906
- PIFFERI et al. 2007: A. Pifferi, A. Torricelli, P. Taroni, D. Pomelli, A. Bassi, R. Cubeddu, *Fully automated time domain spectrometer for the absorption and scattering characterization of diffusive media*, in *Review Scientific Instrument* 78, 2007, pp. 053103
- SAARINEN & MUINONEN 2006: K. Saarinen, K. Muinonen, *Light scattering by wood fibers*, in *Applied Optics* 40, 2001, pp. 5064-5077
- TSUCHIKAWA & TSUTSUMI 2002: S. Tsuchikawa, S. Tsutsumi, *Application of time-of-flight near infrared spectroscopy to wood with anisotropic cellular structure*, in *Applied Spectroscopy* 56, 2002, pp. 869-876

## Note

- 1 BUCUR 2003, pp. R91-R98
- 2 KELLY et al. 2004, pp. 257-276
- 3 TSUCHIKAWA & TSUTSUMI 2002, pp. 869-876
- 4 SAARINEN & MUINONEN 2006, pp. 5064-5077
- 5 ANDERSSON et al. 2006, pp. 3641-3653
- 6 BIOMEDICAL TOPICAL MEETINGS 2008
- 7 GROSENICK et al. 1999, pp. 2927-2943
- 8 BOAS, DALE, FRANCESCHINI 2004, pp. S275-S288
- 9 CUBEDDU et al. 2001, pp. 1368-1374
- 10 JOHANSSON et al. 2002, pp. 725-731
- 11 PIFFERI et al. 2007, p. 053103; BASSI et al. 2007, pp. 14482-14487
- 12 CONTINI, MARTELLI, ZACCANTI 1997, pp. 4587-4599
- 13 ORLANDI et al. 2007, pp. 181-184
- 14 D'ANDREA et al. 2008a, pp. 569-574
- 15 KIENLE et al. 2008, pp. 9895-9906
- 16 D'ANDREA et al. 2008b