

DELFI PROJECT - DESCRIZIONE TECNICA

(@IDARTSCIENCE)

La maggior parte degli oggetti d'arte e, in particolare la totalità dei dipinti mobili, presenta una struttura stratificata composta da almeno due strati sovrapposti, sebbene nella stragrande maggioranza dei casi il numero di strati sia significativamente maggiore. Prendendo come riferimento un dipinto su tela di epoca settecentesca, è possibile descrivere una stratigrafia tipica comprendente: il supporto tessile, uno strato preparatorio (solitamente a base di colla e gesso), uno o più strati di imprimitura, la pellicola pittorica vera e propria (che può includere successivi interventi pittorici stratificati nel tempo) e infine uno o più strati di vernice protettiva.

Questa configurazione presenta una complessità elevata, sia sul piano verticale (stratigrafico), dalla base del supporto fino all'ultimo strato superficiale, sia sul piano orizzontale, poiché la distribuzione e le caratteristiche fisico-chimiche dei materiali variano punto per punto lungo tutta la superficie del manufatto. Tale variabilità intrinseca comporta importanti implicazioni sia in ambito conservativo che diagnostico. In particolare, la complessità stratigrafica rende non automatizzabili molti interventi di restauro, come le operazioni di pulitura, che devono necessariamente essere eseguite manualmente da un restauratore esperto, capace di interpretare le discontinuità materiche e cromatiche in modo contestuale e non standardizzabile.

Paradossalmente, proprio questa complessità materica e strutturale, che costituisce una criticità nel restauro, si rivela invece un elemento prezioso per la caratterizzazione univoca dell'opera. Infatti, la distribuzione degli strati, le loro caratteristiche ottiche e fisiche e la loro interazione con specifiche radiazioni costituiscono proprio l'"impronta digitale" dell'opera. Ne consegue che è praticamente impossibile, anche con le più avanzate competenze tecniche e artistiche, riprodurre in modo identico tutti gli strati costitutivi di un dipinto su tutta la sua superficie. Nessuna copia, per quanto sofisticata, potrà replicare esattamente le microvariazioni stratigrafiche e le proprietà ottico-materiche dell'originale.

Su questa premessa si fonda l'idea di sviluppare un sistema di autenticazione anticontraffazione avanzato, basato sull'analisi non invasiva degli strati profondi. La metodologia da noi brevettata impiega un insieme integrato di tecniche diagnostiche fondate sull'interazione radiazione-materia, tra cui lo scattering elastico e anelastico, l'effetto fotoelettrico, l'effetto Rayleigh, la teoria Kubelka-Munk, nonché la spettroscopia di fluorescenza X e UV. Tali tecniche consentono di sondare in profondità il corpo pittorico, restituendo informazioni sulla distribuzione degli strati e sulla loro composizione.

A scopo dimostrativo, si presenta un metodo per la valutazione dello spessore degli strati sottostanti la pellicola pittorica visibile, basato sull'analisi dei rapporti tra i picchi di fluorescenza in campioni sperimentali appositamente costruiti. Questo approccio, completamente non invasivo, consente la stima dello spessore relativo degli strati attraverso il confronto tra i fotoni secondari rilevati e le equazioni teoriche derivate dall'interazione tra la radiazione incidente e i diversi materiali presenti nel campione.

Prima di applicare il metodo su opere reali, è stata condotta una fase di validazione sperimentale mediante la realizzazione di provini multilayer controllati. I dati sperimentali ottenuti sono stati quindi confrontati con i modelli teorici per verificarne la coerenza e la capacità predittiva.

In Figura 1 si riporta, a titolo esemplificativo, la rappresentazione tridimensionale del volume effettivo di materiale coinvolto nella generazione del fascio secondario rilevato. Tale visualizzazione consente di stimare in maniera indiretta, la profondità e lo spessore degli strati interni analizzati.

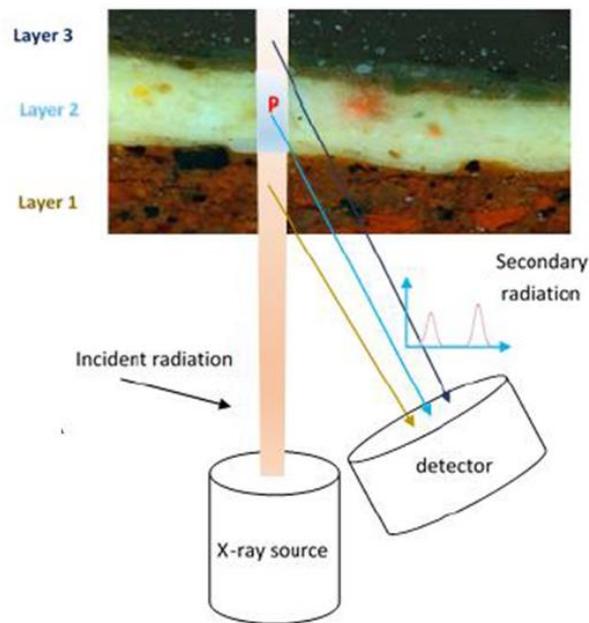


Figura 1: il volume effettivo analizzato dal sistema portatile

Nel contesto della spettroscopia dei materiali, le righe caratteristiche emesse dagli elementi presenti in un campione derivano da transizioni elettroniche tra differenti livelli energetici degli orbitali atomici. In particolare, le righe $K\alpha$ sono generate da transizioni di elettroni dal secondo livello energetico ($n = 2$, livello L) al primo ($n = 1$, livello K), mentre le righe $K\beta$ sono dovute a transizioni dal terzo livello ($n = 3$, livello M) al primo. Analogamente, le righe di fluorescenza $L\alpha$ corrispondono a transizioni dal livello M ($n = 3$) al livello L ($n = 2$), mentre le righe $L\beta$ derivano da transizioni dal livello N ($n = 4$) al livello L.

In condizioni ideali, ovvero in materiali omogenei, isotropi, e considerati come infiniti o infinitesimali rispetto alla profondità di penetrazione e al volume di interazione della radiazione incidente, i rapporti di intensità tra le righe caratteristiche (come $K\alpha/K\beta$, $L\alpha/L\beta$, e $K\alpha/L\alpha$) sono noti, costanti e ampiamente tabulati nella letteratura scientifica. Questi rapporti dipendono unicamente dalle probabilità di transizione elettronica e dai rendimenti quantici (quantum yield) di emissione.

Tuttavia, in casi più realistici, ossia in materiali di spessore finito, in geometrie stratificate, o in presenza di disomogeneità compositive, tali rapporti possono deviare dai valori teorici ideali.

Questo accade perché l'intensità delle righe caratteristiche è influenzata da fenomeni di **autoassorbimento** (self-absorption), **attenuazione differenziale** e **variazioni dello yield di fluorescenza** dovute alla profondità, alla matrice circostante, alla presenza di più fasi o strati, e alla geometria di incidenza e rilevamento.

In particolare, nei materiali stratificati come i dipinti mobili, l'analisi comparativa dei rapporti tra righe K ed L può fornire indicazioni preziose sulla **profondità degli strati emettitori**, così come sullo **spessore e la composizione degli strati sovrastanti**. Questo approccio apre alla possibilità di ottenere dati stratigrafici in modo non invasivo, mediante interpretazione differenziale delle intensità di fluorescenza emesse da differenti profondità.

Nell'ambito dell'analisi spettroscopica su oggetti artistici complessi, si possono identificare tre scenari diagnostici ricorrenti:

1. **Autoattenuazione intrinseca del pigmento:** l'autoassorbimento delle proprie righe caratteristiche (ad esempio $K\alpha$ o $L\alpha$) da parte di un pigmento può fornire informazioni sulla sua natura, densità e distribuzione nello strato pittorico. In questo caso, la variazione dell'intensità rispetto ai valori attesi in condizioni ideali può essere interpretata come indice delle proprietà fisiche del materiale stesso.
2. **Attenuazione differenziale tra righe caratteristiche dello stesso elemento:** confrontando l'intensità delle righe $K\alpha$ e $K\beta$ (o $L\alpha$ e $L\beta$) si possono ottenere informazioni sulla **profondità relativa** della sorgente di emissione, in quanto la penetrazione e l'emissione delle diverse energie sono influenzate in modo diverso dagli strati superiori. L'assorbimento selettivo di una riga rispetto all'altra consente di modellare lo spessore del materiale che la sovrasta.
3. **Analisi del rapporto tra righe appartenenti a strati differenti:** quando si rilevano righe caratteristiche di elementi presenti in strati diversi (ad esempio uno nello strato pittorico superficiale e uno in un fondo preparatorio), il rapporto tra le rispettive intensità può essere utilizzato per caratterizzare simultaneamente le proprietà di entrambi gli strati, offrendo una mappatura compositiva e stratigrafica multilivello.

Tali considerazioni, supportate da modelli teorici robusti e da una calibrazione sperimentale su campioni di riferimento multilayer, permettono di sviluppare metodologie di analisi avanzate per la diagnostica non distruttiva, il monitoraggio conservativo e l'autenticazione scientificamente fondata di opere d'arte. La possibilità di stimare la profondità e la distribuzione degli strati tramite l'analisi dei rapporti di fluorescenza rappresenta uno strumento fondamentale nell'ambito dell'anticontraffazione e della certificazione tecnologica dell'unicità materica delle opere.

Caso 1

Le equazioni che determinano i risultati del rapporto tra picchi caratteristici sono legate ai valori tabulati dello stesso rapporto nei casi di spessore infinito e spessore infinitesimo ed ai coefficienti di attenuazione lineare degli stessi strati relativamente all'energia incidente e secondaria.

Di seguito le equazioni utilizzate:

$$\frac{K_{\alpha}}{K_{\beta}} = \left[\left(\frac{K_{\alpha}}{K_{\beta}} \right)_{\text{thick}} / \left(\frac{K_{\alpha}}{K_{\beta}} \right)_{\text{thin}} \right] \left(\frac{1 - e^{-(\mu_0 + \mu_1)d}}{1 - e^{-(\mu_0 + \mu_2)d}} \right)$$

$$= \left(\frac{\mu_0 + \mu_2}{\mu_0 + \mu_1} \right) \left(\frac{1 - e^{-(\mu_0 + \mu_1)d}}{1 - e^{-(\mu_0 + \mu_2)d}} \right)$$

$$\frac{L_{\alpha}}{L_{\beta}} = \left[\left(\frac{L_{\alpha}}{L_{\beta}} \right)_{\text{thick}} / \left(\frac{L_{\alpha}}{L_{\beta}} \right)_{\text{thin}} \right] \left(\frac{1 - e^{-(\mu_0 + \mu_1)d}}{1 - e^{-(\mu_0 + \mu_2)d}} \right)$$

$$= \left(\frac{\mu_0 + \mu_2}{\mu_0 + \mu_1} \right) \left(\frac{1 - e^{-(\mu_0 + \mu_1)d}}{1 - e^{-(\mu_0 + \mu_2)d}} \right)$$

Caso 2

Le equazioni che mettono in relazione il rapporto tra i picchi caratteristici dello strato pittorico sottostante relativamente ad uno strato coprente sono dipendenti dai valori tabulati di questi rapporti nel caso di uno strato infinito e dai coefficienti di attenuazione lineare dello strato superiore e inferiore.

Di seguito le equazioni utilizzate:

$$\frac{K_{\alpha}}{K_{\beta}} = \left(\frac{K_{\alpha}}{K_{\beta}} \right)_{\text{thick}} e^{-(\mu_1 - \mu_2)d}$$

$$\frac{L_{\alpha}}{L_{\beta}} = \left(\frac{L_{\alpha}}{L_{\beta}} \right)_{\text{thick}} e^{-(\mu_1 - \mu_2)d}$$

Caso 3

Le equazioni che mettono in relazione l'intensità di un picco caratteristico appartenente allo strato più interno rispetto allo strato più esterno sono legate a parametri sperimentali ed ai coefficienti di attenuazione lineare relativo alle diverse energie in gioco e materiali presenti nei diversi strati.

Di seguito l'equazione utilizzata:

$$\frac{N_b}{N_a} = P[1 - e^{-(\mu_{b0} + \mu_{bb})d}] e^{(\mu_{b0} + \mu_{ba})d}$$

In figura 2 mostriamo una immagine che sintetizza i concetti esposti e le grandezze fisiche utili a dimostrare la funzionalità delle equazioni teoriche.

d_1 rappresenta lo spessore dello strato più superficiale; è lo spessore attraversato dal fascio incidente prima di raggiungere lo strato 2 di interesse.

Teta rappresenta l'angolo tra i fotoni incidenti ed i fotoni secondari emergenti dal secondo strato.

X-Z è il piano di traslazione del dipinto di fronte al sistema di misura.

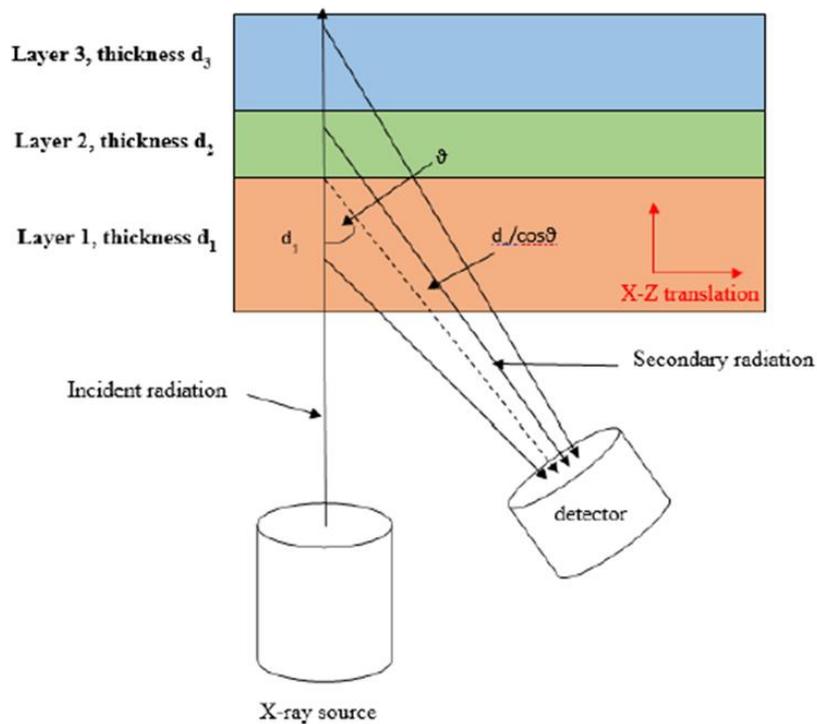


Figura 2: condizioni di lavoro e parametri importanti

Per le prove di validazione il sistema sperimentale è stato costruito sovrapponendo ad uno strato di bianco di Zinco (preparazione) due strati successivi di verde a base di Rame (acetato di Rame) e di rosso Cadmio Selenio (solfoseleniuro di Cadmio)

In figura 3 si mostra una sezione del modello analizzato per le prove sperimentali.

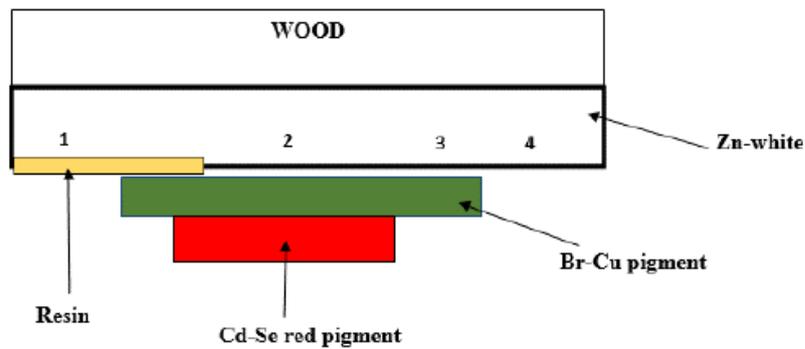


Figura 3: sezione del modello sperimentale

Le indagini sono state eseguite lungo un profilo lineare dal punto 1 al punto 4, i risultati sono stati calcolati attraverso il rapporto tra la riga caratteristica $K\alpha$ e $K\beta$ dello Zinco. In figura 4 è evidente la dipendenza di questo rapporto con il numero, spessore e densità degli strati sovrastanti attraversati dalle righe caratteristiche del bianco di Zinco. Questi risultati sono in eccellente accordo con le equazioni prima mostrate.

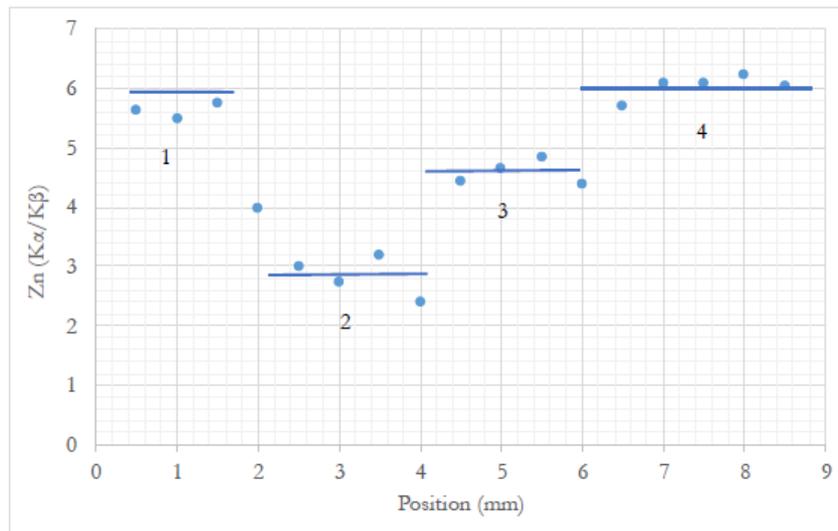


Figura 4: relazione tra il rapporto $K\alpha$ e $K\beta$ del bianco di Zinco con il numero, spessore e densità degli spessori attraversati dalle righe caratteristiche del bianco di Zinco

Bibliografia

Lins, S.A.B., Gigante, G.E., Cesareo, R., Ridolfi, S., Brunetti, A.

Testing the accuracy of the calculation of gold leaf thickness by MC simulations and MA-XRF scanning (2020) Applied Sciences (Switzerland), 10 (10), art. no. 3582. DOI: 10.3390/app10103582

Cesareo, R., Ridolfi, S., Brunetti, A., Lopes, R.T., Gigante, G.E.

3D imaging of paintings by scanning with a portable EDXRF-device (2019) IMEKO International Conference on Metrology for Archaeology and Cultural Heritage, MetroArchaeo 2017, pp. 250-253.

Cesareo, R., Ridolfi, S., Brunetti, A., Lopes, R.T., Gigante, G.E.

First results on the use of a EDXRF scanner for 3D imaging of paintings (2018) Acta IMEKO, 7 (3), pp. 8-12. DOI: 10.21014/acta_imeko.v7i3.549

Ridolfi, S.

Gilded copper studied by non-destructive energy-dispersive X-ray fluorescence (2018) Insight: Non-Destructive Testing and Condition Monitoring, 60 (1), pp. 37-41. DOI: 10.1784/insi.2018.60.1.37

Ridolfi, S.

Portable EDXRF in a multi-technique approach for the analyses of paintings (2017) Insight: Non-Destructive Testing and Condition Monitoring, 59 (5), pp. 273-275. DOI: 10.1784/insi.2017.59.5.273

Sferra, S., Ibarra-Castanedo, C., Ridolfi, S., Cerichelli, G., Ambrosini, D., Paoletti, D., Maldague, X. *Holographic Interferometry (HI), Infrared Vision and X-Ray Fluorescence (XRF) spectroscopy for the assessment of painted wooden statues: A new integrated approach (2014) Applied Physics A: Materials Science and Processing, 115 (3), pp. 1041-1056. DOI: 10.1007/s00339-013-7939-1*

Cesareo, R., Brunetti, A., Ridolfi, S.

Pigment layers and precious metal sheets by energy-dispersive x-ray fluorescence analysis (2008) X-Ray Spectrometry, 37 (4), pp. 309-316. DOI: 10.1002/xrs.1078

S.Ridolfi. "Portable Systems for Energy Dispersive X Ray Fluorescence Analysis" on *Encyclopedia of Analytical Chemistry* John Wiley & Sons, Ltd 2017 DOI: 10.1002/9780470027318.a6803.pub3