

5. LE INTERAZIONI TRA IL MATERIALE CARTACEO E L'AMBIENTE CIRCOSTANTE

Per la sua composizione (cellulosa, collature, inchiostri), il materiale librario ed archivistico è soggetto ad interagire con l'ambiente circostante (umidità, inquinamento, luce, ossigeno).

In questo paragrafo ci occuperemo essenzialmente delle interazioni con l'umidità ambientale, e vedremo gli effetti delle variazioni climatiche sui beni da conservare.

Nell'atmosfera ed in ogni ambiente confinato è sempre presente una certa quantità di vapor d'acqua (*Umidità Assoluta*, espressa generalmente come $\text{g [H}_2\text{O]} / \text{m}^3$ [aria]).

Definiamo invece come *Umidità Relativa* (R.H.) il rapporto tra l'umidità assoluta effettivamente presente nell'ambiente ed il valore massimo che l'ambiente può contenere prima che inizi la condensazione:

$$\text{R.H.} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{ambientale}}}{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{max}}}$$

Notiamo che in un ambiente chiuso la quantità di umidità assoluta rimane fissata una volta sigillato l'ambiente, mentre il valore massimo possibile *dipende dalla temperatura*: quando la temperatura sale, il valore di $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{max}}$ aumenta e l'umidità relativa diminuisce; viceversa, se la temperatura scende l'umidità relativa aumenta (*).

La quantità e la velocità di evaporazione/condensazione dell'acqua da/su una superficie dipendono dall'umidità relativa, e verranno esaminate nei prossimi paragrafi.

(*) La tabella seguente riporta ad esempio il valore del contenuto d'acqua alla saturazione in funzione della temperatura T (°C), in base al quale è possibile effettuare i calcoli necessari.

T °C	0	5	10	15	20	25	30	35	40
g H ₂ O/m ³	4.85	6.80	9.40	12.77	17.31	23.08	30.36	39.61	51.05

Supponiamo di sigillare una vetrina della capacità di 1 m³ ad una temperatura di 20°C ed un'umidità relativa del 50%.

D. Se la temperatura scende a 10°C, quale sarà l'umidità relativa all'interno della vetrina?

R. A 20°C ed all'umidità relativa del 50% il contenuto d'acqua della vetrina è pari a $50 \cdot 17.31 / 100$, cioè a 8.66 g/m³. Il rapporto tra questo valore ed il valore massimo a 10°C, pari a $8.66 \cdot 100 / 9.40$ fornisce la risposta cercata: R.H. = 92%.

D. Se la temperatura scende a 5°C, quale sarà l'umidità relativa all'interno della vetrina?

R. Dall'esempio precedente, il contenuto d'acqua (pari a 8.66 g/m³) è superiore al contenuto massimo permesso a 5°C (pari a 6.80 g/m³). Pertanto l'umidità relativa salirà al 100%, e nella vetrina si condenseranno $8.66 - 6.80 = 1.86$ g di acqua.

L'evaporazione e la condensazione dell'acqua sui materiali cartacei

Le macromolecole costituenti i materiali cartacei di interesse storico-artistico (cellulosa e collature a base di amido o gelatina) sono caratterizzate dalla presenza di gruppi organici idrofili, per lo più gruppi alcolici -OH, capaci di formare legami idrogeno con i gruppi -OH circostanti.

I legami idrogeno sono molto più deboli dei vari legami chimici (C-C, C-O-H) che costituiscono le molecole, ma sono estremamente importanti perché incidono, come abbiamo visto, sul modo in cui le molecole interagiscono tra loro assemblandosi in strutture supermolecolari. Le molecole d'acqua presenti nell'ambiente circostante interagiscono anch'esse tramite legame idrogeno con la superficie polare delle fibre di cellulosa: le energie di legame acqua-cellulosa e cellulosa-cellulosa sono dello stesso ordine di grandezza, cosicché l'acqua può penetrare facilmente all'interno delle fibre, [Fig. 1], allentando i legami idrogeno tra le catene di cellulosa (per tale motivo la carta bagnata è molto meno resistente di quella asciutta).

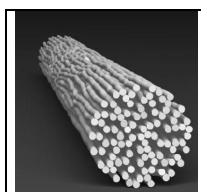
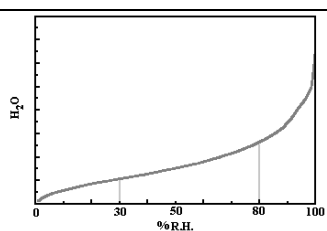


Fig. 1. Sezione schematica di una microfibrilla, che evidenzia i canali attraverso cui l'acqua può penetrare.

Ad ogni valore di umidità relativa il materiale contiene una ben definita quantità d'acqua, come riportato in Fig. 2.

Fig. 2: isoterma di assorbimento, ottenuta riportando in grafico la quantità d'acqua contenuta nelle fibre di cellulosa in funzione dell'umidità relativa ambientale.



Si noti che in Fig. 2 non sono stati riportati i valori effettivi di acqua assorbita in funzione dell'R.H., ma soltanto la struttura generale dell'isoterma. Il motivo è dato dal fatto che la struttura generale è comune a molti materiali organici ed inorganici, mentre i valori effettivi di acqua assorbita dipendono dal materiale.

Nella tabella seguente vengono riportati, ad esempio, i contenuti percentuali d'acqua a 20°C e 50% di umidità relativa:

	cuoio	seta	colla animale	cotone	lino	carta	silicagel
[H ₂ O]	16.0 %	9.0 %	7.5 %	6.0 %	5.8 %	5.0 %	3.5 %

Le isoterme di assorbimento possono essere determinate sperimentalmente con relativa facilità, ma non esiste ancora un modello teorico soddisfacente che permetta di correlare i dati di acqua assorbita con le caratteristiche chimico-fisiche e strutturali dei materiali.

Uno dei modelli più utilizzati è l'isoterma di Brunauer, Emmett e Teller (BET) che, nel caso di isoterme a forma di S come quella riportata in Fig.1, fitta i dati sperimentali in un intervallo alquanto ristretto di valori di RH (tipicamente 10 - 30%).

L'isoterma di BET assume che, all'aumentare dell'umidità relativa (o genericamente della pressione parziale di un gas), il contenuto d'acqua (o del gas adsorbito) aumenti sino alla copertura della superficie di cellulosa disponibile formando un monostrato, oltre il quale l'assorbimento prosegue con formazione di strati successivi d'acqua. Sotto questa ipotesi, la BET viene espressa come:

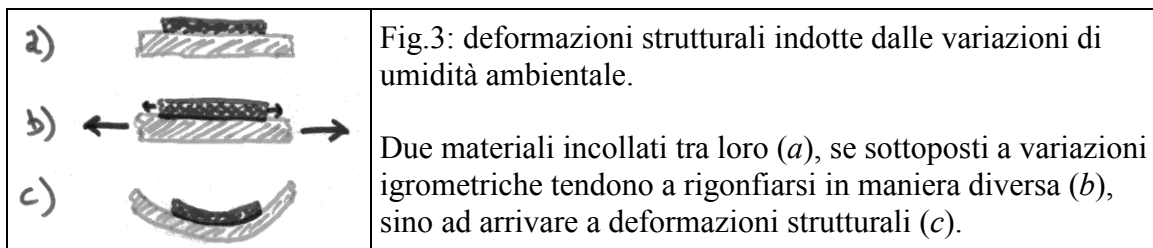
$$\frac{P/P^0}{n(1 - P/P^0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} (P/P^0)$$

dove P/P^0 è la pressione parziale del gas adsorbito, n la quantità d'acqua assorbita, n_m la quantità d'acqua corrispondente al monostrato e c una costante correlata alle interazioni energetiche (calore di assorbimento).

Il parametro più importante nell'equazione di BET è il valore del monostrato, che può essere facilmente espresso in termini di area superficiale tenendo conto delle dimensioni delle molecole adsorbite. Nel caso della cellulosa, ad esempio, l'area superficiale di una carta da filtro non collata è pari a $\sim 0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ (misure effettuate a 77 K utilizzando N_2 con cross-section molecolare pari a 0.162 nm^2).

Nella Fig.2 sono stati segnati due valori di RH, uno intorno al 30%, corrispondente al completamento del monostrato acquoso ed uno intorno all'80%, valore oltre il quale l'acqua adsorbita tende ad assumere le proprietà dell'acqua liquida (condensazione nei capillari). Valori di RH superiori all'80% tendono quindi a favorire l'attacco biologico sulle fibre di cellulosa, e dovrebbero essere accuratamente evitati per una buona conservazione del materiale. Altrettanto importante è il valore di RH corrispondente al monostrato d'acqua: ripetute fluttuazioni di umidità relativa provocano un continuo processo di assorbimento e desorbimento d'acqua. Questo processo comporta una continua variazione dimensionale: le fibre tenderanno a gonfiarsi (*swelling*), incorporando acqua, quando l'umidità relativa ambientale aumenta ed a contrarsi (*shrinkage*) nel caso opposto.

La variazione dimensionale nei processi di swelling-shrinkage è diversa per i vari materiali componenti il substrato scrittoria, quali carta, pergamena, cuoio, inchiostri, miniature, collature. Se, come spesso accade, questi materiali sono interconnessi, ognuno di essi tenderà a gonfiarsi e contrarsi in modo autonomo, ma così facendo provocherà tensioni strutturali sul materiale adiacente, come riportato in Fig.3.



Il processo descritto in Fig.3 può portare anche al distacco dei materiali (in particolare miniature ed inchiostri).

L'equazione di BET è indubbiamente importante per la caratterizzazione della superficie dei materiali, e trova ampia applicazione nel campo dei catalizzatori. Essa apre tuttavia un problema teorico rilevante: che cosa si intende per area superficiale?

Siamo abituati a pensare ad una superficie piana, la cui area non dipende dalle unità di misura del regolo che utilizziamo per misurarla. Possiamo dire indifferentemente che una data superficie misura, ad esempio, 1 m² oppure 10x10 dm² oppure 100x100 cm².

La stessa cosa *non* vale per una superficie rugosa, specialmente se la misuriamo in termini di molecole adsorbite, come nella BET. Molecole piccole, infatti, possono penetrare anche nei pori più piccoli, mentre molecole più grandi non possono farlo, come schematizzato in Fig.4.

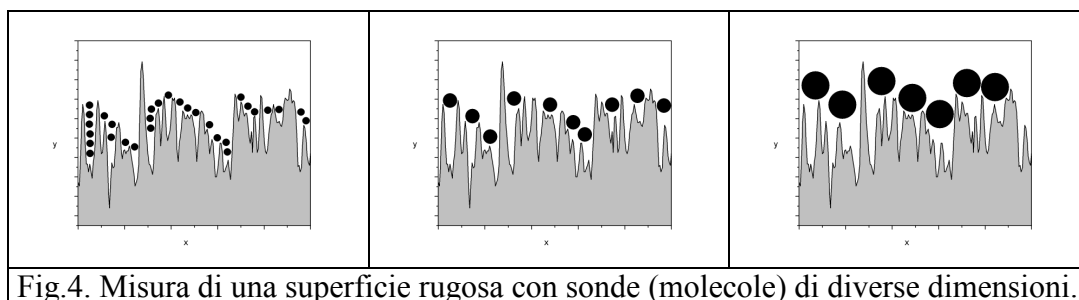


Fig.4. Misura di una superficie rugosa con sonde (molecole) di diverse dimensioni.

In altri termini, il concetto di area di una superficie irregolare non è assoluto, ma dipende dall'unità di misura del regolo (dimensione delle molecole) che noi utilizziamo per misurarla. In molti casi è stato osservato che la dipendenza è frattale, e può essere espressa dalla relazione $n \propto \sigma^{-D/2}$ dove n sono le moli di gas adsorbite per unità di massa al compimento del monostrato, σ è l'area di ogni molecola di gas, D è la dimensione frattale e \propto significa "proporzionale a".

Descriviamo ora una isoterma che, a differenza di quella proposta da BET, è in grado di fittare molto bene i dati sperimentali.

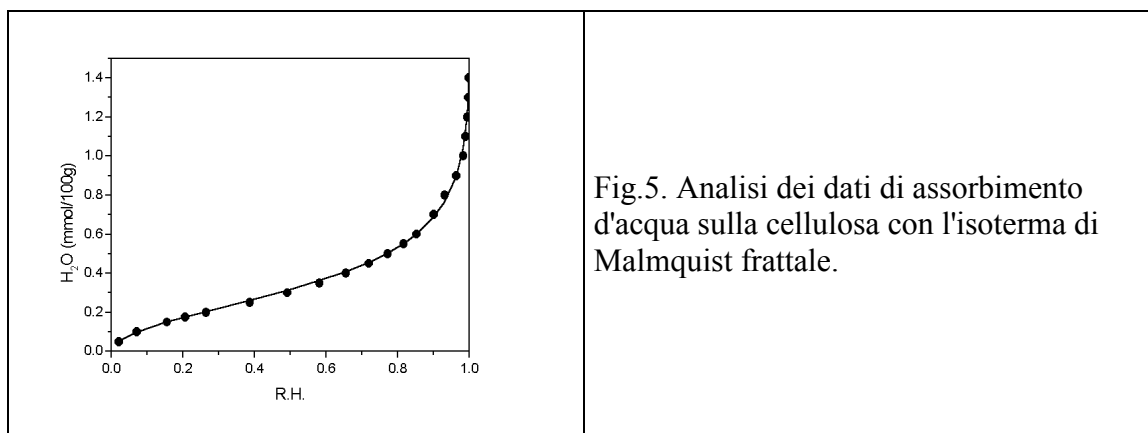
Negli anni '50 Malmquist (Kylteknisk Tidskrift No.4, Stockholm, Sweden, Aug.1958: 1-11) propose un'isoterma basata sullo spazio occupato dalle molecole al procedere dell'assorbimento, avente la forma:

$$c_s/c = 1 + n(p^0/p - 1)^{d/3}$$

dove c_s è la concentrazione di molecole assorbite alla saturazione, n il numero di strati monomolecolari alla saturazione, p^o/p è l'inverso della pressione parziale (umidità relativa nel caso dell'acqua) e d è la dimensione spaziale del mezzo assorbente (fibra $d=1$; foglio $d=2$; spugna $d=3$).

L'equazione di Malmquist aveva un andamento simile a quelli determinati sperimentalmente per varie sostanze, ma non passava per i dati sperimentali, cosicché fu presto dimenticata. In quel periodo la teoria dei frattali non esisteva ancora, ed il concetto di dimensione frazionaria dello spazio appariva assurdo.

Tuttavia, semplicemente permettendo al parametro spaziale d di assumere valori non interi l'equazione di Malmquist è spesso in grado di interpolare i dati sperimentali nell'intero intervallo di umidità relativa, come riportato in Fig.5:



Alcune analisi preliminari su dati reperiti in letteratura indicano, per il sistema acqua-cellulosa, una dimensione frattale $D \sim 1.6 - 1.8$, molto vicina alla dimensione frattale di un *random Sierpinski carpet* (vedi il paragrafo sulla simulazione Montecarlo) ed a quella determinata con altre tecniche sperimentali (*low-angle neutron scattering*).

Indipendentemente dalla sua corrispondenza con la realtà (che dovrà essere valutata con progetti di ricerca appositi), l'isoterma frattale di Malmquist permette con soli tre parametri di ricostruire matematicamente i dati sperimentali e di valutare che cosa succede al materiale conservato in ambienti sigillati. Abbiamo già visto, ad esempio, che all'interno di una vetrina chiusa l'umidità relativa diminuisce o aumenta in funzione (inversa) della temperatura e come calcolare l'insorgenza della condensazione. Quel tipo di calcolo si riferisce tuttavia ad un ambiente *vuoto*, ed è quindi di limitata utilità pratica. Se la nostra vetrina contiene del materiale che assorbe-desorbe acqua, le variazioni di umidità relativa saranno diverse: in un certo senso possiamo dire che il materiale conservato funziona da tampone, assorbendo/desorbendo acqua all'aumentare/diminuire dell'*RH*. Ad una data T e RH , conoscendo la quantità di materiale contenuto nella vetrina è possibile valutare l'acqua in esso contenuta e l'acqua contenuta nell'ambiente della vetrina al momento della sigillatura. Avremo pertanto che alla temperatura T_1 la quantità totale di acqua è pari a:

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{tot}} = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{materiale}} + [\text{H}_2\text{O}]_{\text{ambiente}}$$

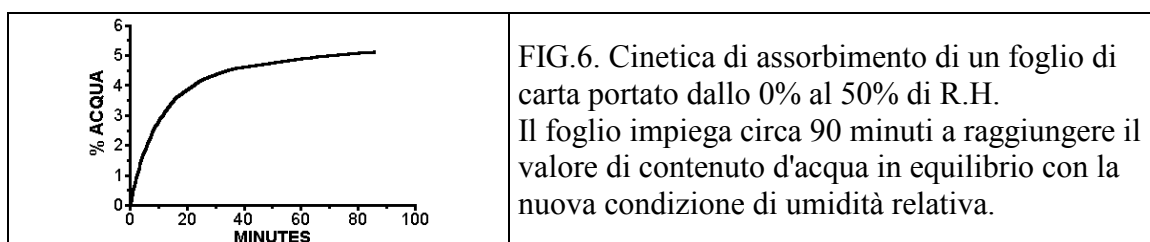
Se la temperatura raggiunge un valore T_2 , la quantità d'acqua totale sarà ripartita tra il materiale e l'ambiente in maniera tale da soddisfare sia l'isoterma di adsorbimento $[\text{H}_2\text{O}] = f(\text{RH})$ che la relazione $\text{RH} = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{ambiente}} / [\text{H}_2\text{O}]_{\text{max}}$ già vista all'inizio di questo paragrafo. Sarà perciò possibile valutare il nuovo valore di RH all'interno della vetrina. Calcoli di questo tipo risultano particolarmente utili nei confronti tra invecchiamenti artificiali in stufa ad umido e in tubo chiuso. Conoscendo il volume del tubo, la quantità di carta in esso contenuta e l'RH ambientale al momento della sigillatura è possibile calcolare l'RH alle temperature di invecchiamento senza ricorrere all'uso di soluzioni sature (regolatrici di umidità) all'interno del recipiente chiuso di reazione, soluzioni che possono assorbire i VOCs prodotti ed incidere pertanto pesantemente sull'andamento cinetico autocatalitico della reazione di idrolisi.

La velocità di evaporazione e condensazione

Nelle interazioni con l'ambiente è necessario tener conto, oltre alle isoterme di assorbimento, della velocità con la quale il materiale assorbe o cede acqua.

In generale, per ogni fluttuazione di umidità relativa, il materiale cartaceo non raggiunge immediatamente il nuovo valore di contenuto d'acqua previsto dalla propria isoterma di assorbimento, ma "si accorge" che la situazione esterna è cambiata e lentamente inizia ad assorbire o cedere acqua.

La Fig.6 riporta una cinetica di assorbimento, ottenuta preconditionando a 20°C un foglio di carta non collata allo 0% di umidità relativa e portandolo improvvisamente al 50% di R.H.



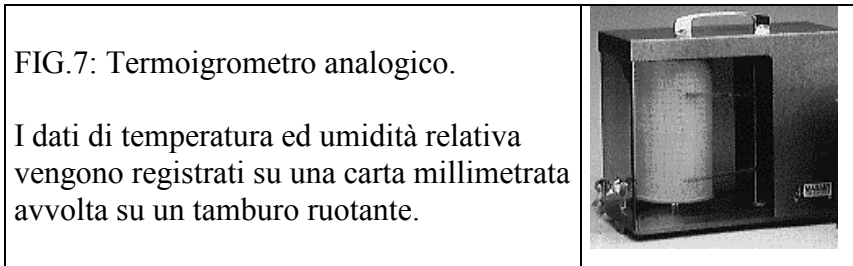
La cinetica di Fig.6 vale, naturalmente, per un singolo foglio isolato. Nel caso di un libro i fogli interni impiegheranno un tempo ancora maggiore, in funzione del coefficiente di diffusione delle molecole d'acqua all'interno del materiale.

Ne consegue che una fluttuazione di umidità relativa, anche forte ma di durata limitata è meno dannosa di una variazione che si prolunghi nel tempo.

Il controllo della temperatura e dell'umidità relativa negli ambienti.

Nei paragrafi precedenti abbiamo evidenziato gli effetti negativi delle variazioni termoigrometriche sul materiale conservato. Di estrema importanza diventa pertanto la misura di tali fluttuazioni.

In Fig.7 vediamo un ben noto strumento di misura: il termoigrometro analogico.



Gli svantaggi di tale strumento sono legati al fatto di dover richiedere l'intervento periodico di un operatore per il cambio della carta millimetrata, e dal rendere difficile la valutazione delle proprietà statistiche dei grafici registrati.

Il recente sviluppo di sensori collegabili ad un computer (anche via radio) ha permesso un notevole passo in avanti nella gestione dei dati termoigrometrici. Una volta registrati i valori di temperatura ed umidità relativa in maniera digitale, diventa semplice il calcolo della media con un normale foglio di calcolo, applicando la relazione:

$$\text{media} = \frac{\sum x_i}{n}$$

dove Σ indica l'operatore "somma", x_i sono i valori registrati nel tempo, ed n il numero di dati.

Tuttavia, il semplice calcolo del valore medio non è sufficiente a caratterizzare l'andamento di un grafico termoigrometrico. Di estrema importanza è infatti la valutazione dell'ampiezza delle fluttuazioni: in Tabella II sono riportate due serie di valori di temperatura. Il valore medio è lo stesso, ma l'andamento dei dati è molto diverso.

Per questo motivo è necessario indicare anche di *quanto i valori effettivi si discostino dalla media*.

A tale scopo è opportuno il calcolo della deviazione standard (σ), definita dalla relazione:

$$\sigma^2 = \frac{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}{n(n-1)}$$

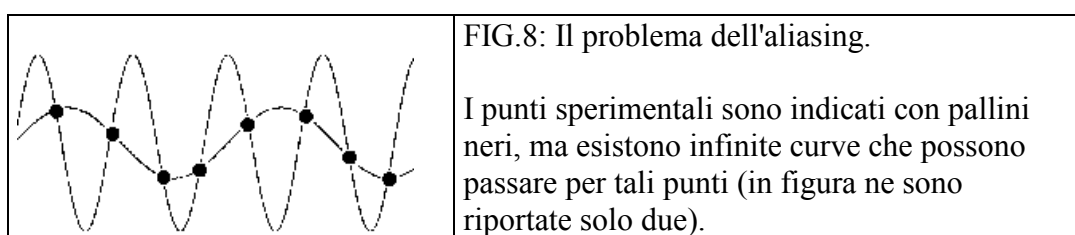
La deviazione standard è un indice dello scostamento dei valori effettivamente misurati dalla loro media e, in definitiva, della variabilità del fenomeno in esame.

Tab.II

19	21	22	20	23	media= 21	$\sigma = 1.58$
15	11	21	27	31	media= 21	$\sigma = 8.25$

Dai dati della Tabella II risulta evidente la differenza tra le due serie di valori: la seconda serie ha fluttuazioni molto maggiori della prima, come indicato dal valore della deviazione standard. Il calcolo della media e della deviazione standard è facilmente eseguibile in un foglio elettronico tipo Excel utilizzando le funzioni *media* e *dev.st*

Come abbiamo detto, i termoigrometri digitali permettono facilmente il calcolo dei parametri statistici, tuttavia l'uso di tali strumenti richiede alcune precauzioni. Il problema nasce dal fatto che mentre gli apparecchi analogici riportati in Fig.7 tracciano una linea continua sul foglio di carta, quelli elettronici effettuano un campionamento, misurando i valori ad intervalli di tempo definiti. Questo pone il cosiddetto problema dell'*aliasing*, esemplificato in Fig.8.



Misurando i valori termoigrometrici con un campionamento piuttosto ampio, ad esempio ogni 12 ore, ci perdiamo eventuali fluttuazioni all'interno di tale intervallo temporale.

Tenendo conto della cinetica di assorbimento-desorbimento di umidità da parte del materiale di interesse, riportata in Fig.6, sarebbe opportuno effettuare i campionamenti di misura per intervalli di tempo ristretti, dell'ordine ad esempio delle 3 ore.

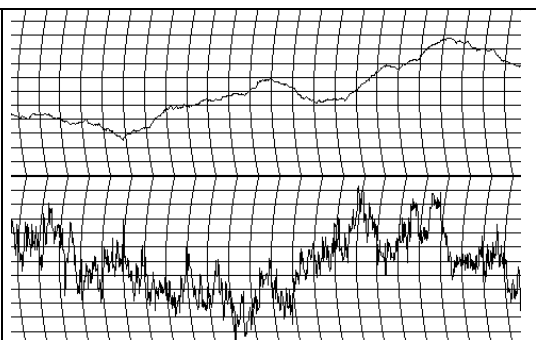
Supponiamo allora di aver effettuato il set-up dell'apparecchio in maniera adatta, e di aver calcolato correttamente il valore della media e della deviazione standard dei nostri dati, indicando anche l'intervallo temporale di misura. Queste elaborazioni, comunemente riportate nelle schede relative al monitoraggio di un ambiente destinato alla conservazione, sono sufficienti per avere un quadro completo della situazione?

In altre parole, avendo estratto dai dati registrati i valori della media e della deviazione standard per mezzo di un computer, è possibile inserire questi due parametri statistici in un altro computer e ricostruire il grafico originale?

La risposta è negativa. Il fatto è che nella nostra elaborazione statistica, nell'aver compresso tutta l'informazione del grafico termoigrometrico in due soli numeri, per quanto significativi, ci siamo persi un parametro importante: la struttura del grafico stesso [Fig.9].

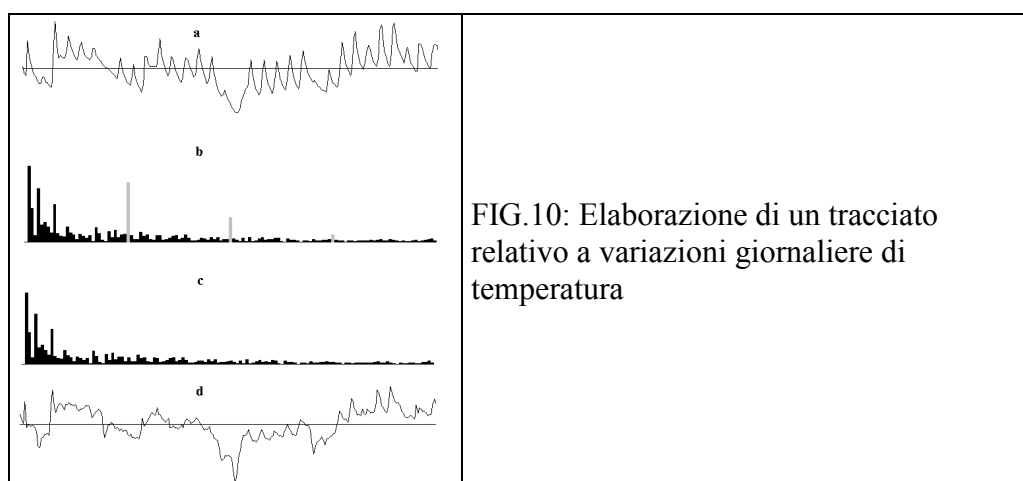
Fig.9: Due grafici termoigrometrici.

I due grafici hanno la stessa media e la stessa deviazione standard, ma una struttura completamente diversa.



Le due curve della Fig.9 hanno la stessa media e la stessa deviazione standard, ma la loro struttura è radicalmente diversa. Il tracciato in alto si presenta abbastanza regolare e persistente, mentre il tracciato in basso evidenzia forti fluttuazioni di breve periodo. La differenza tra le due curve può essere valutata quantitativamente attraverso l'analisi della loro dimensione frattale che, come vedremo, permette non solo una facile caratterizzazione dell'ampiezza delle fluttuazioni, ma anche la ricostruzione a posteriori di un tracciato che conservi la stessa informazione strutturale dei dati di partenza.

Per illustrare la metodologia da seguire, possiamo rifarci ad un caso reale relativo alle fluttuazioni di temperatura, riportato in Fig.10.



Il rilevamento dei dati è stato effettuato ogni 3 ore per 32 giorni e sono stati valutati i valori minimo, massimo e medio, nonché la deviazione standard. Il tracciato è stato poi normalizzato a media 0 e deviazione standard unitaria. Per effettuare tale operazione basta semplicemente sottrarre ad ogni dato il valore della media, e dividere il risultato per la deviazione standard, come indicato in Tabella III per i primi valori del tracciato.

Tab. III

19	21	22	20	23	media= 21	$\sigma = 1.58$
-1.26	0	0.63	-0.63	1.26	media= 0	$\sigma = 1$

La Fig.10a rivela chiaramente un andamento non periodico, sul quale sono sovrapposte componenti oscillatorie dovute al ciclo notte / giorno. Per una valutazione quantitativa, il tracciato è stato sottoposto ad una operazione di Trasformata Veloce di Fourier (FFT) ed in Fig.10b vengono riportati i valori del modulo della trasformata in funzione della frequenza. Anche il calcolo della FFT è ormai eseguibile con le funzioni avanzate di un foglio elettronico, come avevamo visto nel caso della media e deviazione standard.

Nello spazio di Fourier, il trend non periodico è caratterizzato da uno spettro diffuso su tutte le frequenze, mentre le fluttuazioni regolari appaiono come picchi ben caratterizzati. La Fig.10b rivela un picco ad una frequenza w corrispondente a 24 ore^{-1} , e due armoniche a $2w$ e $3w$. I picchi periodici (in grigio in Fig.10b) possono essere eliminati dallo spettro base con una procedura di filtraggio numerico (Fig.10c), e l'antitrasformata di Fourier restituisce i dati sperimentali purificati dai cicli giornalieri (Fig.10d), sui quali si concentrerà la nostra analisi statistica.

Lo sviluppo della teoria dei frattali ha permesso di valutare le caratteristiche di una serie temporale irregolare quale quella presentata in Fig.10d sotto un punto di vista non convenzionale. Il concetto di base è rappresentato dall'autosomiglianza: l'andamento a piccola scala riflette statisticamente quello a scale più ampie. In altre parole, dato un tracciato termogrametrico ripulito dalle fluttuazioni periodiche che permetterebbero di individuare l'unità di misura sull'asse delle ascisse (ad esempio le variazioni giornaliere), non è possibile valutare l'intervallo di campionamento: l'andamento di un grafico costruito effettuando una misura al giorno per 365 giorni è statisticamente analogo a quello di un grafico che riporti una misura ogni ora per 365 ore.

In termini più quantitativi, due curve frattali $X(t)$ ed $r^{-H}X(t/r)$ hanno le stesse caratteristiche, essendo H un indice compreso tra 0 ed 1 che ne descrive la struttura, correlato alla dimensione frattale D dalla relazione $D = 2 - H$. Valori di $H > 0.5$ comportano una correlazione positiva degli incrementi di $X(t)$, e la curva appare persistente (cfr. Fig.9 in alto), mentre valori di $H < 0.5$ caratterizzano l'antipersistenza, con forti fluttuazioni locali (cfr. Fig.9 in basso). Il caso $H = 0.5$ corrisponde al normale moto browniano, con incrementi indipendenti.

Il valore di H può essere desunto dalla relazione $\langle |X(t_2) - X(t_1)|^2 \rangle = K |t_2 - t_1|^{2H}$ dove $\langle \rangle$ indica la media su molti intervalli temporali, per mezzo di un grafico bilogarithmico, nel quale K e H sono valutati, rispettivamente, attraverso il computo dell'intercetta e della pendenza della retta interpolatrice.

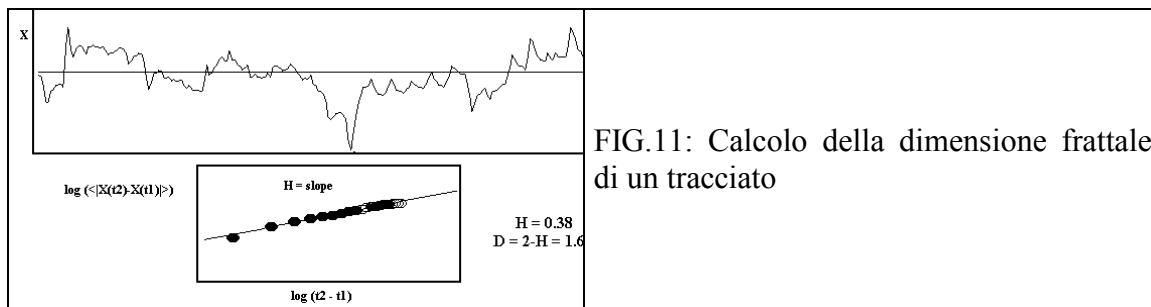


FIG.11: Calcolo della dimensione frattale di un tracciato

La Fig.11 riporta l'applicazione della relazione citata ai dati di temperatura di Fig.10d, ripuliti dalle variazioni giornaliere, e la Tabella V riassume gli indici statistici necessari per una completa caratterizzazione statistica della serie temporale sperimentale.

Tab. V

media $m = 16.5^{\circ}\text{C}$		deviazione standard $\sigma = 2.67$	
min: 9.7°C		max: 23.9°C	
Δt di misura: 3 ore		n° di punti sperimentali $n = 256$	
Fluttuazioni periodiche: $w = 32$ (pari a 24 ore^{-1})			
su valori normalizzati:	1 ^a armonica:	$\text{Re}(F_w) = -4.763$	$\text{Im}(F_w) = -1.232$
	2 ^a armonica:	$\text{Re}(F_{2w}) = 1.811$	$\text{Im}(F_{2w}) = -0.924$
	3 ^a armonica:	$\text{Re}(F_{3w}) = -0.259$	$\text{Im}(F_{3w}) = 0.514$
esponente $H = 0.38$		Dimensione frattale $D = 1.62$	

La conoscenza degli indici statistici riportati in Tab.V permette la costruzione al calcolatore di un grafico simulato che abbia la stessa struttura dei dati reali.

Un metodo particolarmente efficiente è riportato in letteratura sotto il nome di Successive Random Additions. Dato un intervallo temporale $(0, T)$ i valori nei punti $X(0)$ ed $X(T)$ sono selezionati da un insieme di numeri casuali con distribuzione gaussiana di media 0 e deviazione standard $\sigma=1$.

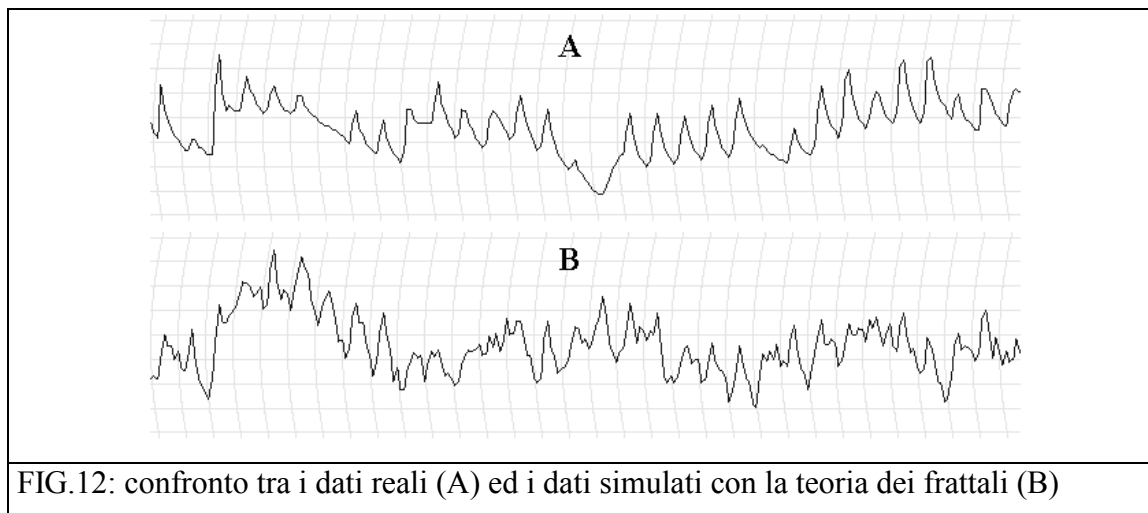
Il valore di $X(T/2)$ è ottenuto per interpolazione tra $X(0)$ ed $X(T)$, e ad ognuno dei tre punti così ottenuti viene aggiunto un numero casuale selezionato da una distribuzione gaussiana di media 0 e deviazione standard $(1/2)^{nH}$, con $n=1$, dove H è il valore calcolato in Fig.11 e riportato in Tab.V.

Il processo viene ripetuto iterativamente per i punti $X(T/4)$ ed $X(3T/4)$ ponendo $n=2$ e così via.

La serie temporale così ottenuta viene normalizzata a media 0 e deviazione standard unitaria. Volendo aggiungere le fluttuazioni regolari, i dati ricostruiti vengono sottoposti ad una FFT, ed i picchi a frequenza w , $2w$ e $3w$ vengono sostituiti dai valori effettivi riportati in Tab.V. Le componenti reale ed immaginaria della trasformata vengono sottoposti ad una FFT inversa e la serie temporale così ottenuta viene riportata ai valori effettivi di media e deviazione standard memorizzati in Tab.V.

Il risultato finale è riportato in Fig.12, nella quale viene effettuato un confronto con i dati reali riportati in Fig.10A. Si noti che le due curve presentano la stessa struttura globale, pur essendo

localmente diverse, conseguenza quest'ultima dell'inevitabile perdita di informazione derivante da ogni trattamento statistico di dati grezzi.



La possibilità di ricostruzione a posteriori della struttura di serie temporali reali permette una corretta produzione di dati di input simulati al calcolatore nell'elaborazione di modelli dinamici di assorbimento-desorbimento o comunque di interazione tra materiali conservati e parametri ambientali.

Può essere inoltre facilmente calcolata la probabilità di superamento di condizioni critiche, con valutazione dei costi e dei vantaggi di eventuali soluzioni tecnologiche migliorative.

Infine, il confronto della dimensione frattale di due tracciati, uno esterno ed uno interno ad un ambiente confinato permette una semplice valutazione dell'inerzia termoigrometrica di un edificio, che risulta tanto maggiore quanto più è alta la differenza tra i due indici, utilizzando metodi di calcolo oggi disponibili in un normale foglio elettronico.

Università Ca' Foscari di Venezia
Corso di Laurea in Scienze e Tecnologie Chimiche
per la Conservazione ed il Restauro
A.A. 2006-2007

Chimica dei Supporti Cartacei
prof. Paolo F. Calvini
pfcavini@unive.it