



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
Territorio e Sistemi Agro-forestali

Laurea magistrale in Scienze forestali ed ambientali

**Cambiamento di colore del legno durante
l'invecchiamento naturale: confronto fra alcune
specie e trattamenti usati per serramenti in Italia**

Relatore:

Prof.ssa *Tiziana Urso*

Correlatore:

Prof. *Francesco Emilio Orsega*

Laureando

Danilo Cecchini

Matricola n. 1057627

ANNO ACCADEMICO 2013-2014

Indice

Riassunto/Abstract	5
Ringraziamenti.....	7
1 INTRODUZIONE	9
1.1 Generalità sui serramenti in legno.....	9
1.2 Composizione chimica del legno.....	11
1.3 Cenni sul colore e sulla colorimetria (Oleari, 2008).....	13
1.3.1 La luce.....	13
1.3.2 Struttura e funzionamento dell'occhio umano	15
1.3.3 Teoria del tristimolo	16
1.3.4 Colorimetria	19
1.3.5 Strumenti per la misura del colore.....	27
1.4 Il colore del legno.....	30
1.5 Invecchiamento naturale del legno.....	32
1.5.1 Cambiamento di colore del legno durante invecchiamento naturale.....	34
1.5.2 Trattamenti per prevenire l'invecchiamento ed il cambiamento di colore del legno.....	37
1.6 Obiettivi e finalità del lavoro di tesi	41
2 MATERIALI E METODI.....	43
2.1 Indagine conoscitiva sulle caratteristiche dei serramenti in legno in Italia.....	43
2.2 Specie e vernici utilizzate	46
2.3 Caratteristiche dei campioni	48
2.4 Caratteristiche delle vernici	50
2.5 Verniciatura dei campioni	51
2.6 Modalità e sito di esposizione.....	52
2.7 Raccolta ed elaborazione dati	54
2.7.1 Strumenti colorimetrici impiegati.....	54
2.7.2 Modalità di raccolta dei dati colorimetrici.....	56
2.7.3 Frequenza di raccolta dei dati colorimetrici.....	60
2.7.4 Elaborazione dei dati colorimetrici	63
2.7.5 Raccolta ed elaborazione dei dati climatici	65
3 RISULTATI E DISCUSSIONE	67
3.1 Evoluzione dei valori L^* , a^* , b^* delle superfici esposte a sud dei campioni	71
3.2 Confronto tra l'evoluzione dei valori $L^*a^*b^*$ delle superfici esposte a sud e a nord dei campioni	82
3.3 Cambiamento di colore dei campioni.....	90
4 CONCLUSIONI.....	95
5 Appendici.....	97
6 Bibliografia	103

Riassunto

Il legno è caratterizzato da particolari proprietà estetiche determinate in parte dal colore che, in alcuni settori di utilizzo, hanno un ruolo decisivo nella scelta finale del consumatore. Il colore del legno però inevitabilmente si modifica nel tempo con l'esposizione all'ambiente esterno e questo implica un cambiamento dell'estetica del materiale.

Nel presente lavoro di tesi è stato studiato il cambiamento di colore delle specie legnose maggiormente utilizzate in Italia per la realizzazione di serramenti, sottoposte a invecchiamento naturale con e senza trattamenti protettivi. Un'indagine via mail è stata inviata ad un campione di circa 350 aziende italiane produttrici di serramenti, al fine di determinare le specie legnose e i trattamenti da usare nel presente studio. In base ai risultati è stato scelto di condurre la prova su campioni non trattati, trattati con vernici naturali e trattati con resine acriliche, di abete rosso, castagno, larice, pino silvestre e rovere. La prova ha interessato l'analisi dell'evoluzione del colore di campioni lignei esposti all'aperto nell'arco di sette mesi di invecchiamento: è stata determinata la differenza di colore in base a due differenti condizioni di esposizione (sud e nord), con e senza trattamenti protettivi, utilizzando il sistema colorimetrico CIE L*a*b* 1976.

I risultati indicano che tutti i legni cambiano il proprio colore, con variazioni maggiori per le conifere. L'esposizione all'ambiente esterno produce rapidi cambiamenti di colore, misurabili già dopo un mese di esposizione, e più consistenti nei campioni non protetti da vernici. La variazione colorimetrica complessiva (espressa dal parametro ΔE^*) non è influenzata dal colore iniziale dei campioni. Il trattamento superficiale protettivo interferisce con i processi responsabili delle variazioni cromatiche. Le resine acriliche riducono del 50% la variazione del colore rispetto ai campioni non trattati, indipendentemente dalla specie, mentre le vernici naturali mostrano la massima efficacia sul rovere e la minima sul larice (con una riduzione rispettivamente dell'85% e del 7%). Il tipo di esposizione (S e N) è risultato sostanzialmente irrilevante sulla variazione di colore.

Abstract

Wood has particular aesthetic properties, partially captured by its colour. In some industries they are essential to guide the customer choice. Discoloration due to natural weathering changes the wood aesthetic properties.

This thesis investigates the colour changes during natural weathering of mainly species and the effects of the treatments used to produce doors and windows in Italy. An e-mail interview has been sent to a sample of 350 Italian industries that produce doors and windows in order to choose the mainly species and treatments to employ in this study. In particular, spruce, chestnut, larch, Scots pine and European oak have been used: untreated, treated with natural paints and treated with acrylic resins boards. This study investigates the colour evolution of samples exposed at South and North during seven months of natural weathering: the colour difference was determined according to CIE L*a*b 1976.

Results show that all samples change their colour and that softwood color changes was greater than the hardwood ones. Natural weathering caused rapid colour changes (determined as ΔE^*), especially on untreated boards. The wood colour changes of the samples were not influenced by their initial colour values. Treatments caused different color changes. The acrylic resins have reduced the wood colour changes by 50% compared to the untreated board colour changes. The natural paints have effectiveness influenced by the species: they reduced ΔE^* by 85% on European oak (high effectiveness), and by 7% on larch (low effectiveness) compared to the untreated board colour changes. No colour evolution difference between to Southern and Northern exposures was found.

Ringraziamenti

Si ringrazia il Dott. Alan Crivellaro per i consigli pratici, la fornitura e la realizzazione dei campioni lignei.

Il Sig. Monti per la fornitura di parte del materiale utilizzato.

Le aziende Sherwin-Williams Italy S.r.l e Solas s.a.s, ed in particolare il Dott. Alessando Spagna e la Dott.ssa Valentina Manzoni per la fornitura dei trattamenti.

La mia famiglia, i miei amici e la mia fidanzata per esserci ogni giorno.

1 Introduzione

1.1 Generalità sui serramenti in legno

Il legno è un materiale di origine vegetale formato da un insieme di cellule organizzate in tessuti (Giordano, 1997a). Esso ci viene fornito principalmente dalle piante appartenenti alla sottosezione delle gimnosperme, dette comunemente conifere, e delle angiosperme, relativamente alla classe delle dicotiledoni, dette latifoglie (Hägglund, 1942; Nardi Berti, 1994).

Fin dall'antichità l'uomo ha avuto uno stretto legame con il legno che veniva utilizzato come combustibile e nella costruzione di ripari ed utensili; ancora oggi ha un ruolo importantissimo nell'economia delle società moderne (Browning, 1963; Wilkinson, 1979; Tampone, 1989; Brunetti et al., 2009).

Grazie alle sue caratteristiche di facilità di lavorazione, leggerezza, resistenza alle sollecitazioni e isolamento termico e acustico il legno viene usato nella costruzione e realizzazione di edifici e molti manufatti destinati sia all'uso interno che esterno (Wilkinson, 1979; Giordano, 1999; Rütther e Jelle, 2013). Rispetto ad altri materiali, il legno possiede particolari caratteristiche estetiche che sono determinate dal disegno e dalla figura, dai nodi e dal colore (Broman, 2000). Nella scelta fra altri materiali le caratteristiche estetiche del legno sono particolarmente importanti per il consumatore. Esse hanno un ruolo preponderante in alcuni settori come l'arredamento, i pavimenti e le costruzioni, dove i consumatori preferiscono utilizzare il legno proprio per le sue caratteristiche estetiche (Broman, 2000; Grekin, 2006).

Un comparto in cui il legno viene largamente utilizzato è quello dei serramenti. Questi sono strutture in legno, metallo, pvc o miste formate da un telaio fissato al muro e da parti girevoli che in detto telaio si adattano perfettamente. Si distinguono dagli infissi, anche se spesso vengono considerati sinonimi, in quanto quest'ultimi non prevedono parti mobili. Quindi con il termine serramenti si intendono porte, portoni finestre, porte-finestre, scuri, persiane e serrande (Giordano, 1997a; Gallinato, 1997). Il legno, rispetto ad altri materiali (come l'alluminio), è il più utilizzato, dal momento che circa la metà dei serramenti prodotti in Italia sono realizzati con questo materiale. Il mercato italiano dei serramenti in legno interessa circa 19.000 produttori (LegnoFinestraItalia, 2010).

Il legno se esposto ai fattori ambientali è soggetto a degradazione. In particolare l'azione della luce solare, dell'acqua e del vento causa alterazione delle caratteristiche

fisiche e meccaniche delle pareti cellule con conseguente cambiamento di colore, fessurazioni, ed erosione della superficie (Giordano, 1971;Williams, 2005).

Queste alterazioni fanno variare le caratteristiche fisico-chimiche ed estetiche del legno compromettendone il suo valore (Williams, 2005). Per questo motivo può essere trattato chimicamente o termicamente al fine di garantirne una maggiore durabilità. Più comunemente viene protetto dagli agenti atmosferici tramite l'applicazione di prodotti vernicianti che lo rendono impermeabile all'acqua e meno sensibili ai raggi solari (Hunt e Garratt, 1967; Giordano, 1983; Thompson, 1991; Bulian, 2004; Williams, 2005).

Nei serramenti viene solitamente impiegato un ciclo di verniciatura capace di proteggere adeguatamente il manufatto dall'acqua, dalla radiazione solare e da agenti biotici. Solitamente viene applicato un impregnante che contiene biocidi, per impedire l'attacco di organismi che degradano il legno quali insetti e funghi, un intermedio ed una finitura che protegge la superficie dalla radiazioni solare e da variazioni elevate di umidità. Nel trattare i serramenti vengono spesso utilizzati cicli trasparenti e semi-trasparenti in quanto, benché contengono comunque sostanze che proteggono dai raggi solari, rispettano le proprietà estetiche e garantiscono la visibilità del colore del legno (Bulian, 2014).

1.2 Composizione chimica del legno

La composizione chimica elementare del legno non mostra differenze significative tra le varie specie, sia conifere che latifoglie. Gli elementi chimici principali sono carbonio, idrogeno, ossigeno ed in piccole percentuali azoto. Inoltre nelle ceneri del legno è possibile riscontrare piccole quantità di elementi minerali come calcio, potassio e magnesio; la loro presenza e quantità varia da specie a specie (Hägglund, 1942; Giordano, 1971).

Gli elementi chimici elementari si combinano per formare i principali composti organici del legno, ovvero cellulosa, emicellulose, lignina e sostanze pectiche. Le loro percentuali espresse sul peso del legno anidro variano tra conifere e latifoglie. Il legno delle conifere è composto da circa il 40-50% di cellulosa, il 20% di emicellulose, il 25-35% di lignina e da ridotte quantità di sostanze pectiche. Il legno delle latifoglie ha una percentuale circa uguale di cellulosa, ma è composto da una quantità maggiormente variabile di emicellulose (15-35%) e da una minor quantità di lignina che può variare dal 17% al 25%, le sostanze pectiche rimangono presenti in piccole quantità. Le diverse percentuali di lignina tra conifere e latifoglie permettono la loro discriminazione. Inoltre la lignina delle conifere è chimicamente diversa da quella delle latifoglie (Hägglund, 1942; Browning, 1963; Giordano, 1971; Walker, 1993).

La cellulosa è il composto maggiormente presente nel legno. Essa deriva dal glucosio ed in particolare è un omopolimero del β -glucosio, il quale polimerizza con formazione di legami β 1-4. Questi legami sono molto forti ed insolubili in acqua, l'azione della luce e dell'ossigeno può determinarne la loro scissione con conseguente degradazione della cellulosa. Quest'ultima è una molecola lineare sulla quale possono legarsi delle molecole d'acqua. I singoli nastri di cellulosa, grazie a legami idrogeno, si legano tra loro a formare le microfibrille. A loro volta, le microfibrille si uniscono a formare le macrofibrille le quali vanno a costituire la parete cellulare. Le microfibrille sono tenute insieme da una matrice composta da emicellulose e sostanze pectiche (Giordano, 1971; Walker, 1993; Bowyer et al., 2003).

Le emicellulose sono un gruppo eterogeneo di polimeri e variano a seconda delle specie. Sono chimicamente simile alla cellulosa ma si differenziano da questa in quanto non sono formate esclusivamente da glucosio ma anche da altri monosaccaridi. Nel legno delle conifere sono presenti mannosio e qualche molecola di xilosio mentre è presente solo xilosio nelle latifoglie. Le emicellulose sono solubili in acqua, hanno una forma ramificata

e formano una rete che imbriglia le microfibrille (Giordano, 1971; Walker, 1993; Bowyer et al., 2003).

Le sostanze pectiche sono una famiglia di eteropolimeri formati da acido galatturonico, ramnosio ed altri polimeri, esse legano in una rete la struttura delle microfibrille (Giordano, 1971).

La lignina è polimero aromatico di forma sferica ad elevato peso molecolare. La sua struttura è complessa ed è costituita da monomeri collegati tra loro mediante una gran varietà di legami chimici. Nonostante la sua complessità, i vari polimeri sono costituiti dalla ripetizione di un monomero di base detto idrossifenilpropano. La composizione della lignina del legno delle conifere (detta di tipo guaicilico) si differenzia da quella delle latifoglie (detta di tipo guaiacil-siringilico) e varia all'interno delle diverse specie. La lignina è rigida, idrofobica, termoplastica ed ha un'elevata resistenza alla compressione, determina quindi un aumento dell'impermeabilità, della resistenza meccanica e della rigidità della parete cellulare. Essa viene deposta maggiormente nelle pareti radiali e negli angoli e meno nelle pareti tangenziali. La lignificazione, ovvero la deposizione di lignina all'interno delle pareti, avviene al termine della distensione cellulare e al suo termine le cellule degradano e muoiono (Hägglund, 1942; Giordano 1971; Bowyer et al., 2003).

Un'altra famiglia di sostanze presenti nel legno sono gli estrattivi. Quest'ultimi sono sostanze extraparietali che vengono deposte nel lume cellulare e negli spazi esistenti all'interno delle pareti. Generalmente sono sostanze che possono essere solubilizzate in acqua, etere, benzene o altri solventi che non reagiscono chimicamente con i componenti del legno. Gli estrattivi includono diverse sostanze tra cui le principali sono: polifenoli (tannini, flavoni, chinoni, antociani, ecc.), i quali conferiscono al legno variabilità cromatica e durabilità naturale, terpeni, che costituiscono la parte volatile e gli acidi grassi delle resine del legno (si trovano in abbondanza in molte specie del genere *Pinus*), tropoloni, che si trovano tipicamente nelle *Cupressacee* e aumentano la durabilità naturale del legno, ed altri prodotti e sostanze di riserva (glucosidi, grassi, oli, ecc.). In particolare per estrattivi si indicano tutti quei composti inorganici non facenti parte della struttura cellulare del legno. Questa famiglia di sostanze viene deposta durante il processo di duramificazione e conferisce al legno una grande variabilità di colore, durabilità, odore, sapore ed altre caratteristiche (Hägglund, 1942; Giordano, 1971; Walker, 1993).

1.3 Cenni sul colore e sulla colorimetria (Oleari, 2008)

Il colore non è una proprietà intrinseca della materia ma è l'effetto di un fenomeno percettivo provocato da uno stimolo oggettivo, la luce, che arriva all'apparato visivo, dove l'informazione viene elaborata (mediante trasduzione) e interpretata soggettivamente dal cervello dell'osservatore.

La percezione del colore è quindi un fenomeno complesso che dipende dalla luce o dagli oggetti che riflettono la luce, dagli occhi, dal cervello e dal contesto percettivo in cui si trova l'osservatore. Quest'ultima variabile influenza la percezione del colore di un punto o di un oggetto in rapporto alla luminosità del contorno. Ad esempio, se prendiamo due cerchi dello stesso grigio e li appoggiamo su un foglio bianco questi ci appaiono dello stesso colore, ma se spostiamo un cerchio su un foglio nero questi ci appariranno di due colori diversi ed in particolare il cerchio su sfondo nero avrà un colore più chiaro rispetto a quello su sfondo bianco.

1.3.1 La luce

La luce è una forma di radiazione elettromagnetica, ossia un campo elettromagnetico che si propaga nello spazio e nel tempo con una velocità dipendente dal mezzo attraversato e, nel caso si propaghi nel vuoto, con una velocità costante e indipendente dalla velocità dell'osservatore. Essa ha una duplice natura corpuscolare e ondulatoria in quanto è costituita da particelle, dette fotoni, che si propagano secondo una dinamica a carattere ondulatoria.

L'occhio umano è sensibile a determinate lunghezze d'onda che rappresentano lo spettro visibile il quale, per convenzione, va da 380 a 780 nm.

Una radiazione elettromagnetica può essere costituita da una o più lunghezze d'onda. Una luce costituita da una sola lunghezza d'onda viene detta monocromatica e dà una determinata sensazione di colore. Quest'ultima è un'esperienza soggettiva dovuta alla stimolazione dell'occhio da parte di una radiazione elettromagnetica.

I colori relativi a radiazioni monocromatiche comprese nello spettro visibile vengono detti spettrali e variano attraverso gradazioni di rosso, arancio, giallo, verde, azzurro e viola (Figura 1.1).

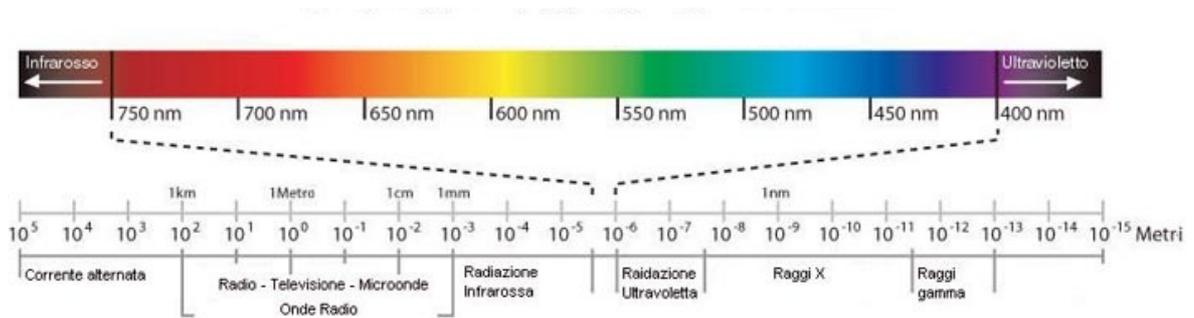


Figura 1.1 Lunghezze d'onda e spettro visibile (Personalfoto, 2014)

Le luci possono avere colorazioni diverse dai colori spettrali. Se si sovrappongono su uno schermo due radiazioni monocromatiche, il colore che ne risulta è diverso da quelli delle radiazioni componenti. Ad esempio, se si sovrappongono due radiazioni estreme dello spettro, 400 nm (violetto) e 700 nm (rosso), si ottiene il colore magenta o porpora, che non è prodotto da alcuna radiazione monocromatica.

La sensazione di bianco è data da una radiazione elettromagnetica che contiene tutte le lunghezze d'onda del visibile.

Come già detto in precedenza, la velocità di avanzamento dell'onda elettromagnetica dipende dal mezzo in cui questa si propaga ed è massima e costante nel vuoto. Il rapporto tra la velocità della luce nel vuoto e la velocità della luce in un mezzo esprime l'indice di rifrazione del mezzo. Quando una luce incontra una superficie che separa due mezzi con indice di rifrazione diversi subisce riflessione (propagazione nello stesso mezzo da cui proviene) e rifrazione (deviazione del percorso della luce nell'oltrepassare i due mezzi).

I corpi che non emettono autonomamente luce, detti corpi non autoluminosi, possono essere visti solo se illuminati. Quando una luce colpisce un oggetto colorato, una parte di questa viene assorbita in maniera selettiva in lunghezza d'onda, mentre la restante parte viene riflessa. L'oggetto così illuminato assorbe determinate lunghezze d'onda e riflette una luce con una composizione spettrale (lunghezze d'onda presenti) diversa da quella iniziale e ciò consente di percepirne il colore. Gli oggetti neri, invece, assorbono tutta la luce che li colpisce non riflettendo nessuna lunghezza d'onda; il nero infatti è dato dall'assenza di luce. I corpi riflettenti come vetri trasparenti e specchi non assorbono luce per questo non hanno un colore proprio. Gli oggetti bianchi opachi riflettono in tutte le direzioni (diffondono) tutta la luce incidente su di essi, restituendo il colore del fascio di luce incidente.

1.3.2 Struttura e funzionamento dell'occhio umano

L'occhio umano è un bulbo approssimativamente sferico di circa 24 mm di diametro. Esso è rivestito da una tunica biancastra, detta sclerotina, e internamente ad essa da una tunica vascolare detta coroide. L'occhio contiene un sistema ottico formato da una lente esterna detta cornea, seguita dall'umor acqueo, da una lente biconvessa detta cristallino e da un liquido trasparente detto umor vitreo che riempie tutta la parte interna del bulbo. Il cristallino è una lente elastica, può restringersi od ispessirsi per regolare la messa a fuoco dell'occhio.

L'iride si trova sulla superficie esterna del cristallino, essendo opaca funge da diaframma e presenta al centro un foro circolare detto pupilla. La quantità di luce che entra nell'occhio è regolata da quest'ultima che si restringe o dilata a seconda del maggior o minor livello di illuminazione.

Cornea e cristallino formano una lente convergente che proietta sulla retina le immagini rimpicciolite e capovolte. La retina è una sottile membrana nervosa sulla quale si trovano delle cellule sensibili alla luce, dette fotorecettori, le quali inviano i segnali al cervello attraverso il nervo ottico (Figura 1.2).

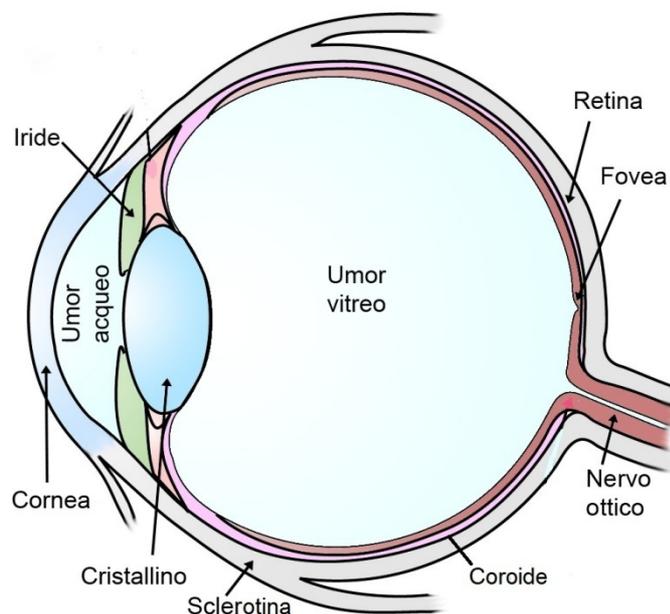


Figura 1.2 Struttura dell'occhio umano (Superagatoide, 2014, modificato)

I fotorecettori sono di due tipi: i coni ed i bastoncelli. Essi hanno una diversa sensibilità alla luce.

I bastoncelli sono sparsi lungo la retina e sono molto più numerosi dei coni (circa 100 milioni), sono impiegati per la visione al buio, detta scotopica, e sono maggiormente

sensibili alla luce ma non sono sensibili ai colori. Questi infatti permettono la visione in bianco e nero nelle situazioni di scarsa illuminazione.

Al contrario i coni sono responsabili della visione diurna a colori, detta fotopica, e sono di tre tipi diversi. I tre tipi di coni (*L*, *M* e *S*) assorbono in percentuali diverse le varie radiazioni dello spettro. I coni *L* assorbono principalmente le lunghezze d'onda medie e lunghe, con un massimo a circa 560 nm. I coni *M* hanno un assorbimento principale maggiore per le lunghezze d'onda intermedie con un massimo a 530 nm, mentre i coni *S* hanno un assorbimento spostato nella regione di lunghezze d'onda più corte con un massimo a circa 420 nm. Per questo motivo i tre tipi di coni vengono anche detti impropriamente coni rossi (*L*), verdi (*M*) e blu (*S*). Per ogni cono, al cambiare della lunghezza d'onda della radiazione incidente cambia la probabilità che i fotoni vengano assorbiti e quindi cambia l'impulso trasmesso. I diversi tipi di coni non inviano informazioni dirette sulla composizione spettrale della luce ma inviano impulsi diversi a seconda del loro assorbimento; è poi l'elaborazione fatta dal cervello che permette di distinguere i colori. I coni sono in numero molto minore rispetto ai bastoncelli (circa 6 milioni) e si trovano principalmente in una particolare regione della retina detta fovea.

La fovea si trova in prossimità del polo posteriore dell'occhio e contiene esclusivamente coni. Quando si fissa un punto l'occhio ruota in modo che l'immagine si formi all'interno della fovea dove l'acuità visiva, ovvero la visione dei dettagli, è maggiore (Figura 1.2).

1.3.3 Teoria del tristimolo

Thomas Young nel XVIII secolo ipotizzò che nell'occhio umano sono presenti tre e solo tre meccanismi sensibili rispettivamente a tre radiazioni di tre diverse regioni dello spettro. Questa teoria fu ripresa da Von Helmholtz, che nella seconda metà dell'800 formulò l'ipotesi che una luce capace di stimolare in ugual proporzione i tre meccanismi dà la sensazione di bianco, mentre una luce che stimola due meccanismi ma non il terzo darebbe una particolare sensazione di colore.

Successivamente Grassmann riprese le ipotesi di Young ed Helmholtz e formulò la teoria matematica del colore. Grassmann, in una delle sue leggi, affermò che ogni colore può venir rappresentato in unico modo come combinazione lineare di tre colori primari opportunamente scelti. Nella formulazione della teoria introdusse il concetto di attributi del

colore individuandoli in tinta, intensità del colore ed intensità del bianco. Questi tre parametri indipendenti sono necessari e sufficienti ad individuare un colore.

Le teorie attuali riconducono lo stimolo del colore fisicamente a tre variabili: luminanza, lunghezza d'onda dominante e purezza, e soggettivamente a tre parametri: tinta, brillantezza e saturazione.

Le tre variabili fisiche dello stimolo possono essere così descritte:

- **Luminanza:** è definita dal rapporto tra l'intensità luminosa (numero di fotoni che attraversa una sezione unitaria di un campione) emessa da una sorgente verso una superficie normale alla direzione del flusso e l'area della superficie stessa, si misura in cd/m^2 .
- **Lunghezza d'onda dominante:** la lunghezza d'onda dominante di uno spettro di radiazione visibile è quella di una radiazione monocromatica che dia la sensazione della stessa tinta.
- **Purezza:** è data dal rapporto tra la quantità di luminanza monocromatica dominante e la luminanza totale (data dalla luminanza monocromatica e dalla luminanza acromatica ovvero corrispondente al bianco).

I tre parametri soggettivi, anche detti attributi percettivi del colore, sono:

- **Tinta:** La tinta, in inglese *hue*, è l'attributo che consente di definire il colore con un nome generico (rosso, verde, giallo, blu, ecc.). Una tinta non identifica un colore particolare ma un insieme di colori simili tra loro, ad esempio i colori rosa, cremisi, vermiglio e rosso fuoco hanno tutti la medesima tinta: il rosso.
- **Brillantezza:** La brillantezza, in inglese *brightness*, è l'attributo percettivo assoluto del colore che si riferisce alla misura di quanto un'area appare luminosa, può essere riferita ad una luce o ad un oggetto isolato dal contesto (ovvero tale che la luce che arriva all'occhio proviene solo dall'oggetto). Per gli oggetti inseriti in un contesto si parla di brillantezza relativa o **chiarezza** in inglese *lightness*. Essa è la brillantezza di una superficie giudicata relativamente ad un'altra area similmente illuminata che appare bianca e si esprime con le espressioni chiaro o scuro. La **luminosità** è un termine generico, usato spesso per indicare sia la brillantezza che la chiarezza.
- **Saturazione:** Un colore cromatico viene percepito con una componente di tinta e una componente acromatica (bianco per le luci e grigio per gli oggetti). La brillantezza percepita risulta dalla somma della brillantezza cromatica e di quella acromatica. La saturazione esprime generalmente il rapporto tra queste parti ma in realtà essa risulta dalla somma di tre distinti attributi: pienezza, croma e saturazione.

La **pienezza**, in inglese *colorfulness*, detta anche aromaticità, descrive la quantità assoluta della parte cromatica percepita cioè la concentrazione della componente cromatica. Se varia lo stimolo fisico della luminanza, anche la brillantezza e la pienezza subiranno una variazione. Croma e saturazione sono due attributi relativi e non assoluti come la pienezza. In particolare il **croma**, in inglese *chroma*, è la pienezza di un'area in proporzione alla brillantezza di un oggetto similmente illuminato che appare bianco. La **saturazione**, in inglese *saturation*, descrive la pienezza di un'area giudicata in relazione alla sua brillantezza, viene espressa comunemente dagli aggettivi “vivo”, “carico” per indicare un colore molto saturo o “pallido”, “pastello” per indicare un colore poco saturo. Ad esempio il giallo limone è un colore più saturo del giallo canarino.

A partire dalla teoria di Grassmann si può affermare che dati tre colori fondamentali o primari si possono ottenere luci di qualsiasi colore mediante la loro sovrapposizione e variando opportunamente le loro intensità. Una terna di colori fondamentali o primari è tale se i tre colori sono indipendenti cioè se nessuno dei tre colori si può ottenere come combinazione degli altri due. Solitamente i primari sono scelti in modo che le rispettive lunghezze d'onda dominanti siano il più possibile distanziate nello spettro e di solito corrispondono a colori della regione spettrale del rosso, del verde e del blu.

Dalla sovrapposizione di due colori primari se ne ottiene un terzo, detto secondario o complementare, ad esempio mescolando una luce verde con una rossa si ottiene una luce gialla. In particolare però il colore complementare di un dato colore primario è il colore che si ottiene dalla sintesi degli altri due. Dalle varie combinazioni di due dei tre colori primari si ottengono il giallo (rosso + verde), il ciano (verde + blu) ed il magenta (blu + rosso) mentre il bianco è dato dalla sovrapposizione equilibrata di tre colori primari. Queste relazioni sono vere quando sono luci di colori diverse ad essere sovrapposte ed in questo caso si parla di **sintesi additiva** dei colori, in questa condizione il nero è dato dall'assenza di luce (Figura 1.3).

Il colore degli oggetti (corpi non autoluminosi) è dato da meccanismi di **sintesi sottrattiva**, infatti una superficie colorata assorbe una parte della luce visibile e ne riflette la restante parte che ne determina il suo colore. Supponendo di avere tre filtri (ovvero tre mezzi che assorbono selettivamente una parte della luce) di colore giallo, magenta e ciano e di sovrapporli su un visore luminoso bianco si ottengono i colori per sintesi sottrattiva. In

particolare dalla sovrapposizione di due filtri si ottiene un terzo colore mentre dalla sovrapposizione di tutte e tre i filtri si ottiene il nero in quanto tutta la luce viene assorbita. In particolare dalla sovrapposizione di giallo e magenta si ha il rosso, da giallo e ciano si ha il verde mentre da magenta e ciano si ha il blu. In questo caso giallo, magenta e ciano sono colori primari mentre rosso, verde e blu sono i rispettivi colori secondari o complementari. Le proprietà di sintesi additiva del colore vengono sfruttate ad esempio dagli schermi mentre la sintesi sottrattiva viene sfruttata dalla stampanti a colori (Figura 1.3).

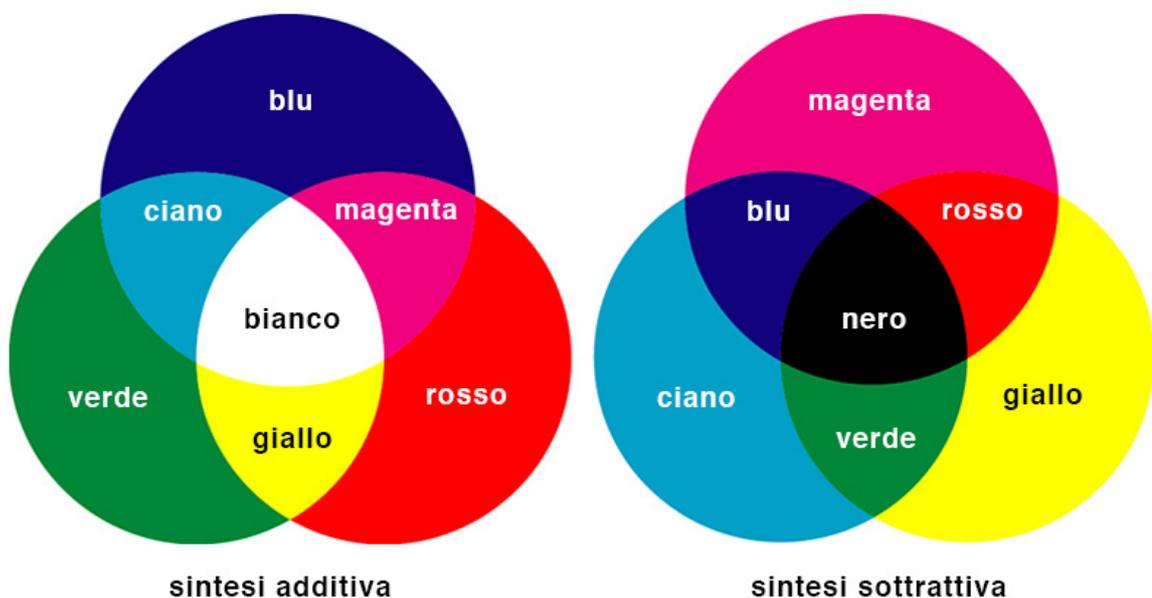


Figura 1.3 Sintesi additiva e sottrattiva dei colori (Didatticarte, 2014)

1.3.4 Colorimetria

La colorimetria nasce dalla confluenza di più discipline: l'ottica, la fisiologia, la psicologia e l'ingegneria. Compito della colorimetria è la specificazione "oggettiva" del colore mediante numeri, la quale avviene in modi e con significati differenti. Il colore non è una grandezza fisica, ma una qualità della sensazione visiva e come tale è un'entità puramente soggettiva ed incomunicabile. Ciò sembra escludere la possibilità di una misurazione del colore, ma così non è se si considera che persone diverse possono in generale essere in accordo circa le eguaglianze di colore, cioè convenire che radiazioni fisicamente diverse appaiono cromaticamente uguali.

L'artista Albert H. Munsell realizzò il primo sistema di classificazione alfanumerica dei colori, che pubblicò nel 1915 con l'Atlante dei Colori di Munsell (*Munsell book of color*). Munsell riprese la teoria di Grassmann di classificare ogni colore

con tre parametri caratteristici corrispondenti ai tre attributi del colore: tinta (*hue*), luminosità (*lightness*) e saturazione (*chroma*). La classificazione di Munsell divide ogni attributo del colore in intervalli, denotandoli con lettere (Tinta) e numeri (Saturazione, 0-12 e Luminosità, 0-10).

Tramite questo sistema è possibile definire un colore in base ai valori dei loro attributi ed i vari colori così specificati vengono riportati nell'atlante dei colori (Figura 1.4).

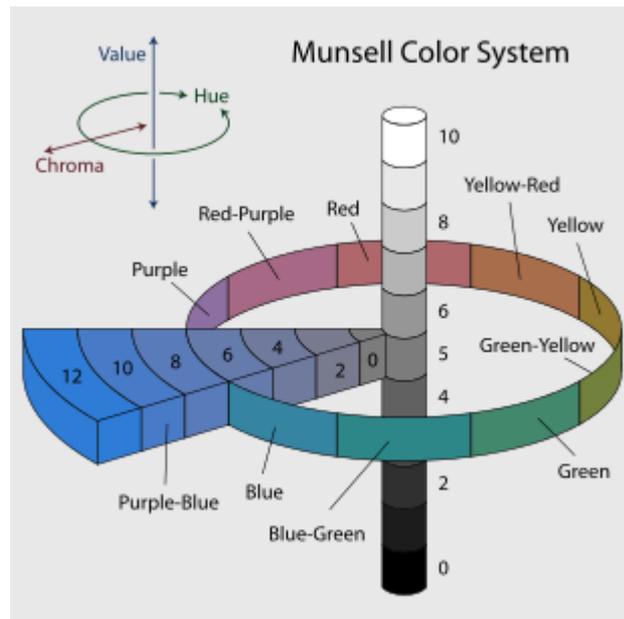


Figura 1.4 Sistema di classificazione dei colori di Munsell (Rus, 2007)

Il sistema ideato da Munsell, che corrisponde a uno spazio colore discreto e finito, viene adoperato per la determinazione dei colori a scopo pratico. Il vantaggio principale di questo sistema è di essere basato su colori reali, ciò consente un confronto visivo diretto (soggettivo) con la superficie da valutare.

Per una misura oggettiva del colore si torna alla teoria del tristimolo di Young e quindi alle sensibilità spettrali dei tre tipi di coni. Secondo la teoria del tristimolo ogni colore può essere rappresentato con una terna di numeri e quindi rappresentabile in uno spazio tridimensionale in cui ogni colore è definito da un vettore a tre componenti. In particolare, un fotone di una data lunghezza d'onda può essere assorbito con diverse probabilità da uno dei coni L, M e S. Se si estendono queste probabilità alla regione dello spettro del visibile (per convenzione da 380-780 nm) si ottiene lo spazio di attivazione dei coni o spazio del tristimolo. Visto che la probabilità di un fotone di essere assorbito da uno dei coni è difficilmente misurabile lo spazio del tristimolo può essere definito scegliendo

tre vettori monocromatici ed indipendenti, cioè tali che nessuno di essi possa essere riprodotto da una miscela degli altri due.

La Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) è l'autorità internazionale sulla luce, l'illuminazione, il colore e gli spazi colore. La CIE, nel 1931, definì gli stimoli primari monocromatici scelti per la costruzione dello spazio del tristimolo per definire un osservatore standard. Le tre lunghezze d'onda individuate, corrispondono ai colori rosso verde e blu, vengono definiti con le lettere R, G e B. Sempre nel 1931, la CIE sviluppò il riferimento XYZ (detto riferimento XYZ CIE 1931). Questo sistema è basato sulla ponderazione della particolare distribuzione spettrale in esame in base a tre funzioni colorimetriche di visibilità $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$ che definiscono altrettante curve (Figura 1.5).

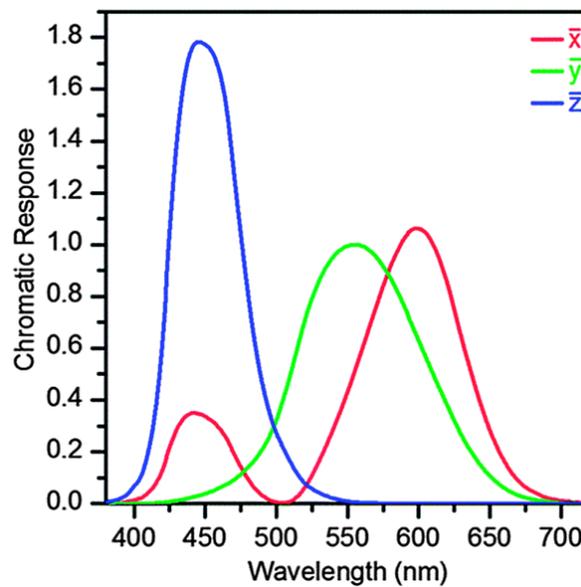


Figura 1.5 Curve di visibilità che esprimono le funzioni $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$ (RSC, 2014)

Tale ponderazione viene solitamente effettuata su tutto lo spettro visibile ad intervalli di 1, 5 o 10 nm e produce i tre valori tristimolari X, Y e Z che descrivono qualsiasi colore visibile secondo le seguenti equazioni:

$$X = k \sum_{\lambda=380}^{\lambda=780} S(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \cdot \Delta(\lambda)$$

$$Y = k \sum_{\lambda=380}^{\lambda=780} S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot \Delta(\lambda)$$

$$Z = k \sum_{\lambda=380}^{\lambda=780} S(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \cdot \Delta(\lambda)$$

(Equazione 1.1.)

Essendo k un fattore di normalizzazione; S(λ) una fattore che descrive l'entità dello stimolo della sensazione; $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$ funzioni colorimetriche e Δ(λ) l'intervallo di 1, 5 o 10 nm nel quale si considerano costanti le funzioni precedenti.

Dai valori X, Y e Z deriva il vettore Q ed il punto q(x, y, z) ne rappresenta la cromaticità (Figura 1.6).

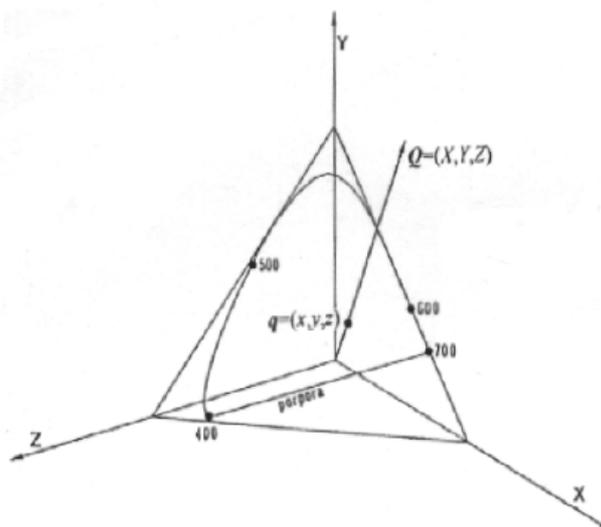


Figura 1.6 Visione prospettica dello spazio del tristimolo XYZ CIE 1931 sul quale si considera il diagramma di cromaticità (Melis, 2014)

A partire dalle componenti tricromatiche X, Y e Z si possono definire le coordinate tricromatiche x, y e z tramite i seguenti rapporti adimensionali:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

(Equazione 1.2)

Questo processo di normalizzazione corrisponde a proiettare il diagramma di cromaticità che si genera sugli assi X, Y e Z sul piano Z = 0 e poiché $x + y + z = 1$ è possibile individuare qualsiasi colore visibile semplicemente attraverso una coppia di valori (solitamente x e y).

Rappresentando in un piano cartesiano le radiazioni monocromatiche in termini di coordinate tricromatiche x e y si ottiene il diagramma di cromaticità (x,y) CIE 1931 (Figura 1.7).

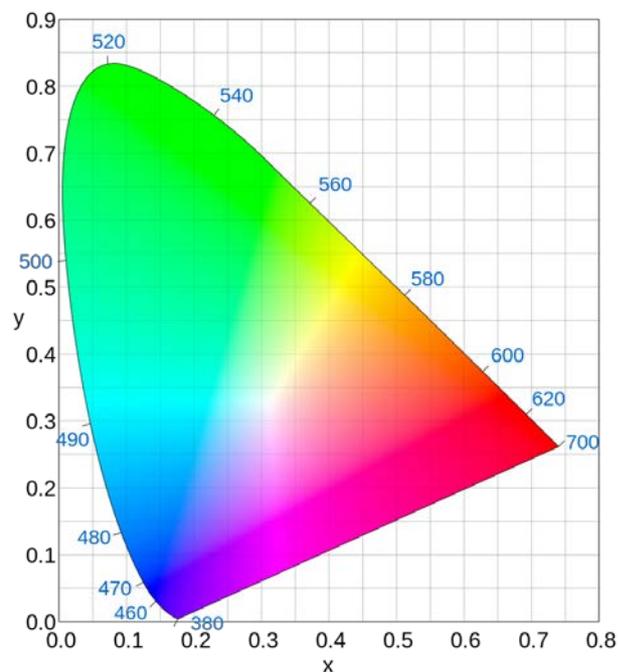


Figura 1.7 Diagramma di cromaticità (x, y) CIE 1931 (Sakurambo, 2011)

Ciascun colore individuabile all'interno del diagramma di cromaticità può avere una diversa luminosità. I colori visibili, determinati anche dalla componente della luminosità, sono numericamente individuabili dalla terna dei valori Y, x, y dove Y rappresenta la componente di luminosità. All'aumentare di Y la gamma cromatica visibile diminuisce sino a diventare una piccola area per elevati valori di luminosità (Figura 1.8).

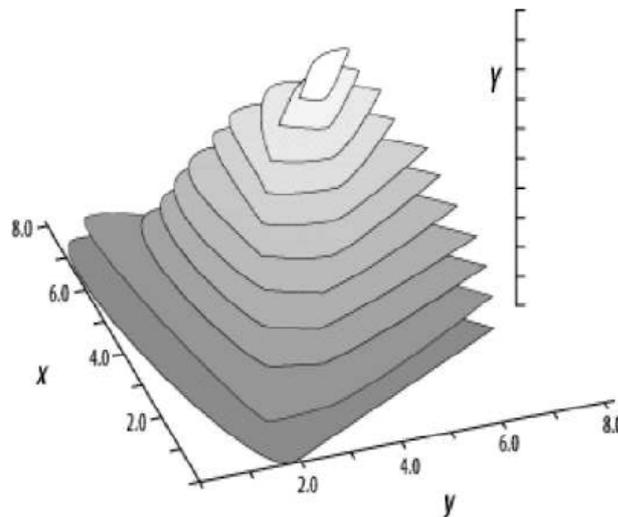


Figura 1.8 Diagramma di cromaticità Y, x, y CIE 1931 (Oleari, 2008)

Lo spazio colore CIE Y, x, y è poco uniforme ovvero la distanza colorimetrica tra due punti del grafico non corrisponde alla distanza geometrica.

La CIE successivamente ha definito altri spazi colori nel tentativo di renderlo più uniforme fino alla definizione del sistema CIELAB 1976 che è attualmente considerato lo standard di interscambio dei dati colorimetrici. Questo sistema è indipendente dal dispositivo utilizzato come tutti i modelli CIE (mentre altri sistemi di classificazione del colore come il sistema RGB e CMY sono dipendenti dal dispositivo) e, nelle intenzioni, vorrebbe essere percettivamente uniforme. Il sistema CIELAB 1976 è rappresentato da uno spazio tridimensionale (L^*, a^*, b^*), continuo e limitato sul semiasse L^* e illimitato sul piano a^*, b^* , di cui la prima coordinata esprime la chiarezza e le altre due sono definite mediante funzioni non lineari sullo spazio del tristimolo (X, Y, Z).

Nello spazio colore $L^*a^*b^*$ la luminosità L^* può assumere valori da 0 (nero) a 100 (bianco), il valore a^* esprime il rosso quando è positivo ed il verde quando è negativo e può assumere valori che vanno da più a meno infinito, mentre il valore b^* esprime il giallo quando è positivo ed il blu quando è negativo e può assumere valori che vanno da più a meno infinito (Figura 1.9).

Vista la maggiore uniformità dello spazio colore $L^*a^*b^*$ è possibile calcolare la differenza tra due colori tramite il calcolo della loro distanza euclidea. Presi due colori (L_1^*, a_1^*, b_1^*) e (L_2^*, a_2^*, b_2^*) , la loro differenza è data dalla seguente formula:

$$\Delta E^* = [(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2]^{1/2} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

(Equazione 1.3)

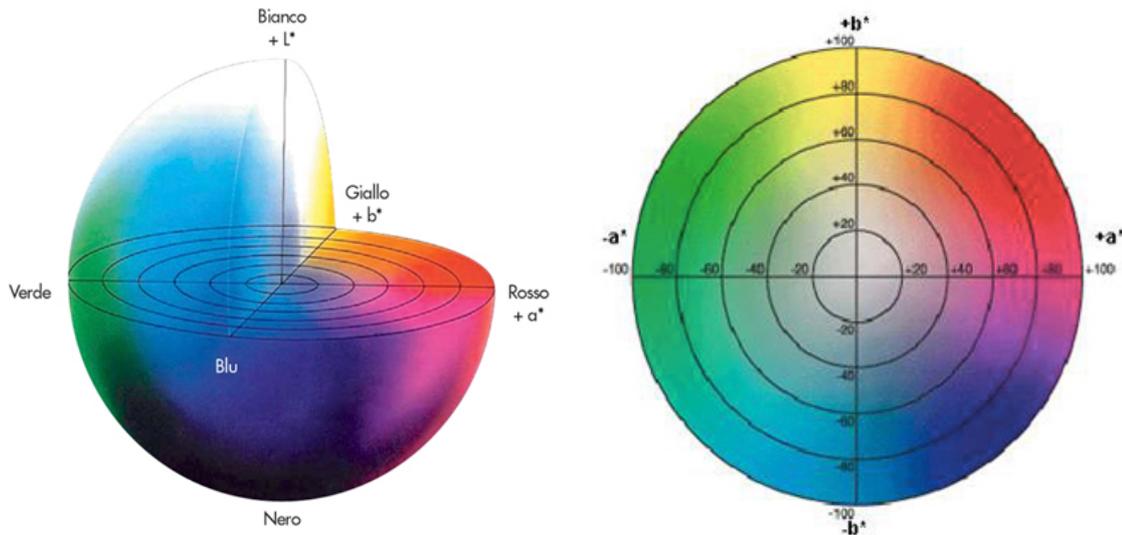


Figura 1.9 Spazio colore $L^*a^*b^*$ (sinistra) e diagramma di cromaticità a^*b^* (destra) (Sony, 2014)

Un altro spazio colore è lo spazio $L^*C^*h^*$ che utilizza lo stesso diagramma dello spazio colore $L^*a^*b^*$ ma le sue coordinate sono cilindriche anziché rettangolari. In questo spazio colore la coordinata C^* , detta croma, esprime la saturazione e si calcola con la formula:

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

(Equazione 1.4)

La coordinata h^* è detta angolo della tinta (*hue*), è espressa in gradi e si calcola con la formula:

$$h^* = \tan^{-1} \left(\frac{b^*}{a^*} \right) [gradi]$$

(Equazione 1.5)

Il valore di croma (C^*) è zero al centro ed aumenta con il crescere della distanza dal centro. L'angolo di tinta (h^*) parte per definizione dal semiasse $+a^*$, a 0° si ha il rosso, a 90° il giallo, a 180° il verde ed a 270° il blu (Figura 1.10).

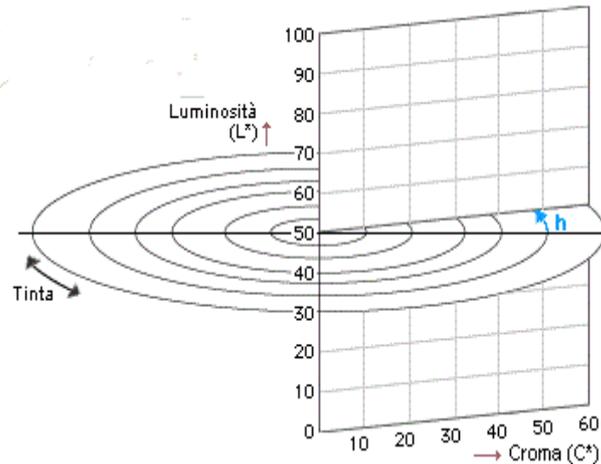


Figura 1.10 Spazio colore $L^*C^*h^*$ (HunterLab, 2014, modificato)

Il colore non è una proprietà intrinseca della materia ma è l'effetto di un fenomeno percettivo provocato dalla luce ed elaborato dall'occhio e dal cervello dell'osservatore. Per la sua misurazione oggettiva è necessario specificare la quantità di luce che illumina un oggetto ovvero l'illuminante.

La CIE ha definito i vari illuminanti che possono essere utilizzati in colorimetria. Essi si differenziano in base alla loro temperatura di colore. In particolare un corpo nero ad una data temperatura emette una certa radiazione, la temperatura di colore di un materiale che emette radiazione visibile è la temperatura che un corpo nero dovrebbe avere affinché la sua radiazione emessa appaia della stessa tonalità cromatica. Tra i vari illuminanti il D65 corrisponde all'illuminazione data da un corpo nero a 6500 K, rappresenta la luce del giorno media ed è proposto come standard per la misura del colore.

La sensibilità dell'occhio umano ai colori è diversa a seconda del fatto che l'immagine venga proiettata in una piccola area dell'occhio detta fovea, oppure se occupi un'area più grande a causa della diversa distribuzione dei coni e dei bastoncelli. Per questo motivo la CIE ha definito l'osservatore standard CIE 1931 per visione foveale con campo visivo di 2° a cui sono riferiti tutti gli spazi colori precedentemente descritti, e successivamente l'osservatore standard supplementare CIE 1964 per visione extrafoveale con campo visivo di 10° . Le grandezze che si riferiscono a questo osservatore si distinguono per la presenza del pedice 10 (esempio $X_{10}Y_{10}Z_{10}$). A differenza

dell'osservatore standard, gli stimoli, primari monocromatici scelti per la costruzione dello spazio del tristimolo con osservatore standard supplementare differiscono in lunghezza d'onda. Nella pratica colorimetrica l'osservatore standard supplementare viene adottato in tutti quei settori in cui il colore riguarda grandi aree.

1.3.5 Strumenti per la misura del colore

Gli strumenti utilizzati per la misura del colore si distinguono in base alla tipologia di misurazione che può essere ad analisi spettrale, a pesatura spettrale ed a comparazione visiva.

Gli strumenti più sensibili effettuano una misurazione ad analisi spettrale della luce riflessa dall'oggetto, i dati colorimetrici vengono ottenuti dai dati spettrali mediante calcolo. Questi strumenti vengono chiamati spettrofotometri o spettrocolorimetri e misurano l'ammontare relativo di un flusso radiante (luce), che può essere trasmesso o riflesso, per ogni lunghezza d'onda dell'intervallo spettrale considerato. Sono costituiti da tre parti: un sistema di illuminazione, un apparato ottico per illuminare il corpo in esame e raccoglierne la luce da misurare, uno o più spettroradiometri per le misurazioni spettrali. Gli spettroradiometri misurano la distribuzione spettrale di potenza di una radiazione luminosa. Un computer, solitamente esterno allo strumento, gestisce la misurazione ed elabora i dati grezzi fornendo lo spettro di riflettanza dell'oggetto e i dati colorimetrici che ne derivano.

La tipologia di strumenti, che effettua misurazioni a pesatura spettrale impiega fotorivelatori abbinati ad opportuni filtri ottici in modo da avere le sensibilità spettrali $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$. Questi strumenti sono meno sensibili rispetto ai precedenti e prendono il nome di colorimetri. Quest'ultimi si distinguono in strumenti che specificano colorimetricamente le sorgenti di luce, privi di sorgente di luce interna, e quelli che specificano colorimetricamente corpi non autoluminosi, dotati di sorgente di luce interna.

I colorimetri per sorgenti di luce sono costituiti da un dispositivo ottico per raccogliere la luce da misurare e un dispositivo optoelettrico per l'analisi della luce raccolta.

Il dispositivo optoelettrico consiste di filtri ottici e di fotorivelatori, è uno strumento dotato di tre fotocellule la cui sensibilità spettrale è corretta da tre filtri con trasmittanze tali da costituire tre dispositivi con sensibilità spettrali uguali alle funzioni colorimetriche CIE $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$. Di conseguenza i valori del tristimolo X, Y e Z sono dati dai

fotorivelatori in azione combinata con i rispettivi filtri. In alternativa è possibile utilizzare un sistema di tre fotocellule distinte davanti alle quali posizionare i filtri R, G e B. La luce che proviene dall'oggetto attraversa il sistema ottico costituito da un filtro di protezione e da un obiettivo e viene raccolta da tre fibre ottiche collegate a tre diverse fotocellule che sono abbinate ad un filtro in modo da riprodurre una delle funzioni colorimetriche standard. Anche in questo caso un computer solitamente esterno elabora i dati colorimetrici. L'accuratezza di questi strumenti è influenzata dalla capacità di ciascuna coppia di fotorivelatore e filtro di produrre risposte in accordo con le funzioni standard di colore CIE.

I colorimetri per colori non autoluminosi hanno un funzionamento analogo a quello sopra descritto, ma a differenza dei precedenti sono costituiti da una sorgente di luce, un dispositivo ottico per l'illuminazione dell'oggetto e la raccolta della luce ed infine da un dispositivo optoelettrico per l'analisi della luce.

Per gli spettrofotometri e colorimetri che hanno un dispositivo ottico per l'illuminazione dell'oggetto e la raccolta della luce è molto importante la geometria con cui questi sono realizzati. Per geometria si intende il particolare modo in cui la luce viene emessa e raccolta dal colorimetro dopo aver colpito l'oggetto da misurare. Le principali geometrie utilizzate sono la $45^\circ \times 0^\circ$ e la $di:8^\circ$ o $de:8^\circ$.

La geometria $45^\circ \times 0^\circ$ è costituita da una sorgente di luce posizionata a 45° tra il piano di riferimento del provino ed un piano azimutale x perpendicolare al provino stesso mentre la raccolta della luce avviene a 0° rispetto allo stesso piano. Questo tipo di geometria è sensibile alla rugosità superficiale del campione in quanto la particolare direzione della sorgente luminosa crea zone di ombra sul provino. Quindi due misurazioni fatte sulla stessa area di un oggetto con una certa rugosità possono dare risultati differenti se varia l'angolo tra la superficie del campione e lo strumento di misura. Attualmente gli strumenti che utilizzano questa geometria utilizzano un sistema di illuminazione costituito da più lampade disposte a formare un cerchio in modo che l'oggetto sia omogeneamente illuminato senza creare zone di ombra.

La geometria $di:8^\circ$ o $de:8^\circ$ è un particolare tipo di geometria che utilizza una sfera integratrice (ovvero un diffusore che non assorbe luce) che illumina il provino con luce diffusa e quindi elimina la sensibilità dello strumento alla rugosità superficiale del campione mentre la raccolta della luce avviene con un angolo di 8° rispetto alla normale. Le diciture di di e de si riferiscono alla possibilità di includere o escludere la componente di luce riflessa speculare che questo tipo di geometria determina. Con la sfera infatti si

misurano insieme la componente diffusa e direzionale (speculare) della luce riflessa. La diversità tra misura con componente di luce riflessa inclusa ed esclusa da una misura della lucidezza del provino.

Infine gli strumenti con misurazione a comparazione visiva sono utilizzati per particolari misurazioni ripetitive tipiche di alcuni settori merceologici ed il confronto viene fatto tra il campione ed un set di colori di riferimento. Questi strumenti sono realizzati in vari modi e sono di fatto dei comparatori di colore.

1.4 Il colore del legno

Il legno possiede particolari caratteristiche estetiche che sono determinate da diversi fattori tra cui il colore è uno dei più importanti (Broman, 2000).

Il colore, come descritto in precedenza, non è una proprietà intrinseca della materia ma è l'effetto di un fenomeno percettivo provocato da uno stimolo oggettivo, la luce, che arriva agli occhi, i quali elaborano un'informazione che viene interpretata soggettivamente dal cervello dell'osservatore. La percezione del colore dipende oggettivamente dalla luce diretta o riflessa dall'oggetto e soggettivamente dall'osservatore e dal suo contesto percettivo.

Considerando costanti le variabili dovute all'osservatore (ovvero adottando un osservatore standard) e all'illuminante, il colore del legno dipende essenzialmente da tre fattori: il colore delle pareti cellulari, il colore degli estrattivi e la quantità d'acqua presente sulla superficie (Giordano, 1999). L'acqua si lega alle pareti cellulari grazie alla presenza di gruppi idrossilici (Giordano, 1971), essa ha un indice di rifrazione diverso da quello del legno e quindi modifica la quantità di luce assorbita e riflessa. Quindi al variare della quantità di acqua presente sulle pareti cellulari varia il colore del legno. Queste considerazioni sono vere se si osserva una limitata area del legno tale da apparire colorimetricamente omogenea.

Però, un generico pezzo di legno di forma definita non appare mai colorimetricamente omogeneo, sono sempre riconoscibili differenze di colore tra aree contigue. Il colore del legno dipende quindi, oltre che da parete cellulare, estrattivi e acqua, da altri fattori che ne determinano il disegno e l'aspetto. In particolare la sezione di taglio e la fibratura fanno variare la tipologia di cellule superficiali osservate. Una sezione radiale è caratterizzata da una maggior quantità di superficie occupata dalle cellule dei raggi e da un'alternanza parallela tra legno primaticcio e legno tardivo. Al contrario, in sezione tangenziale l'influenza delle cellule dei raggi è minore, e l'alternanza tra legno primaticcio e tardivo è meno regolare con formazione delle fiammature che possono dar luogo ad ampie zone di un solo tipo di legno (Giordano, 1971).

La sensazione di colore delle pareti cellulari è generalmente vicina al bianco o ad un giallo poco saturo. Gli estrattivi, che si depositano nel durame del legno con la duramificazione, possono essere incolori o colorati. In quest'ultimo caso gli estrattivi conferiscono al legno la grande variabilità di colori riscontrabili tra un specie l'altra (Giordano, 1971).

Il colore del legno può essere alterato dall'attacco di funghi, i quali possono avere un'azione solo cromogena o alterare progressivamente le pareti cellulari. L'azione cromogena è data dall'estendersi sulla superficie e nell'interno del legno di micelio intensamente colorato che dà luogo a colorazioni verdi, azzurre o nerastre. I funghi che alterano le pareti cellulari causano un cambiamento del colore in quanto consumano selettivamente la cellulosa o la lignina facendo virare il colore rispettivamente al bruno (carie bruna) o al biancastro (carie bianca) (Giordano, 1971).

1.5 Invecchiamento naturale del legno

Per invecchiamento naturale si intende la lenta degradazione dei materiali esposti all'azione degli agenti atmosferici. I meccanismi di degradazione dipendono dai materiali ma la causa è una combinazione di fattori abiotici quali acqua, luce, vento e temperatura (Williams, 2005).

L'invecchiamento naturale del legno non va confuso con l'attacco di funghi cariogeni. Quest'ultimi possiedono enzimi capaci di digerire uno o più costituenti della parete cellulare e possono completamente degradare il legno nell'arco di un limitato periodo di tempo. Al contrario l'invecchiamento naturale è dovuto a fotodegradazione, dilavamento ed abrasione delle componenti cellulari ed è molto più lento della degradazione operata dai funghi cariogeni (Williams, 2005).

Il legno durante l'invecchiamento naturale subisce cambiamento di colore, fessurazioni, cambiamenti nella composizione chimica delle pareti cellulari, loro degradazione e scomparsa con conseguente perdita di superficie e aumento della scabrezza superficiale. I processi di degradazione della superficie del legno iniziano immediatamente dopo la sua esposizione agli agenti atmosferici. Inizialmente i raggi ultravioletti (UV) della luce solare determinano un processo di ossidazione fotochimica che porta ad un rapido cambiamento del colore del legno, successivamente l'azione combinata di tutti gli agenti atmosferici determina, oltre al cambiamento di colore, fessurazioni, aumento della scabrezza e una lenta erosione della superficie del legno (Giordano, 1971; Feist e Hon, 1984; Bowyer et al., 2003; Williams, 2005).

I processi di degradazione del legno avvengono a causa dell'assorbimento dei raggi solari che porta alla formazione di radicali liberi ed all'azione dell'acqua, dell'ossigeno e degli idroperossidi che si formano sulla superficie. I radicali liberi e gli idroperossidi causano una serie di reazioni chimiche che degradano i polimeri delle pareti cellulari tramite meccanismi non ancora del tutto chiariti (Williams, 2005). La lignina è il costituente della parete cellulare che viene maggiormente degradato (Hon, 1983; Hon e Chang, 1984; Moore e Owen, 2001), essa possiede particolari cromofori capaci di assorbire la radiazione UV (George et al. 2005). Diversi studi hanno dimostrato come la perdita di lignina inizia subito dopo l'esposizione ai raggi ultravioletti (Evans, 1988; Evans et al., 1996; Pandey e Pitman, 2002; Krishna e Pandey, 2005) e viene amplificata dalla lisciviazione dovuta all'azione delle precipitazioni sulla superficie del legno (Horn et al, 1992). Mitsui (2004) ha verificato che le lunghezze d'onda della luce solare pari a 400-500

nm causano la fotodegradazione degli estrattivi del legno e in generale un'elevata umidità determina una degradazione accelerata.

L'effetto della degradazione, misurato attraverso il cambiamento di colore, interessa uno spessore limitato della superficie del legno. Tale spessore è influenzato dalla densità del legno e dalla distribuzione delle lunghezze d'onda della luce visibile e ultravioletta, e può variare da 75 nm a 900 nm (Wang e Lin, 1991; Horn et al., 1992; Park et al., 1996; Kataoka e Kiguchi, 2001).

La maggiore sensibilità della lignina alla fotodegradazione è verificabile al microscopio osservando le superfici esposte ad invecchiamento naturale. In particolare è possibile osservare che la lamella mediana si degrada prima delle pareti cellulari in quanto ha una percentuale di lignina maggiore (Williams, 2005).

Williams ed altri autori (2001a, b e c) hanno effettuato una serie di studi al fine di misurare l'erosione dovuta ad invecchiamento naturale. Una prima serie di studi effettuata in America su *Thuja plicata* Donn, *Sequoia sempervirens* (D. Don) Endl. e, *Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco e *Pinus sp.*, durata 16 anni, ha dimostrato che i legni a maggiore densità hanno un'erosione minore rispetto a quelli a minore densità, ciò è osservabile anche attraverso la diversa erosione tra legno primaticcio e tardivo all'interno di un anello di accrescimento (Figura 1.11). Inoltre è stata misurata l'erosione sulle superfici radiali esposte verticalmente, la quale varia da 4,5 mm/100 anni per *Pinus sp.* a 9,5 mm/100 anni per *T. plicata*. Un'altra serie di studi su diverse specie di conifere e latifoglie americane è stata condotta al fine di verificare l'influenza dell'angolo di esposizione sull'erosione. In particolare è stata misurata l'erosione di campioni esposti a 0°, 45° e 90° rispetto all'orizzontale dopo 6 anni di esposizione. I risultati dimostrano che l'erosione a 90° è sensibilmente minore rispetto all'erosione a 45° mentre non vi è una grande differenza tra l'erosione a 45° e a 0° benché quest'ultima sia comunque maggiore. Gli autori ipotizzano che anche se la radiazione UV è maggiore a 0° la riduzione dell'effetto di dilavamento delle precipitazioni e il ristagnare dei prodotti di degradazione sulla superficie determinano una decelerazione dell'erosione.

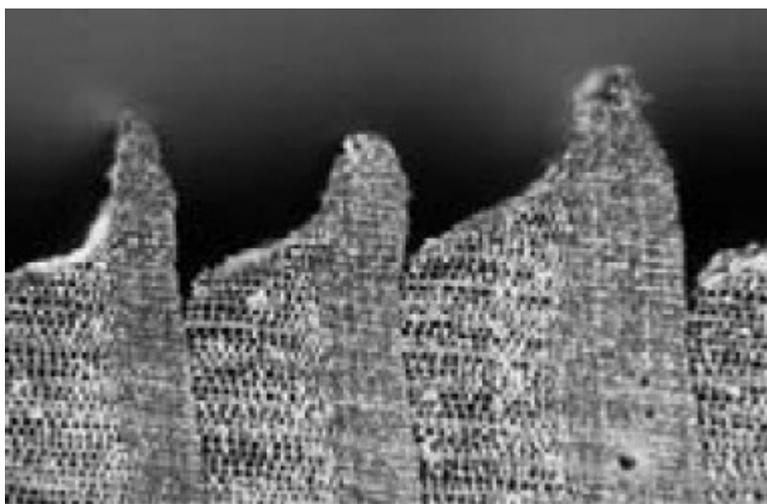


Figura 1.11 Differenza di erosione tra legno primaticcio e tradivo su Douglasia dopo 10 anni di invecchiamento naturale (Williams, 2005)

Sandberg (1999) ha verificato l'influenza della sezione sull'erosione. In un suo studio su pino silvestre (*Pinus sylvestris* L.) ed abete rosso (*Picea abies* L.) ha verificato che l'erosione è maggiore sulle sezioni tangenziali rispetto alle radiali.

L'effetto dei cicli di variazione di umidità determinato dalle precipitazioni causano la formazione di tensioni interne al legno che provocano la formazione di finissime fessurazioni longitudinali a livello della lamella mediana o nella parete. Queste fessurazioni rendono il legno più suscettibile alla disgregazione (Giordano, 1971).

L'erosione dipende quindi dall'anatomia del legno, dalla sezione e dall'angolo di esposizione oltre che alle variabili ambientali legate al sito di esposizione. In media l'erosione è pari a circa 6 mm/100 anni per le conifere e 3 mm/100 anni per le latifoglie. L'acqua ha un ruolo fondamentale nell'accelerare i processi degradativi determinati principalmente dai raggi UV. Le precipitazioni hanno un'azione abrasiva sulla superficie del legno, dilavano i prodotti di degradazione e le variazioni di umidità creano fessurazioni superficiali (Williams, 2005).

1.5.1 Cambiamento di colore del legno durante invecchiamento naturale

Il colore del legno subisce una serie di variazioni durante l'invecchiamento naturale (Williams, 2005). I costituenti delle pareti cellulari e gli estrattivi vengono degradati dalla luce solare attraverso modificazioni chimiche con conseguente variazione della quantità di luce assorbita e riflessa. Il primo costituente della parete cellulare che viene degradato, a causa dei raggi ultravioletti, è la lignina (Hon, 1983; Hon e Chang, 1984). I legni chiari esposti alla luce solare subiscono inizialmente un rapido ingiallimento che può verificarsi

anche solo dopo tre giorni di esposizione mentre nei legni scuri si ha scolorimento. Successivamente a causa dell'avanzare dei fenomeni degradativi che portano alla modificazione chimica dei componenti cellulari e degli estrattivi il legno subisce imbrunimento per poi tendere con il tempo a raggiungere un colore grigio (Giordano, 1971; Tolvaj e Faix, 1995 Sivrikaya et al., 2011; Teaca et al., 2013).

Le lunghezze d'onda dello spettro della luce solare che determinano l'ingiallimento del legno appartengono ai raggi ultravioletti ed in particolare risultano maggiormente attive le lunghezze d'onda tra 305 e 385 nm (Sandermann e Schlumbon, 1962). La degradazione della lignina causata dai raggi UV e la fotossidazione dei gruppi CH_2 in gruppi $\text{CH}(\text{OH})$ causano l'ingiallimento del legno di abete rosso (Muller et al., 2003). Zahri et al. (2007) hanno verificato la sensibilità di alcuni estrattivi di rovere e farnia ai raggi UV. Oltre alla lignina anche alcuni ellagitannini come acido ellagico, castalagina, acido gallico e vescalagina subiscono una rapida degradazione ad opera dei raggi UV e contribuiscono allo scolorimento del durame delle querce. Pandey (2005) durante una prova di esposizione ai raggi UV su *Pinus roxburghii* e *Hevea brasiliensis*, ha verificato che i valori L^* , a^* e b^* del sistema CIELab diminuiscono nel tempo mentre la differenza di colore ΔE^* aumenta all'aumentare del tempo di esposizione e che l'incremento della differenza di colore è maggiore nel primo periodo di esposizione. Inoltre il ΔE^* è relazionato con la velocità di formazione dei gruppi carbonilici e con la degradazione della lignina.

Anche la luce visibile è responsabile della modificazione chimica delle cellule del legno, in particolare è responsabile della degradazione di molti estrattivi (Mitsui, 2004). Suttie (2006) riporta che il 30% del cambiamento di colore di pino silvestre e abete rosso (ΔE^*) è dovuto alle lunghezze d'onda comprese tra 400 e 750 nm.

Il legno durante invecchiamento naturale subisce una perdita di luminosità e di saturazione, che sono condizionati dal tempo e dal luogo di esposizione in quanto al variare della latitudine e dell'altitudine varia l'intensità della luce solare e il clima.

Schnabel et al. (2009) hanno verificato la differenza di variazione di colore tra due diverse località europee su campioni di abete bianco (*Abies alba* Mill.) e larice (*Larix decidua* Mill.) durante una prova di invecchiamento naturale di un anno. I campioni sono stati esposti a sud con un'angolazione di 45° rispetto all'orizzontale. Per entrambe le specie e località hanno osservato un decremento del valore di luminosità (L^*) con una velocità maggiore nel primo periodo e successivamente sempre minore fino ad essere trascurabile nell'ultimo periodo. Al contrario i valori di a^* e b^* aumentano in un primo periodo di circa 50 giorni con conseguente aumento della saturazione, mentre

diminuiscono successivamente con un massimo di velocità nel primo periodo di diminuzione, segue un calo della velocità che diviene quasi pari a 0 nell'ultimo periodo di osservazione (Figura 1.12). Inoltre affermano che la variazione di colore tra la stessa specie esposta in località diverse è differente e che gli effetti dell'invecchiamento naturale non possono essere comparati tra due diverse località.

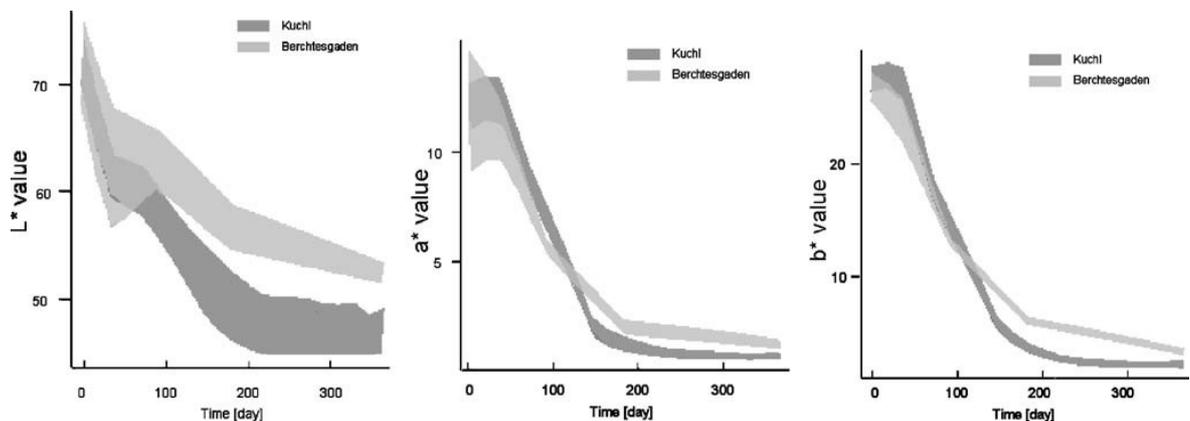


Figura 1.12 Andamento dei valori L^* , a^* , b^* di campioni di larice durante una prova di invecchiamento naturale di un anno in due diverse località (Schnabel et al. 2009)

Rüther e Jelle (2013) hanno voluto verificare l'influenza dell'esposizione sul cambiamento di colore e cercare una correlazione tra radiazione solare e direzione del vento durante le piogge e cambiamento di colore del legno. Il periodo di esposizione è stato di 1244 giorni, il luogo di esposizione è situato in Norvegia e sono stati utilizzati campioni di diverse specie sia trattati con vernici che non trattati. Su campioni di pino silvestre non trattato l'andamento dei parametri colorimetrici L^* , a^* , b^* è simile a quello descritto da Schnabel et al. (2009) su abete bianco e larice ma più dilazionato nel tempo. In particolare il valore L^* subisce un rapido decremento nei primi 100 giorni di esposizione per poi continuare a diminuire ma con una velocità minore, i valori a^* e b^* aumentano nel primo periodo per poi diminuire con una velocità sempre minore. Questo andamento dei valori a^* e b^* è compatibile con l'ingiallimento che subiscono le conifere nel primo periodo di esposizione seguito da imbrunimento e ingrigimento, durante l'ingiallimento la saturazione del legno aumenta sino a raggiungere un massimo per poi diminuire ed arrivare sempre più ad una colorazione meno satura e tendente al grigio. I risultati della prova per differenti esposizioni mostrano un cambiamento di colore (ΔE^*) maggiore sui campioni esposti a sud e con un angolo di 30° rispetto all'orizzontale (tutti gli altri campioni sono stati esposti con un angolo di 90°) e quelli esposti ad est, mentre i campioni esposti a sud, ovest e nord hanno avuto una variazione minore rispetto ai precedenti ma simile tra loro

(Tabella 1.1). Gli autori spiegano che il maggior ΔE^* dei campioni esposti a sud con un'inclinazione di 30° ed esposti a est è dovuta nel primo caso alla maggior radiazione solare incidente sulla superficie, e nel secondo caso alle precipitazioni in quanto l'est è la direzione prevalente del vento. Quest'ultimo risultato lega l'azione di dilavamento della pioggia di estrattivi e composti parzialmente degradati al cambiamento di colore. Inoltre gli autori riportano che non è stata trovata nessuna relazione diretta tra fattori ambientali ed entità del cambiamento di colore del legno.

Tabella 1.1 Valori colorimetrici iniziali e finali di campioni di pino silvestre dopo invecchiamento naturale di 1244 giorni, differenze tra diverse esposizioni (Rüther e Jelle, 2013)

		Exposure direction				
		North	South	East	West	Rack
Initial color values	L^*	78.4 ± 4.0	78.2 ± 4.7	75.9 ± 4.4	74.9 ± 4.0	75.6 ± 4.6
	a^*	8.0 ± 1.8	8.1 ± 1.8	9.9 ± 2.2	11.0 ± 1.7	10.2 ± 1.9
	b^*	26.2 ± 3.3	26.7 ± 3.4	28.6 ± 3.2	31.7 ± 3.0	29.1 ± 3.0
	C^*	27.4	27.9	30.3	33.5	30.8
Final color values	L^*	66.3 ± 6.3	66.1 ± 6.9	65.7 ± 6.7	54.2 ± 7.2	49.6 ± 6.7
	a^*	0.9 ± 1.4	1.3 ± 1.8	3.1 ± 1.9	-2.0 ± 1.1	-2.5 ± 0.9
	b^*	7.2 ± 2.8	10.5 ± 3.4	13.2 ± 3.4	3.8 ± 2.1	4.6 ± 1.5
	C^*	7.2	10.6	13.6	4.2	5.3
Color differences	ΔE	23.6	21.3	19.7	37.1	37.9
	$\Sigma \Delta E$	53.5	55.3	52.4	61.5	63.5
	ΔC^*	20.1	17.3	16.7	29.3	25.6

Dalle considerazione generali su tutti i campioni utilizzati nella prova, gli autori descrivono una diminuzione dei valori L^* nel tempo per tutti i campioni non trattati mentre descrivono un aumento degli stessi valori per quelli trattati con prodotti vernicianti. Mentre i valori di a^* e di b^* diminuiscono nel tempo e per quanto riguarda i valori di a^* passano da valori del rosso a valori del verde in tutte le specie e trattamenti esaminati.

1.5.2 Trattamenti per prevenire l'invecchiamento ed il cambiamento di colore del legno

L'invecchiamento, e di conseguenza il cambiamento di colore, può essere ritardato utilizzando dei trattamenti che proteggono il legno dalla luce e dall'acqua. Questi si dividono in trattamenti chimici, termici ed applicazione di vernici (Wilkinson, 1979; Bowyer et al., 2003; Bulian, 2004; George et al., 2005).

I trattamenti chimici prevedono la formazione di legami covalenti tra legno e semplici reagenti, ciò li differenzia dai processi di impregnazione ed altre tipologie di prodotti vernicianti utilizzati per il legno (Rowell, 2005). Il metodo più efficace prevede la sostituzione dei gruppi OH della lignina tramite acetilazione. Attraverso l'uso di anidride acetilica o ketene gli ossidrili vengono sostituiti da gruppi acetilici. Il legno acetilato risulta

essere meno sensibile alla fotodegradazione e meno igroscopico limitando i movimenti dimensionali dovuti a variazioni di umidità. In seguito al trattamento di acetilazione il colore del legno subisce un leggero imbrunimento (Rowell, 2005; George et al. 2005).

Tramite esposizione ad alte temperature (180-250°) e in atmosfera controllata è possibile aumentare la stabilità dimensionale e la durabilità del legno. Di contro, le alte temperature causano uno scadimento delle caratteristiche meccaniche, per questo motivo i trattamenti termici non possono essere eseguiti su legno strutturale ma solo su manufatti che non devono essere progettati per resistere a determinate sollecitazioni. Il trattamento termico causa inoltre imbrunimento e aumento della stabilità del colore nel tempo (Yildiz et al., 2011; Srinivas e Pandey, 2012). Tale stabilità dipende molto dalle specie, George et al. (2005) riportano risultati positivi sulla stabilità del colore delle conifere e negativi per le latifoglie.

Al fine di ritardare l'effetto dell'invecchiamento naturale, sulla superficie dei manufatti in legno possono essere applicati dei rivestimenti in grado di fungere da schermo protettivo. Le vernici per legno sono prodotti liquidi che a seguito di essiccazione formano una pellicola solida sulla superficie, detta film. I prodotti vernicianti sono costituiti da un legante che crea lo strato filmogeno e da additivi e coloranti (Bulian, 2004).

I leganti devono avere un'adesione perfetta al supporto, una flessibilità tale da poter seguire i movimenti dimensionali del legno, una durezza sufficiente a sopportare gli attriti e le azioni abrasive ed una durevolezza nei confronti degli agenti biotici ed abiotici. Essi sono macromolecole organiche, spesso polimeri solidi o sostanze più semplici, solitamente solubili in un solvente (Giordano, 1983).

Oli e resine di origine vegetale costituiscono la più antica classe di leganti, attualmente vengono raramente utilizzati in quanto sono stati sostituiti dalle resine sintetiche. Le due tipologie di resine naturali che ancora oggi hanno un loro uso nella formulazione di prodotti vernicianti sono la gommalacca, una secrezione animale dell'insetto *Tachardia lacca* Kerr, e la colofonia che si ricava dalla resina delle conifere (Bulian, 2004).

I leganti sintetici si ottengono da derivati del petrolio o oli di catrame, ne esistono di diversi tipi tra cui i principali sono: resine alchidiche, resine poliuretatiche, resine poliesteri, resine acriliche, resine ureiche e melamminiche e resine viniliche. Le varie tipologie si differenziano, oltre che per la loro composizione chimica, per le caratteristiche di durabilità, elasticità, applicabilità, velocità di essiccazione ecc., alcuni tipi di resine, come le ureiche e melamminiche, vengono attualmente poco utilizzate in quanto molto

inquinanti. I solventi che vengono utilizzati per produrre le resine sintetiche possono essere di origine organica, o acqua. Quest'ultima tipologia, in cui l'acqua rappresenta il componente liquido più abbondante, prende il nome di prodotti vernicianti all'acqua i quali hanno una minore emissione di sostanze organiche volatili e un minor rischio di incendi (Giordano, 1983; Bulian, 2004).

Gli additivi dei prodotti vernicianti sono dei componenti che, aggiunti in piccole quantità, conferiscono particolari caratteristiche al prodotto o ne migliorano la sua durabilità ed applicabilità. Tra questi, gli assorbitori di raggi UV sono sostanze che assorbono la radiazione ultravioletta e proteggono dalla degradazione sia il film di prodotto verniciante sia il legno. Spesso sono utilizzati dei derivati del benzofenone, del benzotriazolo o della feniltriazina. Gli assorbitori UV si distinguono soprattutto in base allo spettro di assorbimento e dalla stabilità nel tempo. Un'altra importante categoria di additivi che proteggono dalla fotodegradazione operata principalmente dai raggi UV sono i captatori di radicali. Queste sostanze vengono aggiunte ai prodotti vernicianti per esterno per impedire che la formazione di radicali degradino il film verniciante; sono detti ammine stericamente impedito (HALS) e si legano ai radicali che si formano sulla superficie formando composti stabili (Bulian, 2004; George, 2005).

I biocidi sono additivi che vengono aggiunti in piccole quantità agli impregnati destinati ad uso esterno. Queste sostanze tossiche impediscono o comunque limitano l'attacco di organismi che degradano il legno quali funghi ed insetti. Tra i biocidi più utilizzati vi è lo iodo propil butil carbammato (IPBC). Leggi specifiche ed autorizzazioni sanitarie regolano l'utilizzo di questi prodotti (Bulian, 2004).

I coloranti vengono aggiunti ai prodotti vernicianti con lo scopo di modificarne le loro caratteristiche estetiche, inoltre svolgono un'azione di schermo nei confronti dei raggi solari proteggendo il legno dall'invecchiamento (Bulian, 2004). Negli ultimi anni sono aumentati i consumatori che richiedono prodotti vernicianti trasparenti o semitrasparenti al fine di valorizzare il colore naturale, il disegno e la figura del legno. Le vernici trasparenti hanno una minore efficacia nei confronti della protezione del legno della fotodegradazione a causa della ridotta presenza di molecole capaci di assorbire o schermare i raggi ultravioletti (George, 2005).

In base alle proprie caratteristiche e funzioni i prodotti vernicianti possono essere raggruppati in categorie. Una suddivisione prevede di raggrupparli in base alla caratteristica di creare o no un film sulla superficie (Bulian, 2004).

I prodotti non filmati si dividono in tinte, mordenti ed impregnanti. Alle prime due categorie appartengono una serie di prodotti che conferiscono una particolare colorazione al legno. Gli impregnanti, invece, sono una categoria di prodotti che vengono utilizzati come primo trattamento per il legno destinato ad ambienti esterni. Hanno la funzione di tingere il legno, al fine di preservarlo dai raggi solari, e di proteggerlo dall'aggressione di agenti biotici. Esistono anche impregnanti trasparenti che non proteggono dalla radiazione solare ma conservano la funzione biocida. Non formando un vero e proprio film non proteggono il legno dalle variazioni di umidità, possono essere usati come trattamento unico in quei casi in cui i movimenti dimensionali non sono importanti (Bulian, 2004).

I prodotti filmanti si dividono in fondi, stucchi e finiture. I fondi hanno la funzione di aderire adeguatamente al legno al fine di creare una superficie liscia e regolare adatta all'applicazione della finitura. Gli stucchi sono una classe particolare di prodotti vernicianti di fondo per interni, hanno la caratteristica di avere un alto potere riempitivo costituendo un film di elevato spessore. Le finiture rappresentano l'ultima mano di un ciclo di verniciatura, devono conferire le caratteristiche estetiche finali al manufatto ed essere sufficientemente elastiche per poter seguire adeguatamente i movimenti dimensionali del legno o degli strati sottostanti. Si dividono in finiture per interni ed esterni: mentre nella prima categoria sono maggiormente importanti le caratteristiche estetiche, nella finiture per esterni è molto importante la resistenza agli agenti atmosferici. Nelle finiture per esterni sono presenti filtri UV, captatori di radicali e particolari pigmenti inorganici come ossidi di ferro e biossidi di titanio che, nel caso di vernici semitrasparenti sono aggiunti allo scopo di proteggere il manufatto dalla fotodegradazione (Bulian, 2004).

Le varie specie legnose possono reagire in modo diverso alle varie tipologie di prodotti vernicianti in quanto differenze di estrattivi e della composizione della parete cellulare possono influenzare le loro prestazioni (Giordano, 1983). Turkulin et al. (1997) hanno esposto ad invecchiamento naturale campioni verniciati di abete rosso e pino silvestre. Per la prova sono stati impiegati sia vernici colorate che semitrasparenti. Gli autori riportano che la degradazione fra le due specie è comparabile ma l'abete rosso ha subito meno cambiamenti strutturali.

1.6 Obiettivi e finalità del lavoro di tesi

A seconda della specie, del clima e del tipo di trattamento utilizzato, il legno esposto ad invecchiamento naturale può degradarsi in maniera differente. Williams et al. (2005) ribadiscono che attraverso la comprensione dei meccanismi che determinano i cambiamenti fisico-chimici del legno esposto ad agenti abiotici e dei metodi per ritardare o inibire tale degradazione è possibile massimizzare la durata e la funzionalità di ogni tipo di prodotto legnoso in ogni tipo di clima. Il cambiamento di colore va a modificare le caratteristiche estetiche del legno e di conseguenza il gradimento da parte del consumatore.

Il presente lavoro di tesi si pone la finalità principale di fornire indicazioni utili ai produttori di serramenti e di prodotti vernicianti sul cambiamento di colore delle principali specie e trattamenti usati nella realizzazione di serramenti quando esposti ad invecchiamento naturale.

Gli obiettivi del presente studio sono di descrivere e quantificare il cambiamento di colore di diverse specie trattate e non trattate in relazione alla loro esposizione, di individuare le specie con un colore naturalmente più stabile e di confrontare l'effetto di diversi trattamenti sul cambiamento di colore al fine di verificare un'eventuale interazione tra specie e trattamento utilizzato. I risultati di questo studio possono essere utilizzati per sviluppare un modello matematico di simulazione del cambiamento di colore del legno esposto ad invecchiamento naturale.

2 Materiali e metodi

2.1 Indagine conoscitiva sulle caratteristiche dei serramenti in legno in Italia

Al fine di ottenere uno studio attinente all'attuale mercato italiano dei serramenti in legno, è stata effettuata un'indagine conoscitiva sulle principali caratteristiche di quest'ultimi. Ad un campione di aziende italiane produttrici di serramenti in legno, tramite intervista via e-mail è stato chiesto di indicare:

- le principali specie legnose utilizzate;
- la sezione maggiormente utilizzata tra longitudinale radiale e longitudinale trasversale;
- le principali tipologie di prodotti vernicianti impiegati nel trattamento dei prodotti realizzati.

Il campione è stato scelto in modo random, grazie all'utilizzo del motore di ricerca Pagine Gialle (Seat Pagine Gialle S.p.A. 2014). In questo modo è stato possibile ottenere un elenco casuale delle aziende italiane produttrici di serramenti, a cui è stata inviata l'intervista via mail.

Quest'ultima è stata inviata a 340 aziende di cui, secondo la ripartizione territoriale dell'Istat (ISTAT, 2014), il 74% ha sede aziendale nel Nord Italia, il 14% nel Centro ed il 12% nel Sud ed isole. Le aziende che hanno risposto all'intervista sono 82 (24% del totale), di cui l'87% ha fornito informazioni sulle specie utilizzate, il 37% ha indicato la sezione maggiormente usata ed il 65% ha comunicato le principali tipologie di prodotti vernicianti utilizzati.

Dai risultati dell'indagine è emersa una difficoltà di comprensione delle domande da parte degli intervistati che spesso ha richiesto successive mail di chiarimento. In particolare sono risultati di difficile comprensione i termini “specie legnosa” e “sezione”. In ambito produttivo le specie vengono indicate con nomi commerciali che possono indicare più di una specie, ad esempio con il nome commerciale “rovere” si possono indicare le specie rovere (*Quercus petraea* Liebl.), farnia (*Quercus robur* L.) e roverella (*Quercus pubescens* Willd.) oppure più nomi commerciali possono indicare la stessa specie, ad esempio la specie abete rosso (*Picea abies* L.) può essere indicata dai nomi commerciali “abete di Svezia” ed “abete d'Austria” (Giordano, 1997b). Per questo motivo nei risultati dell'indagine le specie sono indicate con i loro nomi commerciali. Per quanto riguarda la

sezione utilizzata essa non viene specificata in radiale e tangenziale ma vengono utilizzati rispettivamente i termini “rigatino” e “fiammato” riferiti alle superfici maggiori dei segati.

I vari legni utilizzati nella costruzione di serramenti si riferiscono a 33 nomi commerciali diversi di cui i più utilizzati sono il rovere, il pino di Svezia, l’abete di Svezia, il larice, il douglas, l’hemlock, l’okoume ed il castagno. Il grafico seguente mostra i legni maggiormente utilizzati espressi in percentuale di aziende che lo utilizzano sulle aziende che hanno indicato i legni maggiormente utilizzati (Figura 2.1).

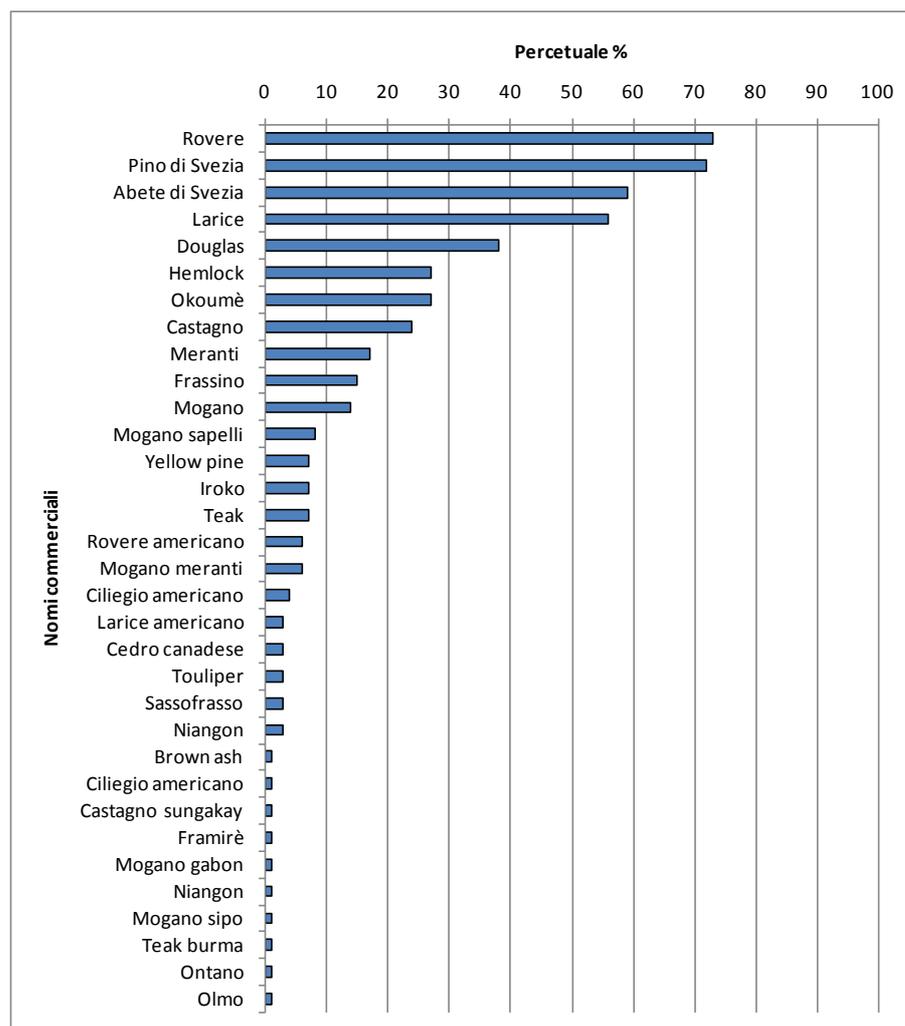


Figura 2.1 Legni maggiormente utilizzati nella costruzione di serramenti in Italia, in percentuale di aziende che li utilizzano sulle aziende che hanno risposto all’intervista

Per quanto riguarda le tavole maggiormente utilizzate, dall’indagine è emerso che i serramenti che utilizzano tavole radiali (ovvero rigatino) hanno una qualità maggiore rispetto ai serramenti che utilizzano tavole tangenziali (ovvero fiammato) in quanto hanno una maggiore stabilità dimensionale ed un minor degrado (Giordano, 1971; Sandberg, 1999). In particolare i serramenti in legno di conifere vengono principalmente realizzati

utilizzando il rigatino, mentre i serramenti in latifoglie vengono realizzati utilizzando entrambe le tipologie di tavole a seconda della qualità richiesta. Quindi le aziende che lavorano principalmente legni di conifere utilizzano maggiormente la tavole radiali, mentre le aziende che lavorano latifoglie le utilizzano entrambe a seconda della qualità che si vuole ottenere. L'informazione generica richiesta dall'intervista non si è dimostrata sufficiente a definire con precisione la realtà dei serramenti in legno, e spesso sono state necessarie successive mail di chiarimento che hanno permesso di definire le indicazioni sopra descritte. Per questi motivi, i risultati relativi alla sezione maggiormente utilizzata non sono stati riassunti in un grafico.

Il 94% delle aziende che hanno comunicato le tipologie di prodotti vernicianti ha dichiarato di utilizzare resine acriliche all'acqua, il 2% utilizza vernici naturali costituite da estratti vegetali e composti minerali mentre il restante 4% utilizza entrambe le categorie (Figura 2.2).

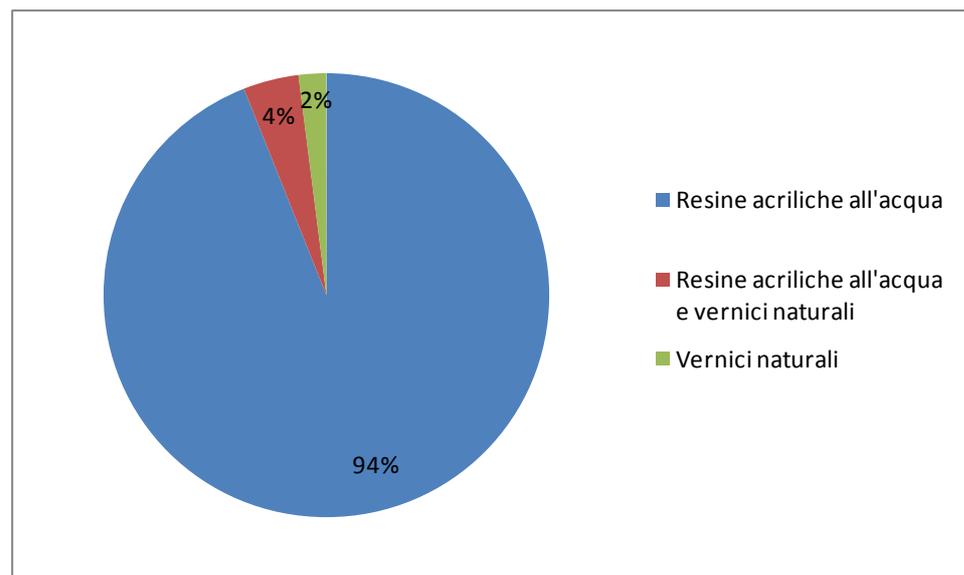


Figura 2.2 Ripartizione percentuale delle tipologie di prodotti vernicianti utilizzati dalle aziende italiane che producono serramenti in legno; risultati dell'intervista

In particolare il 36% delle aziende che utilizzano resine acriliche all'acqua ha specificato di trattare i serramenti con un ciclo a tre mani costituito da impregnate, fondo e finitura, il 14% utilizza invece un ciclo a quattro mani costituito da impregnante, fondo, intermedio e finitura, mentre il restante 50% non ha specificato il ciclo adoperato (Figura 2.3).

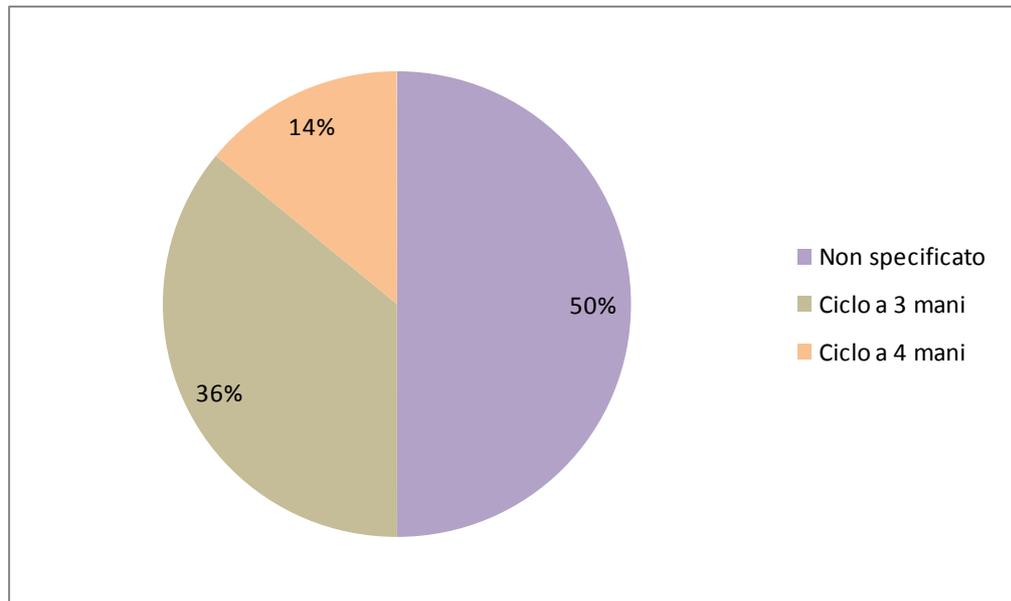


Figura 2.3 Ripartizione percentuale delle tipologie di cicli utilizzati dalle aziende italiane produttrici di serramenti in legno che utilizzano resine epossidiche all'acqua; risultati dell'intervista

2.2 Specie e vernici utilizzate

In base ai risultati dell'indagine è stato scelto di utilizzare per il presente studio le 4 specie maggiormente utilizzate dalle aziende italiane ed il castagno. La scelta del castagno è giustificata dal fatto che, come comunicato dagli stessi produttori è particolarmente utilizzato nel Centro Italia. In particolare sono state scelte le seguenti specie: abete rosso (*Picea abies* L.), castagno (*Castanea sativa* Miller), larice (*Larix decidua* Mill.), pino silvestre (*Pinus sylvestris* L.) e rovere (*Quercus petraea* Liebl.) o farnia (*Quercus robur* L.). Con il riconoscimento macroscopico e microscopico non è possibile distinguere il rovere dalla farnia in quanto hanno le stesse caratteristiche, quindi non è stato possibile distinguerli (Nardi Berti, 1994). Inoltre come già specificato queste due specie vengono spesso commercializzate insieme con il nome generico di "rovere" (Giordano, 1997b; Nardi Berti, 1994).

I campioni utilizzati sono rappresentati da tavole radiali in quanto sono maggiormente utilizzate nei serramenti in legno di conifere e conferiscono una migliore qualità ai serramenti di latifoglie.

Per la verniciatura sono state utilizzate sia resine acriliche all'acqua con ciclo a tre mani di impregnate, fondo e finitura, sia vernici naturali. La scelta delle resine acriliche all'acqua con ciclo a tre mani deriva dai risultati dell'indagine, mentre le vernici naturali, anche se rappresentano una piccola percentuale del totale, sono state scelte in quanto alternative ed a basso impatto ambientale (SOLAS, 2014).

Per la realizzazione del presente studio è stato scelto di utilizzare 3 campioni per ogni specie (18 in totale) di cui uno non trattato, uno trattato con resine acriliche all'acqua con ciclo a tre mani di impregnate, fondo e finitura ed uno trattato con vernici naturali con ciclo a due mani di impregnate e finitura.

2.3 Caratteristiche dei campioni

Per la realizzazione del presente studio sono stati utilizzati 3 campioni per ogni specie, costituiti da tavolette radiali di durame senza alterazioni di colore, senza legno di reazione e con una limitata presenza di difetti in quanto non è stato possibile reperire campioni di legno netto. I 3 campioni di ogni singola specie sono stati ricavati a partire da un'unica tavola, già essiccata, al fine di mantenere un'omogeneità genetica.

La provenienza geografica dei campioni è: Slovenia per il rovere, Trento (Italia) per il larice, Francia per il castagno, Russia per il pino di Svezia e Italia per l'abete di Svezia.

I campioni standard hanno le seguenti dimensioni: altezza 25 cm, lunghezza 13,5 cm e larghezza 2 cm (Figura 2.4). Per alcuni campioni non è stato possibile mantenere le dimensioni standard a causa di difficoltà di reperibilità del materiale, ed in particolare ciò non è stato possibile per i campioni di castagno (dimensioni: 25 cm x 12,5 cm x 2 cm) e pino di Svezia (dimensioni: 25cm x 12,2 cm x 1 cm).

Sui campioni sono stati realizzati due fori di 3 mm di diametro localizzati a 1,5 cm dal bordo inferiore e a 2 cm dal bordo destro e sinistro (Figura 2.4). Questi fori sono utilizzati per ancorare i campioni ad un supporto che consente di mantenerli fermi (Figura 2.5).

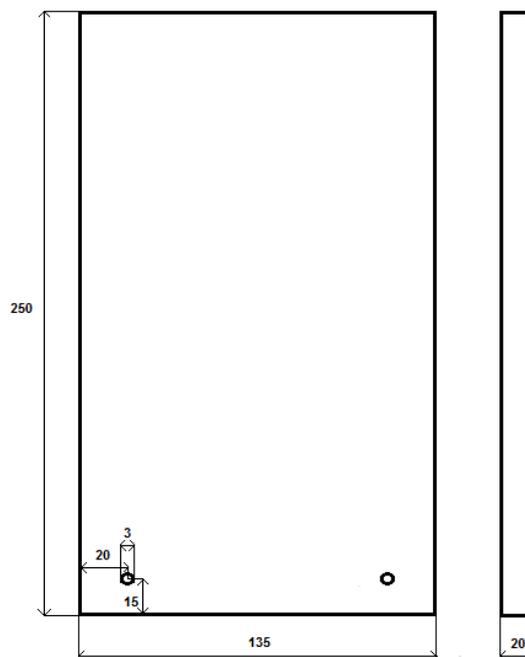


Figura 2.4 Dimensioni del campione standard, misure in mm

I campioni, dopo essere stati tagliati con una sega elettrica, sono stati piallati con una pialla a spessore e successivamente levigati a mano su tutte le superfici con carta abrasiva 120 e successivamente con carta abrasiva 180.

Ogni campione è stato nominato in basso in posizione centrale su entrambe le superfici maggiori tramite un pennarello nero. Il sistema di denominazione impiegato, consente di specificare la specie, il trattamento e l'esposizione della superficie. In particolare ogni nome è composto dalla sigla del nome scientifico (CS = castagno, LD = larice, PA = abete rosso, PS = pino silvestre, QR = rovere), da un numero che identifica il trattamento usato (1 = non trattato, 2 = vernici naturali, 3 = resine acriliche) e dalla sigla dell'esposizione a cui è soggetto (S = sud, N = nord). I nomi sono stati scritti al fine di poter orientare correttamente i campioni e di evitare errori di riconoscimento durante la raccolta dati. Ad esempio la denominazione CS1S è relativa al campione di *C. sativa*, non trattato ed esposto a sud.

2.4 Caratteristiche delle vernici

Sono stati realizzati dei campioni trattati con resine acriliche all'acqua e campioni trattati con vernici naturali a basso impatto ambientale.

Il trattamento con vernici naturali è stato eseguito con un ciclo di verniciatura a due mani di impregnate e finitura. L'impregnate utilizzato è un prodotto incolore ai sali di boro che protegge da attacchi biotici e agenti abiotici. L'impregnante è composto da acqua, olio di lino e standolio di tung, resinato di calcio, olio turco, caseina, lecitina di soia, da meno dello 0,25% di oli vegetali in emulsione, idrossido di sodio ed essiccante al ferro e, in base al colore, da ossidi di ferro e nero d'ossa. Il prodotto è esente da resine acriliche, viniliche, alchidiche, poliuretatiche, isoalifati, biocidi e da sostanze tossiche in generale (SOLAS, 2014). La finitura utilizzata è un prodotto verniciante con una colorazione chiara che ha un'azione impregnate, nutriente, idrorepellente traspirante e protettiva di lunga durata, ha la stessa composizione dell'impregnate precedentemente descritto ed è esente da sostanze tossiche. La colorazione è data da pigmenti naturali fotostabili (SOLAS, 2014).

Il trattamento con resine acriliche all'acqua è stato eseguito con un ciclo di verniciatura a tre mani di impregnante, fondo e finitura. L'impregnate è una resina all'acqua trasparente idoneo per la protezione di legni di conifere e latifoglie esposte all'esterno. Il fondo e la finitura sono resine acriliche all'acqua con una colorazione chiara facenti parte di un ciclo di vernici per serramenti esterni trasparente; ovvero che mantengono visibile il disegno e la figura e le differenze di colore tra le varie specie utilizzate. Questi prodotti contengono una dose ottimale di assorbitori UV, catturatori di radicali e pigmenti coprenti (SAYERLACK, 2014).

I prodotti impiegati non hanno una colorazione trasparente in quanto la minor efficacia nei confronti della fotodegradazione ne limita l'uso (Bulian, 2004; Williams, 2005). I produttori di serramenti preferiscono utilizzare prodotti colorati al fine di garantire una maggiore durata dei prodotti finiti. Le vernici utilizzate comunque mantengono visibili il disegno, la figura e le differenze di colore delle varie specie trattate.

2.5 Verniciatura dei campioni

I campioni, dopo essere stati levigati con carta abrasiva e puliti dai residui tramite aria compressa, sono stati verniciati a mano mediante l'uso di un pennello apposito per il legno. La verniciatura è stata resa agevole grazie all'utilizzo di un supporto che ha mantenuto i campioni in posizioni verticale e ha permesso di verniciare contemporaneamente tutte le superfici al fine di costituire una protezione omogenea e senza soluzioni di continuità. Tale supporto è costituito da un telaio in legno con inchiodati dei ferri forati ad L su cui, tramite viti e bulloni, sono stati fissati i campioni sfruttando i loro due fori presenti.

I campioni trattati con vernici naturali sono stati trattati con una prima mano di impregnate, una leggera spagliettatura con carta abrasiva 180 e una seconda mano di prodotto, seguito da un'altra leggera spagliettatura sempre con carta abrasiva 180 e da una terza mano di impregnate così come consigliato dalla casa produttrice. Successivamente è stata applicata una mano di finitura, seguita da una leggera spagliettatura con carta abrasiva 180 e da una seconda mano di finitura come consigliato dalla casa produttrice. Tra una mano e l'altra è stato atteso il tempo necessario a consentire la completa asciugatura del prodotto applicato.

Il trattamento con resine acriliche è stato effettuato applicando una mano di impregnate, seguita da una mano di fondo e da una mano di finitura senza spagliettatura tra una mano e l'altra in quanto non consigliata dalla casa produttrice. Anche in questo caso, tra un'applicazione e l'altra è stato atteso il tempo necessario a consentire la completa asciugatura del prodotto. Queste resine, a differenza delle vernici naturali, non sono formulati per un'applicazione a pennello ma vista l'impossibilità di utilizzare sistemi di verniciatura industriale e al fine di mantenere una certa omogeneità delle variabili sperimentali sono state comunque applicate a pennello.

2.6 Modalità e sito di esposizione

La prova di invecchiamento naturale ha interessato il periodo che va dal 23/01/2014 al 28/08/2014 per un totale di 217 giorni. I campioni sono stati esposti in località Legnaro in provincia di Padova, Italia, all'interno del campus Agripolis dell'Università degli studi di Padova (45°20'26"52 N, 11°58'0"12 E).

Grazie alla realizzazione di un apposito supporto metallico (Figura 2.5) è stato possibile esporre i campioni con un angolo di 90° rispetto all'orizzontale. La scelta di tale angolo deriva dal voler simulare le condizioni di esposizione dei serramenti che tipicamente sono posti in posizione verticale. Al contrario la norma UNI EN 927-3 (2012) "Prodotti e cicli di verniciatura per legno per impieghi esterni. Parte 3: prova di invecchiamento naturale" prevede di esporre i campioni con un angolo di 45° rispetto all'orizzontale ma per il motivo di cui sopra è stato scelto un angolo differente. Il supporto è stato fissato al suolo tramite dei picchetti ed orientato in direzione est-ovest affinché la superficie maggiore dei campioni risulti orientata in direzione sud-nord (Figura 2.6). Esso è costituito da una barra forata che consente, mediante l'utilizzo di viti e bulloni, di fissare i campioni in posizione verticale e di mantenerli a circa 80 cm dal suolo. In particolare le viti, inserite nei fori del campione (Figura 2.4), collegano quest'ultimo alla barra forata ed i bulloni mantengono saldo il collegamento fra i due componenti. Al fine di evitare ristagni di umidità ed inconvenienti dovuti alla reazione tra estrattivi del legno e oggetti metalli (Giordano, 1971) sono state inserite due rondelle tra la barra ed i campioni, inoltre le viti sono state protette con una vernice acrilica spray e sono stati inseriti dei piccoli elementi in plastica tra legno e parti metalliche. La scelta di fissare i campioni al supporto nella maniera precedentemente descritta e visibile nella Figura 2.6, deriva dal fatto che un'eventuale interazione tra metallo e legno con formazione di macchie non influenzerebbe i risultati, in quanto nella zona inferiore dei campioni non sono previste misure e gli eventuali prodotti di reazione non sporcherebbero per lisciviazione la superficie delle aree misurate.

I campioni sono stati esposti da est verso ovest secondo la tipologia di trattamento (campioni non trattati, campioni trattati con vernici naturale e campioni trattati con resine acriliche) e l'ordine alfabetico dei nomi scientifici della specie.



Figura 2.5 Supporto per l'esposizione dei campioni



Figura 2.6 Campioni esposti ad invecchiamento naturale, modalità e sito di esposizione

2.7 Raccolta ed elaborazione dati

2.7.1 Strumenti colorimetrici impiegati

Il colore è stato misurato con un colorimetro tristimolo digitale della Eoptis, modello CLM-194 (Figura 2.7). Quest'ultimo è uno strumento portatile in grado di effettuare rilevamenti colorimetrici con affidabilità superiore a quella dell'occhio umano (Eoptis, 2013a).

Il sensore di colore è in accordo con le curve spettrali secondo lo standard CIE 1931 (Figura 1.5); La ripetibilità di misura è pari a $0,3 \Delta E^*$. Il sistema di illuminazione ha una geometria $45^\circ \times 0^\circ$ a riflessione speculare esclusa, è formato da 16 LED disposti in maniera circolare ed è in grado di illuminare omogeneamente il campione senza creare zone d'ombra. L'illuminante è il D65 e lo strumento utilizza un osservatore standard CIE 1931 per visione foveale con campo visivo di 2° . Il colorimetro lavora a contatto con la superficie dei campioni ed ha un diametro di misura di 12 mm, ovvero, calcola i valori colorimetrici mediando i dati di un'area di 12 mm di diametro. Lo strumento di misura è dotato di stabilità a lungo termine, è comunque disponibile un bianco di riferimento per la sua calibrazione (Figura 2.8; Eoptis, 2013a; Eoptis, 2013b).

Il colorimetro si interfaccia con un personal computer tramite porta USB, grazie ad un software in dotazione (CLM194Interface) è possibile visualizzare e salvare i dati colorimetrici misurati secondo il riferimento XYZ CIE 1931. Il software effettua in automatico le conversioni nei sistemi CIE RGB, Yyz, $L^*a^*b^*$, $L^*u^*v^*$ e $L^*c^*h^*$. I dati colorimetrici possono essere acquisiti con una singola misurazione sul punto o con una misurazione multipla, fino al massimo di 10 ripetizioni. In quest'ultimo caso il software elabora le misurazioni effettuate e restituisce la media dei valori colorimetrici (Eoptis, 2013a; Eoptis, 2013b; CLM-194 interface).



Figura 2.7 Colorimetro digitale portatile Eoptis CLM-194 (Eoptis, 2013)



Figura 2.8 Bianco di riferimento per la calibrazione del colorimetro Eoptis CLM-194

2.7.2 Modalità di raccolta dei dati colorimetrici

Ogni superficie maggiore dei campioni è stata virtualmente suddivisa in quindici aree di misura denominate con lettere in ordine alfabetico (Figura 2.9). Successivamente per ogni superficie sono state scelte 10 delle 15 aree disponibili al fine di escludere zone a colorazione disomogenea a causa di difetti o alterazioni. Nelle superfici dove non sono stati riscontrati difetti di colore sono state escluse le aree corrispondenti al legno interno, preferendo il legno esterno in quanto, per costituzione anatomica dei fusti, presenta su entrambe le superfici di un segato caratteristiche di maggiore radialità.

a	b	c
d	e	f
g	h	i
l	m	n
o	p	q
o		o

Figura 2.9 Suddivisione della superficie maggiore dei campioni in quindici aree in ordine alfabetico dalla lettera "a" alla lettera "q"

Sulle dieci aree selezionate sono state effettuate le misure colorimetriche. Al fine di individuarle durante le misurazioni sono state realizzate due mascherine in materiale plastico che, fissate sul campione mediante un nastro di carta, hanno permesso di localizzare e rendere ripetibili nel tempo le aree di misura (Figura 2.10). Le finestre delle mascherine sono di forma quadrata ed hanno il lato della stessa dimensione del diametro esterno del corpo di misura del colorimetro. Ciò consente allo strumento di incastrarsi perfettamente all'interno della finestra e di poter effettuare più misurare della stessa area in tempi differenti (Figura 2.11). Sono state realizzate due mascherine in quanto il colorimetro ha una lunghezza inferiore al campione e lo spessore aggiuntivo dato dalle mascherine non consente allo strumento di essere perfettamente parallelo ai campioni

durante le misurazione delle aree a, b e c. Ciò potrebbe causare un errore, l'utilizzo di un mascherina alla volta consente di evitare questo inconveniente.

La superficie esposta a sud e a nord di ogni campione è stata misurata su 10 aree differenti e su ognuna di queste sono state effettuate in sequenza cinque misure colorimetriche. Queste vengono direttamente elaborate dal software in dotazione che restituisce i dati medi di ogni area. I dati colorimetrici di tutti i campioni sono stati convertiti dal software secondo il sistema CIE L*a*b* 1976 e salvati in formato pdf.

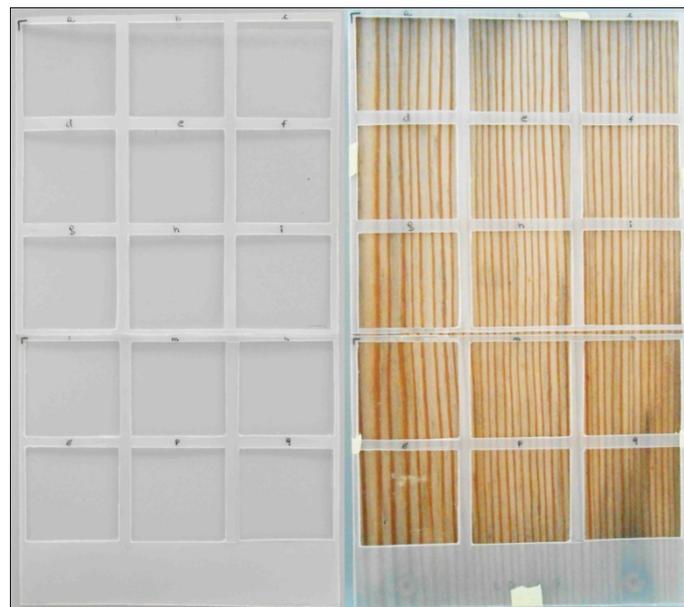


Figura 2.10 Mascherine e loro applicazione su un campione mediante nastro di carta

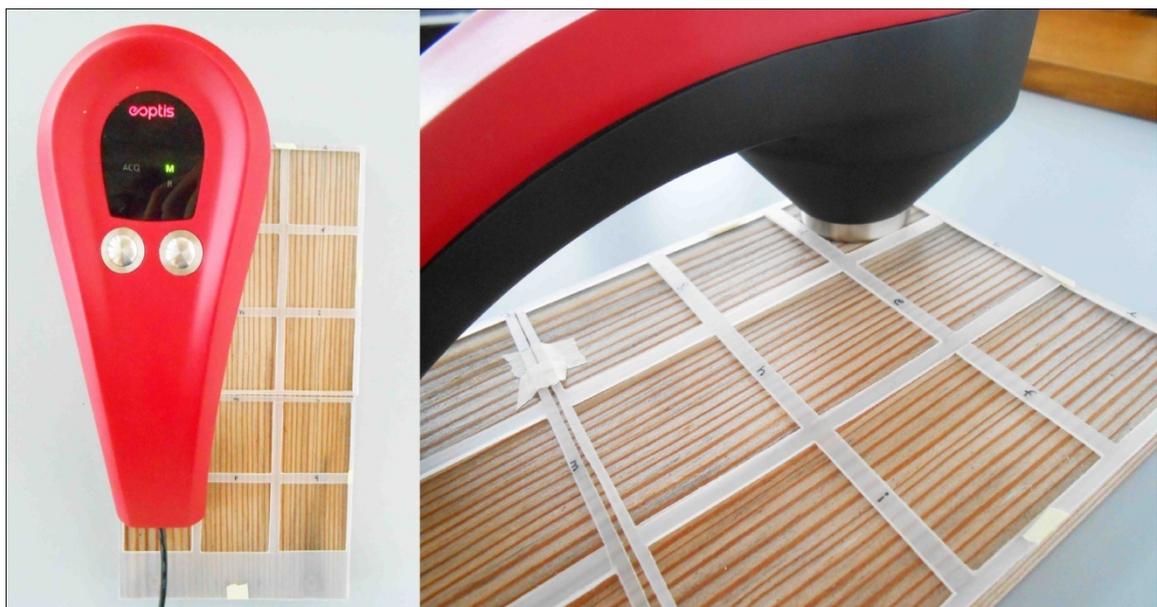


Figura 2.11 Modalità di misurazione delle aree delle superfici dei diversi campioni delimitate dalle mascherine

Al fine di controllare la stabilità nel tempo del colorimetro e di poter dimostrare che le variazioni colorimetriche dei campioni non sono dovute ad una perdita del target dello strumento sono stati adottati degli standard colorimetrici (Figura 2.12).

Questi sono stati realizzati a partire da tre pellicole di colore blu, rosso e verde omogeneamente colorate e da un campione in legno di betulla (*Betula sp.*) ad umidità normale a cui è stato asportato lo strato più superficiale al fine di eliminare le pareti cellulari fotodegradate. Le tre pellicole sono state incollate e incorniciate su di un supporto plastico al fine di creare una finestra della stessa dimensione del diametro esterno del corpo di misura del colorimetro, affinché quest'ultimo si incastri perfettamente all'interno. Sul campione di betulla è stato disegnato un cerchio che delimita l'area di misura occupata dal colorimetro (Figura 2.12).

Gli standard colorimetrici sono stati misurati all'inizio ed alla fine di ogni sessione di misura dei campioni al fine di verificare eventuali perdite di calibrazione tra l'inizio e la fine di ogni sessione di misura e nel tempo, tra una sessione e l'altra. Il colore degli standard è stato misurato attraverso cinque ripetizioni in sequenza e i dati medi elaborati dal software e salvati in .pdf secondo il sistema CIE L*a*b* 1976.

Tramite una freccia disegnata sullo spigolo in alto a sinistra degli standard è stato possibile misurarli sempre nello stesso verso. Questo accorgimento consente di eliminare l'eventuale errore di misura che può essere generato da un diverso orientamento della superficie degli standard quando si utilizzano strumenti di misura a geometria 45°x:0° (Oleari, 2008).

Quando non utilizzati, gli standard colorimetrici sono stati chiusi all'interno di un sacchetto di carta nero e messi dentro un cassetto per evitare che la luce solare causi un loro cambiamento di colore.



Figura 2.12 Standard colorimetrici impiegati per controllare la calibrazione del colorimetro

2.7.3 Frequenza di raccolta dei dati colorimetrici

Le misure colorimetriche sui campioni sono state effettuate circa ogni 30 giorni, con piccole oscillazioni tra una misura e l'altra per un totale di 8 misure.

Al fine di eliminare l'influenza data da diverse quantità d'acqua superficiale sul colore del legno, i campioni sono stati messi a riposo in una stanza buia ed arieggiata per tre giorni prima di essere misurati. Ciò ha consentito ai campioni di raggiungere un'umidità superficiale standard e di limitare l'errore di misura dovuto a diverse quantità di acqua presenti sulla superficie.

L'influenza dell'acqua sulle misure colorimetriche è stata verificata attraverso una prova sperimentale che ha previsto la misura del colore di campioni di legno non trattato appartenenti a diverse specie legnose quali rovere (*Q. petraea* o *Q. robur*), pino silvestre (*P. sylvestris*) e larice (*L. decidua*) e di dimensioni standard (Figura 2.4). In particolare è stato misurato il colore ed il peso dei campioni ad umidità normale (UR ~ 65% e T ~ 20° C). Successivamente sono stati immersi in acqua, in recipienti separati, per 6 giorni al fine di farne aumentare l'umidità. Dopodiché sono stati immediatamente pesati e colorimetricamente misurati. In seguito sono stati messi ad asciugare in una stanza buia (per evitare che l'effetto degradativo della luce solare causi cambiamento di colore, Giordano, 1971; Williams, 2005), arieggiata, a temperatura di circa 20° C ed umidità relativa pari circa al 65%, e nuovamente pesati e colorimetricamente misurati a distanza di: 1 ora, 3 ore, 7 ore, 24 ore, 36 ore e 48 ore. Tra una misura e l'altra i campioni sono stati messi ad asciugare nella medesima stanza prima descritta. La misura del colore dei campioni, ha previsto la misurazione di 5 aree differenti secondo la metodologia descritta nel capitolo "2.7.4 Elaborazione dei dati colorimetrici". Inoltre ogni misura colorimetrica è stata accompagnata da una valutazione soggettiva mediante il tatto dello stato di asciugatura della superficie dei campioni. Il peso è stato rilevato mediante una bilancia tecnica.

La variazione colorimetrica tra una misura e l'altra è stata calcolata mediante la formula della differenza di colore ΔE^* (Equazione 1.3), in accordo con la norma UNI EN ISO 11664-4 (2011) "Colorimetria. Parte 4: Spazio colore $L^*a^*b^*$ CIE 1976".

Dai risultati della prova si nota come l'acqua influenzi i parametri L^* , a^* e b^* del colore dei campioni. Nello specifico i valori L^* di larice, pino silvestre e rovere diminuiscono dallo stato asciutto allo stato bagnato mentre i valori a^* e b^* aumentano (Tabella 2.1). La differenza di colore tra le misure effettuate sui campioni ad umidità di equilibrio con

l'ambiente interno e le successive è massima quando l'umidità superficiale dei campioni è massima. Successivamente i valori di ΔE^* decrescono velocemente e si stabilizzano dopo 7 ore di asciugatura (Figura 2.13; Tabella 2.1).

La valutazione soggettiva mediante il tatto dell'umidità superficiale dei campioni può essere utilizzata come buon indicatore dell'influenza dell'acqua sul colore del legno. Infatti finché la superficie dei campioni risultata bagnata il colore dei campioni tende a variare mentre quando risulta asciutta il colore tende a stabilizzarsi. Inoltre si può notare come il colore dei campioni mantenga una certa variazione rispetto ai valori iniziali. Dal momento che si può escludere l'effetto fotodegradativo in quanto i campioni non sono stati esposti alla luce, la variazione di colore è da attribuire alla solubilizzazione degli estrattivi, tesi avvalorata dalla colorazione dell'acqua osservata al termine del periodo di imbibizione.

Il peso dei campioni diminuisce durante tutto il periodo di osservazione mentre il colore si stabilizza dopo 7 ore di asciugatura (Tabella 2.1). Ciò indica che l'umidità media del legno non può essere utilizzata come parametro per valutare se il colore è influenzato oppure no dalla quantità d'acqua superficiale. Le cellule più superficiali del legno raggiungono un'umidità di equilibrio con l'ambiente dopo poche ore e per questo motivo il colore si stabilizza molto prima del peso dei campioni.

Tabella 2.1 Risultati della prova sull'influenza dell'acqua sulle misure colorimetriche del legno

Misura	Ore di asciugatura	Specie	Valuazione Superficie	L*	S L*	a*	S a*	b*	S b*	ΔE^*	S ΔE^*	Peso (g)
1	-	Larice	Asciutta	70,67	0,48	11,70	0,20	22,43	0,65	/	/	358
		Pino silvestre	Asciutta	80,11	0,46	7,04	0,08	19,88	0,45	/	/	266
		Rovere	Asciutta	69,78	2,69	5,39	0,05	20,16	0,56	/	/	394
2	0	Larice	Bagnata	46,58	1,81	20,67	0,34	35,05	0,54	28,64	1,33	459
		Pino silvestre	Bagnata	68,40	0,96	11,78	0,57	37,98	0,75	22,07	0,87	367
		Rovere	Bagnata	46,80	2,96	8,71	0,56	24,68	2,07	23,65	0,61	478
3	1	Larice	Bagnata	53,61	2,72	14,38	1,14	27,26	1,73	17,93	2,84	450
		Pino silvestre	Bagnata	70,25	1,28	10,40	0,84	30,83	1,90	15,11	1,92	357
		Rovere	Bagnata	60,92	4,14	2,26	0,55	17,13	0,70	9,44	1,03	471
4	3	Larice	Bagnata	61,26	2,25	10,38	0,27	25,62	1,15	10,02	2,04	443
		Pino silvestre	Bagnata	74,64	0,89	7,16	0,19	23,65	0,20	6,64	0,35	349
		Rovere	Bagnata	66,36	2,19	4,16	0,29	18,81	0,37	3,87	0,30	464
5	7	Larice	Asciutta	63,73	2,12	10,65	0,30	26,65	1,25	8,19	2,01	429
		Pino silvestre	Asciutta	77,19	0,50	5,99	0,11	23,56	0,20	4,81	0,38	335
		Rovere	Asciutta	68,82	1,90	4,16	0,27	19,45	0,25	1,71	0,36	451
6	24	Larice	Asciutta	64,47	2,15	10,00	0,33	26,23	1,12	7,47	1,92	397
		Pino silvestre	Asciutta	77,37	0,32	5,89	0,09	23,63	0,16	4,79	0,46	299
		Rovere	Asciutta	69,24	2,17	4,09	0,26	19,75	0,24	1,46	0,40	427
7	36	Larice	Asciutta	64,22	2,25	9,97	0,34	26,03	1,11	7,58	1,99	390
		Pino silvestre	Asciutta	77,14	0,33	6,02	0,03	23,67	0,14	4,92	0,48	290
		Rovere	Asciutta	68,87	2,29	4,16	0,25	19,62	0,23	1,62	0,41	423
8	48	Larice	Asciutta	64,43	2,16	9,82	0,36	25,92	1,08	7,39	1,90	383
		Pino silvestre	Asciutta	77,16	0,31	5,97	0,01	23,74	0,14	4,97	0,51	283
		Rovere	Asciutta	68,77	4,14	2,34	0,29	19,64	0,26	1,68	0,44	418

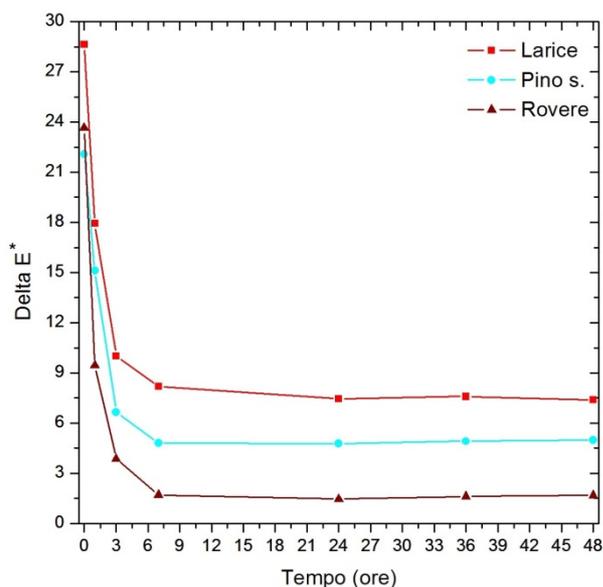


Figura 2.13 Differenza di colore ΔE^* tra il colore dei campioni allo stato di equilibrio dell'ambiente interno ($T \sim 20^\circ$ e $UR \sim 65\%$) e le successive misurazioni.

Le misure degli standard colorimetri adottati (Figura 2.12) sono riportati in Figura 2.14. In quest'ultimo è possibile vedere come le variazioni di colore ΔE^* non abbiano un andamento definito e si mantengono sempre inferiori all'unità sia tra la prima misura e le successive che tra la misura iniziale e finale.

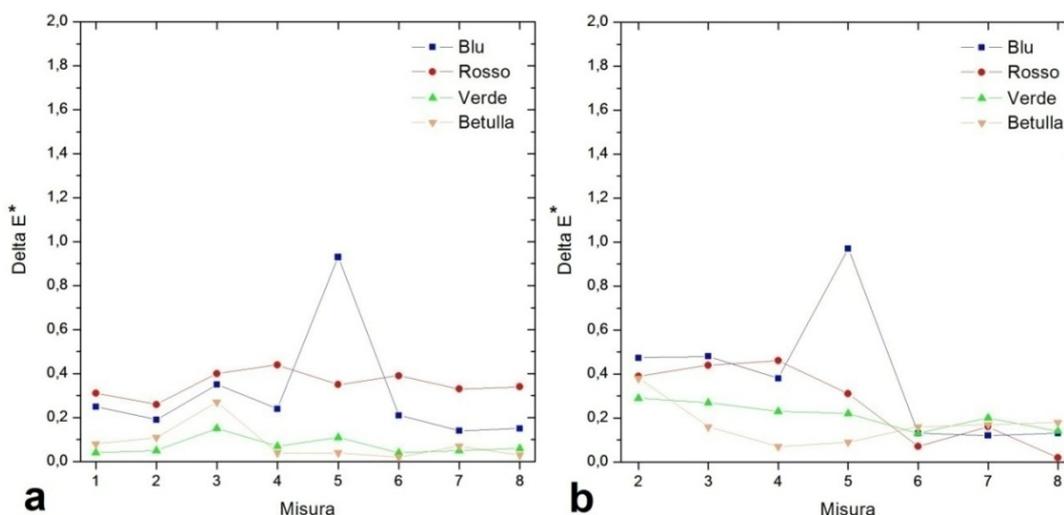


Figura 2.14 Differenza di colore ΔE^* degli standard colorimetrici adottati tra la misura finale e iniziale di ogni misura (a) e tra la prima misura iniziale e le successive misure iniziali (b) effettuate durante la prova dell'influenza dell'acqua sul colore superficiale del legno

La prova effettuata indica che già dopo sette ore di asciugatura il colore superficiale del legno tende a stabilizzarsi (Figura 2.13; Tabella 2.1), ciò è vero per il legno non trattato mentre su legno trattato con prodotti vernicianti non sono state effettuate prove. Al fine di evitare che diverse umidità superficiali possano influenzare le misure colorimetriche dei

campioni è stato scelto di lasciarli asciugare per tre giorni prima di essere misurati. Il periodo scelto, con le determinate condizioni ambientali della stanza precedentemente descritte, è stato ritenuto sufficiente a far stabilizzare l'influenza dell'acqua sul colore del legno.

Le date in cui sono state effettuate le misure sono visibili in Tabella 2.2, inoltre sono riportati i giorni totali della durata della prova di invecchiamento e i giorni effettivi di esposizione ai fattori ambientali che differiscono dai precedenti in quanto, tre giorni prima di ogni misura, i campioni sono stati messi in una stanza buia e con le caratteristiche ambientali precedentemente descritte, al fine di eliminare l'influenza di diverse umidità superficiali sul colore del legno.

Tabella 2.2 Date in cui sono state effettuate le misure colorimetriche, giorni totali di durata della prova di invecchiamento e giorni effettivi di esposizione dei campioni

Misura	Data	Giorni totali	Giorni di esposizione
1	23/01/2014	0	0
2	21/02/2014	29	26
3	24/03/2014	61	55
4	30/04/2014	98	89
5	30/05/2014	128	116
6	27/06/2014	156	141
7	28/07/2014	186	168
8	28/08/2014	217	196

2.7.4 Elaborazione dei dati colorimetrici

Tutti i dati colorimetrici raccolti sono stati inseriti in un foglio elettronico (Excel 2007). Per la superficie esposta a sud ed a nord di ogni campione e degli standard colorimetrici è stata calcolata la media aritmetica, la deviazione standard e la varianza dei valori L^* , a^* , b^* .

Non essendo nota né la media di popolazione (μ) né la varianza di popolazione (σ^2) dei campioni, la deviazione standard (S) e la varianza (S^2) sono state stimate mediante la relativa formula (Spiegel, 1975; Ballatori, 1986).

Per ogni misura successiva alla prima, sono state calcolate le variazioni assolute e relative dei valori L^* , a^* , b^* ed E^* rispetto alla misura iniziale e su queste è stata calcolata la media aritmetica, la varianza (S^2) e la deviazione standard (S). La variazione dei valori L^* , a^* , b^* è stata calcolata sottraendo al valore di riferimento il valore iniziale, mentre la differenza di colore ΔE^* è stata calcolata mediante l'Equazione 1.3. I valori relative si ottengono dal rapporto tra le variazioni dei valori L^* , a^* , b ed E^* di riferimento e il

relativo valore iniziale. Ad esempio il valore relativo della variazione di luminosità è dato da $\Delta L^*/L^*_{\text{iniziale}}$. I valori relativi permettono di esprimere la variazione dei valori in percentuale sul valore iniziale.

Successivamente, mediante l'applicazione della variabile di Student (Spiegel, 1975; Ballatori, 1986), è stato calcolato l'intervallo di confidenza, con un livello di confidenza del 95%, di ogni valore precedentemente considerato di cui è stata calcolata la media aritmetica, la varianza (S^2) e la deviazione standard (S).

Al fine di verificare la significatività delle differenze di variazione ΔE^* tra i campioni sono stati effettuati dei test di Student per il confronto di valori medi (Spiegel, 1975; Ballatori, 1986).

I grafici, utilizzati per supportare l'analisi dei risultati, sono stati realizzati con Excel 2007 e OriginPro 8.

2.7.5 Raccolta ed elaborazione dei dati climatici

I dati climatici sono stati concessi dall'Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale del Veneto (ARPAV). La stazione meteorologica di Legnaro ha permesso di registrare i dati giornalieri relativi alla temperatura media, minima e massima dell'aria a 2 metri dal suolo, le precipitazioni, l'umidità relativa dell'aria minima e massima a 2 metri dal suolo, la radiazione globale e la direzione prevalente del vento.

I precedenti dati sono stati raccolti ed elaborati grazie all'utilizzo di un foglio elettronico (Excel 2007). Nello specifico sono stati calcolati i valori medi durante i periodi di esposizione dei campioni delle temperature medie, minime e massime dell'aria a 2 metri dal suolo e dell'umidità relativa dell'aria a 2 metri dal suolo. Inoltre sono stati calcolati i valori cumulativi della radiazione globale e delle precipitazioni durante i periodi di esposizione dei campioni ed è stata osservata la moda della direzione prevalente del vento durante le giornate in cui si sono verificate precipitazioni maggiori di 1 mm nei diversi periodi di esposizione.

3 Risultati e discussione

L'analisi dei risultati ha interessato l'evoluzione dei valori L^* , a^* , b^* delle superfici dei campioni durante il periodo di invecchiamento naturale. Il cambiamento di colore è stato espresso mediante il calcolo di ΔE^* (Equazione 1.3, Capitolo 1.3.4) tra i valori iniziali e finali di ogni campione; inoltre è stato calcolato il cambiamento di colore relativo mediante la formula $\Delta E^*/E^*_{\text{iniziale}}$ al fine esprimere poi la variazione colorimetrica in percentuale sul colore iniziale. Le variazioni colorimetriche dei campioni sono state confrontate mediante test di significatività al fine di verificare l'influenza delle diverse specie e trattamenti sul cambiamento di colore durante invecchiamento naturale.

I dati climatici della stazione meteorologica di Legnaro sono riassunti in Tabella 3.1. Durante i 7 mesi di invecchiamento naturale le temperature medie minime non sono scese al di sotto di 0° centigradi, quindi non si sono verificati cicli di gelo e disgelo i quali hanno un effetto degradativo sulla superficie del legno.

L'umidità relativa dell'aria è elevata durante tutto il periodo di esposizione con media delle minime di circa il 50% e media delle massime di circa il 100%. Ciò determina, durante la notte, la formazione di rugiada sulla superficie dei campioni con conseguente aumento dell'umidità relativa del legno e formazioni di cicli di variazione di umidità, che accelerano la degradazione a causa della formazione di finissime fessurazioni longitudinali a livello della lamella mediana o nella parete (Giordano, 1971).

La radiazione globale totale dei periodi di esposizione si è mantenuta all'incirca costante e pari a 600 MJ/m² dal 3° al 7° periodo, mentre è risultata inferiore durante il primo e secondo periodo corrispondenti ai mesi di febbraio e marzo.

Le precipitazioni totali ammontano a circa 600 mm, durante il primo periodo di esposizione si sono verificate circa un terzo delle precipitazioni totali. La direzione prevalente del vento durante i giorni con precipitazioni > di 1 mm è NNE con variazioni durante i singoli periodi di osservazione tra NE, N e N-SSE. La presenza di un fabbricato alto circa 6 metri e posto circa 4 metri a nord dal luogo di esposizione dei campioni (Figura 2.3), può aver influenzato l'effetto delle precipitazioni sul cambiamento di colore, in quanto in caso di forte vento funge da schermo riducendo le precipitazioni totali che hanno interessato la superficie dei campioni.

Tabella 3.1 Dati climatici della stazione meteorologica ARPAV di Legnaro. Dati medi di temperatura ed umidità relativa dell'aria, cumulativi di precipitazioni e radiazione globale e moda della direzione prevalente del vento nei giorni con precipitazioni > di 1 mm, durante i singoli periodi di esposizione e complessivamente nell'intero periodo d' invecchiamento naturale

Periodo di esposizione	T _{med} (°C)	T _{min} (°C)	T _{max} (°C)	UR _{min} (%)	UR _{max} (%)	Precipitazioni (mm)	Rad. Glo. (MJ/mq)	Dir. Prev. Vento
1	7,1	4,4	9,9	76	100	201	126,32	NNE
2	10,0	5,3	15,2	53	97	70	354,85	NNE
3	14,2	8,7	19,4	42	96	24	598,24	NE
4	11,9	17,3	22,2	40	98	72	604,41	NE
5	19,8	18,0	27,2	39	97	31	609,27	N-SSE
6	22,8	17,3	27,9	43	100	113	655,11	N
7	21,8	17,0	27,0	50	100	85	567,83	NNE
1-7	15,4	12,6	21,3	48,8	98,3	595	3516,02	NNE

Durante il periodo di invecchiamento naturale i campioni non trattati, a causa dei cicli di variazione di umidità, si sono fessurati in più punti senza comunque comprometterne l'integrità. Al contrario la protezione data da entrambe i tipi di trattamenti si è dimostrata efficace a prevenire le fessurazioni, le quali non si sono verificate sui campioni trattati (Appendice A, Appendice B, Appendice C).

Sulla superficie esposta a sud dei campioni non trattati di castagno, larice, abete rosso e rovere, è stata osservata la formazione di macchie fiammate di colore scuro in corrispondenza dei fori utilizzati per collegare i campioni al supporto. Queste macchie, dovute alla reazione tra estrattivi del legno ed elementi metallici, sono state osservate durante la quarta misurazione su castagno e rovere ed in corrispondenza di entrambe i collegamenti. Su abete rosso e larice si sono formate successivamente ed in corrispondenza di un solo foro di collegamento. Le macchie hanno interessato un'area di misura la quale non è stata considerata nell'analisi dei risultati. Contrariamente a quanto supposto nel capitolo 2.7, l'applicazione di protezioni non è stata sufficiente ad evitare la formazione di macchie di reazione tra metallo e legno. L'accorgimento di posizionare i collegamenti al di sotto delle aree di misura, non è stato sufficiente ad impedirne il loro condizionamento, ma ha quanto meno evitato che i prodotti di reazione andassero a sporcare per lisciviazione le aree sottostanti. Sulle superfici esposte a nord dei campioni non trattati e sui campioni trattati non sono state osservate macchie dovute alla reazione tra legno e metallo (Appendice A, Appendice B, Appendice C).

Nel corso della seconda misurazione sulla superficie esposta a sud del campione di abete rosso è stata osservata una macchia di colore nero e di forma allungata dovuta a motivi ignoti. La macchia non ha interessato aree di misura e si è progressivamente dilavata fino ad non essere più visibile dopo circa 60. Per questi motivi non ha condizionato i risultati del presente studio (Appendice A)

I sette mesi di invecchiamento naturale sono stati sufficienti a causare un'erosione evidente della superficie dei campioni non trattati di abete rosso e pino silvestre. Invece i campioni di larice, castagno e rovere non hanno subito un'erosione apprezzabile ad occhio nudo (Appendice A).

Su alcuni campioni trattati con resine acriliche è stato osservato un deterioramento del film protettivo con formazione di macchie. Questo fenomeno è stato riscontrato sulla superficie esposta a sud dei campioni di rovere e larice, rispettivamente durante la quinta e sesta misurazione, e sulla superficie esposta a nord del campione di castagno durante la quarta misurazione. In tutti i casi il deterioramento è osservato in zone periferiche dei campioni e per questo motivo non ha interessato aree di misura. Durante la seconda misurazione sulla superficie esposta a sud del campione di larice è stata osservata un rigonfiamento localizzato della superficie con spaccatura del film protettivo; anche in questo caso l'alterazione non ha interessato aree di misura. La ragione di queste alterazioni è da ricercare, molto probabilmente, in una non ottimale applicazione delle resine acriliche in quanto, come specificato nel capitolo 2.5, non sono formulate per un'applicazione a pennello (Appendice C).

Le otto misure colorimetriche effettuate sui campioni sono state corredate da altrettante misure degli standard colorimetrici adottati (Figura 2.12) come specificato nel capitolo 2.7.2. Dalla Figura 3.1a si può vedere come la differenza di colore (ΔE^*) degli standard non abbia un andamento predefinito e rimanga sempre al di sotto dell'unità. Il ΔE^* dello standard verde nella Figura 3.1b raggiunge valori superiori all'unità nelle prime 4 osservazioni, tale variazione non è comunque da considerarsi elevata e rimane al di sotto del limite di percettibilità dell'occhio umano. Nel complesso le differenze di colore degli standard colorimetrici non mostrano un andamento definito. Inoltre lo standard colorimetrico rappresentato dal legno di betulla mostra variazioni sempre inferiori a 0,5 ΔE^* . Per questi motivi le misure colorimetriche dei campioni possono considerarsi non influenzate da una progressiva perdita del target dello strumento di misura.

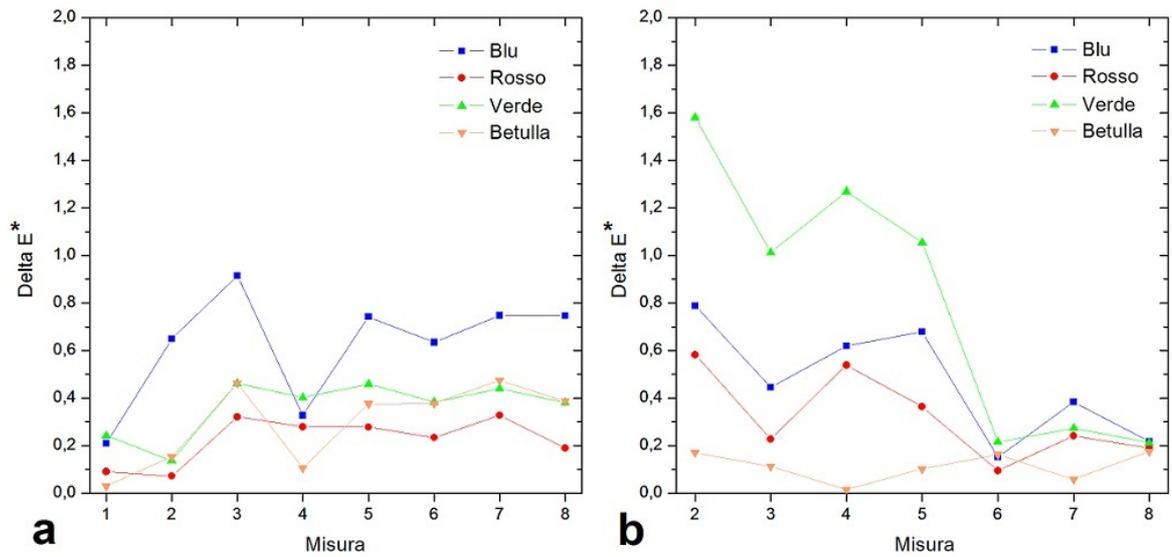


Figura 3.1 Differenza di colore ΔE^* degli standard colorimetrici adottati tra la misura finale e iniziale di ogni misura (a) e tra la prima misura iniziale e le successive misure iniziali (b) effettuate durante le misure colorimetriche dei campioni

3.1 Evoluzione dei valori L^* , a^* , b^* delle superfici esposte a sud dei campioni

In questo paragrafo è stata presentata l'evoluzione del colore dovuto ad invecchiamento naturale delle sole superfici esposte a sud dei campioni. Le medie dei valori L^* , a^* , b^* , calcolate ad ogni misura, ed i rispetti intervalli di confidenza ad un livello di confidenza del 95%, sono stati graficati separatamente in quanto ogni parametro contiene specifiche informazioni colorimetriche. Tale analisi permette di descrivere qualitativamente il cambiamento di colore dei campioni durante il periodo di invecchiamento naturale a cui sono stati esposti.

L'evoluzione dei valori L^* , a^* , b^* dei campioni non trattati è rappresentata nelle Figure 3.2 e 3.3.

La luminosità o chiarezza (L^*), ovvero la misura di quanto un'area appare luminosa e vicina al bianco, di larice, abete rosso e pino silvestre decresce quasi durante l'intero periodo di osservazione. La maggior velocità di decrescita si ha durante il primo mese, successivamente la velocità diminuisce e rimane stabile fino a circa 120 giorni di invecchiamento naturale. Nel mese successivo il valore medio di L^* di larice e abete rosso tende a stabilizzarsi mentre aumenta leggermente per il pino silvestre, ma gli intervalli di confidenza mantengono una parziale sovrapposizione con i precedenti. Successivamente il valore L^* continua a diminuire e raggiunge il minimo nell'ultima osservazione (Figura 3.2).

I valori di a^* delle conifere prese in esame crescono inizialmente per poi diminuire. Mentre per il larice il valore medio più elevato si ha dopo circa 30 giorni, per l'abete rosso e il pino silvestre il massimo viene raggiunto circa dopo 90 giorni di esposizione. La variazione tra misura finale e iniziale dei valori di a^* di larice e pino silvestre è vicina a zero (Figura 3.2).

Il parametro colorimetrico b^* ha un andamento simile al precedente, ma, a differenza di a^* , si hanno variazioni di entità maggiore, con un aumento dei valori soltanto durante i primi 30 giorni di prova. Successivamente i valori di larice e abete rosso rimangono circa costanti durante il successivo mese per poi decrescere con una velocità costante, mentre il valore b^* del pino silvestre diminuisce già a partire dal secondo mese di esposizione (Figura 3.2).

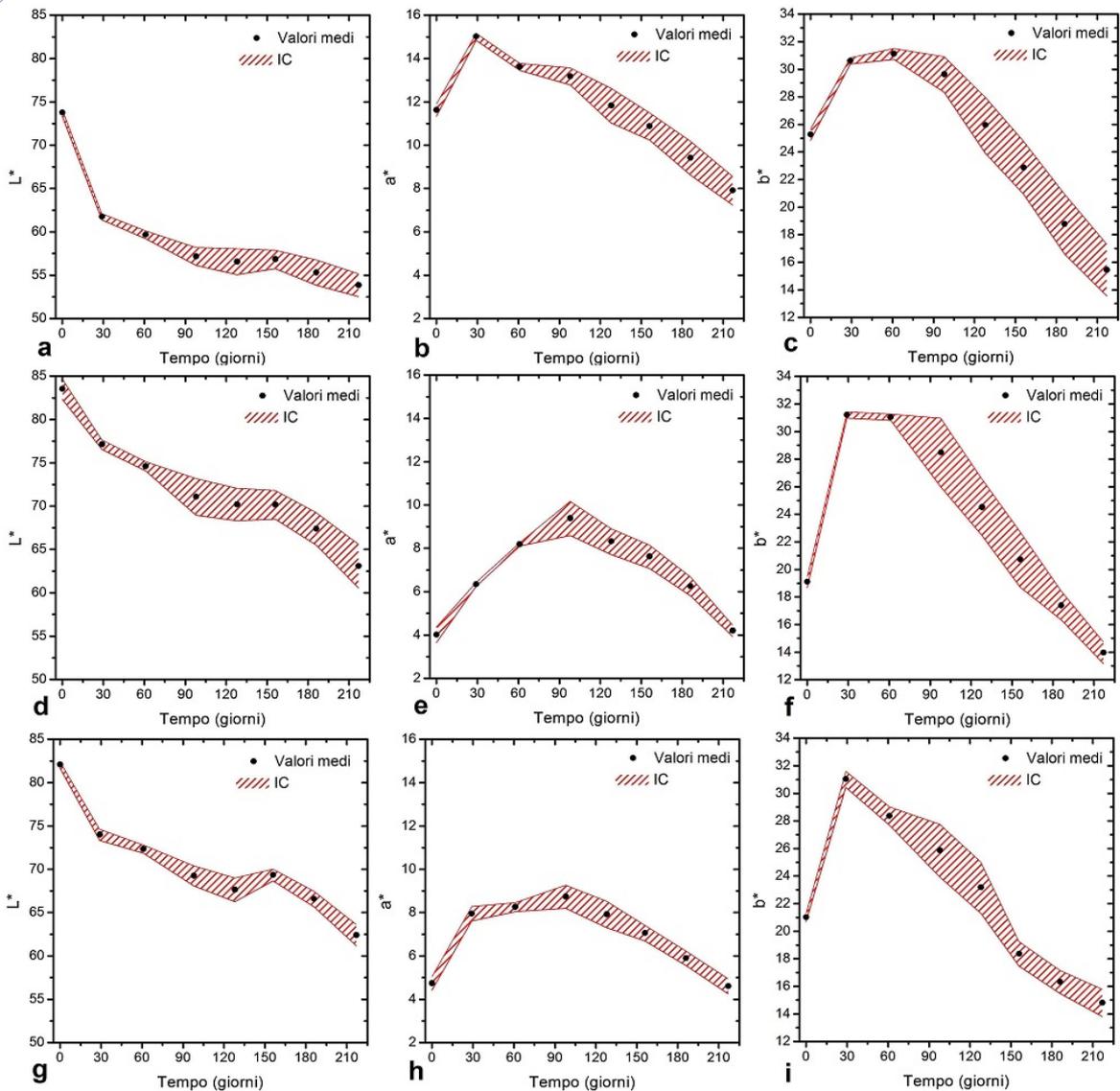


Figura 3.2 Media dei valori L^* , a^* , b^* misurati durante il periodo di invecchiamento naturale e intervallo di confidenza, con livello di confidenza del 95%, delle superfici esposte a sud dei campioni non trattati di larice (a-c), abete rosso (d-f) e pino silvestre (g-i)

Per il castagno il parametro L^* ha un andamento simile a quelle delle conifere precedentemente descritto, ma, a differenza di queste ultime, ha una variazione inferiore e il valore medio della luminosità tende a rimanere costante tra i 90 e i 150 giorni di esposizione. Nel restante periodo di osservazione la luminosità torna a diminuire. A differenza dei precedenti, la luminosità del rovere aumenta durante il primo mese di invecchiamento per poi diminuire successivamente (Figura 3.3).

Per il castagno il valore di a^* può considerarsi costante durante i primi 90 giorni di prova anche se il suo valore medio tende ad aumentare leggermente. Nel successivo periodo di invecchiamento naturale a^* diminuisce leggermente con una velocità costante. Il valore di a^* del rovere, a differenza delle precedenti specie analizzate, diminuisce nel

primo mese di esposizione per poi aumentare sino a raggiungere un valore medio all'incirca uguale a quello iniziale dopo 90 giorni. Nel restante periodo a^* diminuisce con una velocità costante (Figura 3.3).

La componente b^* del colore di castagno e rovere ha un comportamento analogo a quello descritto per il larice e l'abete rosso. I valori aumentano durante i primi 30 giorni di esposizione per poi mantenersi quasi costanti durante il successivo mese, ed infine diminuire nel restante periodo (Figura 3.3).

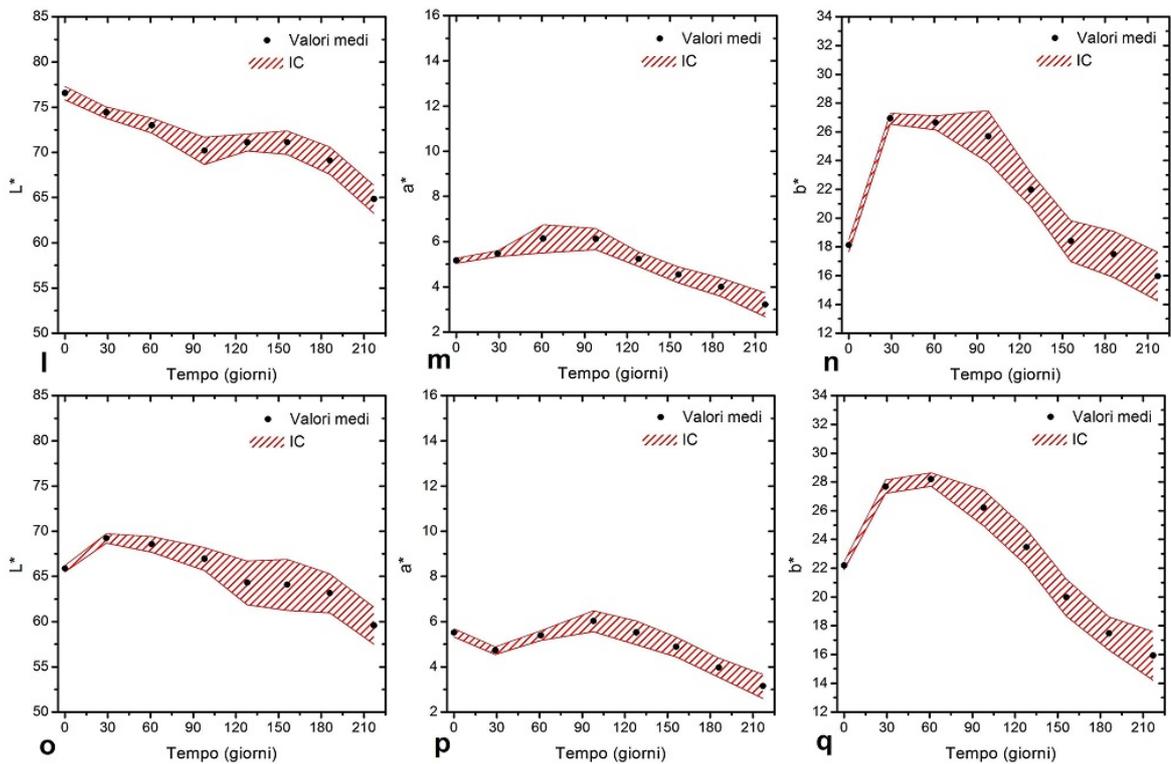


Figura 3.3 Media dei valori L^* , a^* , b^* misurati durante il periodo di invecchiamento naturale e intervallo di confidenza, con livello di confidenza del 95%, delle superfici esposte a sud dei campioni non trattati di castagno (l-n) e rovere (o-q)

Durante la prova di invecchiamento naturale, effettuata nel presente studio, è stato possibile osservare che le conifere subiscono una diminuzione di luminosità con un'intensità maggiore durante il primo mese. Contemporaneamente allo scurimento del colore (a causa della perdita di L^*), si ha un "rafforzamento" della tinta con un conseguente aumento della saturazione. In particolare si ha un aumento della componente rossa (a^*) e, con maggiore intensità, un aumento della componente gialla (b^*) del colore.

Questa variazione iniziale del colore delle conifere è compatibile con la rapida degradazione della lignina e alla fotossidazione dei gruppi CH_2 a causa dei raggi UV, che

determina un ingiallimento della superficie del legno (Giordano, 1971; Muller et al., 2003; Williams, 2005).

La diminuzione di luminosità del castagno è minore di quella delle conifere. Tale differenza è data probabilmente della minor quantità di lignina presente nelle pareti cellulari delle latifoglie rispetto alle conifere (Giordano, 1971). La componente rossa si può considerare costante, mentre resta considerevole l'aumento della componente gialla del colore. Quindi, nel castagno l'ingiallimento è meno intenso, ma comunque avvertibile e rientra nella casistica descritta da Giordano (1971) di rapido ingiallimento dei legni chiari quando esposti alla luce ed all'acqua.

Il rovere, al contrario, mostra un iniziale aumento della luminosità e della componente gialla accompagnato da una diminuzione della componente rossa del colore. Nei legni scuri come il rovere, la rapida degradazione della lignina e degli estrattivi sensibili ai raggi UV, determina un iniziale scolorimento della superficie del legno (Giordano, 1971; Zahri et al., 2007).

Al termine di questo primo periodo, che è condizionato dalla specie e dalle variabili ambientali, tutti i campioni presi in esame subiscono un successivo scurimento accompagnato da una progressiva desaturazione e quindi ingrimento del colore del legno. L'analisi qualitativa dei parametri L^* , a^* , b^* delle specie prese in esame, ha confermato quanto affermato da Giordano (1971), che descrive un'iniziale ingiallimento dei legni chiari ed uno scolorimento dei legni scuri, seguiti da un generale imbrunimento e da un progressivo ingrimento della superficie del legno.

La variazione del colore di larice e pino silvestre, durante l'invecchiamento naturale, osservata nel presente studio, è analoga alla variazione descritta da Rüther e Jelle (2013) per il pino silvestre in Norvegia e alla variazione del larice descritta da Schnabel et al. (2009) per l'Austria e la Germania.

Il trattamento dei campioni con un ciclo a due mani di vernici naturali ha determinato una generale diminuzione dei valori di luminosità ed un aumento della componente rossa (a^*) e in maniera pi  accentuata della componente gialla (b^*) del colore. Il trattamento, ha quindi determinato uno scurimento ed un aumento della saturazione dei campioni (Figura 3.4 , Figura 3.5).

La luminosità dei campioni di conifere trattati con vernici naturali, decresce monotonicamente durante tutto il periodo di invecchiamento naturale. La velocit  di decrescita di L^*   costante per l'abete rosso ed il pino silvestre, mentre   inizialmente maggiore per il larice per poi diminuire e mantenersi costante (Figura 3.4).

I parametri colorimetrici a^* e b^* mostrano andamenti differenti a seconda delle specie. La componente rossa della tinta del campione di larice (a^*), aumenta durante i primi due mesi con una velocità di crescita maggiore durante i primi 30 giorni. Successivamente si mantiene circa costante fino al sesto mese di esposizione, per poi diminuire durante l'ultimo periodo. Il valore a^* dell'abete rosso è circa costante nei primi 30 giorni, successivamente aumenta per poi diminuire nell'ultimo mese di invecchiamento. Diversamente, su pino silvestre si ha un aumento, con una velocità quasi costante, della componente rossa (a^*) durante tutto il periodo di invecchiamento, tranne che per gli ultimi 30 giorni in cui si ha un leggero decremento del valore medio di a^* (Figura 3.4).

Il parametro colorimetrico b^* del larice, diminuisce sensibilmente durante i primi 3 mesi di invecchiamento con una velocità progressivamente inferiore. Successivamente si può considerare stabile per i successivi 3 mesi, per poi tornare a diminuire durante gli ultimi 30 giorni di osservazione. Per quanto riguarda l'abete rosso, la componente rossa della tinta diminuisce nel primo mese, per poi aumentare leggermente e con velocità costante nei successivi sei mesi; infine si ha un nuovo decremento del valore medio di b^* . Il valore b^* del pino silvestre si mantiene circa costanti per 6 mesi e diminuisce negli ultimi 30 giorni (Figura 3.4).

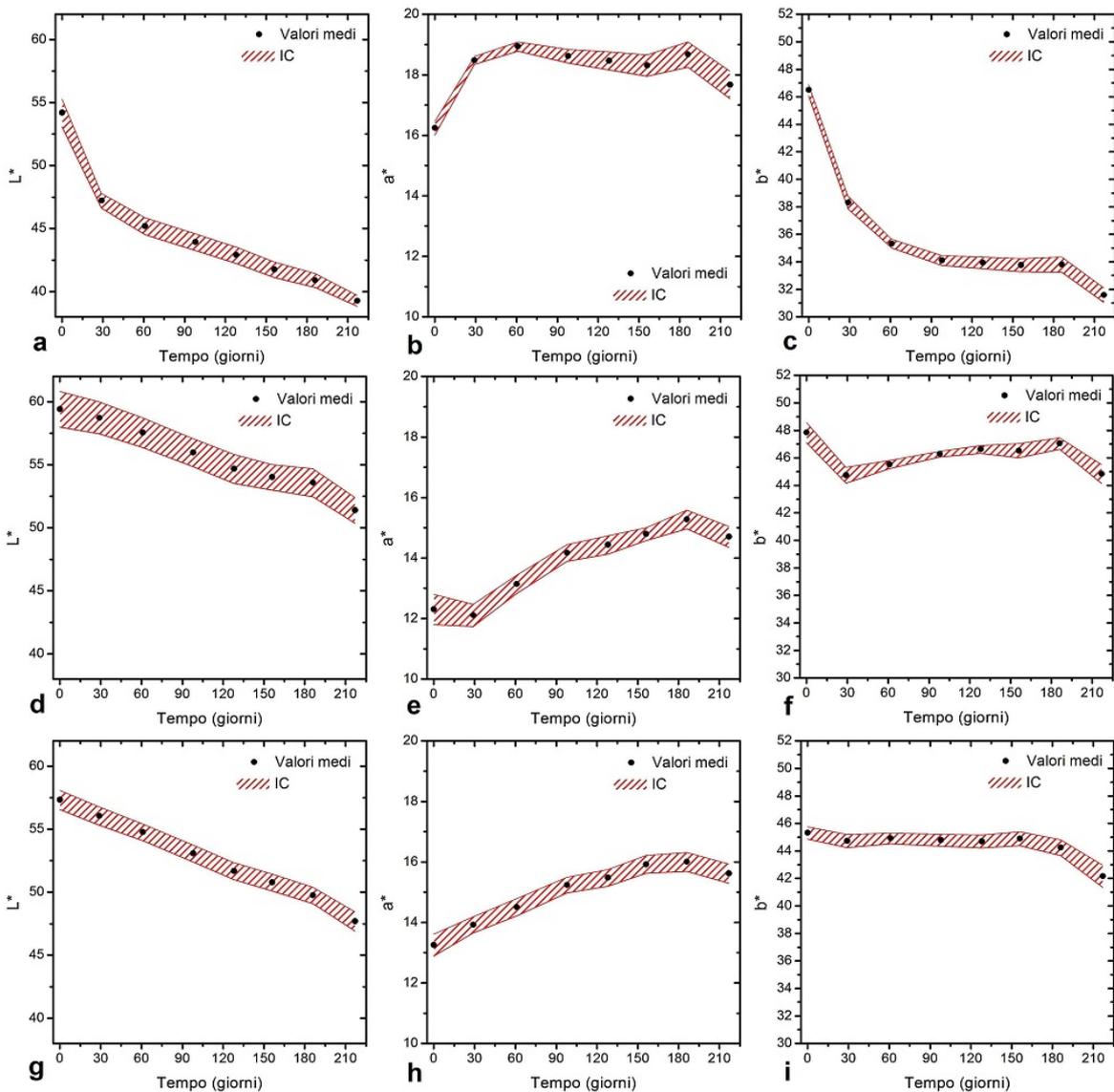


Figura 3.4: Media dei valori L^* , a^* , b^* misurati durante il periodo di invecchiamento naturale e intervallo di confidenza, con livello di confidenza del 95%, delle superfici esposte a sud dei campioni trattati con vernici naturali di larice (a-c), abete rosso (d-f) e pino silvestre (g-i)

La luminosità del castagno ha un andamento analogo a quello precedentemente descritto per abete rosso e pino silvestre. Il rovere, mostra un leggero aumento dei valori medi di L^* durante i primi due mesi anche se gli intervalli di confidenza mantengono una parziale sovrapponibilità; successivamente si mantiene costante per poi diminuire leggermente nell'ultimo mese di esposizione. Nel complesso si può affermare che la luminosità del rovere è circa costante durante l'intera prova (Figura 3.5).

I valori medi di a^* di entrambe le latifoglie, aumentano leggermente durante i primi 6 mesi di invecchiamento e subiscono un decremento altrettanto leggero negli ultimi 30 giorni. Complessivamente, la componente rossa della tinta può considerarsi costante per entrambe le specie (Figura 3.5).

La componente gialla della tinta di castagno e rovere, tende a rimanere all'incirca costante per poi diminuire durante l'ultimo mese di esposizione. Mentre per il castagno è osservabile una certa variazione tra il valore finale e iniziale di b^* , per il rovere la variazione può considerarsi pari a zero (Figura 3.5).

Durante gli ultimi 30 giorni i valori L^* , a^* , b^* di tutte le specie esaminate hanno subito un decremento (Figura 3.4, Figura 3.5).

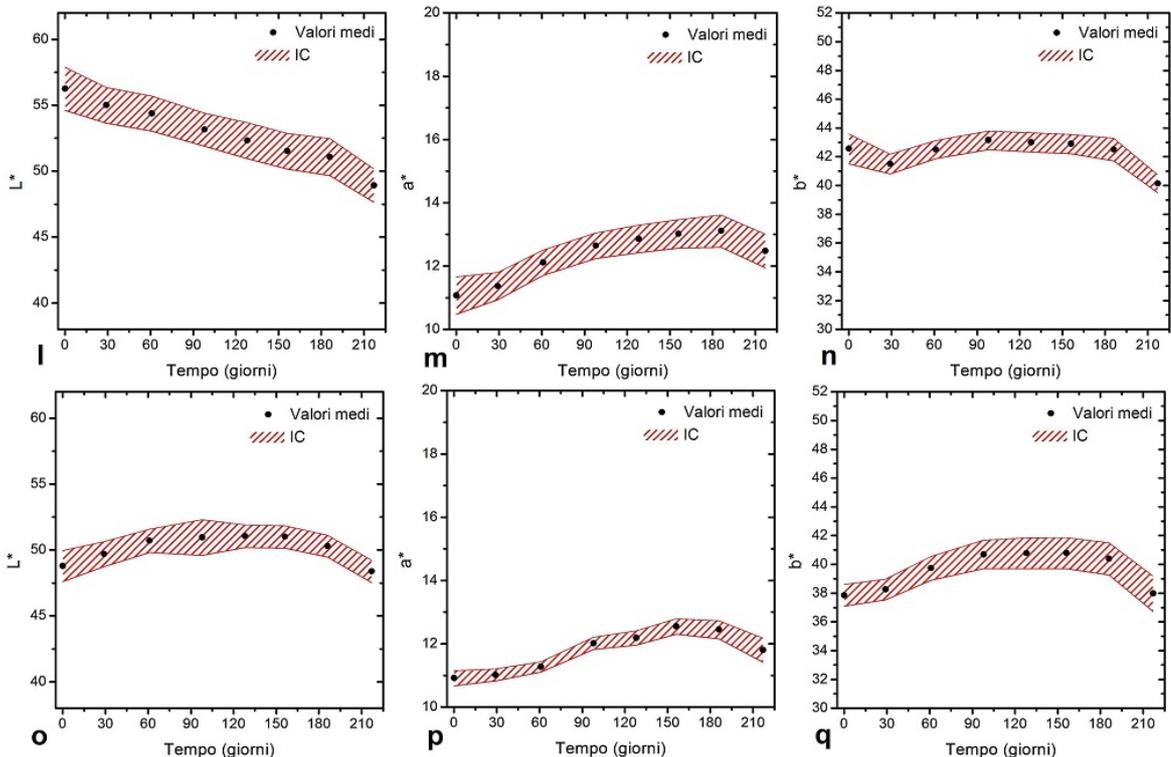


Figura 3.5 Media dei valori L^* , a^* , b^* misurati durante il periodo di invecchiamento naturale e intervallo di confidenza, con livello di confidenza del 95%, delle superfici esposte a sud dei campioni trattati con vernici naturali di castagno (l-n) e rovere (o-q)

Rispetto all'evoluzione colorimetrica dei campioni non trattati, l'applicazione delle vernici naturali fa variare sensibilmente gli andamenti dei valori L^* , a^* , b^* . La decrescita della luminosità appare generalmente più lineare; tranne che per il rovere in cui il valore L^* tende ad essere costante nel tempo. Il larice mostra un leggero aumento della componente rossa, mentre il giallo ha avuto un forte decremento. Abete rosso e pino silvestre hanno avuto un aumento della componente rossa accompagnato da un simile decremento della componente gialla. Quest'ultimo andamento è poco marcato nel castagno, in quanto il valore a^* può considerarsi costante mentre il valore b^* subisce un lieve decremento. La saturazione del campione di rovere non subisce variazioni considerevoli, dal momento che sia i valori di a^* che i valori di b^* , restano all'incirca

costanti nel tempo. Nel complesso, i campioni trattati con vernici naturali hanno subito uno scurimento tranne che per il campione di rovere, che ha mantenuto una luminosità all'incirca costante. Il larice ha subito una desaturazione principalmente dovuta alla perdita della componente gialla. La saturazione delle altre specie, non ha subito forti variazioni ma la componente rossa ha parzialmente sostituito la componente gialla del colore; nel rovere le componenti della tinta non subiscono variazioni.

Il trattamento dei campioni con un ciclo a tre mani di resine acriliche, ha determinato una generale diminuzione dei valori di luminosità, un aumento della componente rossa (a^*) e, in maniera più accentuata, un aumento della componente gialla (b^*). Rispetto al precedente trattamento, la diminuzione della luminosità e l'aumento della componente gialla (b^*) sono inferiori, mentre resta circa uguale l'aumento della componente rossa (a^*). Rispetto ai precedenti i campioni trattati con resine acriliche si trovano, da un punto di vista colorimetrico, in una situazione intermedia tra i campioni non trattati e i campioni trattati con vernici naturali. Rispetto ai primi, il trattamento ha determinato uno scurimento ed un aumento della saturazione della superficie, tale variazioni sono però quantitativamente inferiori alle analoghe variazioni date dalle vernici naturali (Figura 3.6, Figura 3.7).

La luminosità delle conifere decresce sensibilmente, ed in maniera più accentuata nel larice, durante il primo mese di invecchiamento. Nei mesi successivi i valori medi di L^* tendono a diminuire leggermente e con una intensità costante (Figura 3.6).

La componente rossa della tinta del larice aumenta nei primi 30 giorni, successivamente tende a diminuire. I valori medi di a^* dell'abete rosso e del pino silvestre, subiscono un lieve incremento nel primo mese. Nei restanti mesi di esposizione, il valore medio della componente rossa dell'abete rosso continua ad aumentare ma con una velocità inferiore, mentre rimane costante il valore del pino silvestre. Complessivamente, la variazione di tinta rossa nell'intero periodo di invecchiamento naturale, può essere considerata nulla nel campione di larice e di pino silvestre, mentre è leggermente positiva nell'abete rosso (Figura 3.6).

I valori di b^* dei tre campioni considerati, aumentano sensibilmente nei primi 60 giorni di invecchiamento; nel mese successivo si ha una stabilizzazione della componente gialla del colore. Nei restanti mesi di durata della prova, i valori b^* del campione di larice diminuiscono, mentre i valori dell'abete rosso e del pino silvestre rimangono costanti nei successivi quattro mesi per poi diminuire negli ultimi 30 giorni (Figura 3.6)

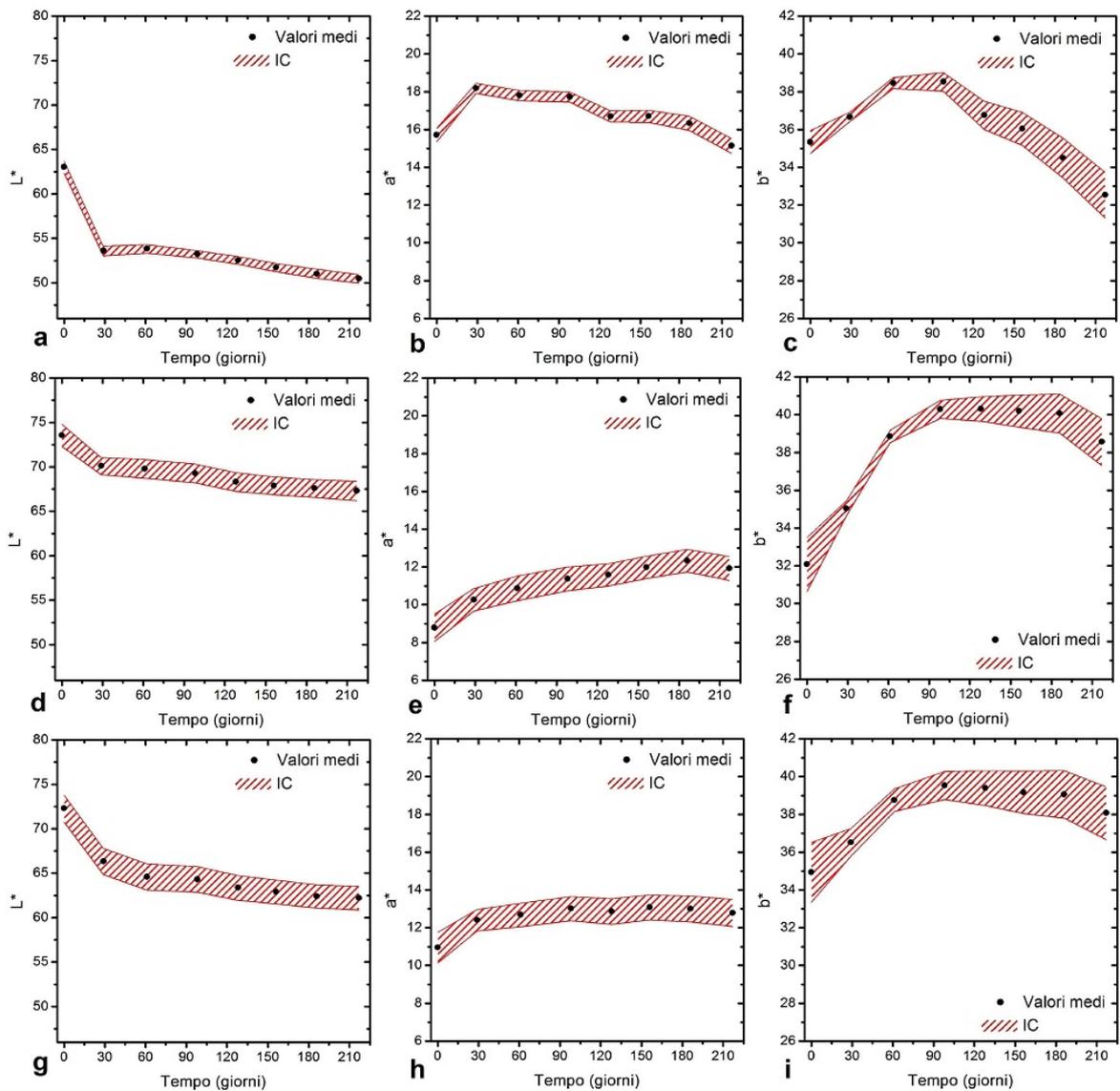


Figura 3.6 Media dei valori L^* , a^* , b^* misurati durante il periodo di invecchiamento naturale e intervallo di confidenza, con livello di confidenza del 95%, delle superfici esposte a sud dei campioni trattati con resine acriliche di larice (a-c), abete rosso (d-f) e pino silvestre (g-i)

La luminosità del castagno diminuisce nei primi 30 giorni, per poi rimanere all'incirca costante. Al contrario, il valore medio di L^* del rovere rimane quasi costante nel primo mese di esposizione, nei due mesi successivi aumenta per poi stabilizzarsi e far registrare un lieve decremento finale del valore medio. Complessivamente, però, la variazione tra il valore medio finale ed iniziale di L^* è di modesta entità e può ritenersi pari a zero (Figura 3.7).

La componente rossa di entrambe le latifoglie si può considerare costante durante l'intero periodo di invecchiamento naturale (Figura 3.7).

I valori di a^* dei campioni di castagno e rovere aumentano in modo considerevole nel primo mese di invecchiamento, successivamente la velocità di crescita diminuisce e il

valore massimo viene raggiunto dopo 60 giorni di esposizione. Nei mesi successivi, la componente gialla di entrambe le specie diminuisce con una velocità quasi costante (Figura 3.7).

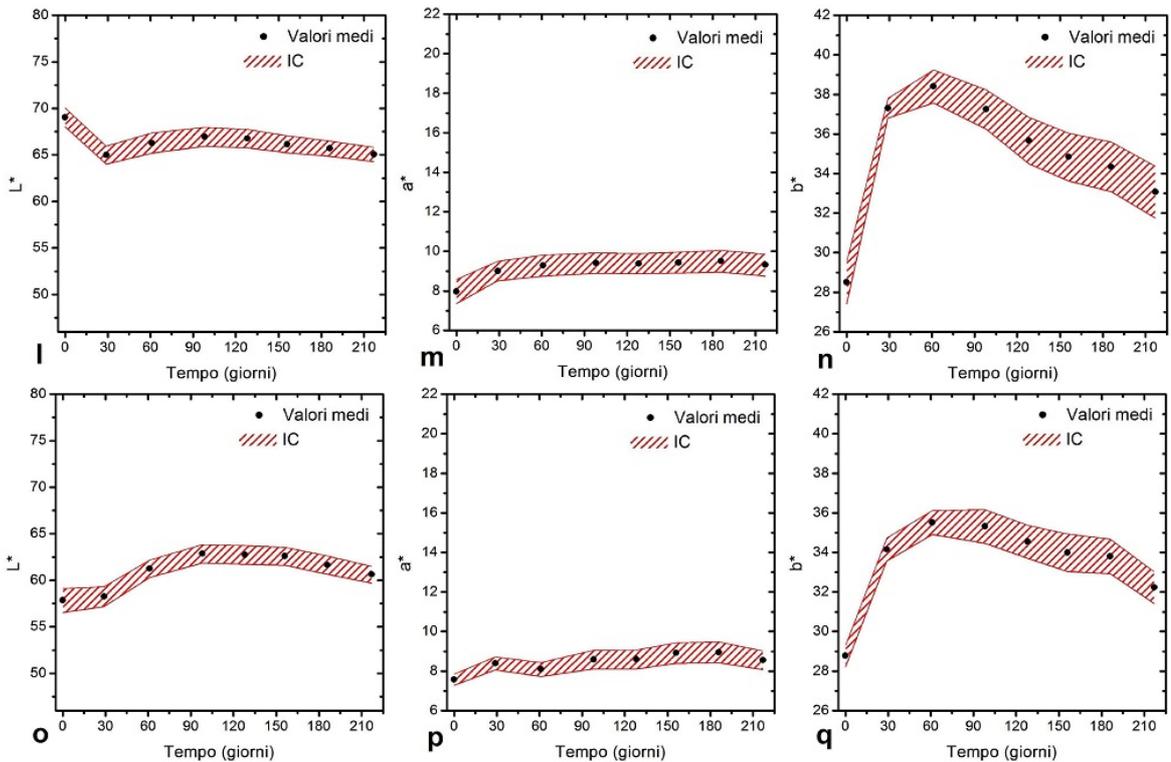


Figura 3.7 Media dei valori L^* , a^* , b^* misurati durante il periodo di invecchiamento naturale e intervallo di confidenza, con livello di confidenza del 95%, delle superfici esposte a sud dei campioni trattati con resine acriliche di castagno (l-n) e rovere (o-q)

La luminosità dei campioni trattati con resine acriliche, diminuisce sensibilmente durante il primo mese di esposizione per poi far registrare un leggero decremento a velocità costante nei mesi successivi. Il campione di rovere ha un comportamento diverso; i valori di L^* aumentano in un primo momento per poi diminuire, ma la variazione complessiva è di poco maggiore di zero. La componente rossa può essere ritenuta costante nel tempo, tranne che per l'abete rosso in cui si ha un leggero aumento. La componente gialla della tinta, aumenta in un primo periodo di esposizione per poi stabilizzarsi e successivamente diminuire. La variazione tra valore finale e iniziale dei valori di a^* è comunque positiva. In sintesi, i campioni hanno subito uno scurimento concentrato nel primo mese di esposizione, e una saturazione dovuta all'aumento della componente gialla della tinta che, però, dopo essere aumentata nei primi mesi di esposizione si è stabilizzata per poi diminuire con velocità costante nel periodo successivo.

Dal confronto con i campioni non trattati e trattati con vernici naturali, si nota che nei campioni trattati con resine acriliche la diminuzione di luminosità è concentrata nel primo mese di esposizione, e successivamente, benché il valore medio di L^* continui a diminuire, la variazione è di modesta entità. Il decremento della luminosità delle altre tipologie di campioni continua nel tempo, anche se con intensità differenti a seconda della specie e del trattamento. La luminosità dei campioni di rovere ha un comportamento diverso rispetto a quello precedentemente descritto e valido per tutte le altre specie considerate.

Il trattamento con le resine acriliche stabilizza la componente rossa della tinta dei campioni, i quali non subisce variazioni considerevoli durante il periodo di invecchiamento naturale. Al contrario i valori a^* dei campioni non trattati, subiscono un incremento iniziale più o meno intenso a seconda delle specie, per poi diminuire e in alcuni casi raggiungere valori inferiori a quelli iniziali. Le vernici naturali hanno un effetto saturante sulla componente rossa del colore delle conifere, mentre la mantengono più o meno costante nelle latifoglie.

La componente gialla dei campioni trattati con resine acriliche ha un andamento simile a quello dei campioni non trattati, ma ritardato nel tempo e di minor intensità per le conifere, mentre l'intensità è comparabile per le latifoglie. L'andamento dei valori b^* dei campioni trattati con vernici naturali è maggiormente condizionato dalle specie. Nel larice la diminuzione del valore di b^* è elevata, nelle restanti conifere è minore, nel castagno è di lieve entità mentre è quasi zero nel rovere.

3.2 Confronto tra l'evoluzione dei valori L^* , a^* , b^* delle superfici esposte a sud ed a nord dei campioni

Al fine di verificare l'influenza dell'esposizione sul cambiamento di colore, è stato effettuato un confronto qualitativo tra l'evoluzione a sud ed a nord dei valori L^* , a^* , b^* dei campioni esaminati nel presente studio. Per una maggiore chiarezza dei grafici sono stati confrontati soltanto gli intervalli di confidenza dei parametri considerati.

I valori di luminosità iniziale della superficie esposta a sud e della superficie esposta a nord del campione larice mostrano una certa differenza. Nonostante ciò, gli intervalli di confidenza si sovrappongono dal secondo fino all'ultimo mese di esposizione, non evidenziando differenze di scurimento tra le due esposizioni. Nell'abete rosso e nel pino silvestre si nota una certa differenza finale tra i valori di luminosità della superficie a nord e della superficie a sud. L'esposizione nord, in questi casi, ha determinato una minor intensità di scurimento della superficie (Figura 3.8).

Per quanto riguarda la variazione della saturazione, ovvero dei valori a^* e b^* del sistema CIE 1976 $L^*a^*b^*$, la diversa esposizione non ha condizionato l'evoluzione della saturazione del larice. Mentre, nell'abete rosso e nel pino silvestre è visibile un ritardo nell'evoluzione dei parametri a^* e b^* dell'esposizione nord rispetto a sud, determinato da velocità inferiori di crescita e decrescita dei parametri colorimetrici (Figura 3.8)

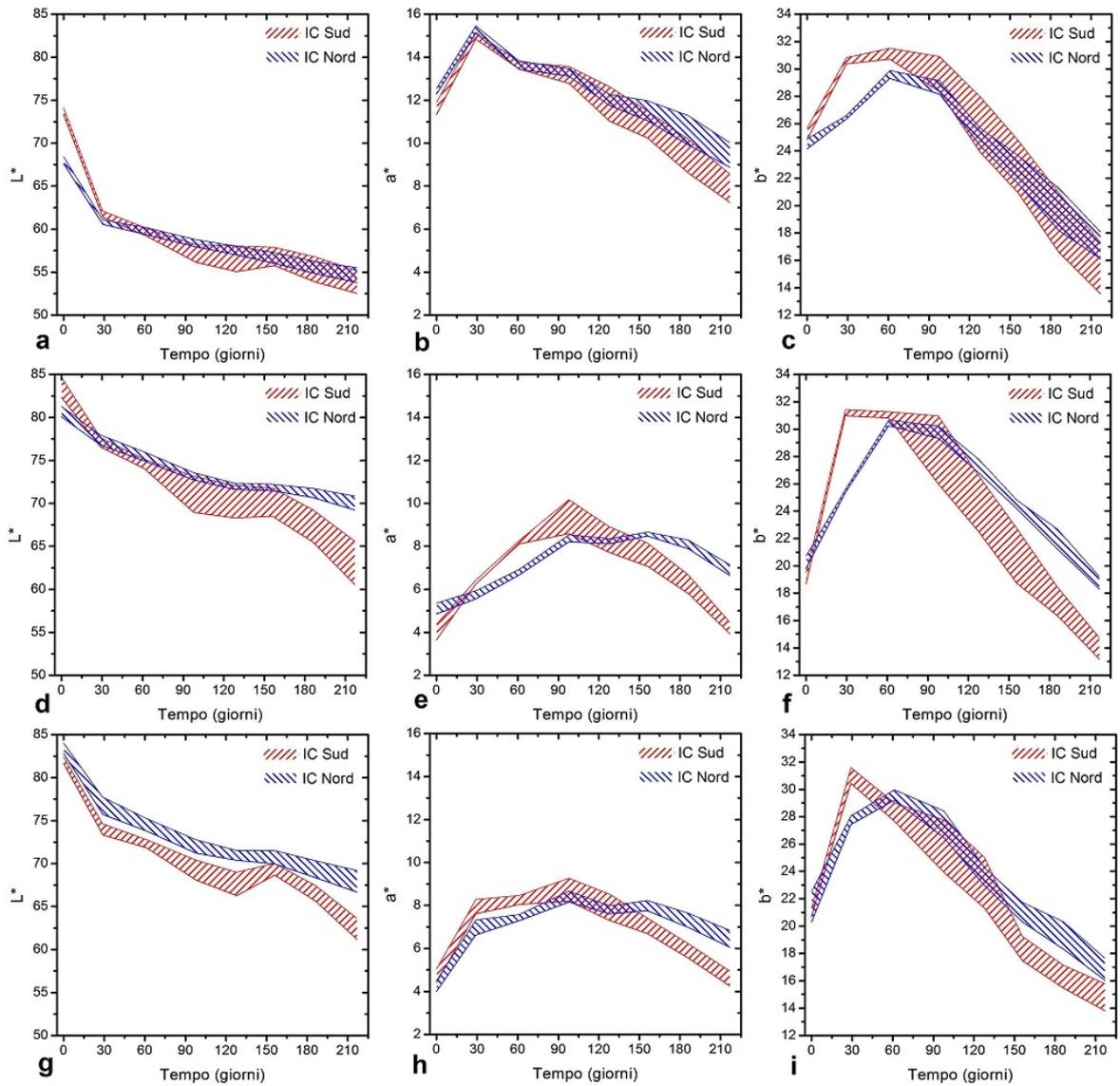


Figura 3.8 Intervalli di confidenza, con livello di confidenza del 95%, dei valori medi L^* , a^* , b^* misurati durante il periodo di invecchiamento naturale delle superfici esposte a sud ed a nord dei campioni non trattati di larice (a-c), abete rosso (d-f) e pino silvestre (g-i)

L'evoluzione della luminosità delle latifoglie non subisce variazioni tra esposizione sud e nord (Figura 3.9).

Anche i valori di saturazione di castagno e rovere, benché mostrino differenze di velocità di crescita e decrescita dei valori durante la prova, non evidenziano differenze particolari tra gli intervalli di confidenza finali delle superficie esposta a sud ed a nord (Figura 3.9).

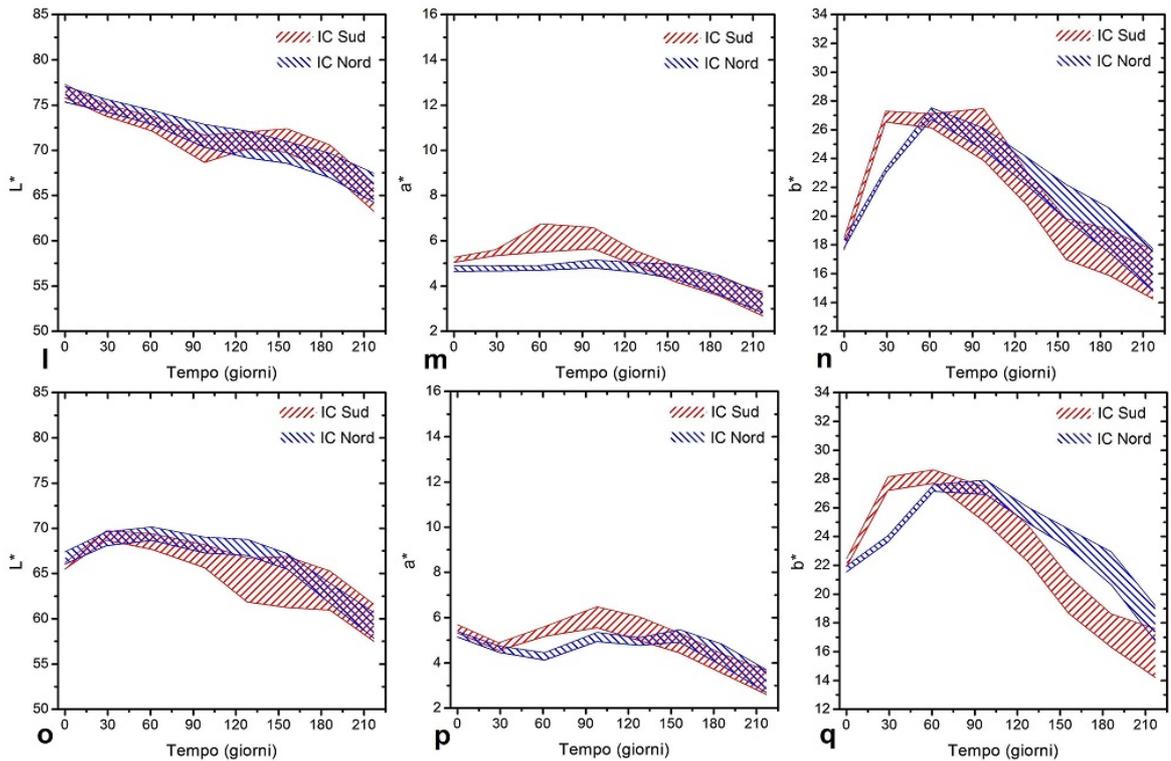


Figura 3.9 Intervalli di confidenza, con livello di confidenza del 95%, dei valori medi L^* , a^* , b^* misurati durante il periodo di invecchiamento naturale delle superfici esposte a sud ed a nord dei campioni non trattati di castagno (l-n) e rovere (o-q)

La differenza di esposizione non ha causato sostanziali differenze dei parametri L^* , a^* , b^* nei campioni non trattati di larice, castagno e rovere. Mentre le superfici esposte a nord dei campioni di abete rosso e pino silvestre, hanno un ritardo di degradazione rispetto alle superfici a sud, ma gli andamenti restano comunque comparabili.

La limitata differenza di evoluzione dei valori L^* , a^* , b^* riscontrata tra esposizione sud e nord può far presupporre che la componente diffusa della radiazione, in quanto relativamente più ricca di raggi UV, abbia un ruolo preponderante, rispetto a quella diretta, nei fenomeni di ossidazione fotochimica del legno. Inoltre la direzione prevalente del vento durante i giorni di pioggia è NNE (Tabella 3.1) e, come verificato da Rüther e Jelle (2013) l'azione delle precipitazioni ha un ruolo fondamentale nel cambiamento di colore del legno.

I campioni di conifere trattati con vernici naturali non mostrano differenze tra sud e nord nell'andamento dei valori di luminosit  (Figura 3.10).

Anche gli andamenti della saturazione delle superfici esposti a sud ed a nord dei campioni di conifere non mostrano particolari differenze (Figura 3.10)

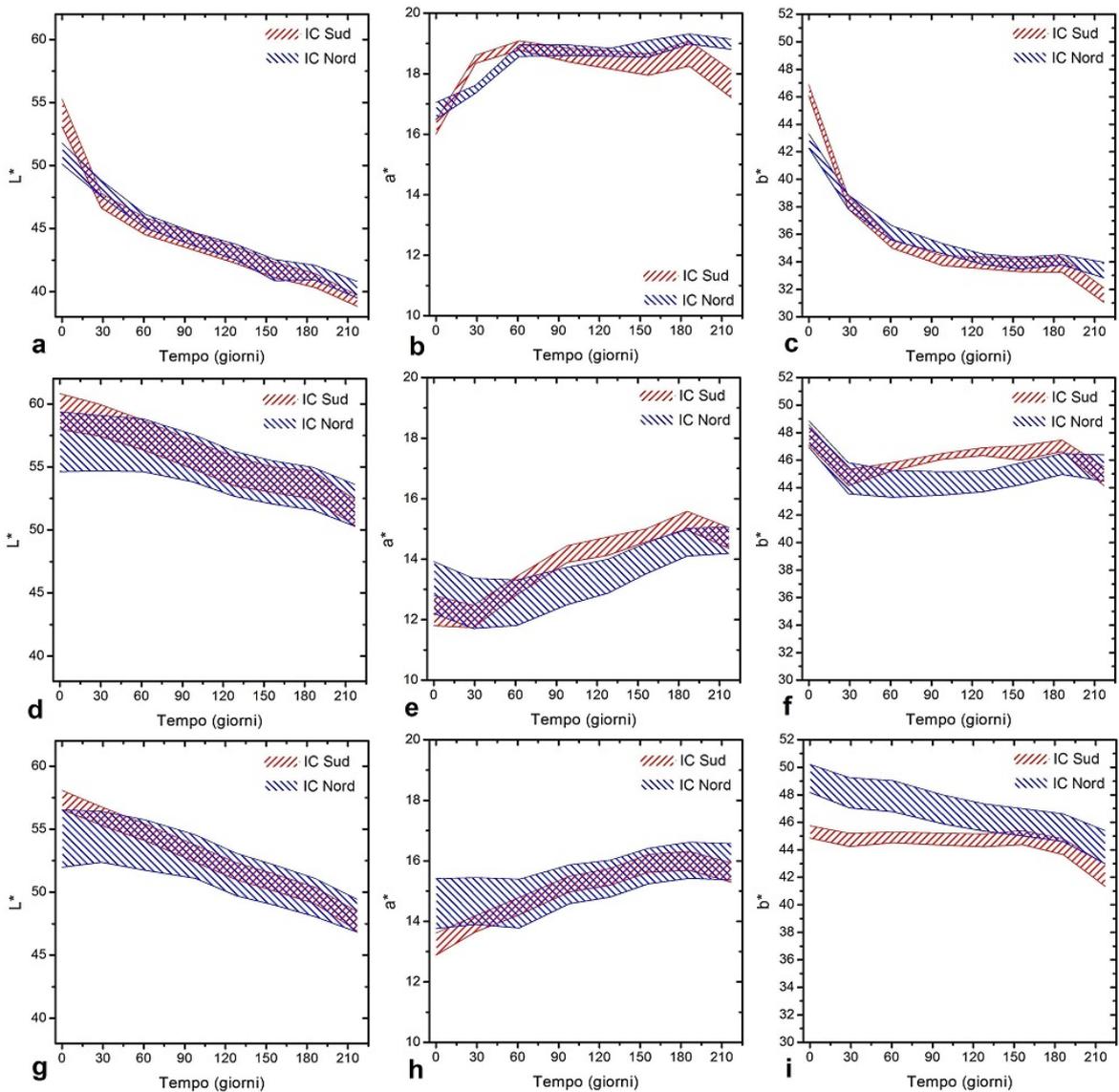


Figura 3.10 Intervalli di confidenza, con livello di confidenza del 95%, dei valori medi L^* , a^* , b^* misurati durante il periodo di invecchiamento naturale delle superfici esposte a sud ed a nord dei campioni trattati con vernici naturali di larice (a-c), abete rosso (d-f) e pino silvestre (g-i)

Per quanto riguarda il confronto tra esposizione sud e nord delle latifoglie, l'andamento delle luminosità del castagno non evidenziano differenze. Il rovere ha valori iniziali di luminosità differenti tra esposizione sud e nord: tale differenza è probabilmente data dalla maggior presenza di specchiature sulla superficie sud (Appendice B). Nonostante i valori L^* tra nord e sud siano differenti gli andamenti sono analoghi e comparabili (Figura 3.11).

I valori di saturazione delle due superfici del campione di castagno non mostrano differenze. Il rovere non evidenzia differenze nell'andamento dei valori a^* mentre, per quanto riguarda i valori b^* , vi è una leggera desaturazione dei valori nord rispetto ai valori

sud. La variazione della componente gialla della tinta di entrambe le esposizioni può comunque essere considerata pari a zero (Figura 3.11).

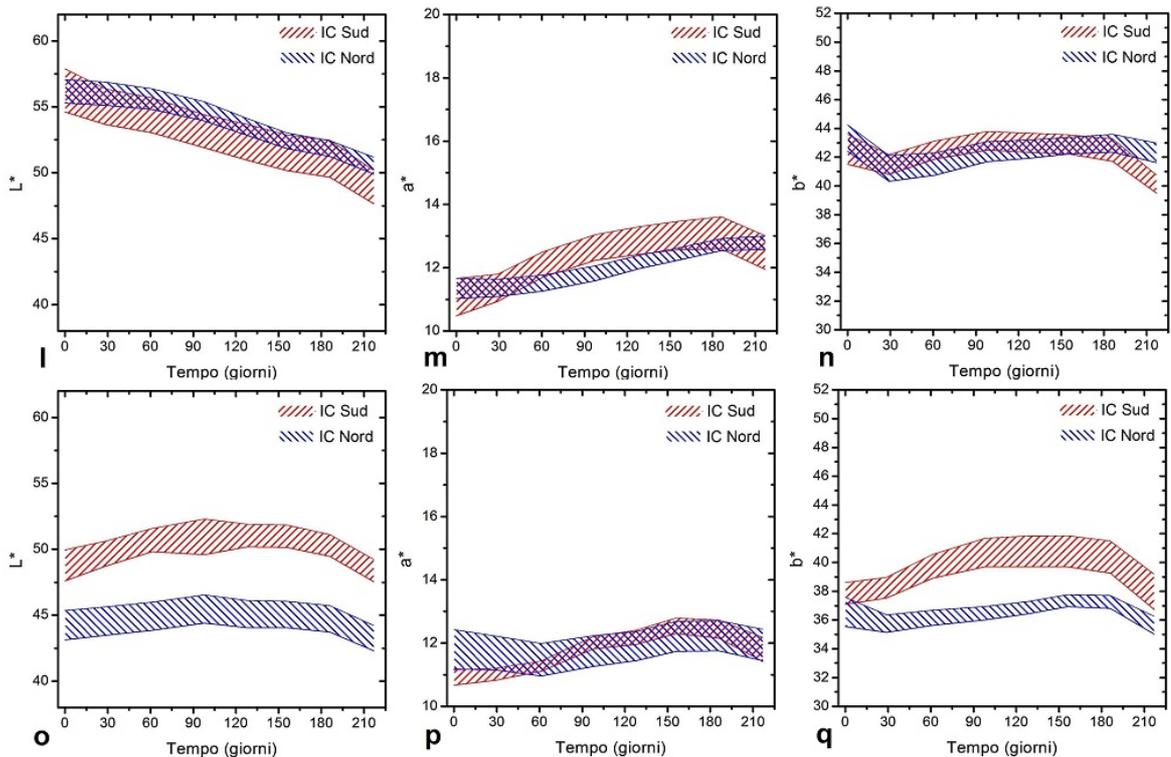


Figura 3.11 Intervalli di confidenza, con livello di confidenza del 95%, dei valori medi L^* , a^* , b^* misurati durante il periodo di invecchiamento naturale delle superfici esposte a sud ed a nord dei campioni trattati con vernici naturali di castagno (l-n) e rovere (o-q)

L'applicazione di un trattamento a due cicli di vernici naturali, ha diminuito le già scarse differenze riscontrate tra la superficie esposta a sud e la superficie dei campioni non trattati.

Il confronto tra l'evoluzione dei parametri colorimetrici delle superfici esposte a sud ed esposte a nord dei campioni trattati con resine acriliche, mostra un'accentuazione delle differenze rispetto alle tipologie sopra esaminate.

A differenza di tutti gli altri campioni, la luminosità della superficie esposta a nord del campione di larice ha una diminuzione maggiore della luminosità della superficie esposta a sud. L'evoluzione temporale della luminosità del campione di abete rosso non mostra differenze tra sud e nord. Per quanto riguarda il campione di pino silvestre, la luminosità iniziale della superficie esposta a nord risulta essere maggiore della luminosità iniziale della superficie esposta a sud, ma l'andamento nel tempo dei valori L^* di entrambe le superfici sono analoghe (Figura 3.12).

La componente rossa (a^*) della tinta della superficie del campione di larice esposto a nord aumenta in un primo periodo per poi rimanere costante, a differenza dei valori di b^* della superficie esposta a sud che diminuiscono dopo l'aumento iniziale. Mentre non si evidenziano particolari differenze tra i valori sud e nord di b^* dell'abete rosso, i valori nord del pino silvestre aumentano di più rispetto ai valori sud anche se i valori finali di entrambe le superfici sono comparabili (Figura 3.12).

Il parametro b^* della superficie esposta a nord del campione di larice mostra un andamento sostanzialmente stabile nel tempo, mentre la superficie esposta a sud mostra dapprima un aumento, seguito da un decremento, della componente gialla della tinta. Le superfici esposte a nord dei campioni di abete rosso e pino silvestre hanno un aumento iniziale dei valori b^* inferiore rispetto alle superfici esposte a sud. Nella fase finale della prova i valori di b^* della superficie esposta a nord di entrambe le specie raggiungono valori simili a quelli raggiunti dalle superfici esposte a sud (Figura 3.12).

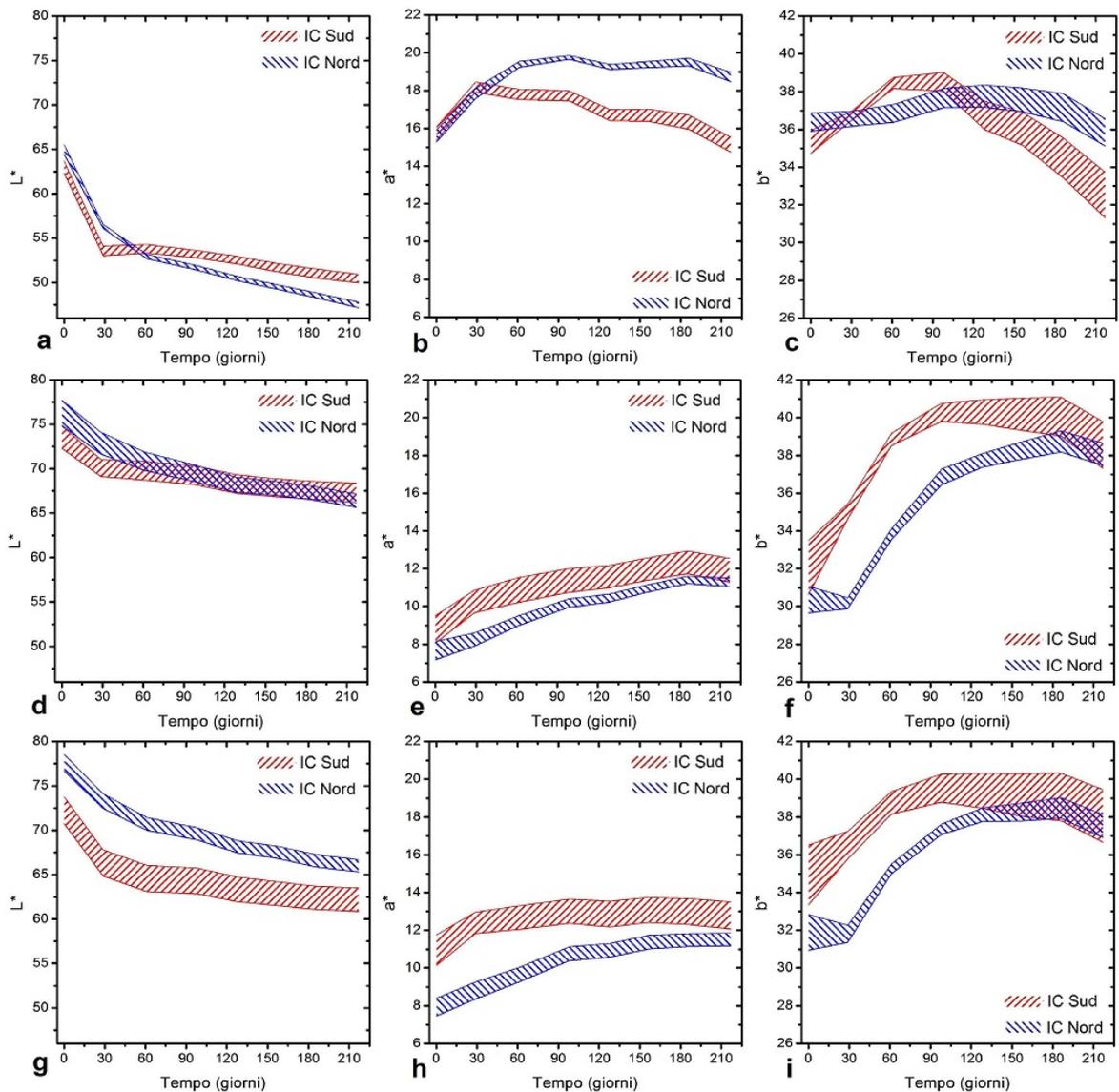


Figura 3.12 Intervalli di confidenza, con livello di confidenza del 95%, dei valori medi L^* , a^* , b^* misurati durante il periodo di invecchiamento naturale delle superfici esposte a sud ed a nord dei campioni trattati con resine acriliche di larice (a-c), abete rosso (d-f) e pino silvestre (g-i)

I campioni delle latifoglie non riscontrano differenze nell'evoluzione temporale dei valori di L^* e dei valori di a^* tra le superfici esposte a sud ed a nord (Figura 3.13). I valori di b^* delle superficie esposte a nord dei campioni di castagno e rovere, aumentano con una velocità inferiore rispetto ai valori delle superfici esposte a sud, nell'ultima parte della prova le differenze tra i valori delle diverse esposizioni di entrambe le specie tendono ad annullarsi (Figura 3.13).

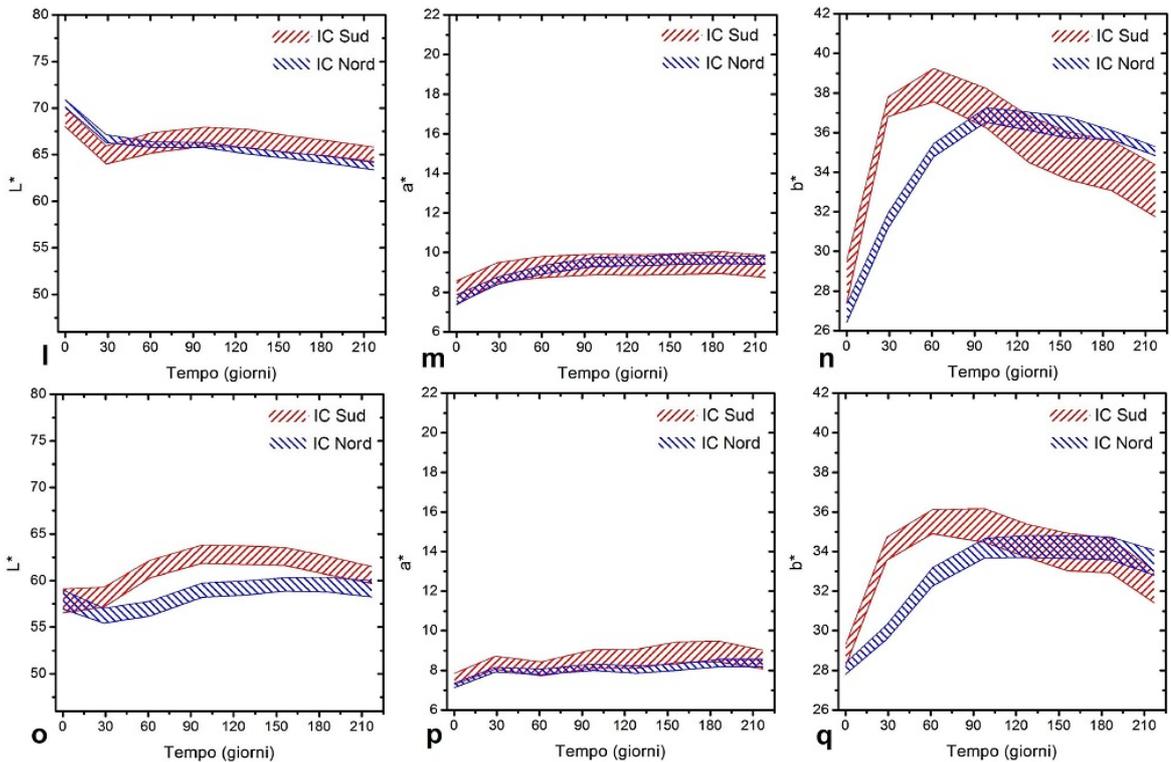


Figura 3.13 Intervalli di confidenza, con livello di confidenza del 95%, dei valori medi L^* , a^* , b^* misurati durante il periodo di invecchiamento naturale delle superfici esposte a sud ed a nord dei campioni trattati con resine acriliche di castagno (l-n) e rovere (o-q)

Le differenze dei valori L^* , a^* , b^* tra esposizione sud e nord dei campioni trattati con resine acriliche di abete rosso, pino silvestre, castagno e rovere restano limitate e tendono ad annullarsi durante gli ultimi mesi della presente prova di invecchiamento. Al contrario il campione di larice ha subito uno scurimento maggiore sulla superficie esposta a nord rispetto a quella esposta a sud ed anche i valori a^* e b^* mostrano andamenti differenti; in particolare la superficie a nord si satura mentre la superficie a sud si desatura.

Complessivamente, considerato tutte le specie e i trattamenti utilizzati, non si sono riscontrate particolari differenze nell'evoluzione dei valori L^* , a^* , b^* delle superfici esposte a sud rispetto alle superfici esposte a nord dei campioni.

3.3 Cambiamento di colore dei campioni

Il cambiamento di colore medio assoluto tra i valori iniziali e finali di ogni campione è stato espresso mediante il calcolo di ΔE^* (Equazione 1.3). Inoltre è stato calcolato anche la media del cambiamento di colore relativo, mediante la formula $\Delta E^*/E^*_{\text{iniziale}}$, al fine di esprimere la variazione colorimetrica in percentuale sul colore iniziale. Visto che non sono state osservate particolari differenze nell'evoluzione dei valori L^* , a^* , b^* tra le diverse esposizioni analizzate, il cambiamento di colore è stato calcolato soltanto sulle superfici esposte a sud. In ultima analisi sono stati effettuati dei test di Student al fine di verificare l'effettiva consistenza delle differenze di variazioni cromatica complessiva (ΔE^*) tra le specie ed i trattamenti utilizzati.

Tra i campioni non trattati, il larice ha avuto la variazione di colore maggiore e pari a 22,7 ΔE^* (Appendice D). I campioni di abete rosso e pino silvestre, hanno avuto una variazione di colore di poco inferiore a quella del larice. Gli intervalli di confidenza (IC) delle conifere hanno una parziale sovrapposibilità, ed in particolare sia l'IC del larice che l'IC del pino silvestre, sono interamente compresi nell'IC dell'abete rosso. La differenza di colore media tra misura iniziale e finale delle latifoglie, è sensibilmente inferiore rispetto alle conifere, ed il rovere ha avuto la variazione colorimetrica minore pari a 9,6 ΔE^* (Figura 3.14). Le differenze di colore relative mostrano variazioni analoghe a quelle assolute (ΔE^*); rispetto a queste, il larice ha una differenza di variazione cromatica maggiore rispetto alle altre conifere (Figura 3.15, Appendice E).

Il trattamento eseguito con le vernici naturali ha protetto i campioni dagli effetti dell'invecchiamento, riducendo la differenza di colore rispetto ai campioni non trattati di castagno, abete rosso, pino silvestre e rovere. Il larice, al contrario, ha avuto una variazione colorimetrica circa uguale a quella del campione non trattato (21,2 ΔE^*) con una riduzione di solo il 7% di ΔE^* rispetto al campione non trattato. Se si analizza la variazione dei singoli valori L^* , a^* , b^* si evidenziano le differenze fra i due campioni di larice. In particolare, il larice trattato con vernice naturale ha subito uno scurimento inferiore, una leggera saturazione della componente rossa e una maggiore desaturazione della componente gialla, rispetto al larice non trattato (Appendice D). Abete rosso e pino silvestre hanno avuto una variazione di colore all'incirca pari alla metà della precedente, mentre su castagno l'efficacia del trattamento è minore. Il maggior effetto protettivo si è avuto sul rovere, dove dopo sette mesi di esposizione ai fattori ambientali, la media della differenza di colore rispetto a quello iniziale è di 1,5 ΔE^* con una riduzione del'85% di

ΔE^* rispetto al campione non trattato (Figura 3.14). Anche in questo caso, le variazioni tra le differenze di colore relative dei campioni hanno risultati analoghi a quelli precedentemente descritti (Figura 3.15).

I campioni trattati con resine acriliche hanno evidenziato una minore specificità d'azione rispetto al trattamento precedente. In generale, sia la variazione di colore assoluta che relativa, è stata inferiore di circa il 50% rispetto ai campioni non trattati; ovvero il trattamento ha ridotto di circa la metà i valori di ΔE^* e $\Delta E^*/E^*_{ini}$. calcolati per i campioni non trattati (Figura 3.14). Nello specifico, la variazione interspecifica minore si è avuta per il larice, dove il trattamento ha ridotto di circa il 40% sia i valori assoluti che relativi, mentre la variazione maggiore, pari al 55% di entrambe i valori, si è avuta per l'abete rosso (Figura 3.14, Figura 3.15, Appendice D, Appendice E).

Le cinque specie utilizzate nella presente prova appartengono a cinque generi botanici differenti, ma fanno parte di due diverse sottosezioni: le gimnosperme (conifere) e le angiosperme della classe delle dicotiledoni (latifoglie). Se si analizza la composizione chimica del legno, le differenze maggiori si hanno a livello della lignina e degli estrattivi. In particolare la lignina delle conifere è percentualmente maggiore e chimicamente differente rispetto a quella delle latifoglie (Giordano, 1971). Inoltre, alcune classi di estrattivi come i terpeni, sono tipiche delle conifere e abbondanti nel genere *Pinus*, mentre i tannini sono particolarmente abbondanti nelle querce e nel castagno e conferiscono durabilità naturale al legno di queste specie (Giordano, 1971).

La maggior differenza di colore riscontrata nelle conifere rispetto alle latifoglie è dovuta alla maggior quantità di lignina presente nelle conifere e probabilmente alle differenze chimiche tra le lignine ed ai diversi estrattivi presenti nel legno (Figura 3.14). La cromaticità iniziale (E^*) delle diverse specie non ha influenzato il cambiamento di colore, in quanto, le differenze interspecifiche tra la variazione cromatiche complessiva e assoluta sono all'incirca uguali. Questa considerazione è valida per tutte le tipologie di campioni analizzati (Figura 3.15).

Il colore dei campioni trattati, varia a causa di modificazioni chimico fisiche del legno e del film protettivo. I pigmenti presenti nei prodotti vernicianti assorbono selettivamente alcune lunghezze d'onda della luce solare (in particolare i raggi UV), modificando la composizione spettrale della luce che incide sul legno. A seconda della tipologia e quantità dei pigmenti presenti, varia la quantità e la lunghezza d'onda delle radiazioni assorbite (Bulian, 2004).

Le vernici naturali hanno effetti protettivi diversi a seconda delle specie utilizzate. Tale variabilità tra le specie è da ricercare in probabili interazioni tra singoli gruppi di estrattivi del legno ed i componenti delle vernici naturali che, presumibilmente, fanno variare l'efficacia di quest'ultime (Figura 3.14).

Al contrario l'azione protettiva delle resine acriliche non è influenzata dalla specie (Figura 3.14).

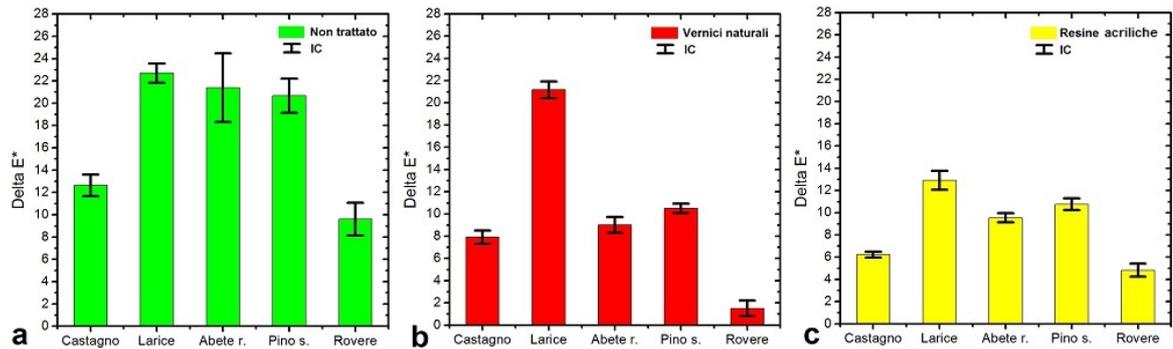


Figura 3.14 Media della differenza di colore ΔE^* tra misura iniziale e finale del periodo di invecchiamento naturale e intervallo di confidenza, con livello di confidenza del 95%, della superficie esposta a sud dei campioni non trattati, trattati con vernici naturali e resine acriliche di castagno, larice, abete rosso, pino silvestre e rovere

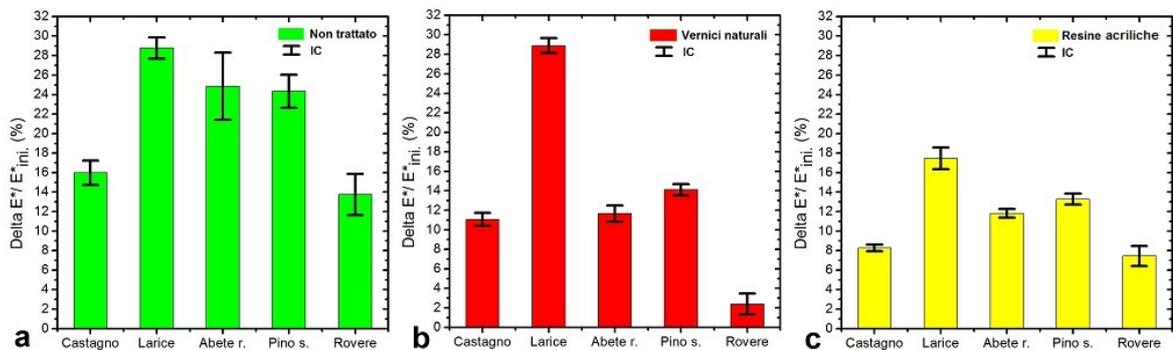


Figura 3.15 Media della differenza di colore relative $\Delta E^*/E^*_{iniale}$ espresse in percentuale sul colore iniziale, tra misura iniziale e finale del periodo di invecchiamento naturale e intervallo di confidenza, con livello di confidenza del 95%, della superficie esposta a sud dei campioni non trattati, trattati con vernici naturali e resine acriliche di castagno, larice, abete rosso, pino silvestre e rovere

Per verificare la significatività delle differenze tra le variazioni cromatiche complessive delle varie specie e trattamenti utilizzati nel presente studio, sono stati realizzati dei test di Student. Nello specifico, sono stati sottoposti a test le medie delle variazioni cromatiche complessive (ΔE^*) delle diverse specie in relazione al tipo di trattamento, e dei diversi trattamenti in relazione alla specie. Il livello di confidenza dei test è del 95%. Le differenze tra i valori assoluti dei t ottenuti (tM) e i t critici tabulati (t_c) sono riportate nei grafici 3.16 e 3.17, valori positivi indicano significatività del test, ovvero che le differenze non sono dovute ad errori casuali.

I test di significatività dei campioni non trattati sono risultati negativi tra le conifere e tra le latifoglie, evidenziando tra queste differenze di variazione cromatica complessiva non significative. Valori positivi del test, e quindi differenze significative, sono stati ottenuti dal confronto tra i valori di ΔE^* di castagno e larice, tra larice e rovere e tra pino silvestre e rovere; mentre sono risultati negativi i test tra castagno e abete rosso, tra castagno e pino silvestre e tra abete rosso e rovere. La ragione della negatività dei test tra latifoglie e l'abete rosso è probabilmente data dall'elevata varianza (S^2) riscontrata su quest'ultimo rispetto alle altre specie. La negatività del test tra castagno e pino silvestre è verosimilmente data dalla differenza di ΔE^* inferiore rispetto al confronto con il larice, e dal valore della varianza del pino silvestre (Appendice D, Figura 3.16). La causa dei valori di varianza maggiori di queste due specie rispetto alle altre, è data dall'erosione superficiale determinata dai fattori ambientali. Soprattutto nell'abete rosso, ciò ha determinato un aumento della differenza di colore tra legno primaticcio e legno tardivo a causa delle diverse velocità di avanzamento del degrado superficiale (Capitolo 1.5). Questo effetto non si è verificato in modo omogeneo sulla superficie dei campione a causa di probabili piccole differenze di densità tra una zona e l'altra con conseguente aumento della varianza (Appendice A).

Per quanto riguarda i campioni trattati con vernici naturali, i test hanno confermato la variabilità interspecifica tra i campioni. I confronti tra larice e le altre specie hanno dato sempre esito positivo così come per i confronti tra il rovere e le altre specie. Tra castagno, pino silvestre ed abete rosso non vi sono differenze di variazione colorimetrica significative (Figura 3.16).

I valori di variazione cromatica complessiva dei campioni trattati con resine acriliche hanno dei valori di varianza inferiori a quelli dei campioni non trattati. Per questo motivo, anche se hanno delle differenze di variazione cromatica dimezzate rispetto ai campioni non trattati, i test di Student hanno dato sempre risultati positivi nei confronti tra una conifera e una latifolia e, al contrario, sono sempre negativi nei confronti tra conifere e tra latifoglie (Figura 3.16).

I risultati dei test tra le differenze di variazione cromatica tra campioni non trattati e campioni trattati con vernici naturali hanno dato significatività per il pino silvestre ed il rovere. Il test conferma la scarsa differenza di variazione tra i campioni di larice, ma dà risultati negativi anche per l'abete rosso ed il castagno. Nel primo caso la negatività del test è probabilmente dovuta alla elevata varianza del campione non trattato, mentre nel

secondo caso è verosimilmente data dalla minor differenza di variazione cromatica tra le due tipologie di campioni (Appendice D, Figura 3.17).

Il confronto tra campioni non trattati e campioni trattati con resine acriliche ha dato significatività per il castagno, il larice ed il pino silvestre. L'elevata varianza dell'abete non trattato è plausibilmente la causa della non significatività del test su questa specie. Mentre la ridotta differenza di variazione di colore tra i campioni di rovere è, presumibilmente, la ragione del valore negativo del test (Appendice D, Figura 3.17).

Tra i due tipi di trattamenti sono risultati significativi solo i confronti tra larice e rovere. Conseguenza della scarsa efficacia del trattamento naturale nel primo caso e, al contrario, dell'elevata efficacia nel secondo caso (Figura 3.17).

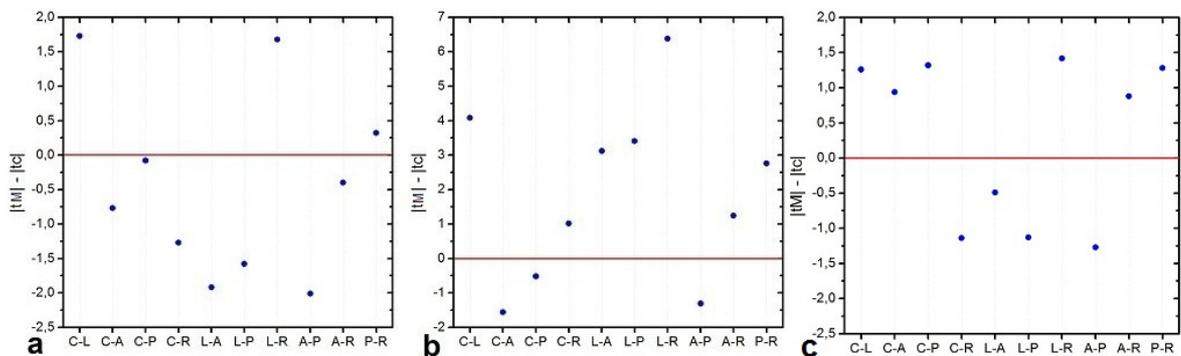


Figura 3.16 Differenza tra i valori assoluti dei t calcolati (t_M) e dei t critici (t_c) dei test di Student per il confronto di valori medi, con livello di confidenza del 95%, della differenza di colore (ΔE^*) tra i campioni non trattati (a), trattati con vernici naturali (b) e trattati con resine acriliche (c), di castagno (C), larice (L), abete rosso (A), pino silvestre (P) e rovere (R)

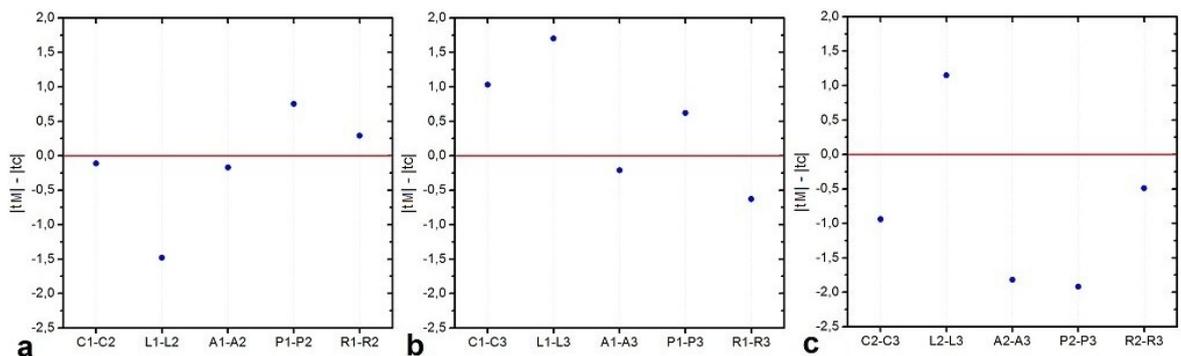


Figura 3.17 Differenza tra i valori assoluti dei t calcolati (t_M) e dei t critici (t_c) dei test di Student per il confronto di valori medi, con livello di confidenza del 95%, della differenza di colore (ΔE^*) tra i campioni non trattati (1) e trattati con vernici naturali (2) (a), non trattati e trattati con resine acriliche (3) (b) e trattati con vernici naturali e trattati con resine acriliche (c), di castagno (C), larice (L), abete rosso (A), pino silvestre (P) e rovere (R)

4 Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi si è esaminato il cambiamento di colore durante sette mesi d'invecchiamento naturale di alcune specie e trattamenti utilizzati nella realizzazione di serramenti in Italia.

Durante il primo mese di esposizione il colore dei campioni non trattati di conifere subisce un forte decremento della luminosità accompagnato da una saturazione dovuta principalmente all'aumento della componente gialla. Ne deriva un colore più scuro e "ingiallito". Il castagno ha un comportamento simile, ma con variazioni di minor entità. Il rovere ha un aumento della luminosità e della saturazione con viraggio della tinta verso il giallo che nel complesso danno una sensazione di "scolorimento" del legno.

Nei mesi successivi in tutte le specie la luminosità diminuisce, ma con velocità inferiore rispetto al primo mese. La saturazione, che nel primo periodo è aumentata, diminuisce sino a raggiunge i valori iniziali all'incirca dopo 150 giorni, successivamente continua a decrescere.

Nel complesso il colore del legno di tutte le specie appare sempre più scuro con il passare del tempo e dopo cinque mesi d'invecchiamento naturale vira verso il grigio.

L'applicazione dei trattamenti fa variare l'evoluzione colorimetrica del legno. Durante l'intero periodo di esposizione ai fattori ambientali tutti i campioni trattati con vernici naturali, tranne il rovere che non subisce variazioni, si sono scuriti. Inoltre, per quanto riguarda la saturazione, il campione di larice è "ingrigito", il rovere non ha variazioni considerevoli, mentre le altre specie hanno un lieve viraggio della tinta verso il rosso.

I campioni trattati con resine acriliche subiscono uno scurimento concentrato nel primo mese di esposizione, tranne che per il rovere in cui si ha un lieve aumento della luminosità nei primi 100 giorni seguito da un decremento di pari entità. La componente rossa della tinta è all'incirca costante nel tempo mentre la componente gialla aumenta per poi diminuire mantenendo però una variazione positiva, tranne nel larice in cui la variazione è di poco negativa. Di conseguenza la saturazione aumenta in tutte le specie tranne nel larice in cui diminuisce leggermente.

Complessivamente il cambiamento di colore dei campioni, calcolato mediante la variazione ΔE^* (del sistema CIE $L^*a^*b^*$ 1976) che esprime la variazione assoluta del colore, e mediante il parametro $\Delta E^*/E^*_{ini.}$, al fine di esprimerla in variazione percentuale sul colore iniziale, danno risultati comparabili. Quindi la variazione di colore non è

influenzata dalla cromaticità iniziale dei campioni che invece dipende dalla stabilità dei componenti della parete cellulare e degli estrattivi.

Considerando i campioni non trattati le conifere hanno una variazione cromatica assoluta (ΔE^*) maggiore rispetto alle latifoglie.

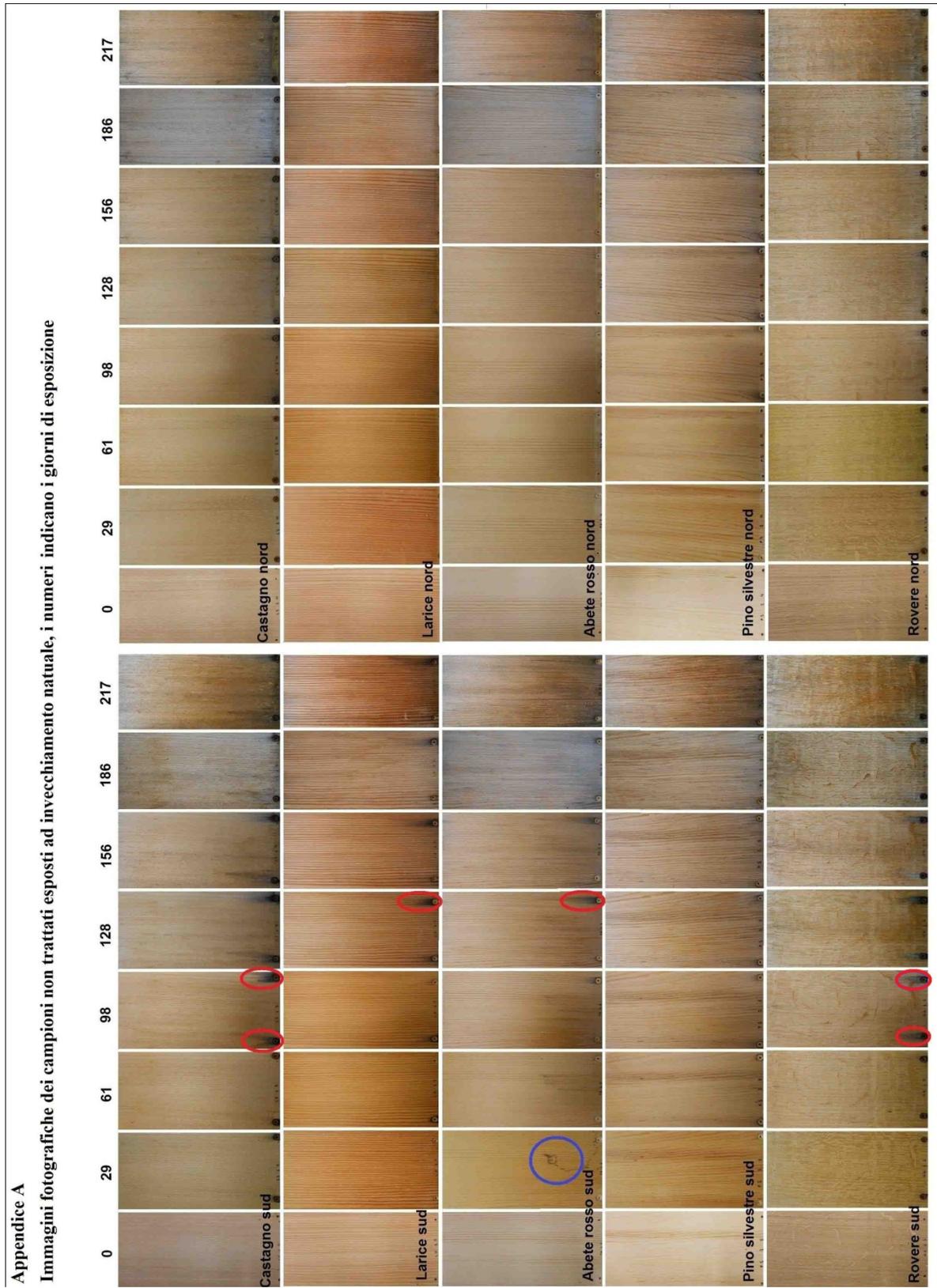
Le vernici naturali hanno effetti protettivi diversi a seconda delle specie utilizzate. La variazione cromatica complessiva del larice è di poco inferiore a quella del campione non trattato (la riduzione di variazione è del 7%). Nelle altre specie la variazione di colore è maggiormente ridotta. La protezione data al legno di abete rosso, pino silvestre e castagno è comparabile. Il rovere è maggiormente protetto: la riduzione della variazione colorimetrica rispetto al campione non trattato è dell'85%.

Il trattamento con resine acriliche determina una riduzione della differenza di colore rispetto ai campioni non trattati di circa il 50% con limitate variazioni interspecifiche.

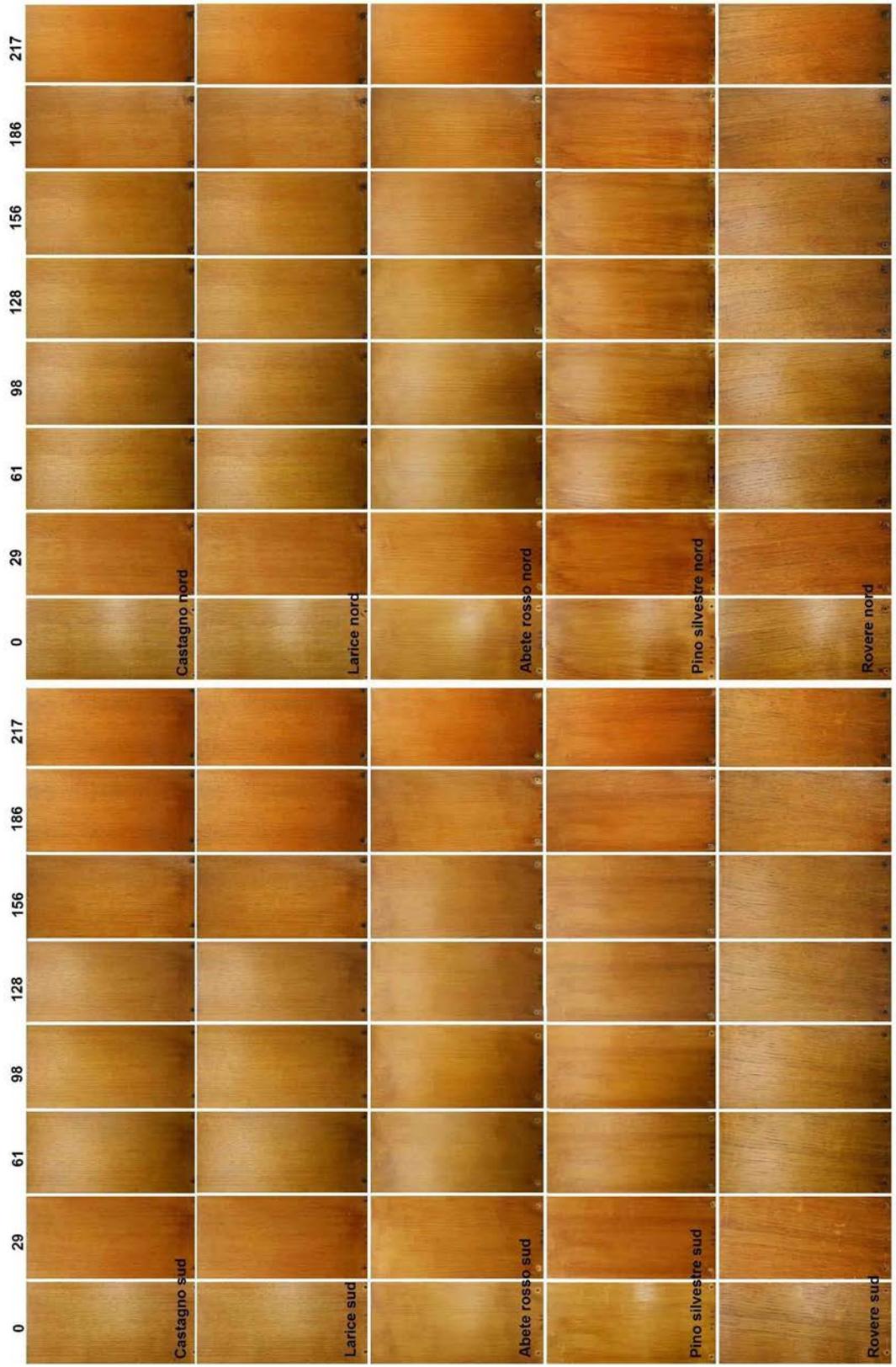
In sintesi, in base ai risultati ottenuti sulle specie esaminate si può affermare che il colore delle latifoglie è più stabile del colore delle conifere. Quindi l'utilizzo delle prime è da preferire nel caso in cui si voglia avere una maggior stabilità cromatica del legno. Nel caso in cui si utilizzino vernici naturali è preferibile usare il rovere, in quanto così trattato ha una variazione cromatica inferiore alle altre specie.

Nel presente studio non si sono avute differenze di cambiamento di colore tra esposizione sud e nord, risultato molto probabilmente condizionato dalla direzione prevalente del vento durante i giorni di pioggia che nel caso specifico è NNE. La probabile minor fotossidazione delle superfici esposte a nord viene compensata da un'azione di dilavamento maggiore dei componenti solubili della parete cellulare e dei prodotti di reazione, che porta ad una compensazione del cambiamento di colore tra le due esposizioni. Nella messa in opera dei serramenti in legno è importante considerare la direzione prevalente del vento al fine di poter correttamente prevedere l'entità del cambiamento di colore.

5 Appendici

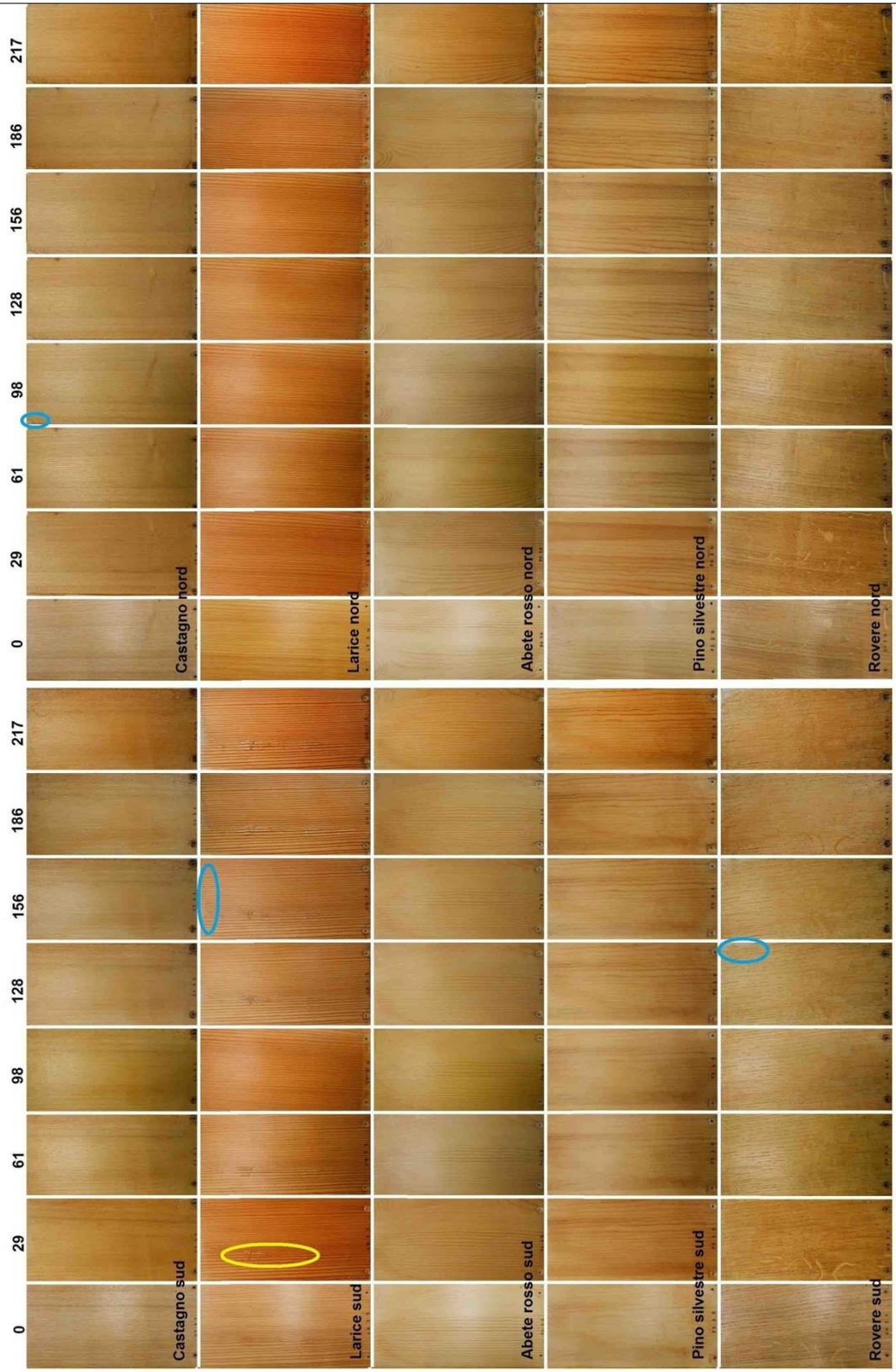


Appendice B
Immagini fotografiche dei campioni trattati con vernici naturali esposti ad invecchiamento naturale, i numeri indicano i giorni di esposizione



Appendice C

Immagini fotografiche dei campioni trattati con resine acriliche esposti ad invecchiamento naturale, i numeri indicano i giorni di esposizione



Appendice D

Valori di medi di variazione L*, a*, b* ed E* tra misura iniziale e misura finale, varianza e intervalli di confidenza con livelli di confidenza del 95% delle superfici dei campioni esposte a sud

		ΔL^*	Sq	Lim. Inf	Lim. Sup	Δa^*	Sq	Lim. Inf	Lim. Sup	Δb^*	Sq	Lim. Inf	Lim. Sup	ΔE^*	Sq	Lim. Inf	Lim. Sup
Non trattato	Castagno	-11,93	7,10	-13,37	-10,50	-1,97	3,63	-2,59	-1,35	-2,15	7,10	-4,15	-0,14	12,63	1,70	11,66	13,60
	Larice	-20,05	5,96	-21,22	-18,87	-3,62	2,43	-4,18	-3,06	-9,67	5,96	-11,51	-7,83	22,70	1,34	21,84	23,56
	Abete r.	-20,63	2,40	-24,10	-17,16	0,23	21,24	-0,36	0,83	-5,08	2,40	-6,25	-3,91	21,40	17,19	18,32	24,48
	Pino s.	-19,66	1,91	-21,21	-18,12	-0,14	4,80	-0,64	0,36	-6,20	1,91	-7,18	-5,23	20,67	4,75	19,13	22,21
	Rovere	-6,40	3,90	-8,38	-4,41	-2,36	6,94	-2,83	-1,90	-6,25	3,90	-7,74	-4,77	9,60	3,95	8,12	11,07
Trattato con vernici naturali	Castagno	-7,34	0,46	-7,82	-6,86	1,41	0,09	1,20	1,62	-2,43	1,33	-3,24	-1,62	7,92	0,70	7,33	8,51
	Larice	-14,92	1,34	-15,74	-14,10	1,43	0,19	1,12	1,74	-14,93	0,34	-15,34	-14,52	21,17	1,14	20,42	21,93
	Abete r.	-8,02	0,67	-8,59	-7,44	2,40	0,11	2,17	2,63	-3,02	2,98	-4,23	-1,80	9,03	1,02	8,32	9,74
	Pino s.	-9,64	0,23	-9,98	-9,31	2,36	0,11	2,13	2,60	-3,16	1,79	-4,10	-2,21	10,49	0,36	10,07	10,92
	Rovere	-0,40	1,25	-1,19	0,38	0,89	0,37	0,46	1,32	0,13	0,85	-0,52	0,77	1,51	1,01	0,80	2,22
Trattato con resine acriliche	Castagno	-3,98	0,38	-4,42	-3,55	1,34	0,05	1,19	1,49	4,55	0,12	4,31	4,80	6,22	0,16	5,94	6,50
	Larice	-12,58	1,15	-13,34	-11,82	-0,57	0,09	-0,78	-0,36	-2,80	0,87	-3,46	-2,15	12,92	1,44	12,08	13,77
	Abete r.	-6,26	0,10	-6,49	-6,04	3,14	0,03	3,01	3,26	6,48	0,28	6,10	6,85	9,55	0,32	9,15	9,94
	Pino s.	-10,06	0,48	-10,55	-9,57	1,84	0,23	1,50	2,18	3,14	1,43	2,29	3,98	10,76	0,55	10,24	11,29
	Rovere	2,78	3,22	1,52	4,05	0,98	0,15	0,70	1,25	3,46	0,24	3,11	3,80	4,83	0,68	4,24	5,41

Appendice E

Valori di medi di variazione relativa dei valori L*, a*, b* ed E* tra misura iniziale e misura finale e intervalli di confidenza con livelli di confidenza del 95% delle superfici dei campioni esposte a sud

		$\Delta L^*/L^*_{ini.} (\%)$	Lim. Inf. (%)	Lim. Sup. (%)	$\Delta a^*/a^*_{ini.} (\%)$	Lim. Inf. (%)	Lim. Sup. (%)	$\Delta b^*/b^*_{ini.} (\%)$	Lim. Inf. (%)	Lim. Sup. (%)	$\Delta E^*/E^*_{ini.} (\%)$
Non trattato	Castagno	-15,54	-17,42	-13,67	-37,72	-49,08	-26,37	-11,57	-22,24	-0,89	15,98
	Larice	-27,13	-28,78	-25,48	-31,45	-36,65	-26,25	-38,54	-46,04	-31,05	28,77
	Abete r.	-24,57	-28,45	-20,69	8,16	-7,40	23,72	-26,51	-32,10	-20,92	24,84
	Pino s.	-23,94	-25,72	-22,16	-2,18	-11,78	7,41	-29,51	-34,06	-24,97	24,34
	Rovere	-9,71	-12,74	-6,68	-43,10	-49,08	-26,37	-28,31	-35,37	-21,26	13,74
Trattato con vernici naturali	Castagno	-13,03	-13,61	-12,45	12,84	10,58	15,11	-5,65	-7,45	-3,85	11,08
	Larice	-27,50	-28,47	-26,53	8,79	6,94	10,65	-32,10	-32,98	-31,22	28,89
	Abete r.	-13,47	-14,23	-12,72	19,66	17,16	22,17	-6,25	-8,71	-3,78	11,67
	Pino s.	-16,82	-17,39	-16,25	17,90	15,80	20,01	-6,94	-8,98	-4,91	14,13
	Rovere	-0,78	-2,35	0,79	8,23	4,07	12,38	0,30	-1,39	1,99	2,38
Trattato con resine acriliche	Castagno	-5,76	-6,32	-5,19	17,11	14,29	19,94	15,97	15,43	16,50	8,28
	Larice	-19,93	-20,97	-18,90	-3,60	-4,91	-2,29	-7,99	-9,93	-6,04	17,46
	Abete r.	-8,51	-8,71	-8,31	36,25	32,48	40,02	20,31	18,55	22,06	11,81
	Pino s.	-13,91	-14,48	-13,35	17,15	13,14	21,16	9,10	6,42	11,78	13,27
	Rovere	4,88	2,60	7,17	12,78	9,43	16,12	12,00	10,90	13,09	7,44

6 Bibliografia

- Ballatori M. 1986. Statistica e metodologia della ricerca. Perugia: Galeano
- Bowyer J. L., Shmulsky R., Haygreen J. G. 2003. Forest Products and Wood Science An introduction. Fifth Edition. UK: Blackwell Publishing Ltd
- Broman NO. 2000. Means to measure the aesthetic properties of wood. PhD Thesis, wood Technology, Lulea University of Technology
- Browning B. L. 1963. The chemistry of wood. New york, London: Interscience publishers a division of John Wiley and sons
- Brunetti M., Lavischi P., Zenari A., Luchetti M., Corradetti D. 2009. La classificazione del legname strutturale con metodi a vista. Milano: Lampi di stampa
- Bulian F. 2004. Verniciare il legno. CATAS spa. Poligrafiche San Marco
- CLM-194 Interface Version 1.1.1.0, Trento: Eoptis S.r.l
- Didatticarte. 2014. <http://www.didatticarte.it/>
- Eoptis. 2013a. Colorimetro digitale portatile preliminary CLM-194
- Eoptis. 2013b. CLM-194 digital handheld colorimeter. User guide Rev. 1.01 – 09/2013
- Evans P.D. 1988. A note on assessing the deterioration of thin wood veneers during weathering. Wood and fiber science. In The handbook of wood chemistry and wood composites, ed. M. R. Rowell, 142-175. CRC press
- Evans P.D., Thay P.D. e Schmalzl K. J. 1996. Degradation of wood surface during natural weathering. Effect of lignin and cellulose o the adhesion of acrylic latex primers. Wood science and technology. In The handbook of wood chemistry and wood composites, ed. M. R. Rowell, 142-175. CRC press
- Excel 2007, Microsoft corporation
- Feist W. C. e Hon. D. N.-S. 1984. Chemistry of weathering and protection. In The chemistry of solid wood, ed. M. R. Rowell, 401-451. Washington, DC: American Chemical Society
- Gallinato L. 1997. Manuale per l'imprenditore artigiano del legno 2°edizione
- Confartigianato: Grafiche Italprint
- George B., Suttie E., Merlin A. e Deglise X. 2005. Photodegradation and photostabilisation of wood – the state of the art. Polymer degradation and stability 88
- Giordano G. 1971. Tecnologia del legno, volume I, la materia prima. Torino: Unione tipografico – editrice torinese

- Giordano G. 1983. Tecnologia del legno, volume II, le utilizzazioni industriali. Torino: Unione tipografico - editrice torinese
- Giordano G. 1997a. Antologia del legno, volume I. Consorzio LEGNOLEGNO, FNALA, CNA
- Giordano G. 1997b. Antologia del legno, volume II. Consorzio LEGNOLEGNO, FNALA, CNA
- Giordano G. 1999. Tecnica delle costruzioni in legno. Editore Ulrico Hoepli Milano
- Grekin M. 2006. Wood colour in sapwood and heartwood of Nordic Scots pine and the changes under UV radiation. Wood structure and properties.
- Hägglund E. 1942. La chimica del legno. Torino: Biblioteca scientifica cartiere burgo
- Hon D. N.-S. 1983. Weathering reaction and protection of wood surfaces. J Appl. Polymer sci. In The handbook of wood chemistry and wood composites, ed. M. R. Rowell, 142-175. CRC press
- Hon D. N.-S. e Chang S.-T. 1984. Surface degradation of wood by ultraviolet light. J of polymer science. In The handbook of wood chemistry and wood composites, ed. M. R. Rowell, 142-175. CRC press
- Horn B. A., Qiu J., Owen N. L., e Feist W. C. 1992. FT-IR Studies of weathering effects in western redcedar and southern pine. Chemical modification of cellulose. Forest research institute. In The handbook of wood chemistry and wood composites, ed. M. R. Rowell, 142-175. CRC press
- Hunt G. M. e Garratt G. A. 1967. Wood Preservation. US: McGraw-Hill
- HunterLab. 2014. <http://www.hunterlab.com/>
- ISTAT. 2014. Ripartizioni, provincie, regioni. <http://sistemaclassificazioni.istat.it/>
- Kataoka Y. e Kiguchi M. 2001. Depth profiling of photo-induced degradation in wood by FTIR microspectroscopy. J. Wood Sci. In The handbook of wood chemistry and wood composites, ed. M. R. Rowell, 142-175. CRC press
- Krishna K. e Pandey. 2005. Study of photo irradiation on the surface chemistry of wood. Polymer degradation and stability 90
- LegnoFinestraItalia. 2010. http://www.guidafinestra.it/temi/Economia_Mercato/news/Il_mercato_italiano_dei_serramenti_in_leg_0104210.aspx
- Mitsui K. 2004. Changes in the properties of light-irradiated wood heat treatment. Part 2. Effect of light irradiation time and wavelength. Holz Roh Werkst. In The handbook of wood chemistry and wood composites, ed. M. R. Rowell, 142-175. CRC press
- Melis M. 2014. <http://www.nikonschool.it/experience/colore-melis4.php>

- Moore A. K. e Owen N. L. 2001. Infrared spectroscopic studies of solid wood. *Appl. Spectrosc. Rev.* 36
- Muller U., Ratzsch M., Schwanninger M., Steiner M. e Zobl H. 2003. *Journal of Photochemistry and Photobiology: Biology* 69
- Nardi Berti R. 1994. La struttura anatomica del legno ed il riconoscimento dei legnami italiani di più corrente impiego. Firenze: Consiglio nazionale delle ricerche – istituto del legno
- Oleari C. 2008. Fisica del colore nei corpi non autoluminosi e misurazioni fisiche. In *Misurare il colore, seconda edizione*, ed. C. Oleari, 37-63, Milano: Biblioteca tecnica Hoepli, Editore Ulrico Hoepli
- Origin Pro 8 SR0 v8.0724, Northampton: Origin Lab Corporation
- Pandey K. K. 2005. Study of the effect of photo irradiation on the surface chemistry of wood. *Polymer Degradation and Stability* 90
- Pandey K. K. e Pitman A. J. 2002 Weathering characteristic of modified rubberwood (*Hevea brasiliensis*). *J. of Appl. Polym. Sci.* In *The handbook of wood chemistry and wood composites*, ed. M. R. Rowell, 142-175. CRC press
- Park B.S., Furunu T., e Uehara T. 1996. Histochemical changes of wood surface irradiated with ultraviolet light. *Mokuzai Gakkaishi*. In *The handbook of wood chemistry and wood composites*, ed. M. R. Rowell, 142-175. CRC press
- Personalfoto. 2014. [http:// www.personalfoto.it/](http://www.personalfoto.it/)
- Rowell M. R. 2005. Chemical modification of wood. In *The handbook of wood chemistry and wood composites*, ed. M. R. Rowell, 142-175. CRC press
- RSC. 2014. <http://www.pubs.rsc.org/>
- Rüther P. e Jelle B. P. 2013. Color changes of wood and wood-based materials due to natural and artificial weathering. *Wood Material Science and Engineering: Vol. 8*
- Rus J. 2007. <http://commons.wikimedia.org/wiki/file:Munsel-system.svg>
- Sandberg D. 1999. Weathering of radial and tangential wood surface of pine and spruce. *Holzforschung*. In *The handbook of wood chemistry and wood composites*, ed. M. R. Rowell, 142-175. CRC press
- Sandermann W. e Schlumbon F. 1962. Ueber die Wirkung gefilterten ultravioletten Lichts auf Holz-Zweite Mitteilung: Änderung von Farbwert und Farbbeimpfung an Holzoberflächen. *Holz Roh Werkst* 20:285–291. In *Spectral sensitivity in the photodegradation of fir wood (*Abies alba Mill.*): color changes in natural weathering*.
- Supergatoide. 2014. [http:// supergatoide.altervista.org/](http://supergatoide.altervista.org/)

- Zivkovic V., Arnold M., Radmnovic K., Richter K. e Turkulin H. 2014. Wood Sci Technol
- SAYERLACK. 2014. <http://www.sayerlack.com/it>
- Sakurambo. 2011. <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:CIExy1931.svg>
- Schnabel T., Zimmer B. e Petutschnigg A. J. 2009. On the modelling of colour changes of wood surfaces. Eur. J. Wood. Prod. 67
- Seat Pagine Gialle S.p.A. 2014. <http://www.paginegialle.it/>
- Sivrikaya H., Hafizoglu H., Yasav A. e Aydemir D. 2011. Natural weathering of oak (*Quercus petraea*) and chestnut (*Castanea sativa*) coated with various finishes. Color research and application volume 36
- SOLAS. 2014. <http://www.vernicinaturali.it/>
- Sony. 2014. <http://www.sony.it/support/it/content/cnt-tut/shared/about-color-management>
- Spiegel M. R. 1975. Probabilità e Statistica. Esercizi risolti. Milano: Etas libri
- Srinivas K. e Pandey K. K. 2012. Photodegradation of thermally modified wood. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 117
- Suttie E. 2006. Photodegradation of wood – Defining activation spectra for colour change. In: Fifth international woodcoating congress Enhancing Service Life. October 2006. Praga
- Tampone G. 1989. Legno e Restauro. Ricerche e restauri su architetture e manufatti lignei. Firenze: Messaggerie toscane
- Teaca C.-A., Rosu D., Bodirlau R. e Rosu L. 2013. Structural changes in wood under artificial UV light Irradiation determined by FTIR spectroscopy and color measurement – a brief review. Bioresources 8
- Thompson R. 1991. The Chemistry of Wood Preservation. UK: The royal society of chemistry
- Tolvaj L. e Faix o. 1995. Artificial ageing of wood monitored by DRIFT spectroscopy and CIE L*a*b* color measurements. Holzforschung 49
- Turkulin H., Arnold M., Derbyshire H., e Sell J. 1997. SEM study of weathering effects on painted wood. Drvna industrija 48. In The handbook of wood chemistry and wood composites, ed. M. R. Rowell, 142-175. CRC press
- UNI EN 927-3. 2012. Prodotti e cicli di verniciatura per legno per impieghi esterni. Parte 3: prova di invecchiamento naturale
- UNI EN ISO 11664-4. 2011. Colorimetria. Parte 4: Spazio colore L*a*b* CIE 1976

- Walker J. C. F. 1993. Primary Wood Processing. Principles and practice. Chapman and Hall
- Wang S. Y. e Lin S. J. 1991. The effect of outdoor environmental exposure on the main components of wood. Mokuzai Gakkaishi. In The handbook of wood chemistry and wood composites, ed. M. R. Rowell, 142-175. CRC press
- Wilkinson J. G. 1979. Industrial Timber Preservation. London: Associated Business Press
- Williams R. S. 2005. Weathering of wood. In The handbook of wood chemistry and wood composites, ed. M. R. Rowell, 142-175. CRC press
- Williams R. S., Knaebe M. T., e Feist W. C. 2001b. Erosion rates of wood during natural weathering: Part II. Earlywood and latewood erosion rates. Wood and fiber Sci. In the handbook of wood chemistry and wood composites, ed. M. R. Rowell, 142-175. CRC press
- Williams R. S., Knaebe M. T., Evans J. W. e Feist W. C. 2001c. Erosion rates of wood during natural weathering: Part III. Effect of exposure angle on erosion rate. Wood and fiber Sci. In The handbook of wood chemistry and wood composites, ed. M. R. Rowell, 142-175. CRC press
- Williams R. S., Knaebe M. T., Sotos P. G. e Feist W. C. 2001a. Erosion rates of wood during natural weathering: Part I. Effect of grain angle and surface texture. Wood and fiber Sci. In The handbook of wood chemistry and wood composites, ed. M. R. Rowell, 142-175. CRC press
- Yildiz S., Yildiz U. C. e Tomak E. D. 2011. The effect of natural weathering on the properties of heat-treated alder wood. Bioresources 6
- Zahri S., Belloncle C., Charrier F., Pardon P., Quideau S. e Charrier B. 2007. UV light impact on ellagitannins and wood surface colour of European oak (*Quercus petraea* and *Quercus robur*). Applied Surface Science 253