

UNIVERSITÀ DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

## TESI DI LAUREA

# **NUOVE TECNICHE NMR-TD PER LO STUDIO DEI MATERIALI POROSI**

Laureando: Alessandro Fraccaro

Relatore: Prof.ssa Roberta Bertani

Correlatore: Dott. Alessandro Sassi

**Corso di laurea Specialistica in Ingegneria Elettronica**

Data Laurea: 09-03-2010

Anno Accademico: 2009/2010



Ai miei genitori...

A coloro che mi hanno ricolmato di fiducia e di sostegno affettivo e morale per la buona riuscita del mio percorso di studi.

Due persone splendide, che con il loro ottimismo e saggezza mi hanno dato preziosi consigli per conseguire questo importante traguardo.

Un grazie anche per essersi fatti carico dell'onere economico delle spese necessarie al raggiungimento della laurea.



# INDICE

SOMMARIO .....	11
----------------	----

## CAPITOLO 1 LA RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE

1.1 Introduzione .....	17
1.2 Descrizione quantistica .....	18
1.3 Descrizione classica.....	22
1.3.1 Il vettore magnetizzazione M.....	26
1.4 Tempi di rilassamento.....	33
1.4.1 Rilassamento spin-reticolo .....	35
1.4.2 Rilassamento spin-spin.....	39
1.5 Spettrometri NMR .....	43
1.5.1 Spettrometri ad onda continua .....	44
1.5.2 Spettrometri ad impulsi .....	45
1.5.2.1 Spettrometri ad impulsi in trasformata di Fourier.....	49

## CAPITOLO 2 IL MINISPEC E IL MOUSE

2.1 Spettrometro ad impulsi nel dominio del tempo.....	64
2.2 Presentazione dello strumento .....	65
2.2.1 Peso e dimensioni.....	69
2.2.2 Specifiche elettriche .....	69
2.2.3 Condizioni ambientali di funzionamento .....	70
2.3 Minispec software.....	71
2.4 Procedura di misura .....	77
2.5 Tipi di misure.....	79
2.5.1 Misure del tempo di rilassamento longitudinale $T_1$ .....	80
2.5.2 Misure del tempo di rilassamento trasversale $T_2$ .....	88
2.5.3 Misure con l'unità gradiente .....	96
2.5.4 Misure relative .....	103

2.5.5 Misure assolute.....	107
2.6 Introduzione ai Single-Sided NMR .....	112
2.7 Bobine a radiofrequenza .....	116
2.8 Circuito a radiofrequenza.....	117

## **CAPITOLO 3**

# **CARATTERIZZAZIONE DELLA POROSITÀ**

3.1 Definizione di porosità.....	119
3.2 Tipologie di pori .....	120
3.2.1 Parametri caratterizzanti lo studio dei pori .....	121
3.2.2 Classificazione dei pori .....	130
3.3 Metodi di misura della porosità .....	132
3.4 Studio della porosità con tecniche NMR .....	144
3.4.1 Descrizione del flusso dei fluidi nei mezzi porosi .....	144
3.4.2 Cause di rilassamento dei fluidi nei mezzi porosi.....	155
3.4.3 Tecniche PFG per lo studio dei materiali porosi.....	159
3.4.4 Tecniche di rilassometria per il calcolo di S/V .....	178
3.4.5 Determinazione della rilassività superficiale.....	186

## **CAPITOLO 4**

# **IL LEGNO**

4.1 Introduzione.....	191
4.2 L'albero.....	192
4.3 Legni soffici e legni duri (Softwoods e Hardwoods).....	195
4.4 Alburno (sapwood) e durame (heartwood) .....	196
4.5 Sistemi assiale e radiale .....	197
4.6 Sezioni del legno.....	198
4.7 Cambio vascolare.....	199
4.8 Anelli di crescita .....	200
4.9 Accrescimento .....	204
4.10 Cellule nei legni .....	207
4.11 Le pareti cellulari (Cell walls) .....	207
4.12 Le punteggiature (pits).....	209

4.13 La struttura microscopica dei legni soffici.....	211
4.13.1 Le tracheidi.....	211
4.13.2 Le cellule assiali parenchimatiche e i canali resiniferi.....	213
4.13.3 I raggi .....	215
4.14 La struttura microscopica dei legni duri .....	216
4.14.1 I vasi.....	216
4.14.2 Le fibre.....	219
4.14.3 Il parenchima assiale.....	219
4.14.4 I raggi.....	221
4.15 La tecnologia del legno.....	222
4.16 Il legno giovanile e il legno di reazione.....	226
4.17 Il contenuto d'acqua nel legno fresco .....	226
4.18 Il punto di saturazione delle pareti cellulari (FSP) .....	227
4.19 L' umidità d'equilibrio (EMC) .....	229
4.20 Isotherme di assorbimento.....	230
4.20.1 Effetti della temperatura sull'assorbimento e sul disassorbimento dell'acqua .....	230
4.21 Rigonfiamento del legno secco in acqua .....	231
4.22 La distribuzione dell'acqua.....	232
4.23 La misura del rigonfiamento.....	232
4.24 La velocità di assorbimento dell'acqua e l' energia di attivazione .....	233
4.25 Gli effetti dei cicli di umidità.....	234
4.26 Gli effetti sulle proprietà biologiche.....	234
4.27 Gli effetti sulle proprietà meccaniche del legno .....	235
4.28 Il rigonfiamento del legno in altri liquidi diversi dall'acqua .....	235
4.29 La chimica della parete cellulare .....	236
4.29.1 L' olocellulosa.....	236
4.29.2 La cellulosa .....	236
4.29.3 L' emicellulosa.....	239
4.29.4 La lignina .....	241
4.29.5 Gli estrattivi.....	241
4.29.6 I composti inorganici.....	242
4.30 Ispezione sulle proprietà superficiali .....	243
4.31 Metodi microscopici per caratterizzare le proprietà superficiali.....	243
4.31.1 Microscopio confocale a scansione laser (CLSM).....	243
4.31.2 Microscopio a scansione elettronica (SEM).....	245
4.31.3 Microscopio a forza atomica (AFM).....	248
4.32 Metodi spettroscopici per caratterizzare le proprietà superficiali: la spettroscopia elettronica .....	253

4.33 La spettrometria di massa .....	255
4.34 Misura dell'umidità del legno (Moisture Content) con misure di rilassometria NMR.....	257
4.35 La struttura del legno modificato termicamente studiata attraverso misure NMR .....	262

## **CAPITOLO 5**

### **PARTE SPERIMENTALE: I MATERIALI CERAMICI E I VETRI**

5.1 Composizione dei materiali ceramici.....	265
5.2 Preparazione dei campioni per l'analisi NMR.....	270
5.3 Procedura per misurare il coefficiente di diffusione con la tecnica PFGSTE.....	271
5.4 Risultati delle misure di diffusione con la tecnica PFGSTE.....	273
5.4 Distribuzioni dei $T_2$ .....	276
5.5 Analisi di vetri porosi .....	284

## **CAPITOLO 6**

### **PARTE SPERIMENTALE: ANALISI DELLE PROPRIETÀ DI ALCUNI LEGNI SOFFICI E DURI**

6.1 Legni studiati .....	295
6.2 Preparazione dei campioni di legno per le misure NMR.....	305
6.3 Misura del contenuto di umidità del legno (MC).....	307
6.4 Procedura di esecuzione della tecnica PFGSE.....	317
6.5 Valori del coefficiente di diffusione ottenuti dalle tecniche PFG e determinazione delle dimensioni medie delle cellule nei legni .....	318
6.6 CPMG eseguite sui campioni di legno.....	346
6.7 Confronto Mouse-Minispec su alcuni campioni di legno.....	367
6.8 Conclusioni sul confronto Minispec - MOUSE nell'analisi di alcuni legni .....	379
6.9 PCA applicata ad alcuni campioni di legno.....	380



## **CAPITOLO 7**

### **L'OSSO**

7.1 La composizione dell'osso.....	383
7.2 La macrostruttura dell'osso .....	383
7.3 La struttura microscopica dell'osso .....	385
7.4 Classificazione delle ossa .....	386
7.5 Le proprietà meccaniche .....	386
7.6 Biomeccanica della frattura ossea.....	388
7.7 Viscoelasticità nell'osso .....	389
7.8 Rimodellamento osseo.....	389
7.9 Nanotecnologia e riparo osseo .....	390
7.10 Determinazione della porosità del tessuto corticale attraverso il TD NMR .....	390
7.11 CPMG sull'osso corticale .....	394
7.12 CPMG sull'osso trabecolare .....	399
7.13 PFGSTE sul tessuto osseo corticale.....	403

## **CAPITOLO 8**

### **TRATTAMENTO DEI DATI**

8.1 La tecnica PCA .....	405
8.2 Bontà di un Fitting .....	407
8.3 Determinazione dei tempi di rilassamento attraverso le tecniche di regressione.....	409
8.4 Fitting di un segnale con Simulink .....	411
8.5 Analisi dei tempi di rilassamento condotta con diversi programmi.....	413
Conclusioni .....	425
Appendice A .....	428
Sequenze PFG.....	428
Appendice B .....	434
Modelli di esponenziali.....	434
BIBLIOGRAFIA .....	439
RINGRAZIAMENTI.....	445



# SOMMARIO

La risonanza magnetica nucleare può essere utilizzata per studiare la composizione e la struttura delle molecole, le loro interazioni, e la loro cinetica o dinamica. La tecnica NMR nel dominio del tempo è una delle numerose varianti della Risonanza Magnetica Nucleare, e viene utilizzata nei controlli di qualità e nel settore ricerca e sviluppo, rendendo possibile anche lo studio dei materiali porosi.

In questo lavoro di tesi sono state eseguite misure di risonanza magnetica nucleare nel dominio del tempo utilizzando uno strumento NMR convenzionale come il Minispec ed anche uno strumento NMR unilaterale (Single-Sided NMR o MOUSE: MOBILE Universal Surface Explorer).

Nel **Capitolo 1** è descritto l'esperimento NMR utilizzando sia la descrizione quantistica, e sia quella classica. Un nucleo atomico che possiede uno Spin uguale ad  $\frac{1}{2}$  può essere visto come un dipolo magnetico, che, se immerso in un campo magnetico statico, può assumere due possibili orientazioni rispetto al campo: una parallela, caratterizzante lo stato a bassa energia, e l'altra, antiparallela, che corrisponde allo stato di alta energia.

La transizione tra i diversi livelli energetici viene favorita applicando un campo magnetico di frequenza opportuna (radiofrequenza). Una volta che i nuclei sono stati promossi nello stato eccitato, essi rilassano verso quello fondamentale grazie a due processi distinti: il rilassamento spin-reticolo, caratterizzato dal tempo  $T_1$ , ed il rilassamento spin-spin, caratterizzato dal tempo  $T_2$ .

Il rilassamento spin-reticolo è dovuto ai nuclei che circondano il nucleo sotto esame, i quali creano delle fluttuazioni del campo che soddisfano la condizione di risonanza stimolando il passaggio del nucleo dallo stato di alta energia a quello fondamentale.

Il rilassamento spin-spin è a sua volta dovuto a tre fattori: il rilassamento naturale, ovvero scambio diretto di energia tra gli spin, i campi magnetici statici e la disomogeneità del campo magnetico fisso.

Infine nel **Capitolo 1** sono illustrati gli spettrometri ad impulsi nel dominio del tempo ed in trasformata di Fourier. I primi sono descritti sommariamente, illustrandone solo il principio di funzionamento, e rimandando una trattazione più approfondita al **Capitolo 2**.

Gli spettrometri ad alta risoluzione, detti anche in trasformata di Fourier, sono descritti nella loro architettura generale ed in particolare sono illustrati i magneti impiegati per la loro realizzazione ed i sistemi per garantire la stabilità del campo magnetico.

Nel **Capitolo 2** è descritto il funzionamento del Minispec MQ 20, ovvero di uno spettrometro ad impulsi nel dominio del tempo che permette di analizzare i tempi di rilassamento dei nuclei  $^1H$  presenti nel campione: questo strumento, grazie ad un magnete permanente, è in grado di produrre un campo magnetico di 0.47 T.

Le sequenze adottate per misurare i tempi di rilassamento longitudinali ( $T_1$ ) sono l’Inversion Recovery e Saturation Recovery. Per misurare i tempi di rilassamento trasversali invece si sfruttano le tecniche CPMG e Spin Echo.

La CPMG, a differenza della Spin Echo, è molto utile per limitare l’aumento della velocità di rilassamento prodotto dalla diffusione in presenza di gradiente.

Utilizzando una sonda opportuna (probe a gradienti), attraverso le tecniche PFGSE e PFGSTE, è possibile inoltre misurare il coefficiente di diffusione delle molecole di solvente, sia in forma di liquido puro (bulk), e sia come agente impregnante presente all’interno di un materiale poroso.

Il Minispec permette inoltre di eseguire altri tipi di misure che sono illustrate nel corso del **Capitolo 2**.

Verso la fine del **Capitolo 2** è descritta la struttura di uno strumento NMR unilaterale o MOUSE (Single-Sided NMR). Questo apparecchio trova continuamente nuovi campi di applicazione grazie alla sua estrema versatilità ed al fatto che, essendo uno strumento portatile, permette di raggiungere campioni inamovibili come per esempio la gran parte delle opere d’arte.

Con lo strumento NMR unilaterale si possono quindi eseguire delle misure in-situ su campioni che non si potrebbero analizzare mediante il Minispec, essendo questo uno strumento da laboratorio.

Lo strumento Single-Sided NMR impiegato in questo lavoro di tesi ha un campo magnetico fisso di 0.35 T, prodotto da un magnete permanente. Deve essere sottolineato che questo apparecchio presenta una forte disomogeneità di campo magnetico, che è dovuta alla geometria “aperta” del magnete.

La sequenza di impulsi più impiegata per l’ottenimento dei tempi di rilassamento trasversale mediante uno strumento Single-Sided NMR è la CPMG: anche in questo caso, come per il Minispec, è possibile contrastare il rilassamento dovuto alla diffusione delle molecole attraverso il gradiente di campo magnetico semplicemente adottando valori di  $\tau$  bassi.

Nel **Capitolo 3** si è affrontato il tema della porosità, riportando varie definizioni utili in questo campo ed elencando, oltre ai diversi tipi di pori, anche i parametri che li caratterizzano.

Tra vari metodi di misura della porosità si è illustrato il funzionamento del porosimetro a mercurio, lasciando al capitolo successivo la trattazione di altri metodi analitici quali il microscopio elettronico (SEM) ed il Confocal Laser Scanning Microscope (CLSM).

Nell'ultima parte del **Capitolo 3** è descritto come avviene il flusso dei fluidi nei mezzi porosi e sono elencate le cause del rilassamento della magnetizzazione all'interno di campioni porosi.

Successivamente, si è affrontato lo studio della porosità attraverso le tecniche NMR nel dominio del tempo.

Le sequenze PFG (PFGSE e PFGSTE) permettono, sotto alcune condizioni (Narrow Pulse Approximation), di misurare la dimensione media dei pori che caratterizzano il materiale grazie alla relazione esistente tra il coefficiente di diffusione ed il rapporto Superficie/Volume, che caratterizza la dimensione spaziale in cui è ristretta la diffusione.

Il rapporto S/V è legato al diametro del poro attraverso diverse relazioni che tengono conto della particolare geometria delle cavità: sfera, cilindro, ecc. Il maggiore limite della tecnica PFG consiste nell'impossibilità di analizzare pori più piccoli di 1  $\mu\text{m}$ .

In questo capitolo è trattato anche il programma UPEN, il quale permette di elaborare il decadimento della magnetizzazione CPMG ottenendo una distribuzione dei tempi di rilassamento.

Nel **Capitolo 3** è inoltre discussa la formula che permette di ricavare il diametro del poro noto il valore del tempo di rilassamento relativo al solvente che impregna un materiale poroso. Più in generale, è possibile trasformare una distribuzione dei tempi di rilassamento nella distribuzione dimensionale dei pori, a patto di conoscere il coefficiente di rilassività superficiale: tuttavia questo parametro è sconosciuto, e dipende dalla composizione del materiale ed anche dal tipo di solvente coinvolto.

Infine, sono stati presentati i vari regimi di diffusione possibili all'interno di un materiale poroso contenente un liquido, ed è stato descritto come si modifica il segnale CPMG a causa della diffusione attraverso un gradiente di campo magnetico.

Nel **Capitolo 4** è presentata la struttura anatomica del legno e la classificazione dei legni soffici e dei legni duri, la quale non dipende dalla robustezza del legno, bensì dal tipo di albero di provenienza. Per caratterizzare l'anatomia di un determinato legno è necessario eseguire sul tronco tre tagli con diversa orientazione rispetto l'asse del tronco, e cioè trasversale, tangenziale e radiale: attraverso l'osservazione delle sezioni corrispondenti, è possibile analizzare la struttura microscopica dei legni soffici e di quelli duri.

I primi sono caratterizzati dalla presenza di tracheidi, canali resiniferi, mentre i legni duri sono contraddistinti da vasi e fibre. Strutture presenti in entrambe le classi di legno risultano essere le cellule dei raggi e del parenchima assiale.

Il contenuto d'acqua è un parametro molto importante, da cui dipendono le proprietà meccaniche, elastiche e termiche del legno. Il Fiber Saturation Point (FSP), è definito come il contenuto d'umidità che corrisponde alla saturazione della parete cellulare con acqua in assenza di solvente libero entro le cavità cellulari.

L'assorbimento di acqua provoca il rigonfiamento del legno: oltre alla misurazione di questo fenomeno, nel **Capitolo 4** viene discusso il rigonfiamento del legno in altri liquidi diversi dall'acqua.

Seguono alcuni richiami sulla chimica del legno: la parete cellulare, ovvero il legno, è costituito da cellulosa, emicellulosa, lignina con piccole quantità di estrattivi e di composti inorganici.

Sono quindi presentate alcune tecniche microscopiche (SEM, CLSM, AFM) necessarie per caratterizzare le proprietà superficiali dei materiali tra cui il legno. Ad esempio, nel caso dell'AFM, si spiega la differenza tra le diverse modalità di funzionamento *contact*, *no-contact* e *tapping*.

Dopo aver presentato le tecniche microscopiche, segue una descrizione delle tecniche di spettroscopia elettronica come l'XPS e l'AES e di spettrometria di massa.

Infine viene spiegato come determinare il Moisture Content (MC) del legno attraverso le misure di rilassometria NMR, e come le misure NMR si rivelino ottimali per capire se il legno sia stato trattato termicamente.

Nel **Capitolo 5** sono studiati quattro materiali ceramici aventi il diametro della cella differente. Questi campioni sono stati impregnati di acqua e quindi analizzati con la tecnica PFGSTE al fine di determinare la dimensione media della cella.

Per valutare la bontà dei valori ricavati con le misure NMR, gli stessi campioni sono stati esaminati con un microscopio ESEM.

Inoltre, per ogni campione, è stato registrato il decadimento CPMG da cui poi si è ricavato, con il programma UPEN, la distribuzione dei tempi di rilassamento trasversale.

In questo capitolo inoltre sono presentati i risultati della caratterizzazione CPMG di due campioni di vetro microporoso, denominati PG120 e PG75, aventi una dimensione dei pori ben definita. Per questi campioni sono state ricavate le distribuzioni dei  $T_2$  in tre diversi solventi (acqua, toluene e tetraidrofurano) cercando di assegnare le campane presenti nella distribuzione dei tempi di rilassamento al solvente contenuto nei pori di dimensione nanometrica.

Nel **Capitolo 6** sono presentati i risultati dello studio TD-NMR condotto su alcuni legni soffici e duri: in particolare, sono stati analizzati diciotto tipi di legno.

E' stato determinato il Moisture Content di una serie di campioni di legno sia con la tecnica NMR, e sia con il metodo gravimetrico: è stato così verificato che i valori trovati con l'NMR sono molto simili a quelli ricavati con l'altro metodo.

Lo studio della dimensione media delle cellule effettuato mediante le tecniche di diffusione PFGSTE e PFGSE ha fornito risultati molto simili a quelli ricavati dall'analisi delle immagini ottenute con il SEM oppure con il microscopio ottico.

In aggiunta alle tecniche di diffusione, i legni sono stati analizzati mediante CPMG ricavando, attraverso l'UPEN, la distribuzione dei tempi di rilassamento trasversale. E' interessante notare come, per i legni soffici, siano distinguibili tre campane, di cui la prima rappresenta l'acqua legata alle pareti cellulari, la seconda le cellule del legno tardivo e la terza quelle del legno primaticcio. Per i legni duri invece, oltre all'acqua legata, si è riusciti a distinguere le campane corrispondenti agli elementi vasali, alle fibre e ai raggi.

Nell'ultima parte di questo capitolo è presentato un confronto tra i risultati ottenuti analizzando tre tipi di legno sia con il Minispec, e sia con il Single-Sided NMR.

Infine è illustrato l'impiego della tecnica di elaborazione statistica Principal Component Analysis (PCA) al fine di discernere tra loro tre tipologie di legno.

Il **Capitolo 7** è dedicato allo studio della porosità del tessuto osseo tramite TD-NMR.

Nella parte iniziale del capitolo è descritta la composizione dell'osso e la differenza tra i diversi tipi di tessuto osseo. Successivamente sono stati descritti i vantaggi di usare la tecnica NMR per lo studio della porosità del tessuto osseo corticale.

Dal punto di vista sperimentale, sono state eseguite delle misure CPMG sul tessuto osseo corticale e anche su quello spongioso, sia con il Minispec che con il MOUSE, ricavando attraverso l'uso di UPEN le distribuzioni dei  $T_2$ . Nel caso del tessuto osseo corticale, sono state individuate con UPEN le campane corrispondenti alle lacune ossee ed ai canali di Havers. Inoltre è stata applicata la tecnica PFGSTE sul tessuto osseo corticale, in modo da ricavare l'S/V medio.

Nel **Capitolo 8** si è discusso del trattamento dei dati ottenuti dalle misure NMR.

In primo luogo è presentata la tecnica Principal Component Analysis (PCA), una tecnica statistica molto usata nell'analisi multivariata, la quale permette di individuare un andamento caratteristico all'interno di un insieme di dati di dimensione troppo grande per essere rappresentato graficamente, oltre che a ridurre il numero delle variabili senza una eccessiva perdita di informazioni.

E' stato affrontato il problema della valutazione della bontà di un Fitting eseguito sul segnale multiesponenziale ottenuto in uscita dallo strumento. Si è accennato all'R-quadro come parametro indicatore della bontà del Fitting, considerandone anche i difetti.

E' stata introdotta anche la definizione dell'R-Adjusted e l'utilità di condurre un'analisi statistica anche sul grafico dei residui, del metodo dei minimi quadrati e del suo obiettivo riguardo la stima dei parametri.

Inoltre, è stato proposto un metodo per scegliere in maniera corretta il numero dei parametri da inserire nel Fitting multiesponenziale.

Infine, nel **Capitolo 8** sono confrontati tra di loro diversi programmi per l'elaborazione dei segnali NMR, tra cui Origin, Simulink, e due differenti versioni di UPEN, al fine di comprendere l'accuratezza del risultato in termini di tempo di rilassamento in funzione del rumore.



# CAPITOLO 1

## LA RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE

### 1.1 Introduzione

La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR: Nuclear Magnetic Resonance) è lo studio delle proprietà delle molecole con nuclei magnetici mediante la loro esposizione ad un campo magnetico fisso e registrazione delle frequenze alle quali i nuclei entrano in risonanza per mezzo dell'invio di un impulso a radiofrequenza.

L'NMR viene detta tecnica di risonanza per il fatto che una piccola perturbazione periodica (impulso a radiofrequenza) provoca un notevole cambiamento nei parametri del sistema.

La risonanza magnetica nucleare è un importante strumento analitico in aree come la chimica, la fisica, la biologia e la medicina.

Con lo spettrometro NMR si possono fare numerose ricerche, dal campo industriale a quello di ricerca.

La base teorica fu posta nel 1902 dal fisico P. Zeeman, il quale scoprì che nuclei di certi atomi si comportano diversamente quando sottoposti ad un forte campo magnetico fisso.

Nel 1924 W. Pauli suggerì che certi nuclei atomici dovessero avere le proprietà di momento magnetico di spin e quindi, sotto l'azione di un campo magnetico, si sarebbe dovuta manifestare la separazione dei loro livelli energetici.

Ciononostante, fu solo nel 1946 che Bloch a Stanford e Purcell ad Harvard, lavorando indipendentemente, riuscirono a dimostrare che i nuclei assorbono radiazioni elettromagnetiche a causa della separazione dei livelli energetici indotti dall'intenso campo magnetico in cui sono immersi.

Nel 1953 la Varian Associates costruì il primo spettrometro NMR ad alta risoluzione.

Gli spettrometri attualmente utilizzati sono ad onda continua e ad impulso, la cui differenza verrà trattata in seguito.

Allo scopo di spiegare la spettroscopia di risonanza magnetica nucleare si può utilizzare sia la teoria della meccanica quantistica, sia quella della meccanica classica.

Entrambe giungono agli stessi risultati, tuttavia la descrizione quantistica mette in luce in modo più semplice i legami tra i livelli energetici e le frequenze di assorbimento, mentre quella

classica permette di capire meglio il processo di assorbimento, il modo di misurarlo e la costruzione del segnale NMR.

## 1.2 Descrizione quantistica

Il numero di protoni di un atomo determina la sua identità e la carica del nucleo.

Zeeman trovò che solo certi isotopi danno luogo agli stati di spin nucleare quando sono immersi in un campo magnetico, questo perché solo gli isotopi con un numero dispari di protoni (Z) e/o un numero dispari di neutroni (N) presentano spin nucleare diverso da zero.

Quelli con Z ed N pari (spin nucleare uguale a zero) hanno momento magnetico nullo e non possono essere rilevati dalle misure NMR.

Ciascun isotopo si può dividere in tre gruppi:

- Z ed N pari

In questi nuclei tutti gli spin protonici e quelli neutronici sono accoppiati e danno luogo ad uno spin nucleare risultante nullo ( $I=0$ ).

Essi non vengono rilevati dall'NMR.

Esempi:  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$ .

- Z ed N dispari

Questi nuclei hanno un numero dispari di spin protonici non accoppiati ( $I = 1/2$ ) e anche un numero dispari di spin neutronici ( $I = 1/2$ ), così lo spin magnetico netto è un intero diverso da zero (multiplo intero di  $2 \cdot 1/2$ ).

A differenza del primo gruppo, possono essere analizzati con le tecniche NMR.

Esempi:  $^2\text{H}$  ( $I = 1$ ),  $^{10}\text{B}$  ( $I = 3$ ),  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ ).

- Z pari e N dispari o viceversa

Il numero di spin protonici è pari (tutti accoppiati) e quello di spin neutronici è dispari o viceversa.

Lo spin magnetico netto è un multiplo intero dispari di  $1/2$  e possono essere rilevati con la spettroscopia.

Esempi:  $^1\text{H}$  ( $I = 1/2$ ),  $^{13}\text{C}$  ( $I = 1/2$ ),  $^{19}\text{F}$  ( $I = 1/2$ ),  $^{31}\text{P}$  ( $I = 1/2$ ),  $^{11}\text{B}$  ( $I = 3/2$ ).

Certi nuclei ruotano attorno ad un asse, quindi posseggono la proprietà di spin.

I nuclei dotati di spin hanno un momento angolare  $p$  che è quantizzato e deve essere un multiplo intero o semi-intero di  $h/2\pi$  ( $h$  è la costante di Plank che vale  $6.63 \cdot 10^{-34} Js$ ).

Il momento angolare può assumere al massimo  $(2I + 1)$  possibili stabili orientazioni rispetto ad un campo magnetico dove  $I$  è il numero quantico di spin.

I quattro nuclei più interessanti nelle misure NMR ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{19}F$ ,  $^{31}P$ ), hanno numero quantico di spin uguale a  $1/2$ , perciò esistono per loro solo due possibili orientazioni degli spin rispetto ad un campo magnetico, una corrispondente allo stato  $1/2$  e l'altra allo stato  $-1/2$ .

I quattro nuclei citati poco sopra hanno una distribuzione di carica simmetrica e sferica, così da rendere anche il campo elettrico e magnetico che li circonda simmetrico ed omogeneo.

Tuttavia, ci sono nuclei con  $I > 1/2$ , i quali non hanno una distribuzione sferica di carica.

Ciò impartisce loro un quadrupolo elettrico ( $Q$ ), che complica le misure NMR.

Essendo il nucleo una carica ruotante attorno al proprio asse, il suo effetto è di avere una corrente circolare la quale dà luogo ad un campo magnetico. Il nucleo, per questo motivo, possiede anche un momento magnetico  $\mu$  orientato lungo il suo asse rotazionale e proporzionale al momento angolare  $p$ :

$$\mu = \gamma p \quad (1.1)$$

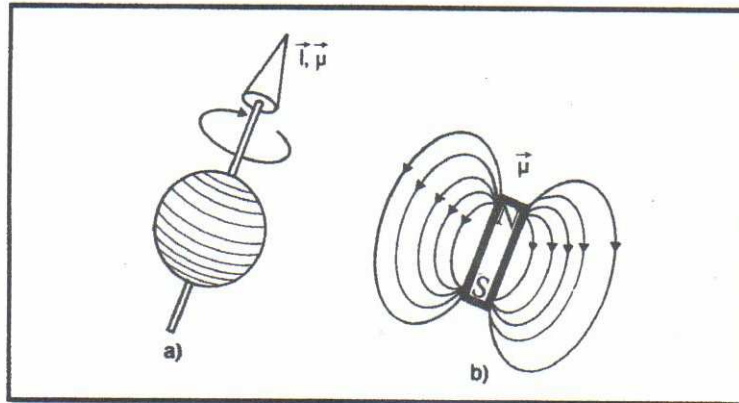
dove:

$\gamma$ : è il rapporto giromagnetico che assume un valore caratteristico per ogni nucleo.

Nucleo	Rapporto giromagnetico (radianti $T^{-1}s^{-1}$ )	Abbondanza isotopica, %	Sensibilità relativa <sup>a</sup>	Frequenza di assorbimento, MHz <sup>b</sup>
$^1H$	$2,68 \times 10^8$	99,98	1,00	200
$^{13}C$	$6,73 \times 10^7$	1,11	0,016	50,2
$^{19}F$	$2,52 \times 10^8$	100,00	0,83	188
$^{31}P$	$1,08 \times 10^8$	100,00	0,066	81,0

<sup>a</sup> A campo costante per un ugual numero di nuclei.  
<sup>b</sup> Intensità del campo 4,69 T.

**Figura 1-1** Proprietà magnetiche di quattro nuclei con spin  $1/2$ .



**Figura 1-2:**

a) Il nucleo atomico può essere rappresentato come una palla in rotazione rispetto al suo asse, dotato dello spin  $I$  e del momento magnetico  $\mu$  paralleli all'asse di rotazione.

b) Il nucleo, in una rappresentazione equivalente, può anche essere interpretato come un dipolo magnetico con momento magnetico  $\mu$ .

Da notare le linee di forza del campo magnetico prodotte dal nucleo.

La relazione tra lo spin nucleare e il momento magnetico porta alla definizione degli stati quantici magnetici  $m$  :

$$m = I, I-1, I-2, \dots, -I \quad (1.2)$$

Quando un nucleo con spin  $I = 1/2$  viene messo in un campo magnetico, esso può assumere rispetto al campo due sole orientazioni: una parallela ( $m = 1/2$ ) e l'altra antiparallela ( $m = -1/2$ ) al campo.

Con l'orientazione parallela si ha lo stato a bassa energia, quella antiparallela invece corrisponde allo stato energetico più alto.

I due stati differiscono quindi nella loro energia.

L'energia potenziale del nucleo in questi due stati è (il segno  $-$  deriva dalla convenzione adottata):

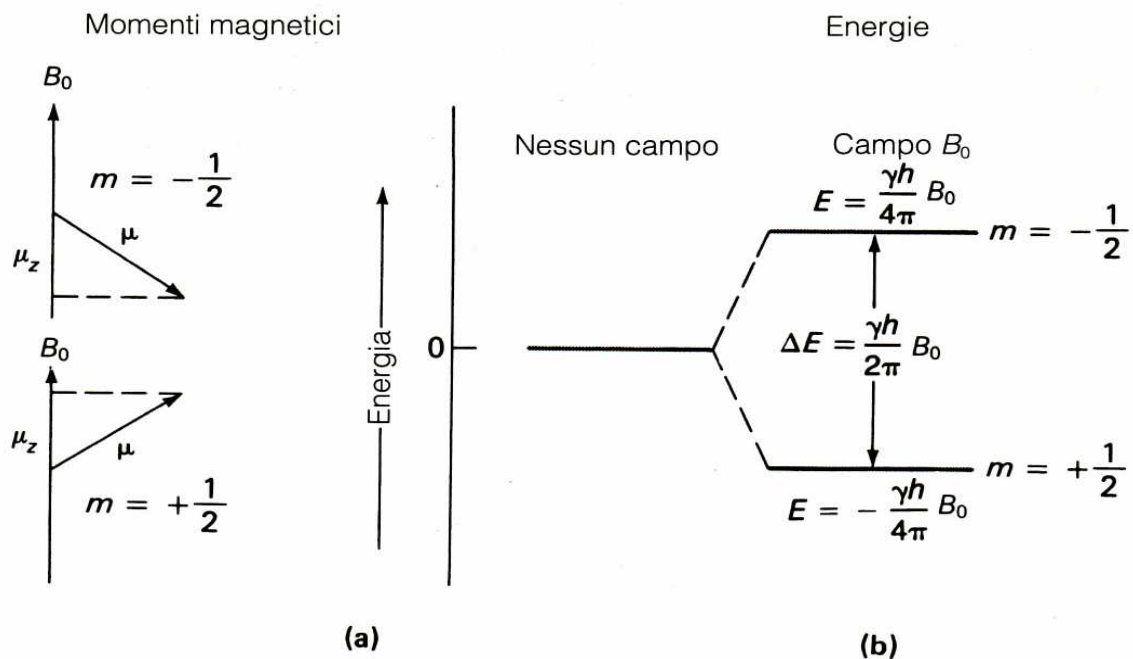
$$E = -\frac{\gamma h}{2\pi} B_0 \quad (1.3)$$

L'energia dello stato inferiore ( $m = 1/2$ ) è:

$$E(1/2) = -\frac{\gamma\hbar}{4\pi} B_0 \quad (1.4)$$

L'energia invece dello stato superiore ( $m = -1/2$ ) è:

$$E(-1/2) = \frac{\gamma\hbar}{4\pi} B_0 \quad (1.5)$$



**Figura 1-3:**

a) A seconda dello spin, il momento magnetico  $\mu$  può assumere due possibili orientazioni rispetto a  $B_0$ .

b) In assenza di campo, i due stati hanno lo stesso livello energetico, mentre applicando  $B_0$  essi differiscono per un  $\Delta E$  di energia.

La differenza d'energia tra gli stati è :

$$\Delta E = \frac{\gamma\hbar}{4\pi} B_0 - \left(-\frac{\gamma\hbar}{4\pi} B_0\right) = \frac{\gamma\hbar}{2\pi} B_0 \quad (1.6)$$

In NMR, come in altri tipi di spettroscopie, le transizioni tra i diversi livelli energetici possono essere promosse dall'assorbimento o dall'emissione di radiazioni elettromagnetiche con frequenza opportuna  $\nu_0$ .

La frequenza della radiazione soddisfa la relazione:

$$\Delta E = h\nu_0 \quad (1.7)$$

La transizione da uno stato all'altro comporta un'inversione nella direzione dello spin.

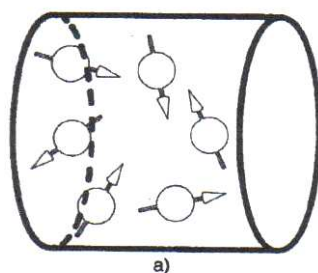
La frequenza a cui avviene questo fenomeno, detta frequenza di risonanza, può essere espressa dalla formula:

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (1.8)$$

Come si può notare nella (1.7), il  $\Delta E$  è proporzionale al campo  $B_0$  applicato.

### 1.3 Descrizione classica

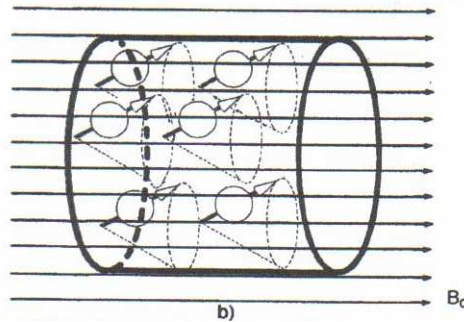
I nuclei, in assenza di campo magnetico, sono orientati in tutte le direzioni spaziali (Figura 1-4 a).



**Figura 1-4 a)**

Tuttavia, applicando un campo  $B_0$  omogeneo, tutti i dipoli magnetici risentono di un momento torcente che tende ad allinearli nella direzione del campo (Figura 1-4 b).

L'applicazione di  $B_0$ , oltre ad allineare i nuclei lungo la direzione del campo, fa sì che i momenti magnetici  $\mu$  dei vari nuclei compiano un movimento di precessione attorno all'asse z con orientazione parallela o antiparallela a seconda dello spin (Figura 1-4 b).

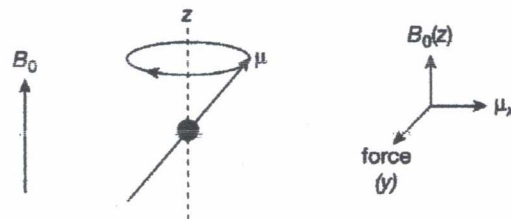


**Figura 1-4 b)**

$B_0$  fa eseguire al momento magnetico  $\mu$  un movimento di precessione attorno all'asse z a causa della forza derivante dall'averlo applicato.

Il campo  $B_0$  infatti influisce su  $\mu_x$  per generare una forza ( $F = \mu \times B$ ) diretta lungo l'asse y (Figura 1-5).

Secondo la definizione di prodotto esterno tra  $B_0$  e  $\mu$ , F avrà una direzione perpendicolare sia al campo che al momento magnetico causando il movimento di precessione di  $\mu$  attorno a z.

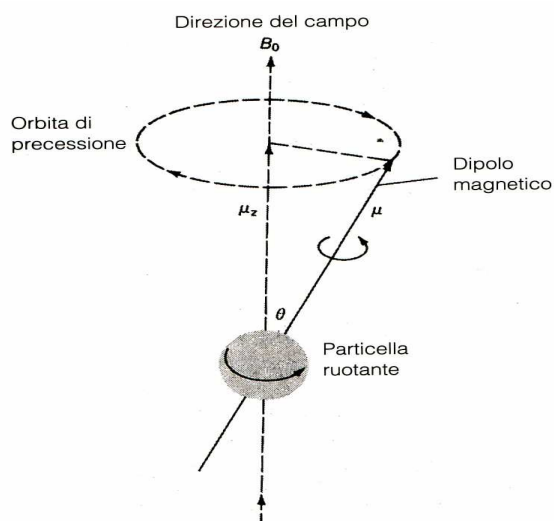


**Figura 1-5**

La velocità angolare del movimento di precessione è data da  $\omega_0 = -\gamma B_0$ .

La frequenza di Larmor è quindi:

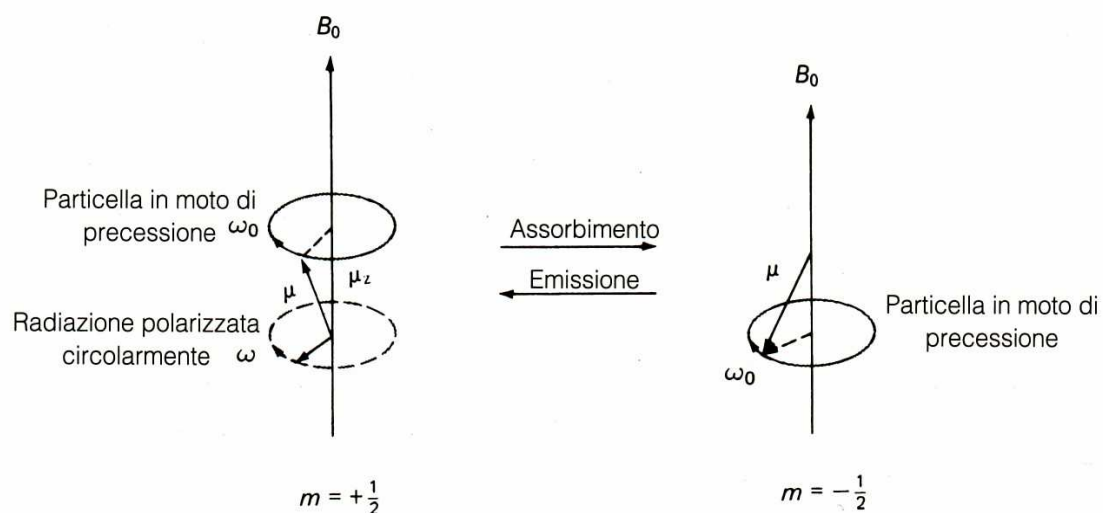
$$\nu_0 = \frac{-\gamma B_0}{2\pi}$$



**Figura 1-6** Il nucleo si può paragonare ad una particella rotante attorno al proprio asse dotato di momento magnetico che è in moto di precessione con velocità angolare  $\omega_0$  attorno a z.

Per la spettroscopia di risonanza magnetica nucleare, è importante capire quali conseguenze può avere sul sistema l'applicazione di un campo magnetico esterno  $B_1$ .

$B_1$  ha lo scopo di far saltare il nucleo dallo stato ad energia più bassa a quello più alta, provocando quindi un assorbimento della radiazione elettromagnetica ed una corrispondente inversione di  $\mu$  dall'orientazione parallela al campo a quella opposta (Figura 1-7).



**Figura 1-7**



Affinché  $B_1$  possa invertire l'orientazione del momento magnetico, esso deve essere ortogonale al campo fisso  $B_0$  (in particolare deve essere ortogonale anche alle componenti x,y di  $\mu$ ) e deve muoversi su un'orbita circolare in fase al movimento di precessione, il che significa che  $B_1$  deve viaggiare ad una velocità angolare uguale a quella di Larmor sia in ampiezza che in segno.  $B_1$  è una radiazione polarizzata circolarmente e solo quando la frequenza di rotazione di questo vettore magnetico eguaglia quella di Larmor si verifica l'assorbimento e l'inversione dell'orientazione.

Questo concetto può apparire più chiaro usando, anziché un sistema di riferimento statico (detto di laboratorio), un sistema di riferimento rotante (contrassegnato dalla lettere  $x', y', z$ ).

In un sistema rotante, il momento magnetico sente un campo magnetico che è dato dalla somma di due termini: il campo fisso  $B_0$  ed il termine  $\frac{w}{\gamma}$ .

$$B' = B_0 + \frac{w}{\gamma} \quad (1.9)$$

$\frac{w}{\gamma}$  rappresenta un campo fittizio generato dal moto relativo del sistema rotante rispetto a quello statico.

Per  $w = 0$  il campo fittizio risulta nulla, mentre quando  $w = -\gamma B_0 = \omega_{LARMOR}$  il vettore assume una posizione fissa nel sistema rotante.

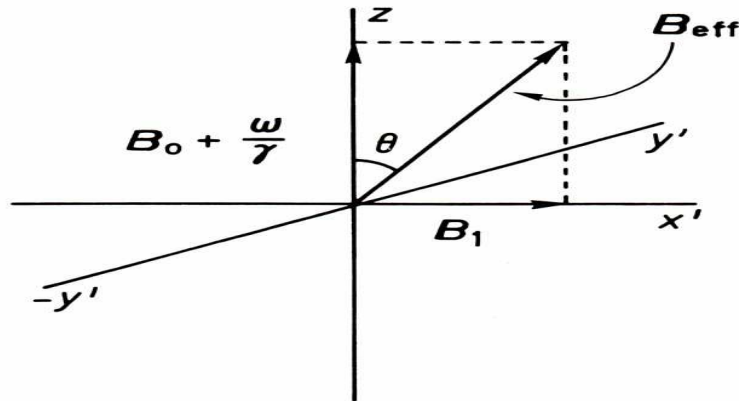
Accendendo  $B_1$ , il campo effettivo (Figura 1-8) che agirà sui nuclei è dato da:

$$B_{eff} = B_0 + \frac{w}{\gamma} + B_1 \quad (1.10)$$

$B_1$  si suppone perpendicolare a  $B_0$  e diretto lungo l'asse  $x'$ .

L'angolo  $\vartheta$  (Figura 1-8) formato da  $B_{eff}$  con l'asse z può essere calcolato tramite la seguente espressione:

$$\tan \vartheta = \frac{B_1}{B_0 \left(1 - \frac{w}{\omega_0}\right)} \quad (1.11)$$



**Figura 1-8**

Assumendo che sia soddisfatta la seguente relazione per le ampiezze  $B_0 \gg B_1$ , si possono presentare due casi:

- 1) Se l'ampiezza di  $w$  è molto diversa da  $w_0$  (per  $w < w_0$  o per  $w > w_0$ ), l'angolo  $\vartheta$ , come si può verificare dalla formula (1.11), risulterà di  $0^\circ$  o  $180^\circ$ , il che equivale a dire che  $B_{eff}$  è diretto parallelo all'asse  $z$ .
- 2) Quando invece  $w = w_0$ ,  $\vartheta$  diventa uguale a  $90^\circ$ .

Si verifica la condizione di risonanza per cui il nucleo passa dallo stato a bassa energia a quello di alta energia e  $\mu$  di conseguenza inverte la sua orientazione.

Per  $w = w_0$ , il campo applicato al nucleo  $B_{eff}$  è proprio  $B_1$ .

Ecco perché la radiazione polarizzata circolarmente deve avere frequenza di precessione ( $w$ ) coincidente con quella di Larmor.

$B_1$  è prodotto dal passaggio di una corrente alternata lungo una spira situata ad angolo retto rispetto alla direzione del campo fisso e generalmente posta lungo l'asse  $x$  (Figura 1-33 b).

### 1.3.1 Il vettore magnetizzazione $M$

In assenza di campo magnetico i nuclei sono diretti in modo casuale lungo tutte le direzioni e le energie degli stati quantici magnetici sono identiche.

Applicando  $B_0$ , i nuclei si dispongono parallelamente alla direzione del campo in modo tale che predomini lo stato a energia più bassa ( $m=1/2$ ).

Si raggiunge così un equilibrio nella distribuzione con il prevalere dei nuclei nello stato basso d'energia.

Per calcolare l'eccesso di nuclei nello stato ( $m = 1/2$ ) si può scrivere l'equazione di Boltzmann:

$$\frac{N_j}{N_0} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}} \quad (1.12)$$

dove:

$N_j$ : indica il numero di protoni nello stato ad alta energia ( $m = -1/2$ ).

$N_0$ : indica il numero di protoni nello stato basso d'energia.

$k$ : è la costante di Boltzmann che vale  $1.38 \cdot 10^{-23} JK^{-1}$ .

$T$ : è la temperatura assoluta.

Andando a sostituire  $\Delta E = \frac{\gamma \hbar}{2\pi} B_0$  nella formula precedente (1.12) si ottiene:

$$\frac{N_j}{N_0} = e^{\frac{-\gamma \hbar B_0}{kT 2\pi}} \quad (1.13)$$

Espandendo il membro di destra dell'equazione (1.13) in serie di MacLaurin si ricava:

$$\frac{N_j}{N_0} = 1 - \frac{\gamma \hbar B_0}{2\pi kT} \quad (1.14)$$

Dall'equazione (1.14) si può verificare che all'aumentare di  $B_0$  aumenta il numero di nuclei nello stato a bassa energia.

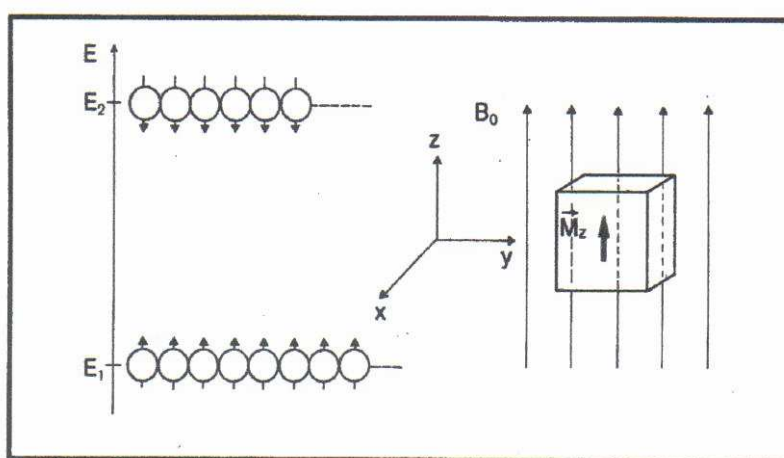
Essendo l'ampiezza del segnale NMR direttamente proporzionale alla densità di nuclei presenti nello stato ( $m=1/2$ ), si comprende che per ottenere un buon segnale l'intensità del campo deve essere elevata.

Altri fattori che contribuiscono ad aumentare la popolazione nello stato basso d'energia e di conseguenza incrementare il segnale NMR sono l'aumentare del rapporto giromagnetico o la diminuzione di temperatura.

Sostituendo dei valori numerici nell'equazione (1.13), si può constatare che la riuscita di una misura di risonanza magnetica dipende da un piccolo eccesso di protoni nello stato a bassa energia (dell'ordine delle parti per milione, ppm).

In assenza di questo eccesso, ovvero se le popolazioni dei due stati fossero uguali, non si osserverebbe nessun assorbimento in quanto il numero di particelle eccitate dalla radiazione sarebbe uguale a quello delle particelle che emettono la stessa radiazione (quanto appena scritto fu predetto da Einstein).

Il sistema in queste condizioni risulterebbe saturato e di conseguenza il segnale NMR risultante sarebbe nullo.



**Figura 1-9** Nello stato basso d'energia ( $E_1$ ) ci sono più nuclei rispetto al livello alto di energia ( $E_2$ ).

I momenti magnetici paralleli vengono compensati dai momenti magnetici antiparalleli.

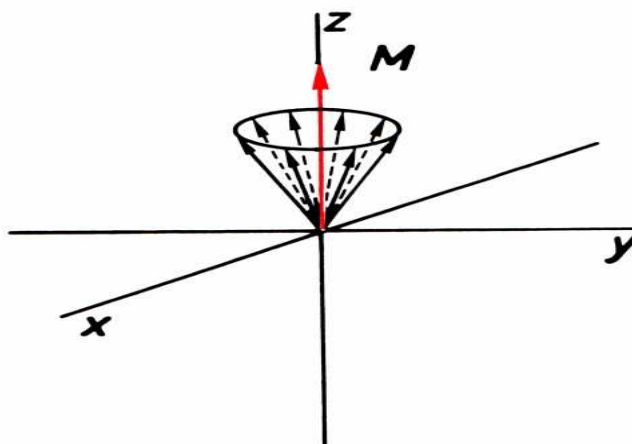
I momenti magnetici non compensati invece, che nella figura sono due, fanno nascere la magnetizzazione  $M_z$  parallela a  $B_0$ .

Il fatto che nello stato basso d'energia ci sia un eccesso di protoni, causa la nascita della magnetizzazione  $M$  avente ampiezza  $M_0$ .

Il vettore  $M$  è la risultante dei momenti magnetici che formano l'eccesso di popolazione nello stato  $m = 1/2$ .

Poiché i momenti magnetici  $\mu$  non ruotano in fase ma sono distribuiti statisticamente su un involuppo conico, non esiste componente di  $M$  sul piano x-y.

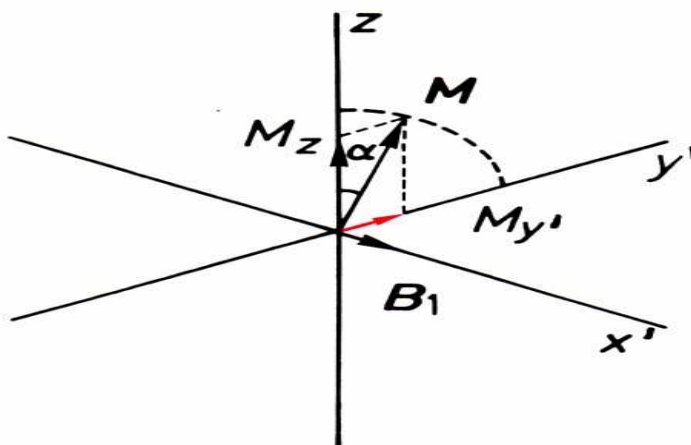
In assenza di perturbazioni (campo  $B_1$ ), il vettore  $M$  è allineato lungo z (Figura 1-10).



**Figura 1-10**

Applicando un impulso di radiofrequenza  $B_1$  di frequenza  $w = w_0$  si ottiene la deflessione del vettore  $M$  dall'asse  $z$  di un angolo  $\varphi$  che dipenderà dalla larghezza dell'impulso applicato, dalla sua ampiezza e dal rapporto giromagnetico  $\gamma$  (una costante specifica di ciascun tipo di nucleo la quale determina la frequenza di risonanza di un particolare isotopo in un campo di opportuno valore).

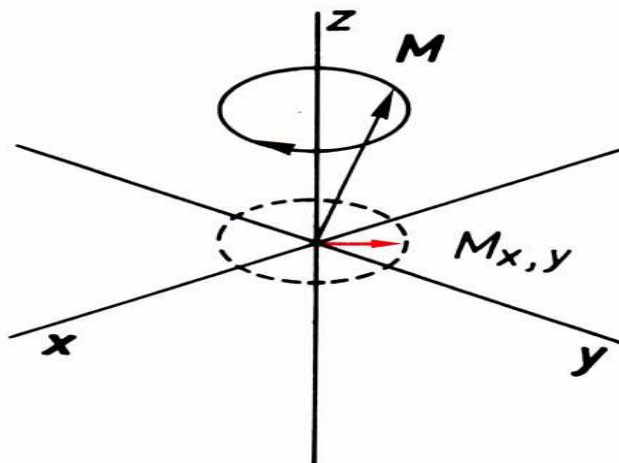
$M$  verrà quindi deflessa dall'asse  $z$  dando luogo ad una componente lungo  $y'$  ( $My'$ ) come rappresentato in Figura 1-11.



**Figura 1-11**

Nel sistema di riferimento statico,  $M$ , una volta deflessa dall'asse  $z$ , esegue un moto di precessione attorno a  $z$ .

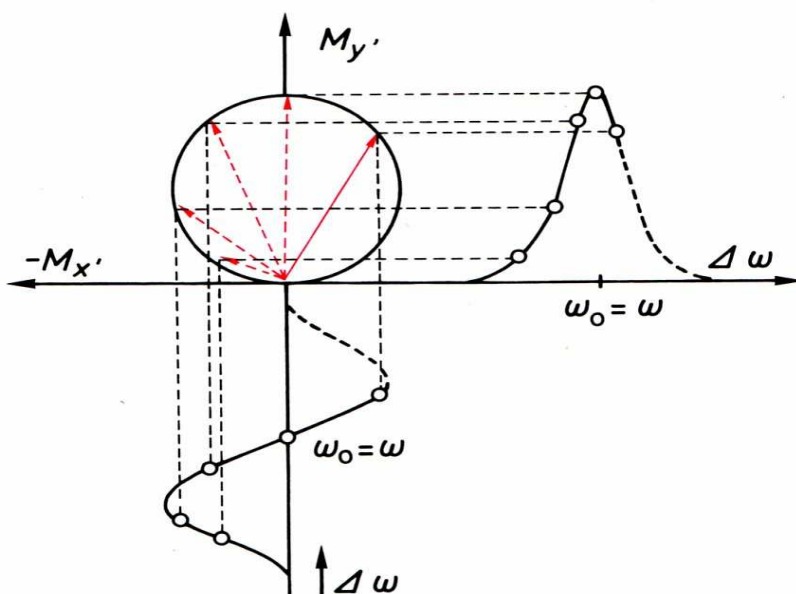
Anche la magnetizzazione trasversale, ovvero la componente di  $M$  nel piano  $x$ - $y$  ( $M_{x,y}$ ) si muove circolarmente nel suddetto piano (Figura 1-12).



**Figura 1-12**

Considerando la magnetizzazione trasversale in un sistema rotante ( $M_{x',y'}$ ), se  $w_0$  fosse costantemente uguale ad  $w$ , il vettore  $M_{x',y'}$  sarebbe adagiato lungo  $y'$ . In realtà, poiché i nuclei vicini hanno frequenze di Larmor leggermente diverse, dovute al fatto che ogni nucleo produce un leggero campo locale che in parte va a modificare, seppure lievemente  $B_0$ , si verifica la situazione che  $M_{x',y'}$  descrive un cerchio anche in un sistema rotante, a patto che  $w_0$  venga variata leggermente.

Esprimendo  $M_{x',y'}$  in funzione di  $\Delta w = w_0 - w$  (Figura 1-13), la magnetizzazione, che al variare di  $w_0$  descrive un cerchio, può essere scomposta nelle componenti  $M_{x'}$  ed  $M_{y'}$ .



**Figura 1-13**

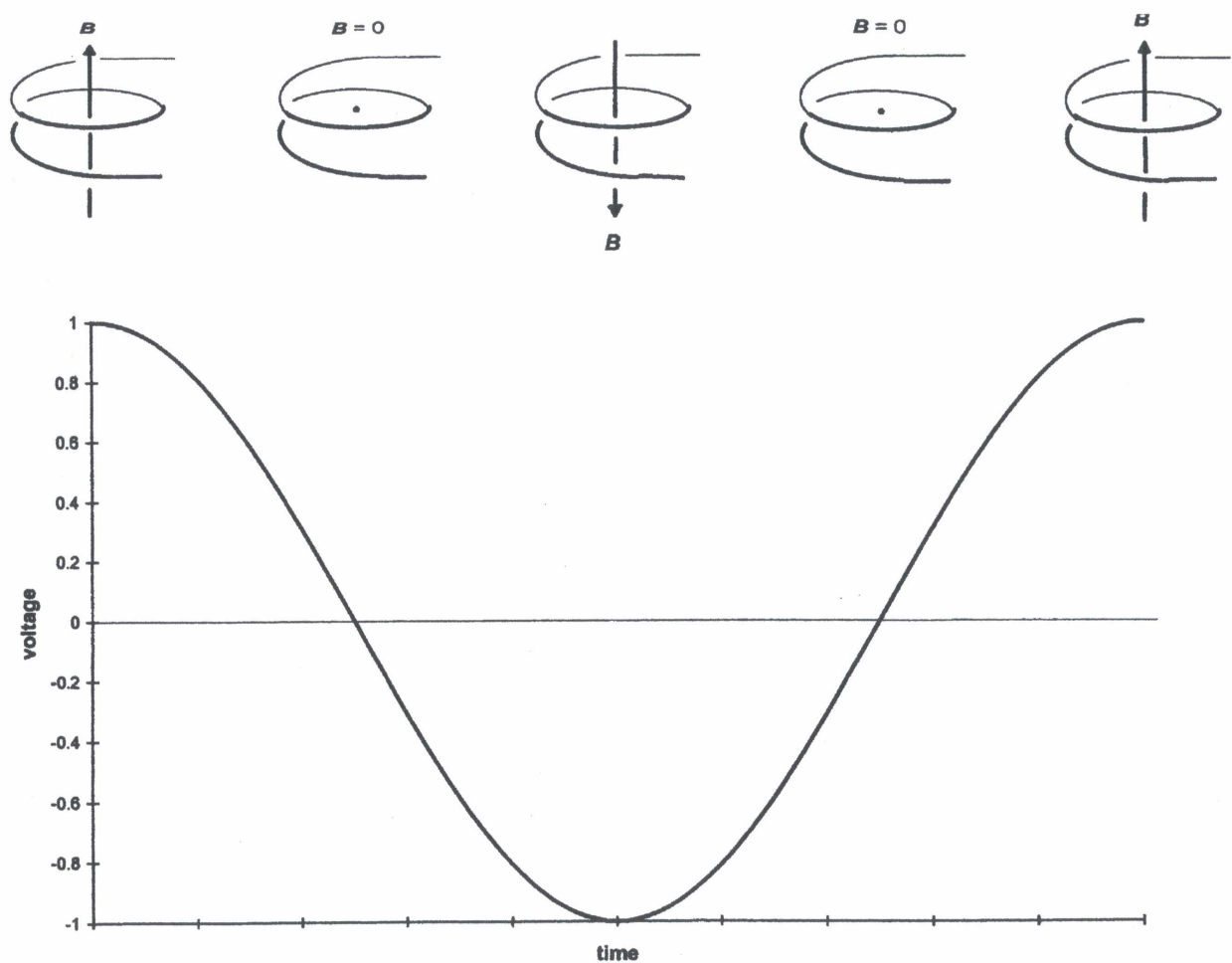
Le componenti  $M_x$  e  $M_y$  sono sfasate di  $90^\circ$ , entrambe possono essere misurate in accordo alla legge di Faraday la quale esprime la proporzionalità tra la corrente indotta in una spira e la variazione periodica di  $\frac{dM_x}{dt}$  o di  $\frac{dM_y}{dt}$ .

La rotazione di  $M$  nel piano  $x,y$  genera una corrente oscillante di frequenza pari al moto di precessione di  $M_{x,y}$ .

Frequentemente, la spira di ricezione del segnale NMR è installata lungo l'asse  $y$  in modo da catturare  $M_y$  (Figura 1-33 a).

In Figura 1-14, viene illustrato l'andamento della tensione alternata che si presenta ai capi della spira di ricezione quando essa viene lasciata aperta in funzione delle posizioni assunte dal campo  $B_1$ .

Si può notare che la tensione è massima quando  $B_1$  è entrante nella spira e quindi quando è diretto lungo l'asse  $y$ , la tensione invece raggiunge un punto di minimo quando  $B_1$  è diretto lungo  $-y$  e si annulla invece quando  $B_1$  si allinea lungo l'asse  $x$ .



**Figura 1-14**

Il valore numerico di  $M_{y'}$  può essere ricavato dall'equazione di Bloch:

$$M_{y'} = \frac{-M_0 \gamma B_1 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad (1.15)$$

L'ampiezza di  $M_{y'}$  e quindi del segnale NMR è funzione di  $M_0$ , di  $B_1$ , della differenza in frequenza tra  $\omega_0$  ed  $\omega$  e dei tempi di rilassamento  $T_1$  e  $T_2$  che verranno trattati in seguito.

Dall'equazione di Bloch si può dedurre che l'intensità del segnale NMR è direttamente proporzionale ad  $M_0$  (o equivalentemente alla densità di popolazione nello stato basso d'energia).

Tuttavia, essa risulta inversamente proporzionale al campo esterno  $B_1$  e ai tempi di rilassamento  $T_1$  e  $T_2$ .

Applicando quindi elevati  $B_1$  con rilassamenti lenti ( $T_1$  e  $T_2$  lunghi) si ottiene un segnale NMR a bassa intensità.



## 1.4 Tempi di rilassamento

La tecnica NMR si basa sul fatto di avere un eccesso di protoni nello stato basso d'energia che in seguito ad un assorbimento di energia saltano nel livello energetico più alto.

Durante questo processo, si deve prestare attenzione al fatto che il sistema non saturi, ossia che le popolazioni nei due stati non diventino uguali altrimenti il segnale NMR sarebbe nullo.

Ecco perché è importante che il tempo di rilassamento, ovvero il tempo che impiega il nucleo per passare dallo stato eccitato a quello di bassa energia, sia uguale o inferiore al tempo di assorbimento.

Dapprima, per evitare la saturazione ed avere un segnale ad alta intensità si vorrebbero rilassamenti veloci ( $T_1$  e  $T_2$  piccoli).

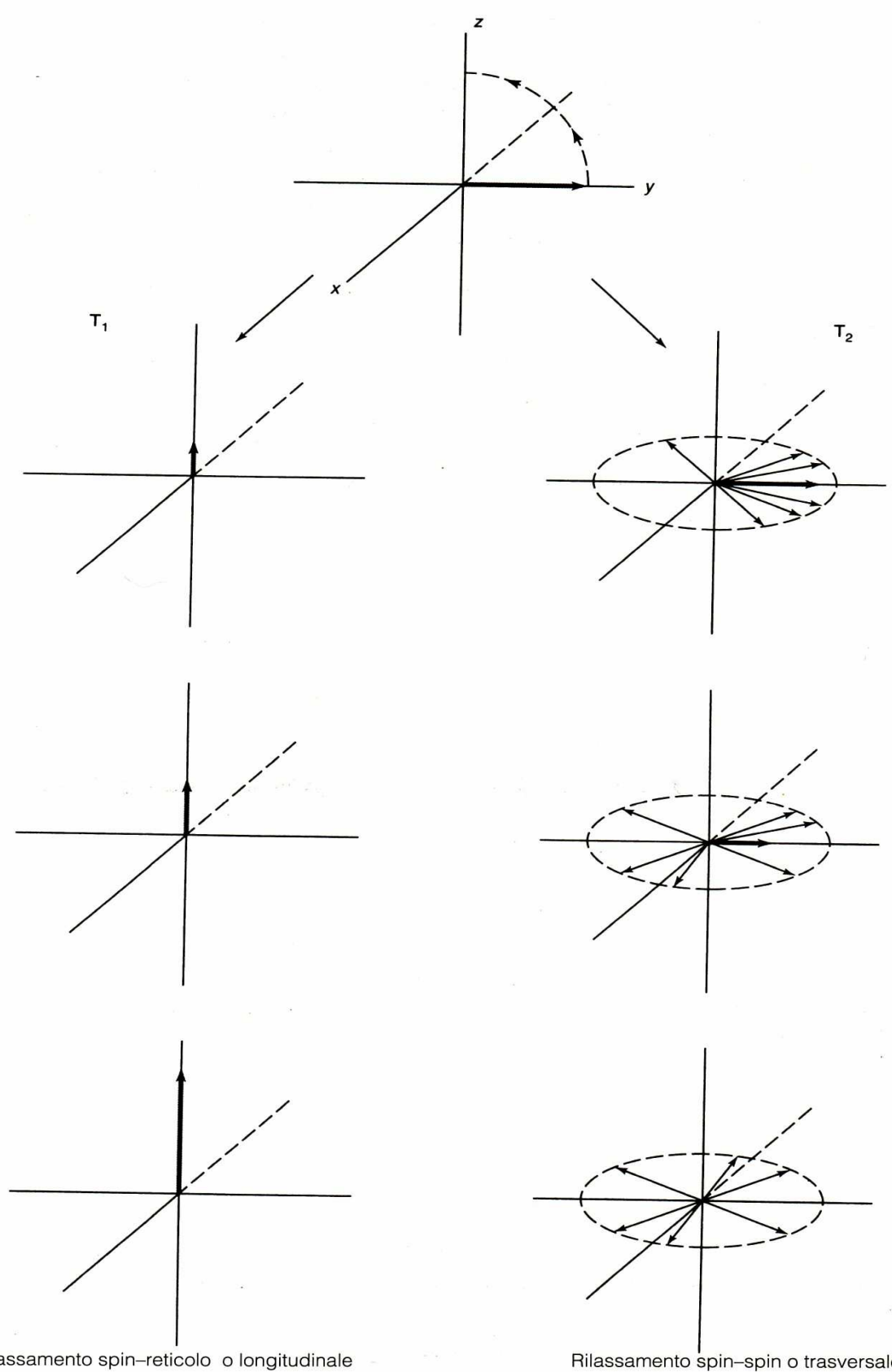
D'altro canto, non è possibile lavorare con alte risoluzioni se si adottano rilassamenti veloci in quanto le righe che si ottengono dallo spettro (trasformata di Fourier) del segnale NMR sono inversamente proporzionali ai tempi di rilassamento.

Infatti, con tempi di rilassamento piccoli (rilassamenti veloci) la banda della riga aumenta e quindi si perde in risoluzione perché non si è più in grado di distinguere due componenti vicine in frequenza.

Bisogna quindi cercare un compromesso tra la velocità di rilassamento e la risoluzione che si desidera ottenere (trade-off).

Vi sono due tipi di rilassamento:

- rilassamento spin-reticolo, o longitudinale, contraddistinto dal tempo di rilassamento  $T_1$  mediante il quale si va a misurare il tempo che impiega la magnetizzazione a ritornare al suo valore massimo lungo l'asse z. (Figura 1-15 a).
- rilassamento spin-spin, o trasversale, caratterizzato dal tempo di rilassamento  $T_2$  con il quale si va a misurare il tempo che impiega la magnetizzazione trasversale ad annullarsi (Figura 1-15 b).



**Figura 1-15**

**a)**

**b)**

### 1.4.1 Rilassamento spin-reticolo

Il rilassamento spin-reticolo è caratterizzato dal tempo  $T_1$  il quale tiene misura di quanto il nucleo resta nello stato ad alta energia prima di scendere in quello più basso.

$\frac{1}{T_1}$  è la velocità di transizione dal sistema perturbato a quello di equilibrio e la sua unità di misura è  $s^{-1}$ .

Ai fini del calcolo di  $T_1$  si possono adottare due tecniche che verranno illustrate in seguito: Inversion Recovery o Saturation Recovery.

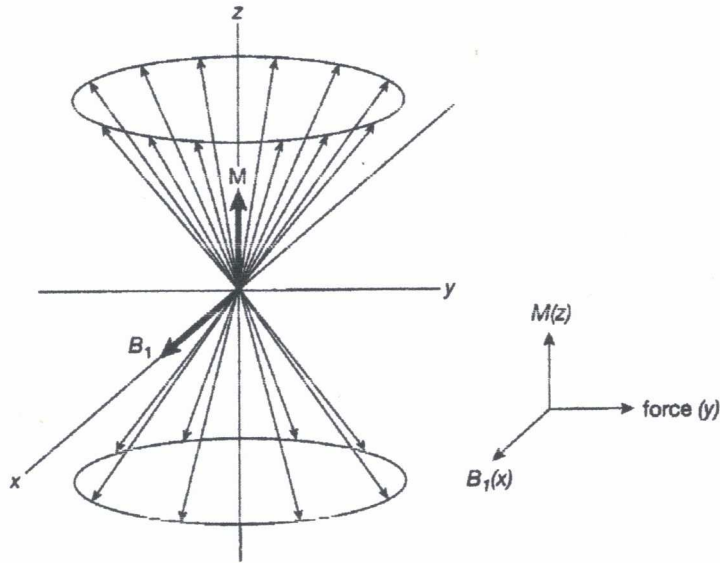
All'accensione del campo  $B_0$ , si crea una situazione di equilibrio con un eccesso di nuclei nello stato basso d'energia e la corrispondente formazione della magnetizzazione.

La costruzione del vettore M dopo l'accensione di  $B_0$  richiede il tempo  $T_1$  e la variazione del vettore M lungo l'asse z ubbidisce ad una equazione differenziale del primo ordine:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{(M_0 - M_z)}{T_1} \quad (1.16)$$

Dopo aver allineato i nuclei lungo la direzione del campo mediante l'applicazione di  $B_0$  e avere costruito la magnetizzazione M lungo z, applicando un campo  $B_1$  avente  $\omega = \omega_0$ , si ottiene la deflessione di M dall'asse z di un angolo  $\varphi$ .

$B_1$  deflette la magnetizzazione perché genera una forza ( $F = M \times B$ ) perpendicolare sia a  $B_1$ , sia ad M (Figura 1-16).



**Figura 1-16**

Di conseguenza, a meno che non si invii un impulso tale da portare  $M$  lungo l'asse  $y$  (impulso a  $90^\circ$ ), anche durante la risonanza,  $M$  avrà una componente lungo l'asse  $z$  ed una componente nel piano  $x,y$ .

L'ampiezza di  $M_z$ , una volta che è stata deflessa da  $z$  tramite l'applicazione di  $B_1$ , è funzione del tempo, infatti la sua ampiezza dipende da  $T_1$  visto che al passare del tempo essa tende a ritornare alla sua posizione di equilibrio lungo  $z$  e quindi ad incrementare il suo valore.

L'ampiezza di  $M_z$ , oltre che da  $T_1$ , dipende anche da  $B_1$  come si può notare dalla formula (1.17).

Andando a valutare l'equazione di Bloch (1.15) citata in precedenza per alti valori di  $B_1$  e nella condizione di risonanza ( $w = w_0$ ), si ottiene che l'ampiezza del segnale NMR può essere scritta nella seguente forma:

$$\text{segnale NMR } (w = w_0) = \frac{\cos \tan te}{B_1 T_1} \quad (1.17)$$

Come si può notare, lunghi  $T_1$  e alti valori del campo  $B_1$  implicano una bassa intensità del segnale.

Volendo avere un segnale forte, si può pensare di lavorare con  $T_1$  piccoli (rilassamenti veloci) ma questo produce un allargamento della riga.

Infatti, usando il principio di incertezza, si può dimostrare che la banda della riga è data dalla quantità:

$$\Delta T_1 = 1/T_1 \quad (1.18)$$

dove:

$\Delta T_1$  : è la banda della riga.

Il rilassamento spin-reticolo è dovuto allo scambio di energia tra gli spin ed il reticolo a causa dei movimenti vibrazionali e rotazionali dei nuclei che formano il reticolo.

Infatti, analizzando un particolare nucleo all'interno del reticolo, si può vedere come il campo avvertito da questo sia funzione non solo del campo  $B_0$  applicato, ma anche dei nuclei vicini che con i loro moti vibrazionali e rotazionali, producono dei piccoli campi magnetici che vanno ad interagire con il campo  $B_0$ .

I movimenti vibrazionali e rotazionali dei nuclei vicini al nucleo sotto esame, creano quindi una fluttuazione del campo.

Il campo fluttuante che si viene a generare possiede delle componenti che soddisfano la condizione di risonanza e stimolano il passaggio del nucleo dallo stato alto di energia verso quello a bassa energia (rilassamento).

A seguito del rilassamento, l'energia liberata attraverso radiazione elettromagnetica va ad aumentare l'energia termica del sistema, causando un aumento dei moti vibrazionali e quindi delle fluttuazioni del campo con conseguente incremento della probabilità del passaggio di nuclei dallo stato ( $m = -1/2$ ) allo stato ( $m = 1/2$ ).

All'aumentare della mobilità, che può verificarsi a parità di tipologia di campione con un aumento della temperatura, oppure in campioni liquidi piuttosto che nei solidi, il tempo  $T_1$  generalmente diminuisce.

I liquidi e i gas, a causa della maggiore mobilità dei loro nuclei rispetto a quelli di un solido, presentano di solito  $T_1$  inferiori.

Tuttavia, ci sono delle eccezioni in cui quanto appena scritto non è verificato.

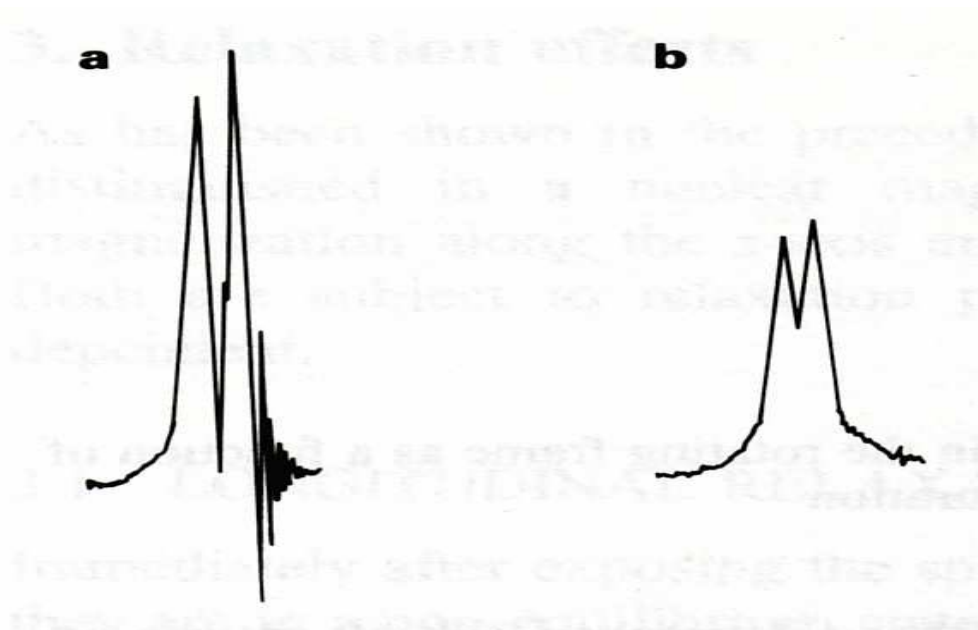
Il tempo di rilassamento  $T_1$ , può essere diminuito a causa di due fattori:

1. Presenza di sostanze paramagnetiche.

Esse sono caratterizzate da elettroni spaiati, che creano, a causa del loro spin, elevati campi magnetici fluttuanti.

$T_1$  risulta inversamente proporzionale al quadrato del momento magnetico, ed essendo il momento magnetico prodotto dallo spin spaiato di gran lunga superiore al momento magnetico del nucleo, questo comporta una notevole diminuzione di  $T_1$ .

Un esempio di sostanza paramagnetica è l'ossigeno ( $O_2$ ).



**Figura 1-17:** Nella parte:

**a)** è rappresentato lo spettro del benzene in assenza di aria, mentre nella parte **b)** si è ottenuto lo spettro del benzene inserendo l'ossigeno.

**b)** si può notare come l'ossigeno, essendo una sostanza paramagnetica, abbia allargato le bande delle righe a causa della diminuzione di  $T_1$  rispetto al caso **a)**.

2. Nuclei con spin  $I > 1/2$ .

Questi nuclei hanno una distribuzione di carica non simmetrica e sono caratterizzati da un momento di quadripolo elettrico  $Q$ .

La rotazione di questi nuclei produce un campo fluttuante, che contribuisce il rilassamento del nucleo eccitato e quindi causa la diminuzione di  $T_1$  con aumento della riga.

Un esempio di questo fenomeno è quello dello spettro di un protone legato ad un atomo di azoto.

## 1.4.2 Rilassamento spin-spin

Il rilassamento spin-spin o trasversale è caratterizzato dalla costante di tempo  $T_2$ .

Questo tipo di rilassamento è causato dal trasferimento di energia all'interno del sistema degli spin ed ha come conseguenza l'annullarsi della magnetizzazione trasversale ( $M_{x,y}$ ) al passare del tempo.

Vi sono tre tecniche per misurare i valori di  $T_2$  che verranno analizzate in seguito:

la tecnica Spin Echo, la Carr Purcell e la CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill).

Utilizzando nell'equazione di Bloch piccoli valori di  $B_1$ , si può ottenere l'intensità del segnale in funzione di  $w$ :

$$\text{Segnale NMR } (w) = \frac{\cos \tan te \cdot B_1 T_2}{1 + (w_0 - w)^2 T_2^2} \quad (1.19)$$

Alla condizione di risonanza, l'equazione precedente si modifica come segue:

$$\text{Segnale NMR } (w = w_0) = \cos \tan te \cdot B_1 T_2 \quad (1.20)$$

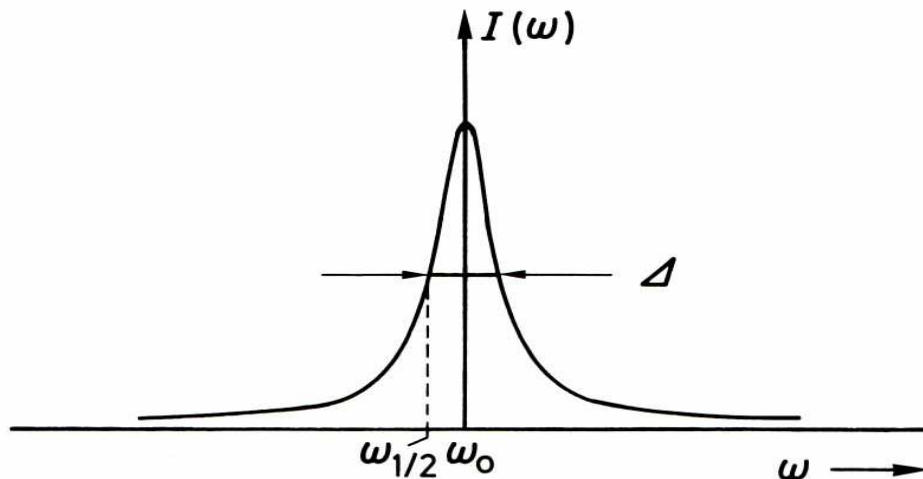
Includendo  $B_1$  nella costante, si può ottenere l'intensità del segnale a metà della sua altezza:

$$\text{Segnale NMR } (w = w_0, \text{ metà altezza}) = \frac{1}{2} \cdot \cos \tan te \cdot T_2 \quad (1.21)$$

Andando a sostituire la formula (1.21) nell'equazione (1.19) si ottiene:

$$\frac{T_2}{2} = \frac{T_2}{1 + (w_0 - w_{1/2})^2 T_2^2} \quad (1.22)$$

Nella formula (1.22)  $w_{1/2}$  è la pulsazione in corrispondenza del segnale NMR a metà altezza.



**Figura 1-18** Con la lettera  $I(\omega)$  si indica l'ampiezza del segnale NMR che è una funzione di  $\omega$ .

La curva di figura rappresenta la curva di Lorentz.

Da notare il picco del segnale raggiunto nella condizione di risonanza.

La forma del picco è descritto dalla curva di Lorentz la cui forma analitica è data dalla formula (1.19).

Dalla formula (1.22) si ottiene:

$$\omega_0 - \omega_{1/2} = \frac{1}{T_2} \quad (1.23)$$

Oppure equivalentemente:

$$\Delta = \frac{2}{T_2} \quad (1.24)$$

$\Delta$  rappresenta la banda della riga a metà dell'altezza del segnale NMR.

Il rilassamento trasversale può essere causato dal rilassamento naturale dovuto allo scambio di stati tra nuclei vicini, oppure dal fatto che il campo  $B_0$  può variare.

Nel caso di rilassamento naturale, si parla del tempo  $T_2$  e per il calcolo della banda si usa l'espressione (1.24).



Quando invece, oltre al rilassamento naturale è presente anche disomogeneità del campo  $B_0$  si parla del tempo di rilassamento  $T_2^*$ .

Misurando  $T_2^*$  in secondi, la larghezza di banda della riga ( $\Delta$ ) in Hertz risulta:

$$\Delta = \frac{1}{\pi T_2^*} \quad (1.25)$$

dove: 
$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{\gamma \Delta B_0}{2} + \frac{1}{T_2} \quad (1.26)$$

La presenza di un campo  $B_0$  disomogeneo contribuisce ad aumentare la velocità di rilassamento come si può dedurre dalla (1.26).

Il rilassamento trasversale può dipendere da tre fattori:

1) Rilassamento naturale

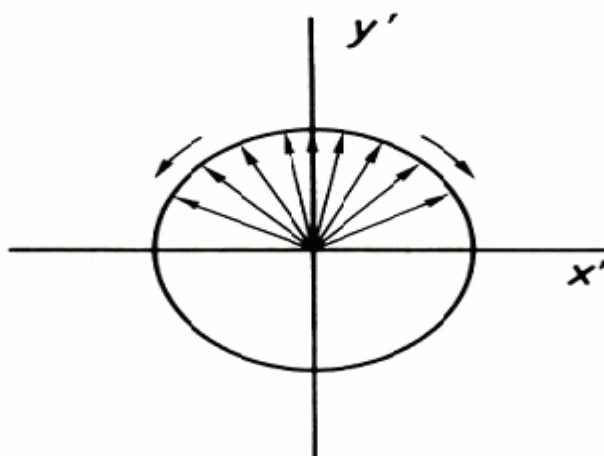
Esso è dovuto all'interazione tra nuclei vicini che hanno velocità di precessione identiche ma stati quantici diversi.

Attraverso l'interazione, il nucleo (es: A) che si trova nello stato basso salta al livello energetico alto mentre quello vicino (es: B) esegue la transizione opposta per il fatto che il nucleo A modifica, a causa della sua transizione, il campo magnetico avvertito da B facendo assumere a quest'ultimo una frequenza uguale a quella di risonanza.

Lo scambio di energia tra gli spin, porta a far sì che il moto di precessione per alcuni nuclei diventi più veloce della frequenza di Larmor, mentre per altri risulti più lento.

Questo causa una perdita di fase tra gli spin, con conseguente apertura a ventaglio degli stessi (Figura 1-19) e corrispondente diminuzione della magnetizzazione trasversale fino al suo annullamento.

In questo modo, la vita media di un nucleo nello stato eccitato diminuisce provocando un allargamento della riga.



**Figura 1-19** Apertura a ventaglio degli spin

## 2) Campi magnetici statici

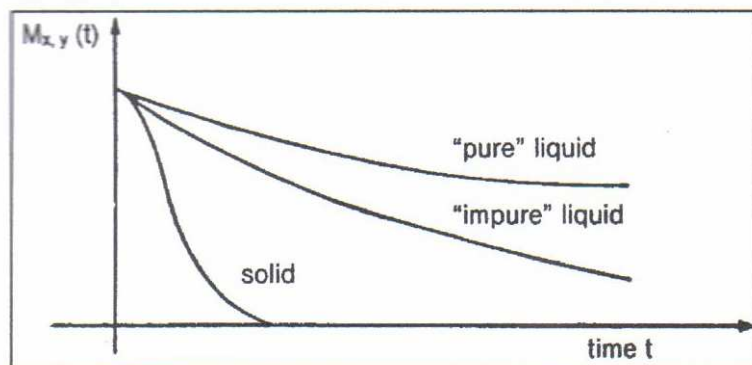
L'apertura a ventaglio degli spin, oltre ad essere causata da un fenomeno naturale visto nel punto 1), può essere dovuta anche al fatto che un particolare nucleo, a causa dei campi magnetici statici prodotti dai nuclei circostanti, risente di un campo magnetico disomogeneo.

Gli spin perciò cominciano ad aprirsi nel piano  $x,y$  a causa della perdita di fase subita al variare delle reciproche frequenze di Larmor comportando la diminuzione della magnetizzazione trasversale.

Si tratta di un fenomeno particolarmente rilevante nei solidi.

Nei solidi infatti, i nuclei che circondano il nucleo sotto esame si muovono poco e la poca mobilità fa sì che il campo locale prodotto dal reticolo sia più efficace di quello che si produce nei liquidi, in quanto le interazioni nei liquidi, caratterizzati da elevate mobilità, tendono ad eliminarsi visto la rapida mobilità delle molecole.

Si può quindi asserire che  $T_2(\text{solido}) < T_2(\text{liquido})$ .



**Figura 1-20** Nei solidi il tempo di rilassamento è più veloce rispetto ai liquidi.

### 3) Disomogeneità del campo magnetico $B_0$ fisso

Questo fenomeno è di particolare rilievo nei liquidi.

Come al punto 2), la non omogeneità del campo fisso provoca un'apertura a ventaglio degli spin nel piano x,y con annullamento della magnetizzazione trasversale.

In questo caso però, a differenza del punto 2), è il campo  $B_0$  stesso a non essere omogeneo.

Per ovviare alla disomogeneità del campo fisso, si può regolarne la sua omogeneità attraverso campi magnetici addizionali, oppure facendo ruotare il campione su sé stesso.

La rotazione del campione è una tecnica usata in alcuni spettrometri ad alta risoluzione.

Essa però crea nello spettro del segnale, oltre ai picchi realmente esistenti, anche delle righe laterali che non sono dovute ad elementi presenti nel campione, ma sono da attribuirsi al movimento di rotazione del campione nel campo  $B_0$ .

Volendo rapportare i tempi di rilassamento  $T_1$  con quelli  $T_2$ , si può affermare che per quanto riguarda i liquidi si ha  $T_1(\text{liquido}) = T_2(\text{liquido})$ , mentre nei solidi  $T_2(\text{solido}) < T_1(\text{solido})$ .

Nei liquidi, avere  $T_1 = T_2$ , significa che la magnetizzazione trasversale ( $M_{x,y}$ ) si annulla in un tempo uguale a quello impiegato dalla magnetizzazione longitudinale ( $M_z$ ) a tornare al suo valore massimo lungo z.

Nei solidi invece, il tempo di rilassamento trasversale è minore di quello longitudinale perché in essi la magnetizzazione trasversale può ridursi senza il simultaneo incremento di quella longitudinale.

## 1.5 Spettrometri NMR

Gli spettrometri di risonanza magnetica nucleare utilizzati in commercio sono di due tipi:

- Spettrometri ad onda continua
- Spettrometri ad impulsi i quali a loro volta si suddividono in due sottocategorie:

1) Spettrometri ad impulsi nel dominio del tempo

2) Spettrometri ad impulsi in trasformata di Fourier

Gli strumenti ad onda continua utilizzano magneti (in genere magneti permanenti o elettromagneti) in grado di produrre un campo di pochi decimi di Tesla.

Essi furono quasi soppiantati nel 1970 dagli spettrometri in trasformata di Fourier che attualmente, nonostante siano più costosi di quelli ad onda continua, hanno un netto predominio nel mercato.

Gli spettrometri in trasformata di Fourier, ai fini di produrre il campo magnetico, utilizzano solenoidi superconduttori.

### 1.5.1 Spettrometri ad onda continua

Nell'analisi spettrale, per osservare tanti nuclei, bisogna variare o l'ampiezza di  $B_0$ , oppure la frequenza dell'impulso a radiofrequenza  $B_1$ .

Per analizzare i diversi nuclei contenuti nel campione, gli spettrometri ad onda continua utilizzano due tecniche:

#### 1) Variazione della frequenza

L'ampiezza di  $B_1$  è mantenuta costante, mentre ne viene fatta variare la frequenza.

Analizzando due nuclei diversi, essi sono caratterizzati infatti da frequenze di risonanza diverse ( $\nu_1$  e  $\nu_2$ ).

Supponendo  $\nu_1 > \nu_2$ , la frequenza dell'impulso a RF sarà aumentata da valori più bassi di  $\nu_2$  fino a valori più alti di  $\nu_1$  in modo da ottenere due righe nello spettro in corrispondenza dei due nuclei indagati.

Il campo di frequenze compreso tra  $\nu_1$  e  $\nu_2$  è detto spectral width o sweep width.

#### 2) Variazione della forza del campo

La frequenza di  $B_1$  è fissata ad un valore di riferimento per un particolare nucleo, mentre si va a variare l'ampiezza del campo  $B_0$  attraverso la corrente che circola nelle bobine di aggiustamento.

Essendo la frequenza di  $B_1$  fissa ( $\nu$ ), per riuscire ad analizzare due nuclei  $\alpha$  e  $\beta$  diversi, caratterizzati da rapporti giromagnetici differenti, è necessario variare l'ampiezza del campo fisso da un valore  $B_\alpha$  ad un valore  $B_\beta$ .

Infatti, operando ad una stessa frequenza  $\nu$ , si ottiene per il nucleo  $\alpha$  :

$$B_{\alpha} = \frac{2\pi\nu}{\gamma_{\alpha}} \quad (1.27)$$

Per il nucleo  $\beta$  invece, si ha:

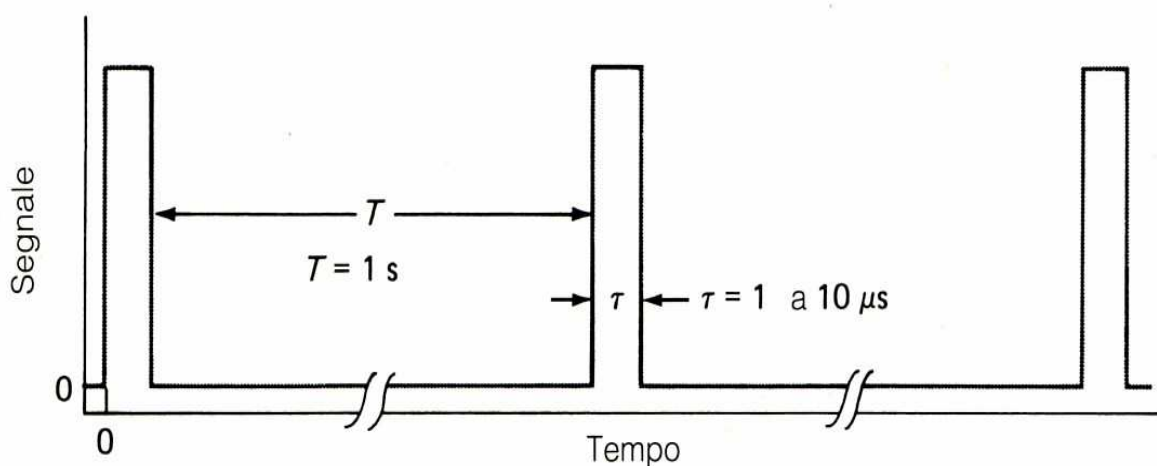
$$B_{\beta} = \frac{2\pi\nu}{\gamma_{\beta}} \quad (1.28)$$

## 1.5.2 Spettrometri ad impulsi

In questi strumenti si invia periodicamente sul campione immerso in un campo  $B_0$  fisso, un impulso di radiofrequenza  $B_1$  (a frequenza fissa) diretto ad angolo retto rispetto a  $B_0$ .

Per evitare la saturazione del sistema degli spin, gli impulsi a radiofrequenza devono avere una piccola durata, di solito inferiore a  $10 \mu\text{s}$ .

Tra un impulso e l'altro, di solito si attende un intervallo maggiore di un secondo in modo da permettere il completo rilassamento della magnetizzazione all'applicazione dell'impulso successivo.



**Figura 1-21**  $\tau$  indica la durata dell'impulso mentre T l'intervallo di tempo che intercorre tra due impulsi successivi.

Inizialmente, senza nessun impulso di RF (radiofrequenza) applicato, i momenti magnetici  $\mu$  ruotano con movimento di precessione attorno alla direzione di  $B_0$  e il vettore  $M$ , dato dalla risultante dei momenti magnetici che formano l'eccesso di popolazione nello stato basso d'energia, si trova allineato lungo  $z$  (Figura 1-22 a).

All'applicazione dell'impulso di RF  $B_1$ , la magnetizzazione  $M$  subisce una torsione che la deflette dall'asse  $z$  di un angolo  $\alpha$  (Figura 1-22 b,c).

L'angolo di deflessione  $\alpha$  è dato dalla formula:

$$\alpha = \gamma B_1 \tau \quad [rad] \quad (1.29)$$

dove:

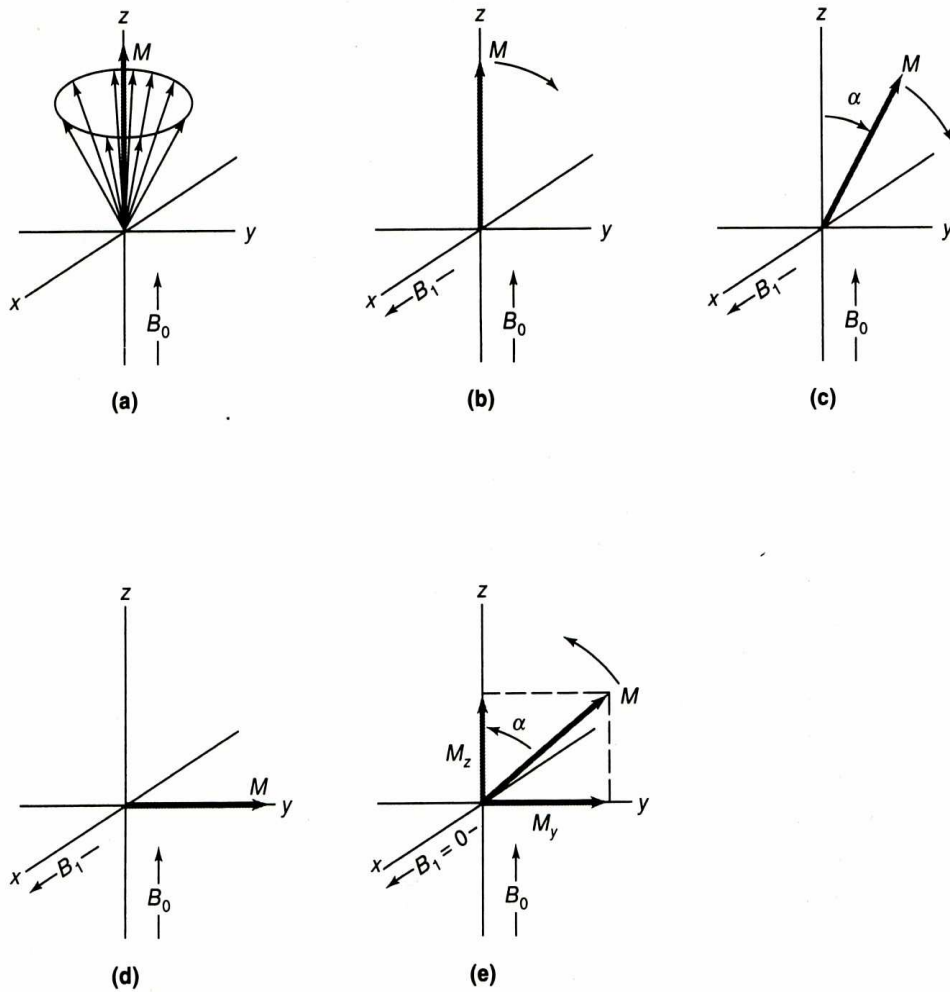
$\gamma$ : è il rapporto giromagnetico.

$B_1$ : è l'ampiezza dell'impulso.

$\tau$ : è la durata dell'impulso.

In molte tecniche utilizzate per misurare i tempi di rilassamento  $T_1$  e  $T_2$ , hanno interesse gli impulsi che permettono di ottenere angoli  $\alpha$  pari a  $90^\circ$  (Figura 1-22 d) oppure angoli di  $180^\circ$ , detti rispettivamente impulsi a  $90^\circ$  o impulsi a  $180^\circ$ .

Dopo aver eccitato i nuclei con l'impulso a RF e quindi aver deflesso la magnetizzazione  $M$  dall'asse  $z$ , al termine dell'impulso si assiste al fenomeno del rilassamento che riporta il vettore  $M$ , al passare del tempo, lungo la sua posizione originaria coincidente con l'asse  $z$  (Figura 1-22 e).



**Figura 1-22**

L'applicazione di  $B_1$  quindi deflette  $M$  e corrispondentemente nel piano  $x,y$  compare la magnetizzazione trasversale.

Il vettore  $M_{x,y}$ , in un riferimento statico, ruota nel piano  $x,y$  inducendo, in accordo con la legge di Faraday, una tensione alternata nella bobina, la quale ha la funzione di ricevitore.

Essa è posta perpendicolarmente rispetto al campo  $B_0$ .

La magnetizzazione, e quindi il segnale rilevato dalla bobina, al cessare dell'impulso, decade esponenzialmente nel tempo con una costante di tempo  $T_2^*$ .

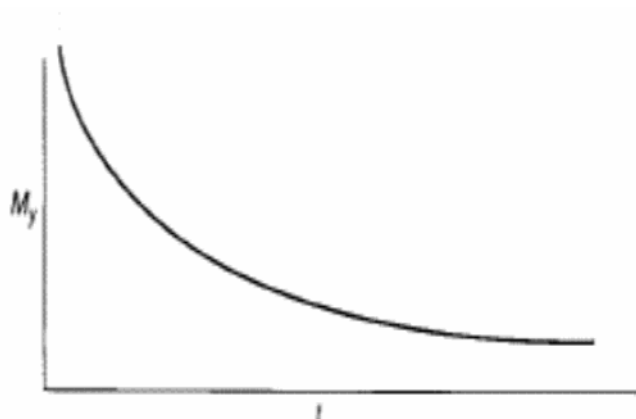
Il segnale rilevato dalla bobina, che tra un impulso di RF e l'altro decade nel tempo, è detto FID.

Il FID, detto anche segnale di decadimento ad induzione libera, conosce il suo valore massimo dopo aver applicato l'impulso e decade esponenzialmente a zero dopo che l'impulso è terminato a causa del rilassamento.

Il rilassamento è dovuto a due meccanismi tra loro indipendenti, quello longitudinale è dovuto alle interazioni spin-reticolo e quello trasversale alle interazioni spin-spin.

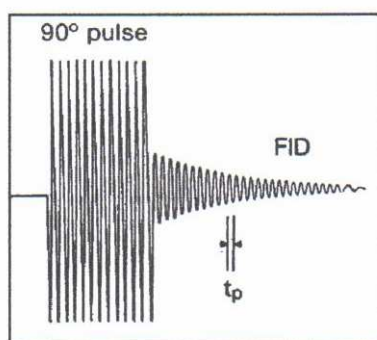
Il FID si può presentare in due aspetti, a seconda che l'impulso di RF abbia esattamente una frequenza di risonanza pari a quella di Larmor (risonanza perfetta) oppure non ce l'abbia.

In condizioni di risonanza perfetta, il FID è semplicemente un esponenziale che decade a zero (Figura 1-23).



**Figura 1-23**

Quando invece, la frequenza ( $\nu$ ) di  $B_1$  è leggermente diversa dalla frequenza di Larmor ( $\nu_0$ ), il decadimento esponenziale è modulato da un'onda sinusoidale di frequenza  $|\nu - \nu_0|$  mostrato nella figura sottostante.



**Figura 1-24**

Dal FID di Figura 1-24, si può risalire alla frequenza  $\nu_0$ .



Il periodo di oscillazione, denominato  $t_p$  in figura, è legato alle frequenze  $\nu$  e  $\nu_0$  dalla seguente equazione:

$$\nu - \nu_0 = \frac{1}{t_p} \quad (1.30)$$

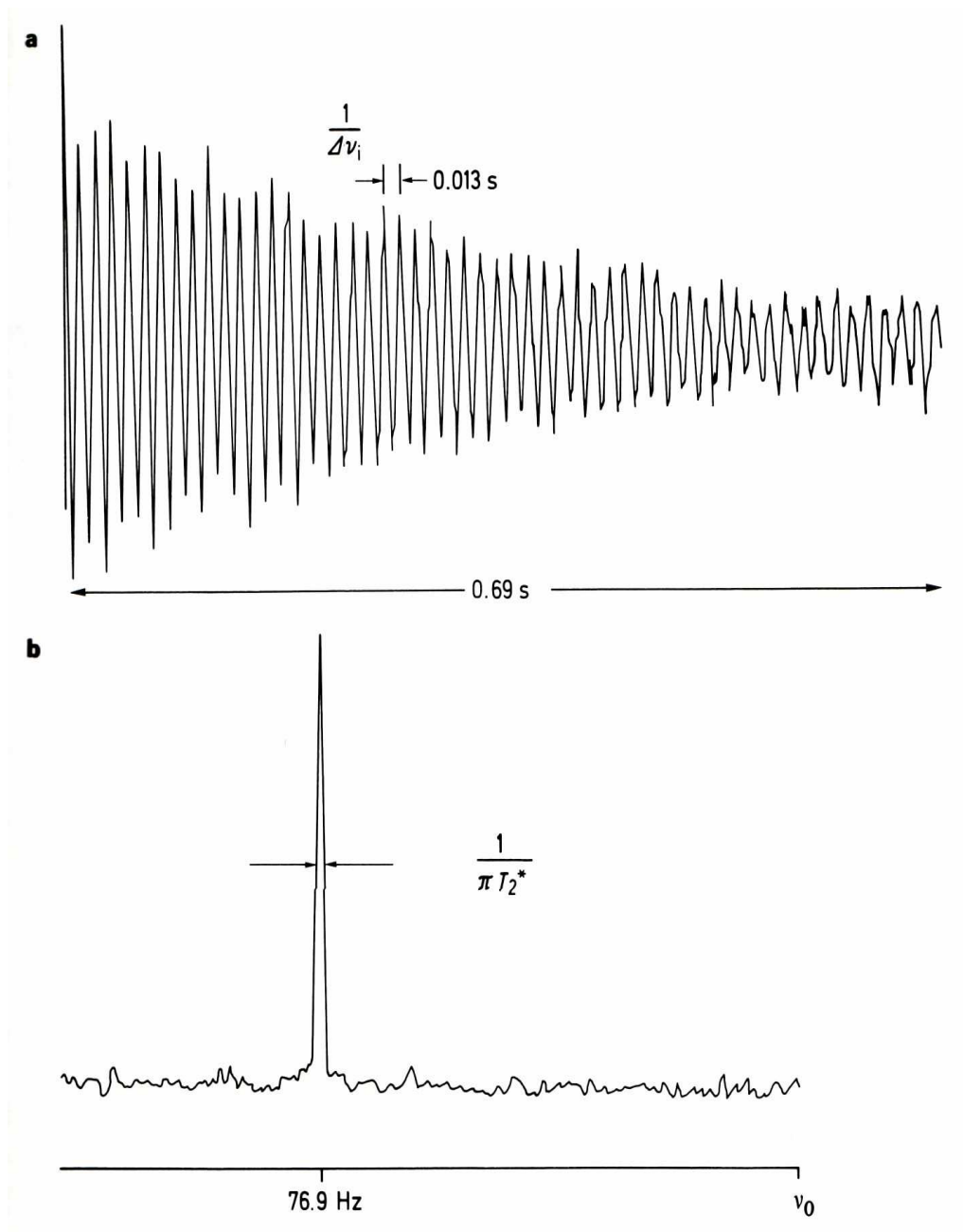
L'involuppo della curva è determinato da  $T_2^*$ .

Gli spettrometri ad impulsi nel dominio del tempo (es: Minispec), funzionano come quanto descritto nelle righe precedenti e cioè si limitano a registrare il decadimento nel tempo della magnetizzazione.

### **1.5.2.1 Spettrometri ad impulsi in trasformata di Fourier**

Il loro funzionamento è simile a quello visto per gli spettrometri nel dominio del tempo, in quanto anch'essi inviano impulsi di radiofrequenza al campione, con la differenza che il FID viene digitalizzato e sui campioni ottenuti viene eseguita la trasformata di Fourier.

Eseguendo la trasformata di Fourier, si passa quindi da una rappresentazione nel dominio del tempo ad una rappresentazione nel dominio della frequenza, ovvero allo spettro del segnale (Figura 1-25).



**Figura 1-25:** Nella parte:

**a)** di Figura 1-25 si può notare il segnale nel dominio del tempo.

Essendo in condizioni di risonanza non perfetta, l'esponenziale è modulato con una sinusoide

di periodo  $T_p = \frac{1}{\Delta\nu_i} = 0.013s$ .

**b)** della stessa figura si può notare la trasformata di Fourier del FID con la riga in

corrispondenza del  $\Delta\nu_i = \nu(\text{radiazione}) - \nu_0(\text{Larmor}) = \frac{1}{T_p} = 76.9\text{Hz}$ .

In condizioni di risonanza perfetta invece, la riga sarebbe posizionata ad una frequenza pari a  $\nu_0$ .

Utilizzando i campioni ottenuti dopo aver digitalizzato il FID, la trasformata di Fourier per i segnali discreti nel tempo, la quale dà lo spettro del segnale, è la seguente:

$$F_j = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} T_k e^{\left(\frac{-2\pi ijk}{N}\right)} \quad (1.31)$$

dove:

$F_j$ : è il j-esimo punto dello spettro.

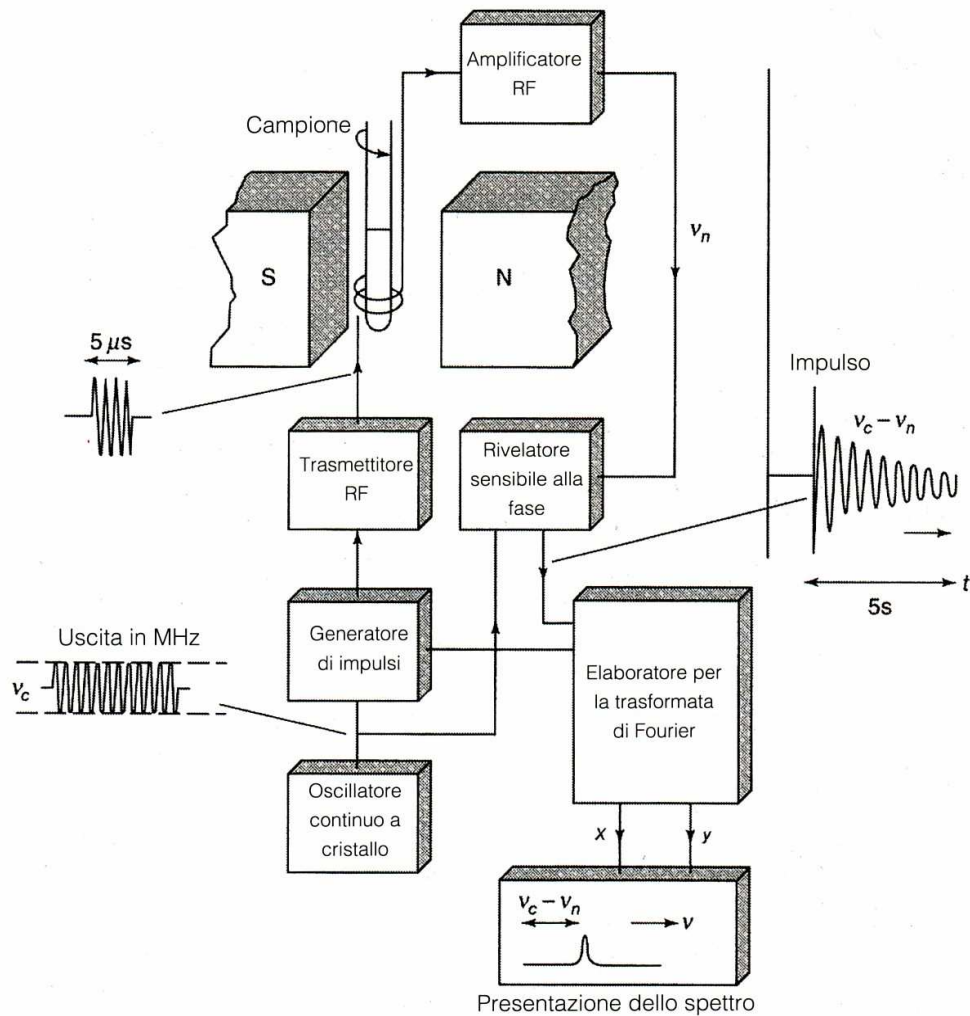
$T_k$ : è il k-esimo punto nel dominio del tempo.

N: è il numero totale di punti.

Al fine di aumentare il rapporto segnale/rumore è conveniente collezionare nel computer i dati corrispondenti a più FID e successivamente eseguirne la trasformata.

#### *ARCHITETTURA SPETTROMETRI AD IMPULSI IN TRASFORMATA DI FOURIER*

Lo schema a blocchi dell'architettura degli spettrometri in trasformata di Fourier è riportato in Figura 1-26.



**Figura 1-26**

Il generatore di impulsi, dopo aver ricevuto un segnale composto dalla radiazione  $v_c$  prodotta da un oscillatore continuo a cristallo, invia l'impulso a radiofrequenza al trasmettitore a RF (bobina trasmittente).

La bobina ha lo scopo di inviare l'impulso al campione.

Cessato l'impulso di RF, che in Figura 1-26 ha una durata di  $5 \mu s$ , la stessa bobina che era stata utilizzata con funzione trasmittente ora viene posta in funzione ricevente in modo da catturare il segnale di decadimento.

Il FID, una volta ricevuto dalla bobina, viene amplificato e trasmesso ad un rivelatore sensibile alla fase, il quale fa la differenza tra il segnale del cristallo  $v_c$  ed i segnali nucleari  $v_n$  per dare in uscita un segnale nel dominio del tempo.

Il segnale nel dominio del tempo verrà campionato e successivamente sui campioni acquisiti verrà eseguita la trasformata di Fourier al fine di ottenere lo spettro del segnale.

## MAGNETI

La sensibilità e la risoluzione dei vari spettrometri dipende dal loro magnete.

Le tre caratteristiche importanti di un magnete sono la forza, la stabilità e l'omogeneità del campo prodotto.

Esaminando un campione con nuclei di elementi diversi al suo interno, è importante che la forza del campo  $B_0$  sia alta in modo da ottenere un'alta risoluzione.

Infatti, c'è un legame di proporzionalità diretta tra l'intensità del campo e la separazione delle righe in frequenza ( $\Delta\nu$ ) appartenenti ad elementi diversi:

$$\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2 = \frac{\gamma_1 B_0}{2\pi} - \frac{\gamma_2 B_0}{2\pi} \quad (1.32)$$

dove  $\nu_1$  e  $\nu_2$  sono le frequenze di risonanza dei due elementi.

Inoltre, avere valori di  $B_0$  elevati aumenta l'eccesso di popolazione nello stato basso d'energia con conseguente aumento in ampiezza del segnale NMR il quale dipende dal quadrato di  $B_0$ .

La sensibilità dello spettrometro è un altro parametro in relazione diretta a  $B_0$ .

Esistono tre diversi tipi di magneti:

### 1. Permanenti

Sono i magneti meno costosi, non richiedono correnti elettriche per produrre il campo ma soffrono di stabilità del campo non elevate causate da variazioni dello stesso sull'ordine di  $1/10^7$ .

Le variazioni del campo possono per esempio essere provocate da cambiamenti nella temperatura.

La forza del campo prodotto inoltre è bassa e può variare tra 0.4 e 1.4 T.

### 2. Elettromagneti

Sono enormi e più costosi rispetto ai magneti permanenti.

Essi però raggiungono valori di  $B_0$  più elevati dei magneti permanenti e anche dei superconduttori con valori che arrivano fino a 34 T.

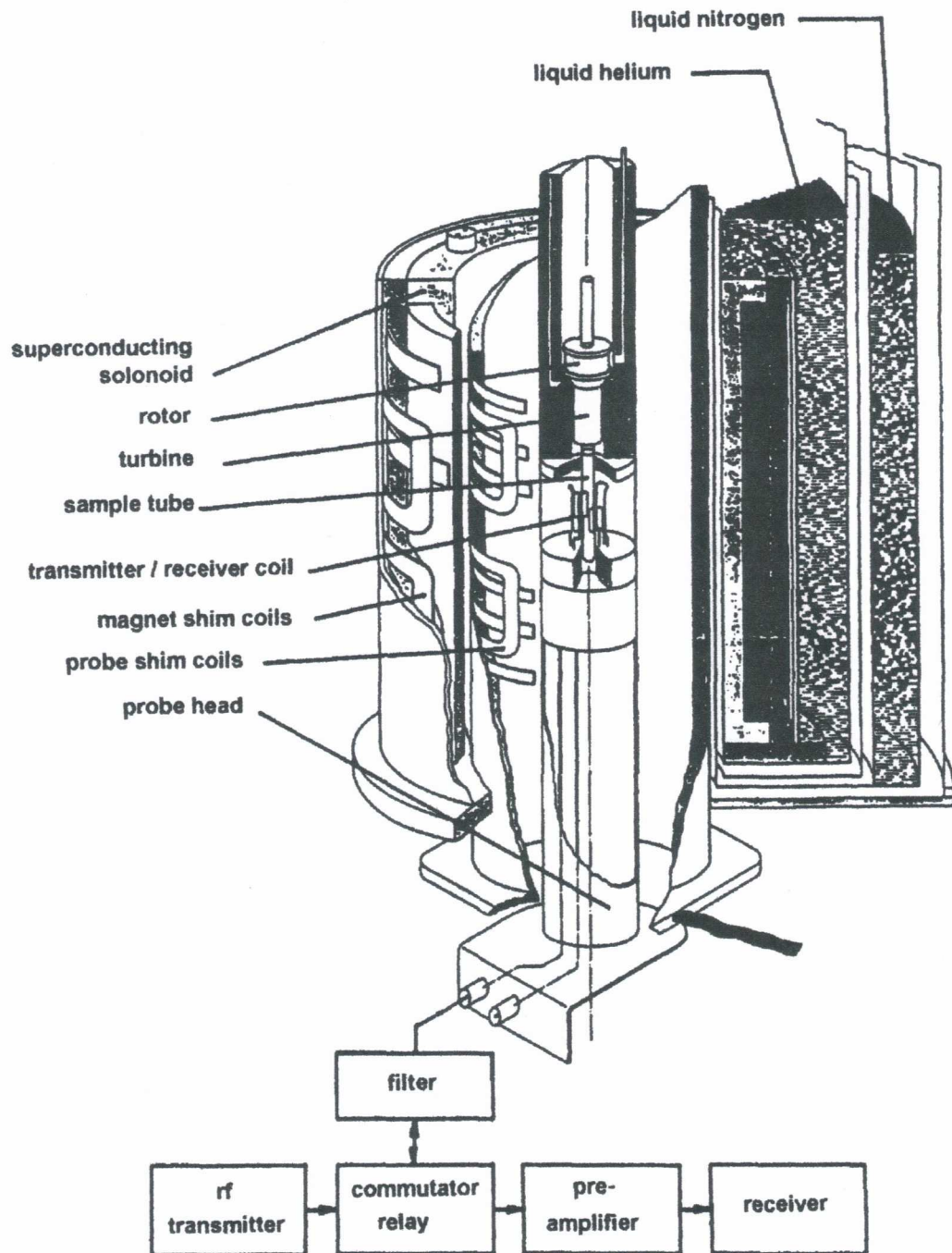
Tuttavia, per raggiungere valori del campo così elevati richiedono grosse correnti, le quali danno luogo ad effetti dissipativi sottoforma di calore consistenti, in netto contrasto con l'obiettivo di garantire la stabilità di  $B_0$ .

### 3. Superconduttori

L'intensità del campo prodotto varia tra i 6 ed i 18 T.

I vantaggi di questo tipo di magneti sono valori alti di  $B_0$ , grande stabilità, costo operativo accettabile e piccole dimensioni rispetto agli elettromagneti.

Un magnete superconduttore è rappresentato in Figura 1-27.



**Figura 1-27**

Il solenoide cilindrico è immerso in elio liquido all'interno del contenitore di Dewar il quale include un rivestimento più esterno riempito di azoto liquido.

Con questo sistema, si riesce ad assicurare una temperatura sui 4 K in modo da rendere nulla la resistenza elettrica e garantire il comportamento da superconduttore del filo.

Avendo annullato la resistenza, si riesce a garantire un forte e stabile campo magnetico.

## *SISTEMI PER GARANTIRE LA STABILITA' DEL CAMPO MAGNETICO*

Al fine di garantire la stabilità del campo magnetico si adotta il sistema locking che consiste in un agganciamento del campo magnetico.

Questa tecnica è realizzata mediante un feedback.

Dapprima, viene scelto un nucleo che dà luogo ad un forte segnale NMR (lock signal) a frequenze diverse da quelle dei nuclei d'interesse.

La frequenza del lock signal è costantemente monitorata e confrontata con la frequenza di riferimento prodotta dall'oscillatore a radiofrequenza.

Quando il campo  $B_0$  varia, la differenza tra il lock signal e la frequenza di riferimento è inviata a delle bobine poste nel magnete in modo da incrementare o diminuire il campo  $B_0$  della quantità necessaria a ristabilire l'aggancio tra i due valori.

La sostanza di riferimento può essere esterna (external lock) al campione da analizzare, oppure contenuta come solvente all'interno del campione (internal lock).

Negli attuali sistemi di monitoraggio si usa come segnale di riferimento il deuterio.

Per assicurare l'omogeneità del campo, ovvero la sua uniformità nella regione di spazio che contiene il campione si ricorre ad altri due metodi:

- **Bobine di aggiustamento**

La forma del campo magnetico può essere variata entro piccoli limiti facendo passare delle correnti attraverso delle coppie di spirali metalliche.

Per controllare le correnti da inviare nelle bobine in passato venivano usati dei potenziometri, mentre negli ultimi tempi i controlli vengono eseguiti dal computer.

Le bobine di aggiustamento (shim coils) sono mostrate nella foto del superconduttore.

- **Rotazione del campione**

Questa tecnica consiste nel far ruotare il campione attorno al suo asse longitudinale con l'uso di un flusso d'aria che muove una turbina infilata nel tubo che contiene il campione.

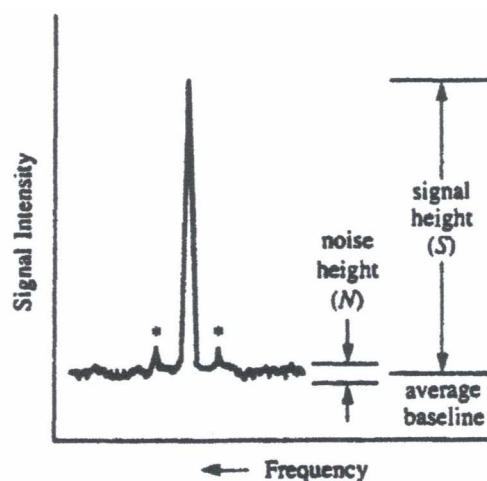
Se la frequenza di rotazione, all'incirca pari a 100 Hz, è molto più grande della dispersione di frequenza prodotta dal campo disomogeneo, si riesce ad annullare la non omogeneità del campo.

Uno svantaggio della rotazione è che comporta delle bande laterali sui fianchi della riga principale.



Le bande laterali distano sempre dalla riga principale di un intervallo di frequenza pari alla frequenza con cui si ruota il campione.

Le bande laterali sono mostrate nella figura qui sotto contrassegnate dal simbolo \*.



**Figura 1-28**

#### *SISTEMI PER RIDURRE IL RUMORE SOVRAPPOSTO AL SEGNALE NMR*

Per ottenere un buon segnale in modo tale che il rumore non abbia un peso rilevante nella misura si cerca di rendere il rapporto segnale-rumore S/N il più grande possibile (Figura 1-28).

Un metodo per rendere possibile quanto appena detto consiste nell'inviare impulsi di radiofrequenza ad alta potenza con una serie di filtri a RF in modo da lasciar passare il segnale utile a RF ed eliminare il rumore che cade al di fuori delle banda del filtro.

Con questa tecnica si deve far attenzione a non saturare il sistema degli spin, così spesso si preferisce adottare un'altra tecnica (CAT o signal averaging) consistente nell'effettuare più scansioni, sommare gli n segnali ottenuti e poi dividere la risultante per n.

Il *teorema del limite centrale* afferma infatti che effettuando n scansioni sui dati raccolti e poi sommando i dati risultanti ottenuti si ottiene che il rumore aumenta proporzionalmente con  $\sqrt{n}$  mentre l'intensità del segnale NMR cresce proporzionalmente ad n.

Andando ad esprimere il rapporto segnale-rumore dopo n scansioni si ottiene:

$$\left(\frac{S}{N}\right)_n = \left(\frac{S}{N}\right)_1 \frac{n}{\sqrt{n}} = \left(\frac{S}{N}\right)_1 \sqrt{n} \quad (1.33)$$

Dalla formula (1.33) si vede quindi che il rapporto S/N cresce con la  $\sqrt{n}$ .

## PROCESSI DI ELABORAZIONE SUI DATI RACCOLTI

Dopo che i dati del segnale NMR sono stati raccolti nella memoria del computer, si possono eseguire vari processi che permettono di alzare la sensibilità o di migliorare la forma dei picchi nel dominio della frequenza.

Le tre tecniche principali sono:

- Exponential weighting

Nel FID si possono distinguere due regioni: la parte di sinistra contiene l'intensità del segnale che verrà osservato dopo la trasformata di Fourier, mentre la parte di destra contiene molto rumore sovrapposto alla coda del segnale.

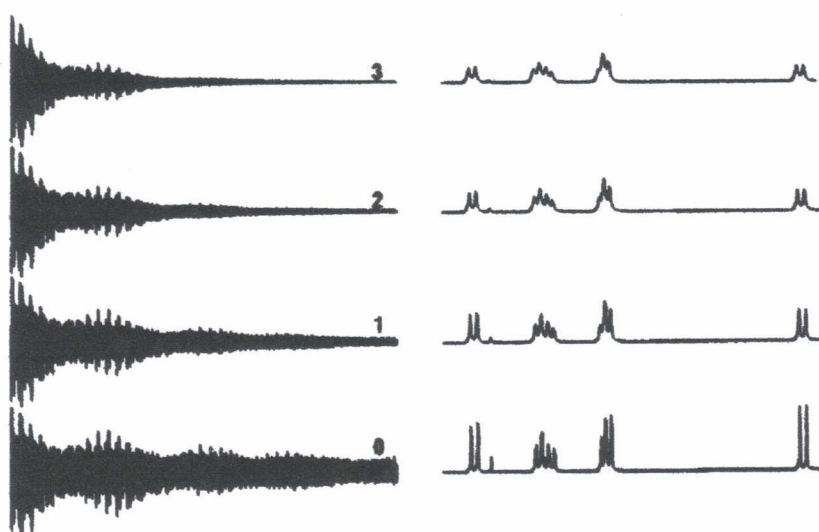
La parte di destra del FID determina perciò la risoluzione.

Prima di fare la trasformata di Fourier, si può applicare al FID la seguente funzione di pesatura (weighting function):

*Exponential weighting function*

Questa funzione può essere applicata all'ultima porzione del FID per aumentare il rapporto segnale-rumore e quindi la sensibilità a costo di una perdita in risoluzione. Questa tecnica comporta un allargamento della riga a causa dell'attenuazione dell'ultima parte del FID.

Le funzioni che aumentano il rapporto S/V sono riportate nei manuali con il nome di line- broadening functions.



**Figura 1-29** A sinistra sono riportati dal basso verso l'alto i FID che si ottengono incrementando le line-broadening functions dal valore 0 al valore 3 Hz.

A destra invece sono riportati i relativi spettri.

- Zero filling

Questa tecnica consiste nel riempire con zeri i dati acquisiti di almeno un fattore due (primo livello di zero-filling).

Essa si basa sul fatto che si può sempre scomporre la trasformata di Fourier nella sua parte reale e nella sua parte immaginaria, ciascuna contenente solo la metà dei campioni acquisiti.

Lo spettro quindi visualizzato conterrà solo la metà dei dati raccolti.

Con la tecnica zero filling invece, si riesce ad utilizzare tutti i dati raccolti senza che metà di essi vengano persi.

Per ottenere quanto detto, il numero dei campioni acquisiti viene raddoppiato aggiungendo un numero di zeri pari al numero di campioni che si aveva in partenza.

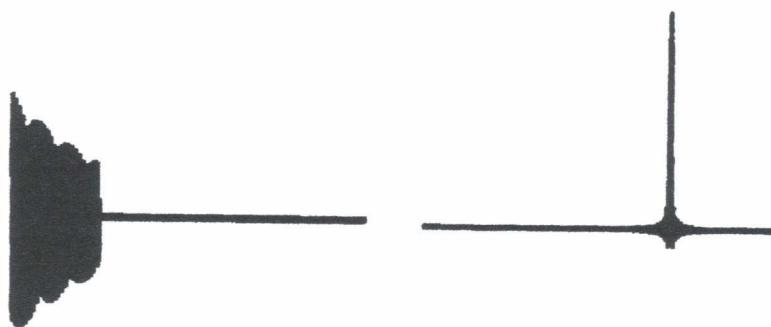
L'unica avvertenza è che il FID si sia annullato al termine del tempo di acquisizione.

Questa tecnica permette di definire meglio la forma delle righe e la loro posizione senza incrementare la richiesta di RAM al computer.

- Apodization

Spettri del segnale NMR distorti possono sorgere se il FID non si è annullato al termine del tempo di acquisizione.

Se questo succede, il FID si dice troncato e alla base delle righe in frequenza compaiono delle sinusoidi simmetriche (Figura 1-31).



**Figura 1-31**

La tecnica *apodization* consente di eliminare le oscillazioni applicando una *exponential weighting function* in modo che il FID vada a zero al termine del tempo di acquisizione (Figura 1-32).



**Figura 1-32**

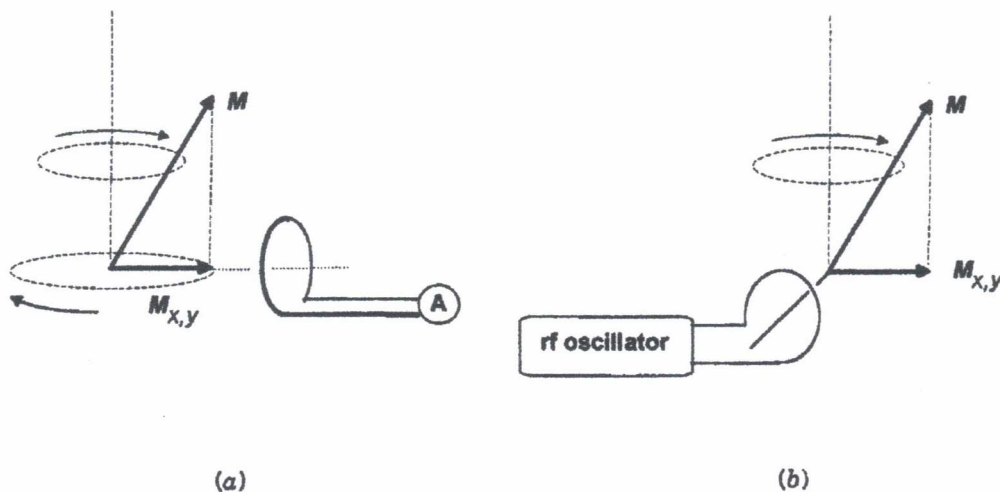
*SONDE PER IL CAMPIONE: IL PROBE*

La sonda per il campione ha lo scopo di mantenere il materiale da analizzare, contenuto in una provetta di vetro, in una posizione fissa nella quale il campo è omogeneo.

Inoltre, essa contiene la turbina per far ruotare il campione, eventuali sistemi di variazione della temperatura e le bobine di trasmissione e di ricezione.

Nei primi spettrometri, le bobine trasmettenti e riceventi erano separate e posizionate a  $90^\circ$  tra di loro.

Un esempio di quanto detto è illustrato in Figura 1-33, in cui nella parte a) si nota la bobina atta a ricevere il segnale NMR, mentre nella parte b) si vede la bobina trasmittente che invia l'impulso a radiofrequenza con lo scopo di deflettere la magnetizzazione dall'asse z.



**Figura 1-33**

## *DIGITALIZZAZIONE*

Il segnale proveniente dall'amplificatore a RF ( $\nu_n$ ) è mandato ad un rivelatore sensibile alla fase il quale opera la sottrazione tra il segnale proveniente dall'oscillatore  $\nu_c$  ed il segnale NMR  $\nu_n$  (Figura 1-26).

Il rivelatore, operando la sottrazione, trasforma il segnale a radiofrequenza  $\nu_n$  in un segnale audio in modo che la digitalizzazione sia più semplice.

Dopodichè, in accordo con il teorema di Nyquist, il segnale audio verrà campionato ad una frequenza pari ad almeno il doppio della frequenza del segnale.

Sui campioni acquisiti verrà poi eseguita la trasformata di Fourier.



## CAPITOLO 2

# IL MINISPEC E IL MOUSE

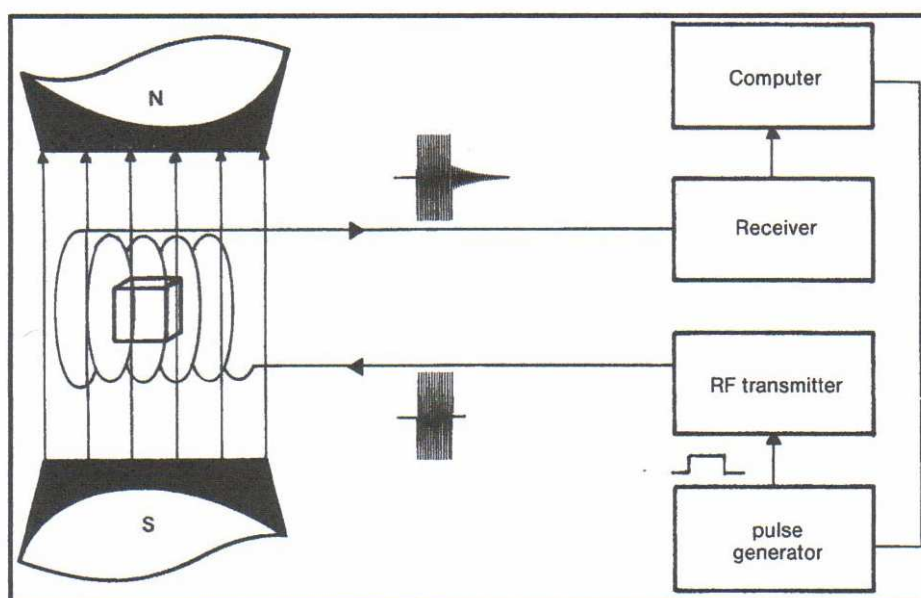


Figura 2-1

## 2.1 Spettrometro ad impulsi nel dominio del tempo

Il Minispec è uno spettrometro NMR nel dominio del tempo prodotto dalla Bruker.

Lo schema generale di questo strumento può essere rappresentato come in Figura 2-2.



**Figura 2-2**

Il magnete permanente genera il campo fisso  $B_0$ .

All'interno delle espansioni polari è contenuto il campione che viene investito dalle linee di forza del campo magnetico.

Come visto nel Capitolo 1,  $B_0$  crea un eccesso di popolazione nello stato basso d'energia e cioè con momenti magnetici  $\mu$  equiversi alla direzione del campo  $B_0$ .

Gli stati energetici sono separati da una differenza di energia pari a  $\Delta E = h\nu_0$  e per consentire ai nuclei nello stato basso d'energia di saltare a quello alto, il campione deve essere investito da una radiazione elettromagnetica di frequenza pari a  $\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$ .

La frequenza necessaria a provocare l'inversione dell'orientazione del momento magnetico  $\mu$  è fornita dall'impulso a radiofrequenza.

L'impulso a radiofrequenza, prodotto dal trasmettitore a RF, passando attraverso la spira genera il campo esterno  $B_1$  che farà deflettere la magnetizzazione dall'asse z.



La deflessione di  $M$  dall'asse  $z$  crea una magnetizzazione trasversale nel piano  $x,y$  che ruota in questo piano al variare del tempo provocando una corrente alternata nella spira (la stessa spira in questo caso ha anche funzione ricevente).

Il segnale catturato dalla spira (FID) decade esponenzialmente a zero nel tempo a causa del rilassamento (come illustrato nel Capitolo 1 al sottoparagrafo 1.5.2).

Esso prima di essere visualizzato è amplificato e mandato al computer per essere elaborato.

Di particolare interesse sono gli impulsi a  $90^\circ$  che deflettono  $M$  dall'asse  $z$  portandola lungo  $y$ .

L'impulso di RF a  $90^\circ$  fa assumere al FID nell'istante  $t = 0$  la sua massima intensità.

Il Minispec lavora nel dominio del tempo perché i segnali ricevuti dalla spira vengono visualizzati nel dominio del tempo e non viene eseguita la trasformata di Fourier al fine di ottenere lo spettro del segnale.

## 2.2 Presentazione dello strumento

Il Minispec permette l'analisi sui nuclei di idrogeno  $^1H$  presenti nel campione.

Lo strumento ha un magnete permanente al suo interno in grado di produrre un campo magnetico fisso di 0.47 T, per cui la frequenza di risonanza del protone di idrogeno è di circa 20 MHz.

Il Minispec è largamente utilizzato nello studio dei polimeri, nell'industria chimica e alimentare perché permette analisi veloci, riproducibili e non distruttive.

Alcune delle sue applicazioni trovano spazio nei controlli di qualità e di sicurezza ed in molti altri settori come la conservazione dei beni culturali e la ricerca scientifica.

Il Minispec è prodotto dalla Bruker che con questo strumento è arrivata alla quinta generazione di strumenti NMR da tavolo, i primi dei quali furono prodotti intorno al 1970.

Rispetto ai primi strumenti, il Minispec offre notevoli migliorie sul software e sull'hardware.

Per quanto riguarda il software, il Minispec è dotato di un'interfaccia che permette all'utente di interagire in modo semplice con lo strumento, inoltre è dotato di funzioni statistiche ed il monitoraggio dello strumento avviene tramite PC mediante connessione Ethernet.

Nell'hardware invece, è stato introdotto come accessorio l'unità gradiente ed inoltre il cambio dell'unità di allocazione del campione (probe) è stata resa più semplice.

Come si può notare in Figura 2-1, il Minispec è composto da tre unità:

- Unità magnete (Magnet unit)

In Figura 2-1, è quella a sinistra ed ha un peso che può arrivare fino a 120 Kg.  
 Essa contiene un magnete permanente in grado di produrre un campo magnetico di 0.47 T.  
 L'unità magnete presenta un foro per introdurre il tubo di vetro (provetta) che contiene il materiale da analizzare.

In Figura 2-3 è rappresentato il cuore dello strumento dove trovano ubicazione il magnete (Figura 2-3 punto 1.) ed il probe (Figura 2-3 punto 2.).

Come si vede in Figura 2-3, tra le espansioni del magnete viene inserito il probe, ovvero la sonda che permette di alloggiare il campione di materiale e che contiene la spira atta ad eccitare il campione e a riceverne il segnale.

Inoltre, nel probe sono inseriti dei sistemi di controllo della temperatura per mantenere la temperatura del magnete al valore desiderato in modo da garantire l'omogeneità e la stabilità del campo (es: 40° C).

Mantenere la temperatura del magnete ad un valore costante è molto importante perché secondo la legge di Curie la magnetizzazione dei materiali dipende dalla temperatura.

Infatti si può scrivere:

$$M = \frac{CB_0}{T}$$

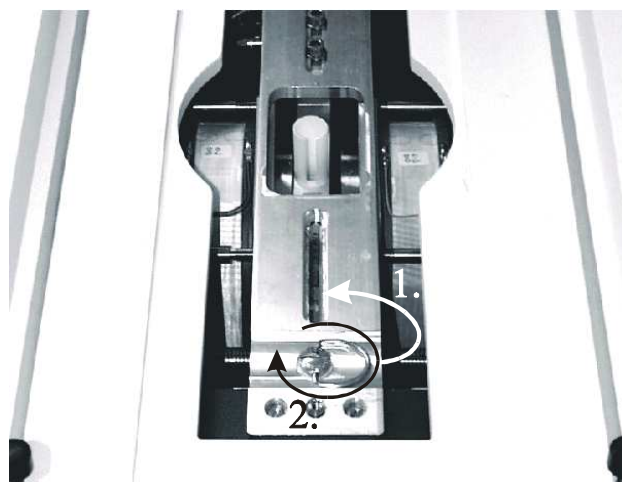
dove:

C: è la costante di Curie che vale  $C = \frac{N\mu^2}{k_B}$ , dove N è il numero dei momenti magnetici,  $\mu$

è il singolo momento magnetico,  $k_B$  è la costante di Boltzmann.

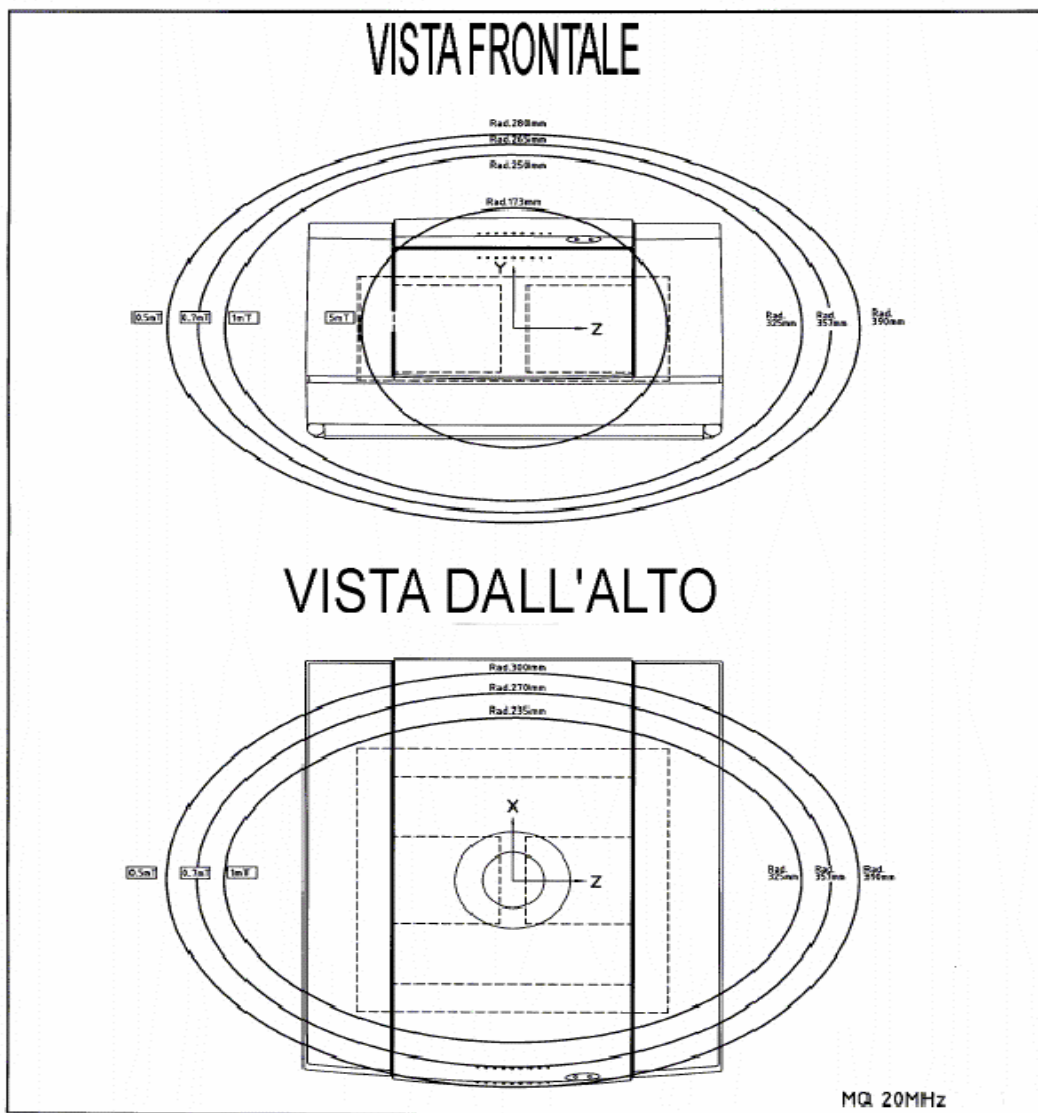
$B_0$ : è il campo magnetico fisso prodotto dal magnete.

T: è la temperatura assoluta misurata in K.



**Figura 2-3**

In Figura 2-4 invece, è riportata una schematizzazione dell'unità magnete nella quale si può notare come il campo magnetico prodotto dal magnete permanente diminuisca di intensità con l'aumentare della distanza dal centro del magnete.



**Figura 2-4** L'unità magnete si chiama MQ 20 perché può analizzare solo i nuclei di idrogeno ( $H^1$ ) presenti nel campione.

Utilizzando infatti un campo magnetico di 0.47 T, la frequenza di assorbimento dell'idrogeno è di 20 MHz.

In Figura si può notare per esempio che nella vista frontale, ad una distanza pari ad un raggio di 250 mm il campo è di 5 mT mentre con un raggio di 280 mm il campo scende a 0.5 mT.

- Unità di controllo elettronico (Electronic control unit)

In Figura 2-1, è l'unità posta a destra.

Essa è formata da varie schede elettroniche che hanno, tra le funzioni principali, quelle di creare l'impulso a radiofrequenza in accordo con i valori impostati dall'utente sull'interfaccia e di ricevere il segnale NMR.

- Unità gradiente (PGU: Pulse Gradient Unit)

In Figura 2-1, si trova in mezzo tra l'unità magnetica e l'unità di controllo elettronico.

Essa è data come accessorio alla normale configurazione del Minispec (unità magnetica con unità di controllo elettronico).

L'unità gradiente permette di creare degli impulsi di gradiente che vanno a rendere disomogeneo in modo controllato il campo magnetico nel campione; in questo modo, ad esempio, è possibile eseguire la misura del coefficiente di diffusione dei liquidi.

Per le misure con l'unità gradiente bisogna utilizzare un apposito probe che, oltre a contenere la spire di trasmissione e di ricezione, possiede una bobina che invia gli impulsi di gradiente (Figura 2-5).

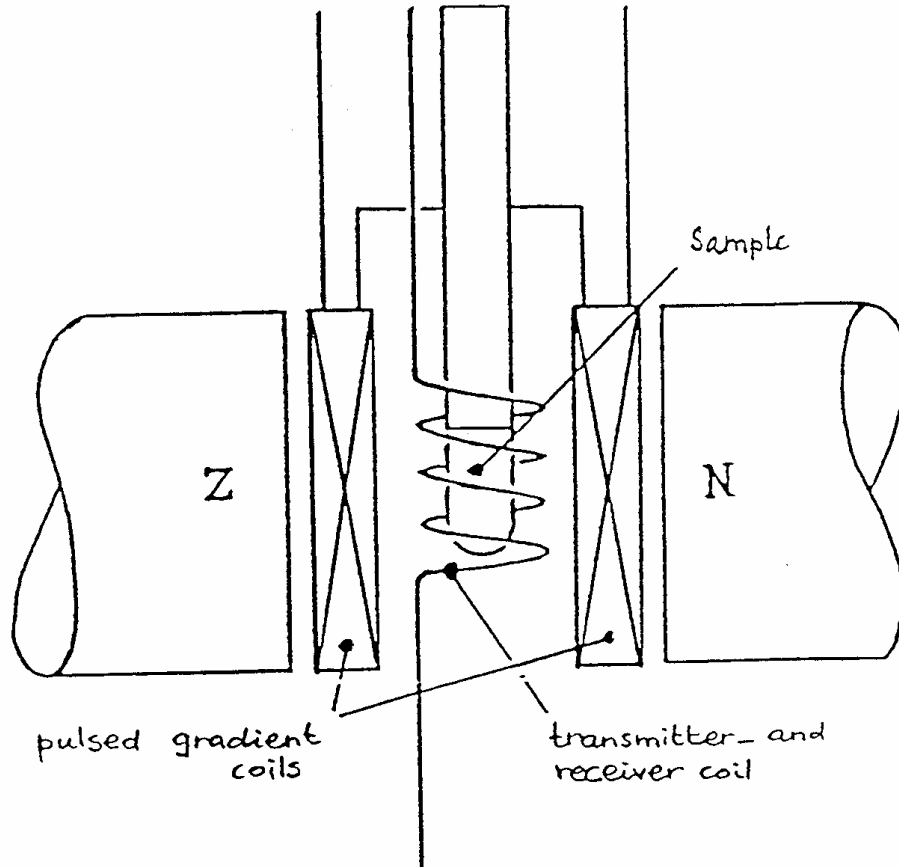
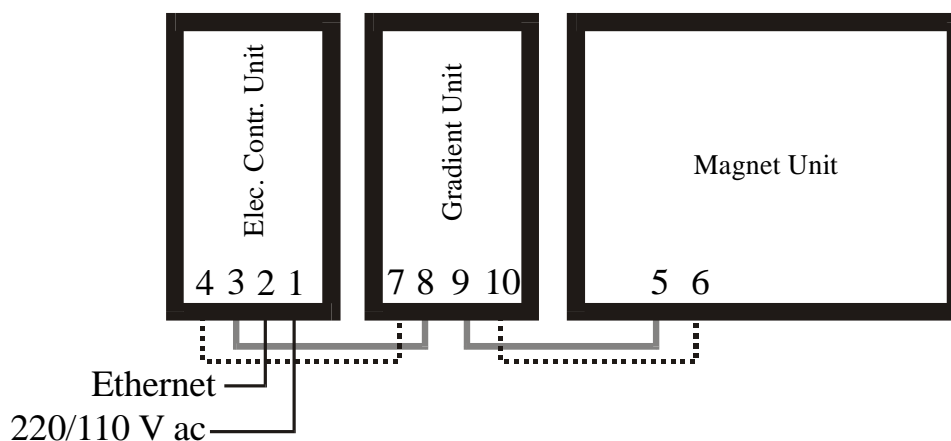


Figura 2-5

Particolare attenzione va posta nella connessione delle tre unità tra di loro.

Ai fini dei vari collegamenti, si deve fare riferimento alla Figura 2-6.

I cavi del gradiente ('E 140 1515' e 'E 140 1516' ), pena danni allo strumento, non devono essere scambiati.



**Figura 2-6** Visione da dietro delle tre unità:

da 3 a 8 e da 9 a 5: connessioni tra l'unità di controllo elettronico e l'unità magnetica

da 4 a 7: Gradient Trigger IN (numero del cavo 'E 140 1516')

da 10 a 6: Gradient Pulse OUT (numero del cavo 'E 140 1515')

## 2.2.1 Peso e dimensioni

	Unità di controllo elettronico	Unità magnetica	Unità gradiente
Dimensioni (WxHxD) [cm]	23 x 31 x 60	47 x 31 x 60	23 x 31 x 60
Peso [kg]	20	79 (diametro del polo di 100 mm) 113 (diametro del polo di 125 mm)	25

**Tabella 2.1** Il peso delle tre unità si aggira globalmente intorno ai 150 Kg.

## 2.2.2 Specifiche elettriche

La Bruker, prima di consegnare lo strumento, a seconda della nazione dell'utente fissa il range di tensione nel quale si può utilizzare lo strumento.

I due range di tensione utilizzabili sono quelli scritti in Tabella 2.2.

La Bruker raccomanda di utilizzare per l'alimentazione del Minispec possibilmente sorgenti di tensione non fluttuanti.

La potenza massima si aggira sui 400 W.

Range di tensione	Range di frequenza	Corrente
90-130 Vac	50-60Hz	3 A
190-260 Vac	50-60Hz	1.5 A

**Tabella 2.2**

### 2.2.3 Condizioni ambientali di funzionamento

Range di temperatura ideale	20-25° C
Minima temperatura di lavoro	18° C
Massima temperatura di lavoro	28° C
Umidità non condensata	20-80 %

**Tabella 2.3**

La stabilità del magnete e di conseguenza la riproducibilità dei dati ottenuti dipendono dalla temperatura.

Il range di temperatura del magnete può essere variato tra i 35 e i 45° C fino ad un massimo di 50° C.

Una volta adottata la temperatura operativa, essa è tenuta sotto controllo da appositi sistemi in modo da garantire la stabilità e l'omogeneità del campo.

Inoltre, la temperatura è tenuta sotto controllo perché la magnetizzazione dei materiali è inversamente proporzionale alla temperatura ed un abbassamento della temperatura può causare l'aumento non voluto del segnale raccolto dal ricevitore rendendo perciò le misure non riproducibili.

Le unità del Minispec sono sigillate ermeticamente, quindi sono immuni alla polvere e allo sporco.

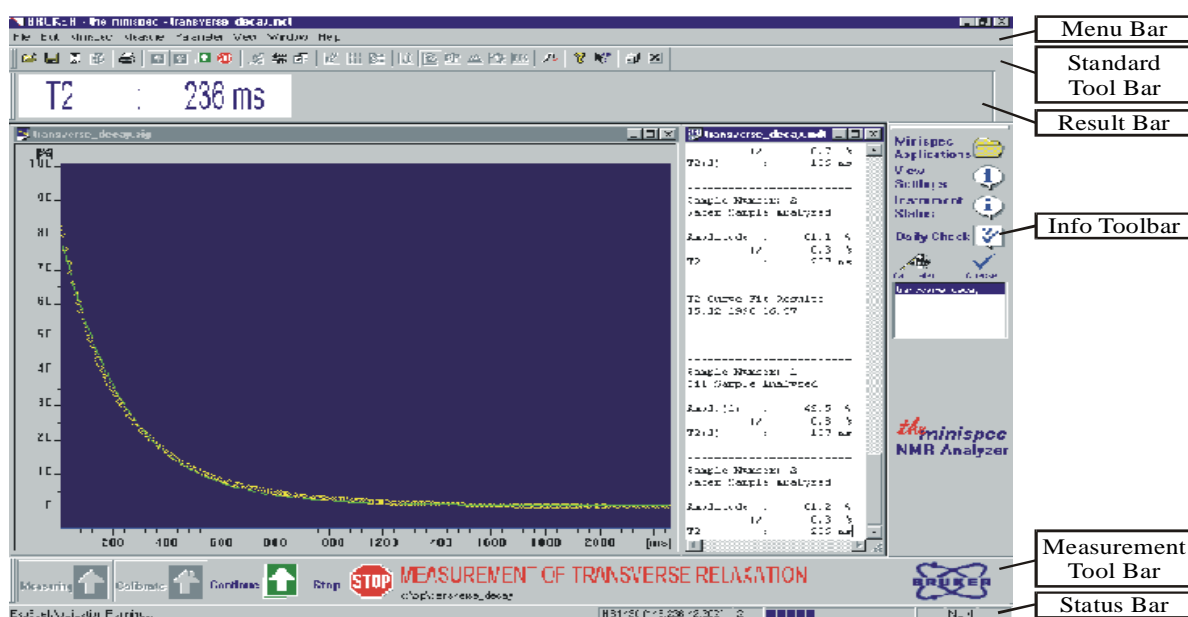
Affinché lo strumento possa lavorare nel migliore dei modi, conviene evitare la sua esposizione a:

- sole
- fonti di calore
- correnti d'aria
- improvvisi sbalzi termici
- shock meccanici o vibrazionali
- forti campi magnetici (es: in vicinanza di altri spettrometri NMR)
- campi magnetici variabili (es: in vicinanza di trasformatori a 50-60 Hz o di linee aeree di alta potenza)
- Oggetti ferromagnetici in movimento (es: macchine in movimento, sedie metalliche, ecc..)

## 2.3 Minispec software

Per aprire il programma del Minispec, il quale permette di gestire lo strumento attraverso operazioni di taratura, controllo della temperatura e avvio delle diverse tipologie di misure, è necessario premere sull'icona 'The Minispec Software'.

Aperto il programma, si va poi a scegliere l'applicazione che consente di eseguire la misura a cui si è interessati.



**Figura 2-7** Interfaccia del programma con applicazione di misura già caricata.

Per aprire l'applicazione, si preme sulla cartella gialla visibile nell'interfaccia del programma chiamata 'Minispec Applications' (Figura 2-7), dopodichè attraverso il tasto 'Browse' si va a cercare l'applicazione voluta.

All'apertura dell'applicazione, vengono visualizzate quattro finestre (Figura 2-8):

- 'Signal Window'  
In questa finestra viene visualizzato il segnale NMR.  
Il grafico può essere salvato con estensione '.sig'.
- 'Result Window'  
Vengono riportati i risultati al termine della misura (es: valori di SFC, di  $T_1$ ,...).  
I dati risultanti in questa finestra sono salvati con estensione '.mdt'.
- 'Spread Sheet Window'  
Essa ha tre funzioni: permette di inserire i dati di ingresso prima dell'avvio della misura, fornisce una lista dei risultati di misura e consente il salvataggio dei dati in formato EXCEL.  
Questa finestra viene visualizzata solo se è implementata nell'applicazione.
- 'Program Window'  
In questa finestra è contenuto il programma dell'applicazione riguardante il tipo di misura che si vuole eseguire.

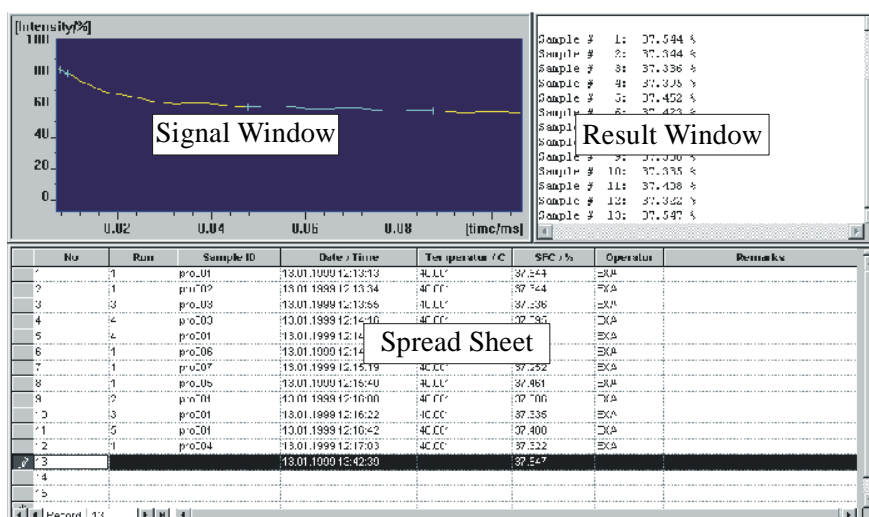


Figura 2-8

Nell'interfaccia, vi sono anche delle barre che consentono l'intuitiva lettura di alcuni valori di misura.



Le principali sono (Figura 2-7):

- ‘Result Bar’  
Fornisce il risultato dell’ultima misura.
- ‘Info Toolbar’  
Contiene indicazioni sullo stato della macchina.
- ‘Status Bar’  
Indica lo stato di esecuzione della misura.

In Figura 2-7, presso l’ ‘Info Toolbar’, è scritta la voce ‘Daily Check’.

Il ‘Daily Check’ è una funzione di diagnostica che serve a controllare la funzionalità dell’hardware (es: eventuale temperatura fuori range, ecc.) ed altri parametri strumentali come il tempo morto del ricevitore, il campo magnetico e la sua omogeneità, gli angoli della spira di trasmissione e quella di ricezione, il guadagno del ricevitore, la larghezza degli impulsi a 90° e 180°, ecc.

E’ consigliato fare il ‘Daily Check’ ogni ventiquattro ore allo scopo di verificare lo stato di taratura dello strumento ed eventuali problemi nell’hardware.

Per avviare il ‘Daily Check’ basta inserire un campione di materiale (es: campione Bruker) ed avviare l’omonima funzione.

Nel caso lo strumento sia tarato, viene mostrata la seguente icona (Figura 2-9):



**Figura 2-9**

Il simbolo di Figura 2-9 sta a significare che non sono stati riscontrati funzionamenti erranei nell’hardware e che i parametri dello strumento non sono scalibrati.

Decorse le ventiquattro ore, viene visualizzata invece l’icona di Figura 2-10 per simboleggiare che un altro ‘Daily Check’ dovrà essere eseguito.



**Figura 2-10**

L'icona di Figura 2-10 può essere visualizzata anche nel caso uno dei parametri controllati nel 'Daily Check' non sia ottimale.

Per ottimizzare il valore di qualche parametro, si ricorre all' 'Update Settings'.

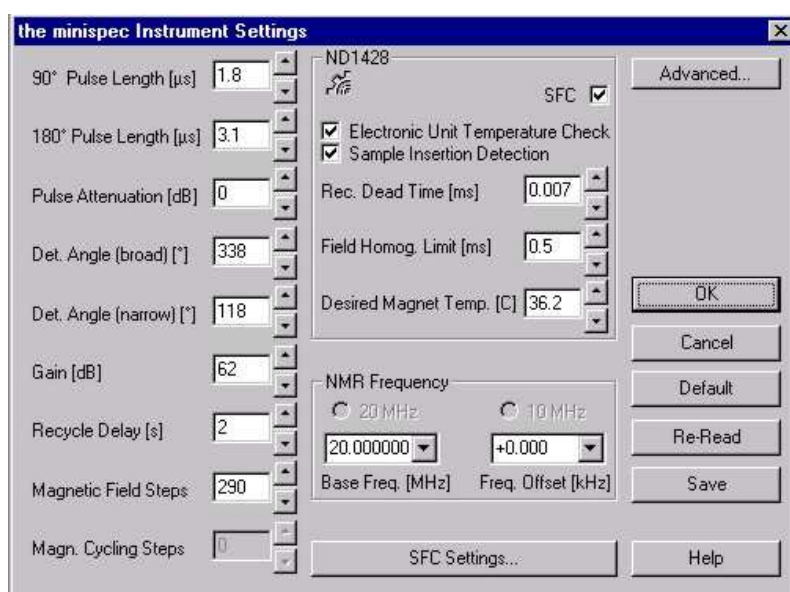
E' consigliabile fare quest'ultimo con un campione simile in forma ed in contenuto a quello che si andrà ad analizzare.

Al termine dell' 'Update Settings', si esegue di nuovo il 'Daily check' se questo era fallito in precedenza a causa di qualche parametro non ottimale in modo che il test sia validato e si ottenga l'icona di Figura 2-9.

L' 'Update Settings' è necessario ogni qualvolta il 'Daily Check' fallisca.

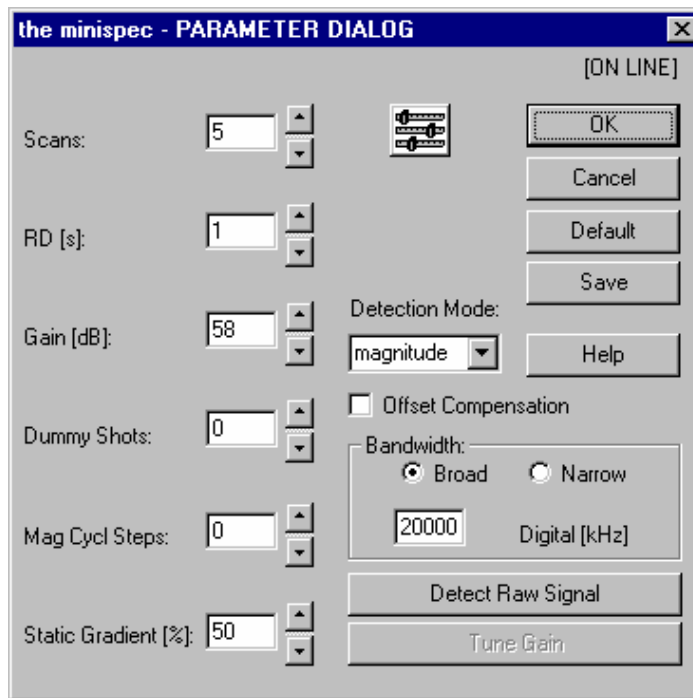
Esso invece è consigliato anche se il 'Daily Check' è andato a buon fine per ottimizzare i parametri di misura con un campione simile a quello che si andrà ad analizzare.

L' 'Update Settings' va infatti a modificare nel modo migliore i parametri della tavola 'Instrument Settings Table' di Figura 2-11, valori invece che il 'Daily Check' non va a modificare.



**Figura 2-11** In questa tabella sono presenti come parametri la larghezza dell'impulso a 90° e a 180°, gli angoli delle spire, il guadagno del ricevitore, il tempo tra una scansione e l'altra, il campo magnetico e la sua omogeneità, la temperatura desiderata, ecc.

Dopo aver calibrato lo strumento, un'altra importante tabella è 'Acquisition Parameter Table' attraverso la quale si scelgono i valori più opportuni per la misura che si intende eseguire (Figura 2-12).



**Figura 2-12**

In questa tabella i principali parametri di misura sono:

- Scans (NS)

E' il numero di volte che l'esperimento può essere eseguito prima di visualizzare il risultato finale e può variare tra 1 e 32000 volte.

Dal numero di scansioni dipendono la velocità di misura ed il rapporto segnale/rumore il quale cresce con  $\sqrt{n}$ .

- Recycle Delay (RD)

E' il tempo che deve intercorrere tra un'acquisizione e l'altra ed è consigliato che sia 5-10 volte il tempo di rilassamento longitudinale ( $T_1$ ) del campione che si sta analizzando.

- Receiver Gain (RG)

E' il guadagno del ricevitore e può essere variato tra 40 e 119 dB.

E' consigliato di impostarlo in modo che l'ampiezza del segnale visualizzato sia compresa tra l'80 ed il 90%.

- Dummy Shots

Sono impulsi o sequenze che possono essere effettuate prima della registrazione del segnale. Il numero dei 'Dummy Shots' può essere variato tra 0 e 32000.

- Detection Mode

E' il modo con il quale viene rappresentato il segnale ed è possibile scegliere tra le seguenti quattro visualizzazioni: 'Magnitude', 'Real', 'Imaginary', 'Complex'.

La rappresentazione 'Magnitude' fornisce il modulo del segnale e trascura gli effetti di una risonanza non perfetta nella visualizzazione del segnale.

A tal fine, questa modalità esegue la radice quadrata della somma dei quadrati della parte reale e della parte immaginaria.

La modalità 'Complex' visualizza anche la parte negativa del segnale e attraverso il comando 'FFT' del menù 'Process' permette di visualizzare lo spettro del segnale.

Le modalità 'Real' e 'Imaginary' permettono rispettivamente di visualizzare la parte reale ed immaginaria del segnale (si ricorda che un segnale complesso può essere scomposto nella sua parte reale e nella sua parte immaginaria).

Per esempio, avendo un segnale  $s(t)$  complesso, la sua parte reale  $\text{Re}[s(t)]$  e immaginaria  $\text{Im}[s(t)]$  possono essere ottenute analiticamente nel seguente modo:

$$\text{Re}[s(t)] = \frac{1}{2} [s(t) + s^*(t)] \quad , \quad \text{Im}[s(t)] = \frac{1}{2j} [s(t) - s^*(t)]$$

dove:

$s^*(t)$  : è il complesso coniugato del segnale  $s(t)$ .

$j$  : è l'unità immaginaria ( $j = \sqrt{-1}$ ).

Queste ultime due modalità sono importanti perché consentono di capire se il campo magnetico è stato configurato in maniera ottimale in quanto, se ciò fosse verificato, la parte reale darebbe un segnale massimo mentre la parte immaginaria sarebbe nulla.

- Analog Bandwidth

E' la banda del ricevitore e può essere cambiata tra 'Broad' (1 MHz) e 'Narrow' (300 KHz).

‘Broad’ è consigliata con segnali aventi rilassamenti veloci, mentre la ‘Narrow’ quando si ha a che fare con segnali deboli per cui il guadagno deve essere elevato.

La ‘Narrow’ viene utilizzata con guadagni elevati, maggiori o uguali a 100dB.

- Digital Bandwidth

E’ un filtro digitale che può intervenire addizionalmente al filtro analogico per ridurre il rumore sovrapposto al segnale.

La banda del filtro digitale può essere variata tra 0 e 20000 KHz.

A 20000 KHz, il filtro digitale è disattivato.

Esso funziona quando viene impostata una banda inferiore a quella analogica.

Con segnali molto deboli e rumorosi è consigliato di mettere la banda più piccola possibile, tale però da non produrre distorsioni nel segnale.

Infine, nel programma del Minispec c’è un’altra tabella ‘Application Configuration Table’ che varia a seconda dell’applicazione di misura.

In essa può essere scelto se eseguire le misure con o senza ‘Phase Cycling’.

Essa è una funzione per ridurre gli errori al minimo e se viene attivata il numero di scansioni da eseguire deve essere un multiplo di quattro.

Inoltre, nell’ ‘Application Configuration Table’, se si stanno eseguendo delle misure dei tempi di rilassamento può essere chiesto l’intervallo temporale tra due impulsi ( $\tau$ ), il tempo in cui verrà applicato l’ultimo impulso, ecc.

## 2.4 Procedura di misura

### 1. Scegliere il tipo di misura che si vuole eseguire.

Le misure riguardanti l’uso dell’unità gradiente e quelle assolute richiedono il probe assoluto, quelle relative il probe relativo, mentre per le altre (tempi di rilassamento) si adotta uno dei due probe a seconda che si voglia avere un’alta sensibilità ma un tempo morto alto (probe assoluto), oppure una sensibilità più bassa con un tempo morto più basso (probe relativo).

Il probe relativo è consigliato quando si devono calcolare i tempi di rilassamento di campioni aventi rilassamenti molto veloci (solidi).

Il probe assoluto presenta un tempo morto di circa 0.017 ms, mentre il probe relativo ha un

tempo morto che si aggira sui 0.006 ms.

Per cambiare il probe, basta spegnere l'unità elettronica, aprire l'unità magnetica e togliere la sonda svitando degli anelli di sicurezza (punto 2 di Figura 2-3).

Una volta richiusa l'unità magnetica, si riaccende l'unità elettronica.

A seconda di quanto è stato spento lo strumento, possono volerci parecchie ore e in alcuni casi anche mezza giornata affinché il Minispec si sia stabilizzato alla temperatura di 40° C e le misure possano ricominciare ad essere eseguite.

Dopo il cambio probe, è doveroso fare l' 'Update Settings'.

2. Aprire il programma 'The Minispec Software'.
3. Eseguire il 'Daily Check' con un campione di materiale ogni 24 ore per verificare la taratura dello strumento (campo magnetico, lunghezza impulsi,...).
4. Fare l' 'Update Settings' con un campione uguale o simile a quello che si andrà ad analizzare in seguito (es: sia nella forma della provetta (fondo piatto,ecc.) che nel contenuto solido o liquido) al fine di ottimizzare la taratura dello strumento.

I valori trovati verranno impostati nella tabella 'Instrument Settings Table'.

5. Cliccare sulla cartella 'Minispec Applications'.

Verranno visualizzate le ultime applicazioni eseguite.

Nel caso si voglia eseguire un'altra applicazione, cliccare su 'Browse' e cercare la nuova applicazione.

6. Inserire il campione su cui si vogliono fare le misure in modo tale che il materiale contenuto nella provetta si trovi nella fascia di omogeneità sia del campo  $B_0$ , sia di  $B_1$ .

La fascia di omogeneità del campo magnetico fisso è di 4 cm, di solito quindi i campioni vengono riempiti con 1 cm di materiale.

Appurato quanto sopra, si deve successivamente regolare l'altezza della provetta in modo da ottenere il segnale di ampiezza massima.

Al fine di trovare l'altezza ottimale conviene variare la sistemazione della provetta contenuta nel probe e per ogni aggiustamento eseguire un FID (sequenza: 90°-Signal Acquisition) in modo tale da capire in che posizione si ottiene il massimo segnale.

7. In base al campione da analizzare, impostare i parametri nella tabella 'Parameter Table' tra i quali NS (numero di scansioni: consigliato elevato per aumentare il rapporto segnale/rumore), RD (tempo tra una scansione e l'altra: consigliato essere circa pari a 5-10  $T_1$ ), RG (guadagno del ricevitore: consigliato che il segnale abbia un'ampiezza massima tra l'80-90%), Analog Bandwidth (banda analogica del ricevitore: consigliata 'Broad' con

segnali aventi rilassamenti veloci, 'Narrow' con segnali deboli per cui si è costretti ad aumentare il guadagno a valori elevati (a partire da RG circa 100 dB).

8. Aprire la tabella 'Application Configuration Table', la quale varia da applicazione ad applicazione ed inserire i parametri appropriati per l'analisi (es: con l'applicazione Spin Echo si deve inserire: First 90°-180° pulse separation, Final pulse separation, number points, time for decay curve display).

Si consiglia di attivare in questa tabella la voce 'Phase Cycling' che migliora la stabilità dei risultati ottenuti.

Il 'Phase Cycling', se attivato, richiede un numero di scansioni (NS) multiplo di 4.

9. [Questo punto è da seguire solo con misure assolute e di diffusione.

Per quelle assolute seguire i punti dall'1 al 7 di questo paragrafo, poi premere 'Sample Calibration' dal menù 'Measure' e seguire le indicazioni fornite nel sottoparagrafo 2.5.5 (sezione *CALIBRAZIONE*).

Una volta eseguita la calibrazione, si può avviare la misura premendo il tasto 'Measure'.

Per dettagli sull'esecuzione della misura, basta vedere il sottoparagrafo 2.5.5 (sezione *MISURA*).

Per le misure di diffusione, fare i punti 1,2,3,5 di questo paragrafo e poi proseguire con il sottoparagrafo 2.5.3 (sezione 3) *procedura di calibrazione* e sezione 4) *esecuzione della misura*).

10. Premere il tasto 'Measure' per avviare la misura.

## 2.5 Tipi di misure

Ci sono quattro tipi principali di misure che sono possibili con il Minispec:

1. Tempi di rilassamento

Queste misure permettono di calcolare i tempi  $T_1$  (tempo di rilassamento della magnetizzazione longitudinale),  $T_2^*$  (tempo di rilassamento della magnetizzazione trasversale dovuto sia all'inomogeneità del campo, sia alle interazioni spin-spin),  $T_2$  (tempo di rilassamento dovuto al naturale scambio d'energia spin-spin).

Le misure di  $T_1$  impiegano più tempo per essere completate rispetto a quelle per calcolare  $T_2$ .

## 2. Misure con l'unità gradiente

Le misure che utilizzano l'unità gradiente permettono di calcolare il coefficiente di diffusione (D) di campioni liquidi incogniti.

Si può utilizzare l'unità gradiente anche per analizzare le dimensioni delle goccioline d'acqua oppure olio in emulsioni rispettivamente di olio e di acqua al fine di calcolarne le relative distribuzioni.

## 3. Misure relative

Le misure relative sono usate principalmente per determinare il rapporto solido/liquido e di conseguenza il contenuto di grassi solidi (SFC: Solid Fat Content).

## 4. Misure assolute

Esse sono usate principalmente per analizzare il contenuto di olio o di umidità (acqua) contenuta nei campioni.

### 2.5.1 Misure del tempo di rilassamento longitudinale $T_1$

Nel Capitolo 1 è stato visto che quando la magnetizzazione  $M$  è deflessa dalla sua posizione di equilibrio lungo  $z$ , essa ci ritorna a velocità determinata da  $T_1$  a causa del rilassamento provocato dalle interazioni spin-reticolo.

I valori di  $T_1$  sono correlati alle proprietà dinamiche delle molecole.

Le tecniche per determinare  $T_1$  sono:

- Inversion Recovery (IR)

Questa tecnica utilizza la sequenza :  $180_x - \tau - 90_x$  - Signal acquisition.

Essa prevede quindi di inviare un primo impulso a  $180^\circ$  diretto lungo l'asse  $x$ , di attendere un tempo  $\tau$ , di dare un altro impulso a  $90^\circ$  lungo l'asse  $x$  e di andare a leggere l'ampiezza del segnale.

La misura di  $T_1$  viene iniziata utilizzando nella sequenza un  $\tau$  molto basso, circa zero, successivamente al termine di ogni acquisizione il valore di  $\tau$  è incrementato di volta in volta fino ad eguagliare il tempo in cui la magnetizzazione longitudinale ha raggiunto il suo valore di equilibrio.

Inizialmente il vettore  $M$  è lungo l'asse  $z$  nella sua posizione d'equilibrio (Figura 2-13 colonna 1).



Dopodichè il primo impulso a  $180^\circ$  porta M lungo l'asse  $-z$  (Figura 2-13 colonna 2).

A questo punto, a causa del rilassamento spin-reticolo, all'aumentare di  $\tau$  il valore di M aumenta lungo l'asse  $z$  passando per lo zero ed arrivando lungo  $+z$  al valore di equilibrio (Figura 2-13, colonna 3, sequenza  $a \rightarrow b \rightarrow c$ ).

Affinchè il segnale possa venir costruito per punti, nella situazione  $\tau < \tau_z$  viene dato un impulso a  $90^\circ$  che porta M lungo l'asse  $-y$  in modo da poter essere rilevata.

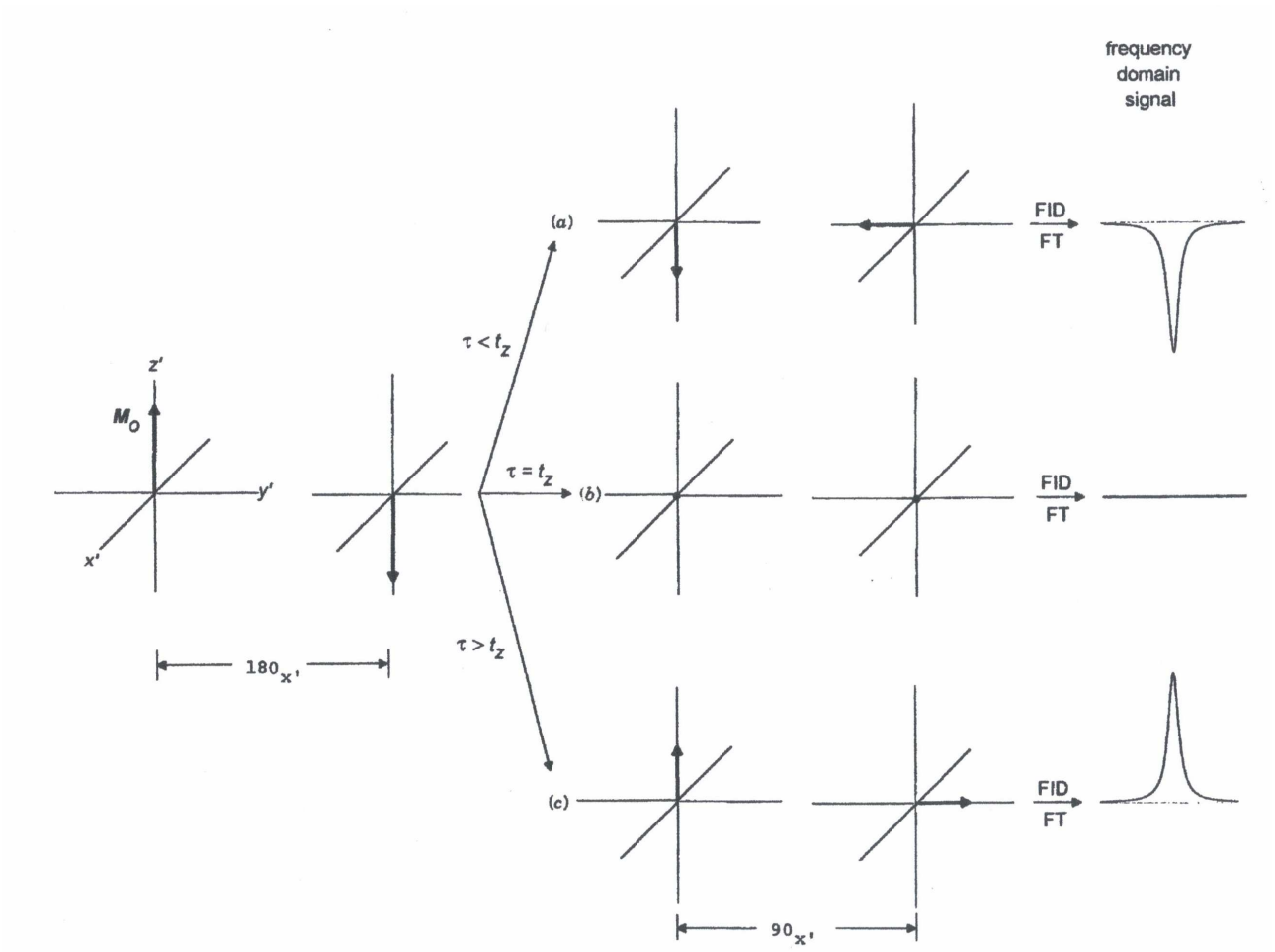
Per valori di  $\tau$  crescenti dal valore iniziale a  $\tau_z$  ( $\tau_z$  è il tempo tra l'impulso a  $180^\circ$  e quello a  $90^\circ$  mediante il quale il ricevitore registra un segnale nullo), dando l'impulso a  $90^\circ$  verrà costruita la parte negativa del segnale (Figura 2-14), infatti per questi valori di  $\tau$  l'impulso a  $90^\circ$  porta M lungo  $-y$  facendogli assumere di volta in volta valori via via crescenti (Figura 2-13 riga a).

Per  $\tau = \tau_z$ ,  $M=0$  ed il segnale che viene rilevato con l'impulso a  $90^\circ$  è nullo (Figura 2.13 riga b).

Per  $\tau > \tau_z$ , viene costruita, incrementando il valore di  $\tau$  ad ogni acquisizione, la parte positiva del segnale (Figura 2-14).

L'impulso a  $90^\circ$  per  $\tau > \tau_z$  porta infatti M per essere rilevata lungo l'asse  $+y$  (Figura 2-13 riga c).

Il segnale viene quindi costruito incrementando il valore di  $\tau$  finchè si arriverà ad un valore di  $\tau$  tale per cui la magnetizzazione ha finito il rilassamento ed il segnale raggiunge la sua massima ampiezza  $M_0$  (Figura 2-14).



**Figura 2-13**

Nel caso la magnetizzazione  $M$ , a seguito dell'impulso a  $90^\circ$  venga portata lungo l'asse  $-y$  ho un picco negativo nello spettro (Figura 2-13 a) detto riga di emissione, quando invece  $M$  viene deflesso lungo  $+y$  (Figura 2-13 c) ho una riga di assorbimento.

Il segnale nel tempo ricevuto dalla spira (Figura 2-14) è descritto dalla formula (2.1):

$$M_\tau = M_0 \left(1 - 2e^{\frac{-\tau}{T_1}}\right) \quad (2.1)$$

dove:

$M_0$ : è il valore della magnetizzazione all'equilibrio.

La formula (2.1), oltre a descrivere il segnale di Figura 2.14 al variare di  $\tau$ , illustra che la magnetizzazione, una volta deflessa dall'asse z, ritorna alla sua posizione d'equilibrio con un andamento esponenziale.

Una stima grossolana di  $T_1$  si può ottenere andando a calcolare il tempo  $\tau_z$  che impiega M a passare per lo zero dell'asse z.

Imponendo quindi nella formula (2.1)  $M_\tau = 0$ , dalla (2.1) si ottiene:

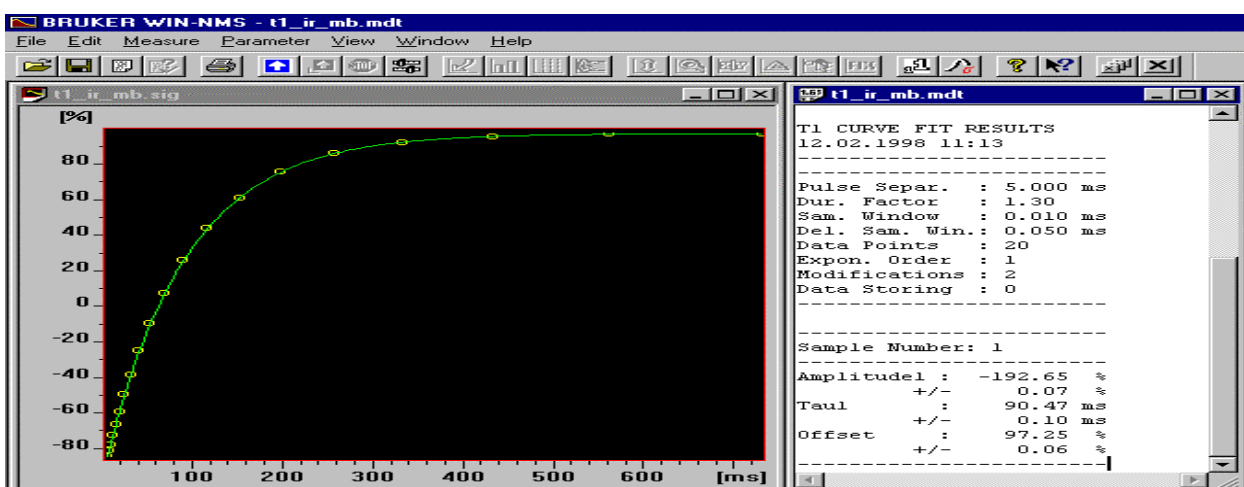
$$T_1 = \frac{\tau_z}{\ln 2} \quad (2.2)$$

Valori più accurati di  $T_1$  si possono ottenere invece andando ad interpolare i dati sperimentali  $M_\tau$  (ottenuti per valori di  $\tau$  crescenti) con l'uso della (2.1), oppure andando a disegnare il grafico  $\ln(M_0 - M_z)$  in funzione del tempo  $\tau$  per il fatto che integrando la formula (1.16) si ottiene:

$$\ln(M_0 - M_z) = \ln 2M_0 - \frac{\tau}{T_1} \quad (2.3)$$

I dati del segnale raccolti sperimentalmente possono essere interpolati, ovvero si effettua un'operazione di 'Fitting'.

Per il 'Fitting', si è soliti usare una curva mono-esponenziale quando il campione è costituito da una sola fase (es: liquido), oppure se il campione è costituito da due fasi (es: solido e liquido) o più fasi per il 'Fitting' si usano rispettivamente curve bi-esponenziali o multi-esponenziali.



**Figura 2-14** Andamento del segnale NMR con tecnica Inversion Recovery (IR).

### *Dettagli applicazione IR nel software Minispec*

Il nome dell'applicazione che fa uso della tecnica IR è: *t1\_ir\_mb*.

La sequenza base dell'applicazione è quella vista per l'IR con l'aggiunta di qualche parametro di misura:

$\{[RD - 180_x - IR\ Delay - 90_x - RDT - asd]_{NS}\}_N$  con incremento di IR Delay ad ogni misura (IR delay = IR Delay \*Factor)

dove:

RD: Recycle delay (tempo tra una scansione e l'altra).

IR Delay: tempo  $\tau$  che ad ogni scansione viene incrementato.

Il valore iniziale viene scelto nella 'Application Configuration Table' alla voce 'First 180°-90° Pulse Separation'.

RDT: Receiver Dead Time (tempo morto del ricevitore).

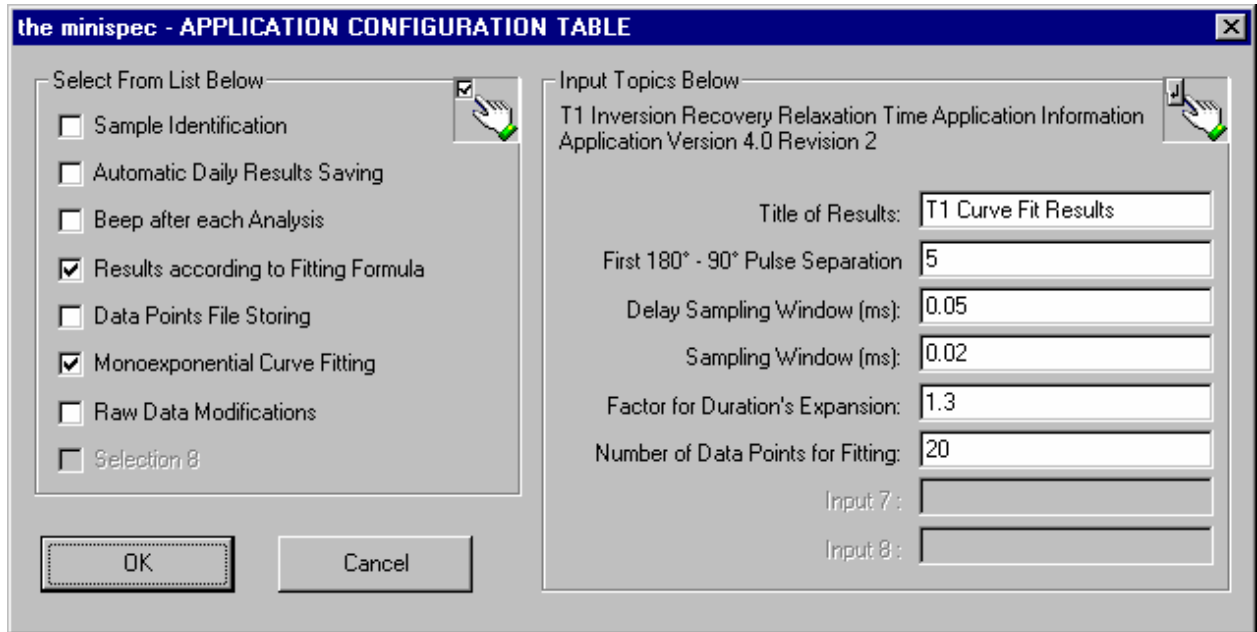
NS: numero di scansioni effettuate per ogni punto della curva (viene impostato nella 'Parameter Table').

N: numero di campioni da acquisire nel segnale (viene impostato nell' 'Application Configuration Table')

FACTOR: Dopo ogni misura IR Delay viene moltiplicato per questo fattore in modo da avere il prossimo IR Delay da utilizzare nella misura successiva.

Per l'impostazione della misura, seguire i passi del paragrafo 2.4 (*Procedura di misura*) dal punto uno al punto sette.

Dopodichè eseguire il passo otto che consiste nel fissare i parametri nell' 'Application Configuration Table' di Figura 2-15 ed infine premere il tasto 'Measure'.



**Figura 2-15**

I parametri principali da fissare sono:

- First 180° - 90° Pulse Separation (ms) : è il valore di IR Delay iniziale settato per default a 5 ms.

Ad ogni misura, l' IR Delay iniziale viene incrementato come segue:

Primo IR Delay = IR Delay iniziale

Secondo IR Delay = IR Delay iniziale \* Factor

I punti successivi:

Prossimo IR Delay = IR Delay attuale \* Factor

- Delay Sampling Window (ms)  
Imposta il ritardo della finestra di campionamento.  
All'interno di essa, 16 punti sono collezionati per fornire il punto medio risultante.
- Sampling Window (ms)  
Imposta la larghezza della finestra di campionamento.
- Factor for Duration's Expansion  
E' il fattore per il quale ad ogni misura viene incrementato l' IR Delay.

- Number of Data Points for Fitting

E' il numero di campioni acquisiti per vedere il segnale.

Il numero massimo è 256.

Viene consigliato di scegliere, compatibilmente con il tempo di misura, il più alto valori di punti possibili per ottenere un segnale più stabile, maggiore accuratezza e la possibilità di eseguire anche 'Fitting' bi-esponenziali o multi-esponenziali.

• Saturation Recovery (SR)

E' un altro metodo per calcolare  $T_1$  che utilizza la sequenza:  $90_x - \tau - 90_x - \text{Signal acquisition}$ .

L'impulso a  $90^\circ$  lungo l'asse x porta M dall'asse z lungo +y.

Aspettando un tempo  $\tau$  M tende a riportarsi verso l'asse z, ma prima che ciò avvenga viene dato un altro impulso a  $90^\circ$  che porta la componente di M longitudinale nel piano x,y per poter essere rilevata, mentre la componente trasversale, a seguito dell'impulso a  $90^\circ$ , viene portata nel semipiano delle z negative.

Come nell'Inversion Recovery, il segnale è ottenuto partendo da valori bassi di  $\tau$  e ripetendo la sequenza incrementando  $\tau$  fino ad avere il completo rilassamento.

Il segnale (Figura 2-16) che si ottiene con questa tecnica è descritto dalla formula:

$$M_\tau = M_0 \left(1 - e^{-\frac{\tau}{T_1}}\right) \quad (2.4)$$

A differenza dell'IR, con la Saturation Recovery il segnale parte da zero.

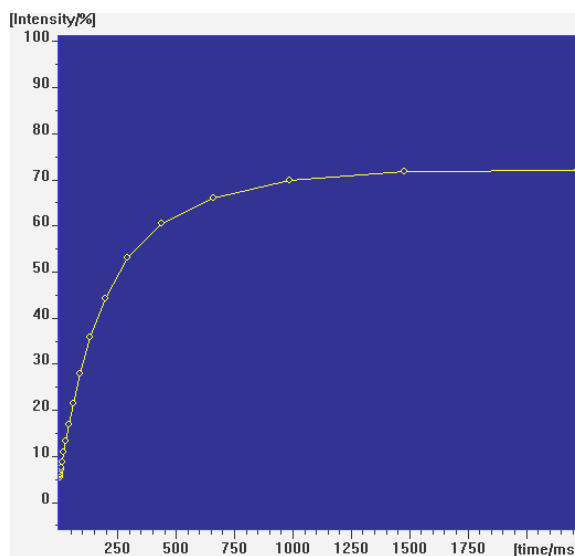


Figura 2-16

### Dettagli applicazione SR nel software Minispec

Il nome dell'applicazione che fa uso della tecnica SR è: *t1\_sr\_mb*.

La sequenza base dell'applicazione è quella vista per l'SR con l'aggiunta di qualche parametro di misura:

$\{[RD - 90_x - SR\ Delay - 90_x - RDT - asd]_{NS}\}_N$  con incremento di SR Delay ad ogni misura (SR delay = SR Delay \* Factor)

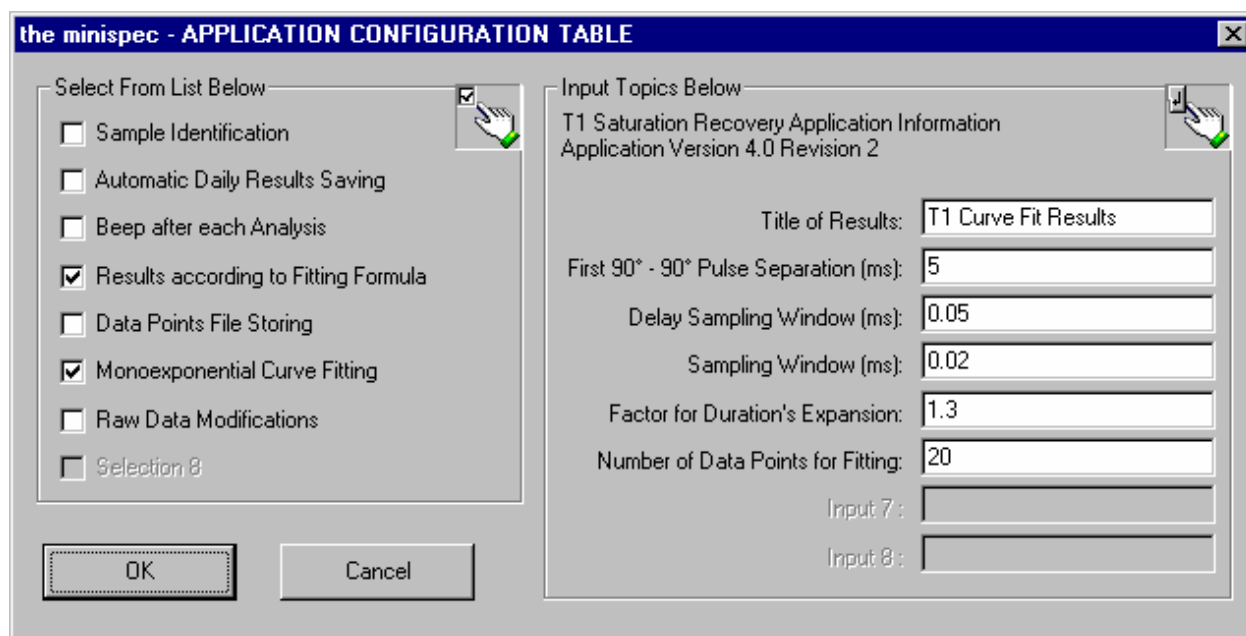
Il significato dei parametri è quello visto nella sezione 'Dettagli applicazione IR nel software Minispec' con la differenza che l'IR Delay è stato sostituito dall'SR Delay.

L'SR Delay è l'intervallo di tempo che separa i due impulsi a 90°.

Il valore iniziale di SR Delay è scelto nella 'Application Configuration Table' alla voce 'First 90°-90° Pulse Separation', mentre i valori successivi per le diverse misure si ottengono moltiplicando SR Delay per il FACTOR.

Per quanto riguarda l'esecuzione della misura, si seguono i passi del paragrafo 2.4 (*Procedura di misura*) dall'uno al sette, mentre per il punto otto si fissano i parametri nella 'Application Configuration Table' di Figura 2-17.

Infine per avviare la misura si preme il tasto 'Measure'.



**Figura 2-17**

Il significato dei parametri di Figura 2-17 è analogo a quello visto per la Figura 2-15 dell'applicazione IR soltanto che la seconda riga della colonna a destra è stata sostituita con la voce 'First 90°-90° Pulse Separation'.

### *Confronto IR e SR*

Il numero di punti della  $t1\_ir\_mb$  sono sparsi su un range di valori che è il doppio rispetto a quello della  $t1\_sr\_mb$ .

Interpolando (Fitting) i dati quindi, i risultati ottenuti con  $t1\_ir\_mb$  sono più accurati rispetto all'applicazione  $t1\_sr\_mb$ .

In contrapposizione, le misure di  $t1\_ir\_mb$  richiedono il doppio di tempo di analisi delle  $t1\_sr\_mb$  perché in quest'ultime il 'Repetition Delay' è metà.

## **2.5.2 Misure del tempo di rilassamento trasversale $T_2$**

Il tempo di rilassamento  $T_2$  tiene conto del tempo che impiega la magnetizzazione trasversale ad annullarsi.

Eseguendo un semplice FID non si è in grado di calcolare il valore di  $T_2$ , bensì si calcola un tempo di rilassamento più breve, il  $T_2^*$ , il cui rilassamento, oltre ad essere provocato dalle naturali interazioni spin-spin, è dovuto anche alla disomogeneità del campo.

Per calcolare il valore di  $T_2$  perciò, si ricorre ad una tra le tre tecniche che verranno illustrate a breve in modo tale da misurare il rilassamento provocato solamente dallo scambio di stati quantici tra gli spin.

Le tre tecniche sono:

- Spin Echo

Questa tecnica utilizza per il calcolo di  $T_2$  la sequenza:  $90_x - \tau - 180_x - \tau - \text{Signal acquisition}$ .

Inizialmente il vettore M è lungo l'asse z (Figura 2-18 a), dopodichè applicando l'impulso a  $90^\circ$  M viene deflessa lungo l'asse y (Figura 2-18 b).



Al cessare dell'impulso, i nuclei avvertono un campo magnetico  $B_0$  non omogeneo, quindi alcuni cominciano a muoversi più velocemente della frequenza di Larmor  $\nu_0$  (indicati con il + in Figura 2-18 c), mentre altri si muovono più lentamente (indicati con - in Figura 2-18 c). I nuclei che si muovono più velocemente ruotano in senso orario, mentre quelli più lenti in senso antiorario.

Questo comporta un'apertura a ventaglio degli spin nel piano x,y provocando una diminuzione della magnetizzazione trasversale dal momento che questa è massima solo quando gli spin sono tutti paralleli lungo l'asse y.

Trascorso un tempo  $\tau$  minore del tempo necessario ad  $M_{x,y}$  per annullarsi, si applica un altro impulso, stavolta a  $180^\circ$ , lungo l'asse x.

L'impulso a  $180^\circ$  fa ruotare il sistema di spin di  $180^\circ$  lungo l'asse x facendo sì che il vettore medio che viaggia a frequenza  $\nu_0$  punti verso l'asse -y (Figura 2-18 d).

Nonostante la rotazione di  $180^\circ$  attorno all'asse x subita dai vettori, quelli che prima dell'impulso a  $180^\circ$  si muovevano più veloci in senso orario, continueranno a muoversi in senso orario anche dopo l'applicazione dell'impulso.

Quelli più lenti invece, si muoveranno ancora in senso antiorario.

Poiché i vettori, anche dopo l'impulso, mantengono il loro verso di rotazione, dopo un tempo  $\tau$  dall'impulso a  $180^\circ$  si assiste alla rifocalizzazione degli spin lungo l'asse -y (Figura 2-18 e).

Raggiunta la rifocalizzazione, quindi al tempo  $2\tau$ , si va a leggere il segnale di Echo.

Al tempo  $2\tau$  il segnale ha la massima ampiezza, dopodichè all'aumentare del tempo gli spin cominciano di nuovo a sfasarsi ed il segnale di Echo di conseguenza a diminuire (Figura 2-19).

I dati sperimentali del decadimento del segnale vengono ottenuti ripetendo la sequenza Spin-Echo aumentando di volta in volta il valore di  $\tau$  finchè il segnale è completamente decaduto.

Il segnale di Echo ad ogni sequenza viene prelevato al tempo  $2\tau$ .

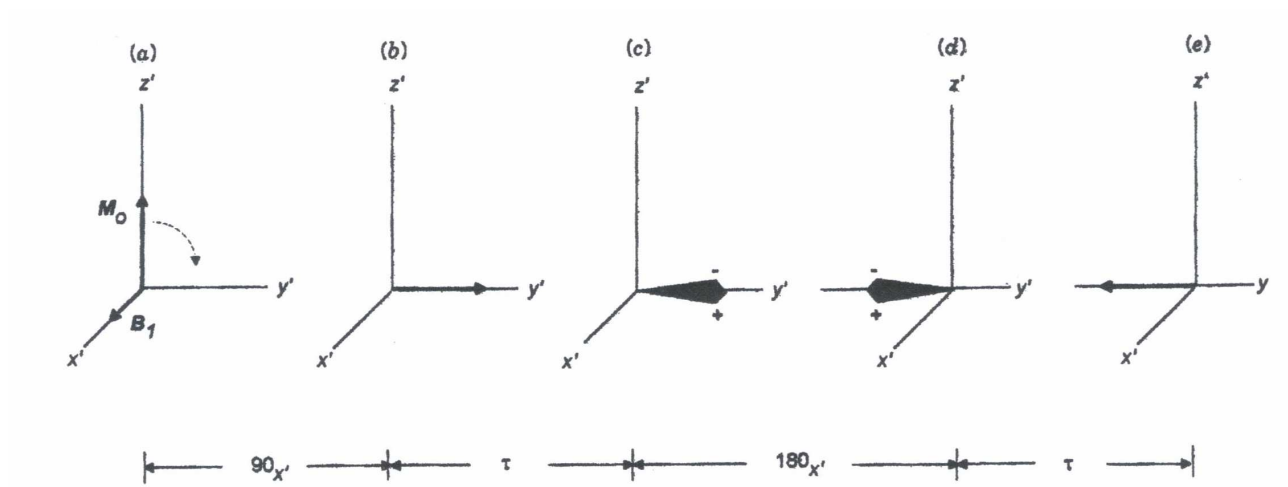
Il valore di  $T_2$  è ottenuto interpolando i dati sperimentali attraverso l'equazione (2.5).

L'andamento del segnale di Figura 2-19 e quindi il decadimento della magnetizzazione trasversale fino al suo annullamento è descritto dalla formula (2.5):

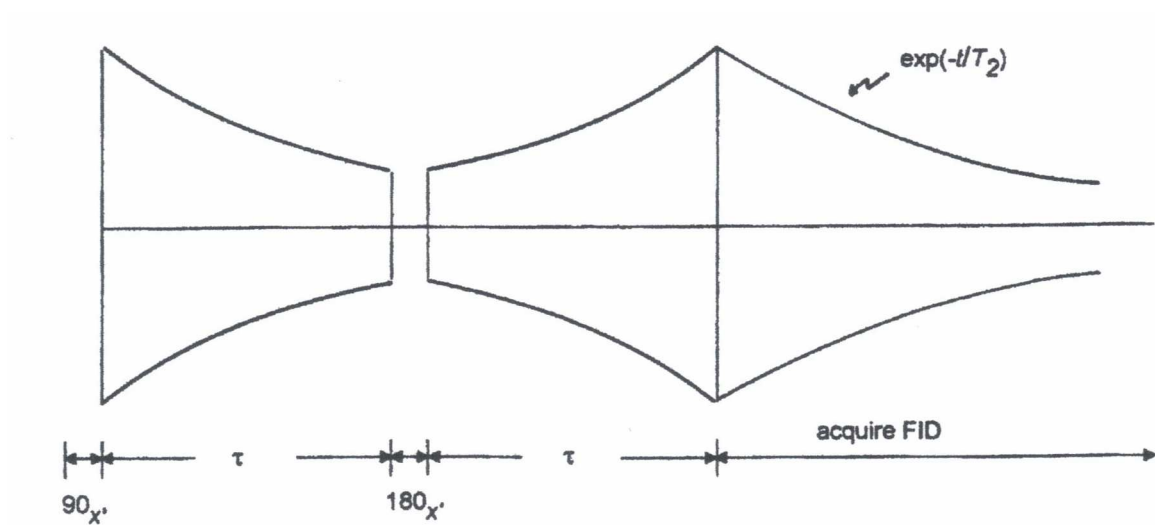
$$M_\tau = M_0 \left( e^{\frac{-\tau}{T_2}} \right) \quad (2.5)$$

dove:

$M_0$ : è il valore della magnetizzazione iniziale.



**Figura 2-18**



**Figura 2-19**

*Dettagli applicazione SE nel software Minispec*

Il nome dell'applicazione che fa uso della tecnica SE è: *t2\_se\_mb*.

La sequenza base dell'applicazione nel Minispec è quella vista per l'SE con l'aggiunta di qualche parametro di misura:

$\{[RD - 90_x - \tau - 180_x - \tau - \text{asd} - \tau]_{NS}\}_N$  con incremento di tau ad ogni misura (tau = tau \* Factor)

I parametri RD, NS, N sono quelli visti per le tecniche IR e SR, mentre tau è l'intervallo di tempo tra un impulso a 90° e quello a 180° e anche il tempo che intercorre tra l'impulso a 180° e il segnale di Echo.

Il tau iniziale viene scelto nella 'Application Configuration Table' alla voce 'First 90°-180° Pulse Separation'.

Un singolo punto della curva (campione) viene valutato NS volte prima di essere visualizzato.

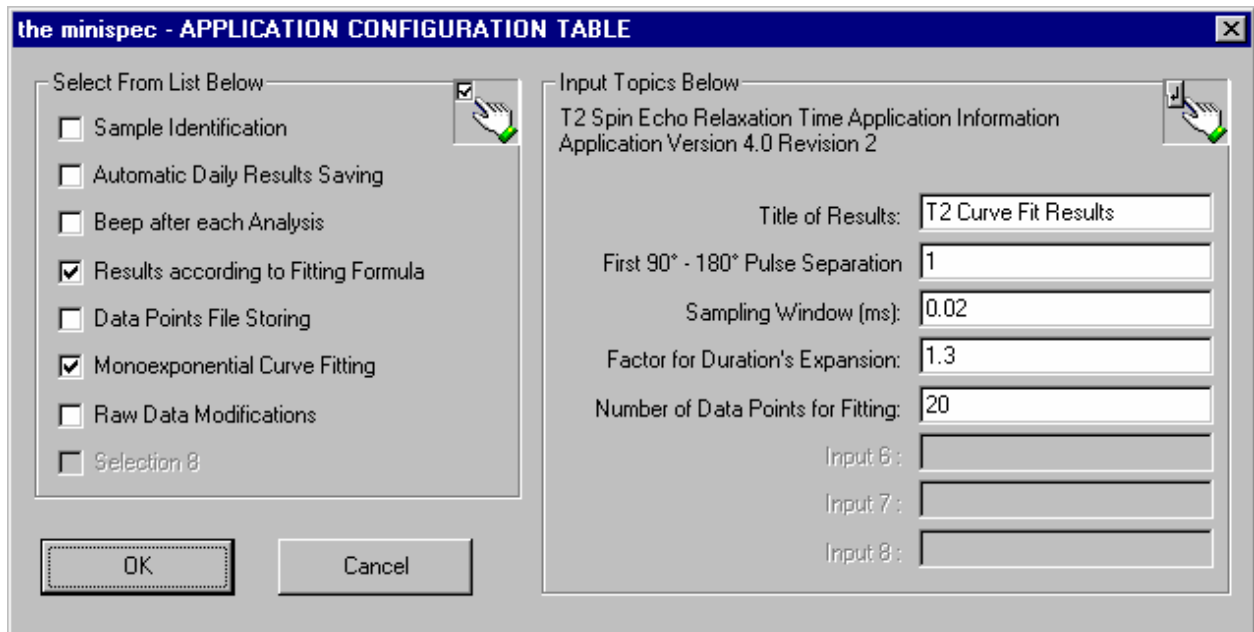
Il campione successivo invece viene calcolato utilizzando la sequenza SE con un tau incrementato.

Il segnale è formato da N campioni (punti) e l'incremento di tau da utilizzare per valutare il campione successivo rispetto a quello che si sta analizzando è dato dalla moltiplicazione:

$$\tau_{successivo} = \tau_{attuale} \cdot FACTOR$$

Per quanto riguarda l'esecuzione della misura, si seguono i passi del paragrafo 2.4 (*Procedura di misura*) dall'uno al sette, mentre per il punto otto si fissano i parametri nella 'Application Configuration Table' di Figura 2-20.

Infine per avviare la misura si preme il tasto 'Measure'.



**Figura 2-20**

I parametri definiti in questa tabella sono gli stessi già definiti nelle applicazioni IR e SR, con l'eccezione della seconda riga della colonna destra che nell'applicazione SE prende il nome 'First 90°-180° Pulse Separation' e nella quale bisogna definire il tau iniziale.

Nel fissare il numero di campioni (N), bisogna prestare attenzione al tempo di misura, il quale all'incirca può essere calcolato come segue:

$$\text{Totale tempo di misura} \cong NS \cdot RD \cdot N$$

- Carr Purcell

La tecnica Carr Purcell utilizza la sequenza:  $90_x - [\tau - 180_x - \tau]_n$ .

Essa consiste nel ripetere in un singolo esperimento la sequenza  $\tau - 180^\circ - \tau$  per un numero finito n di volte pari al numero di campioni che si desidera avere nel segnale (Figura 2-21).

Il segnale è costruito andando a valutare le diminuzioni in ampiezza del segnale di Echo che si ottengono al tempo  $2\tau$ ,  $4\tau$ ,... le quali formano l'involuppo del segnale dipendente dal tempo  $T_2$  (Figura 2-21).

A differenza della Spin Echo, in questa tecnica si utilizza un unico valore di  $\tau$  e lo si sceglie il più piccolo possibile per contrastare il probabile contributo al rilassamento provocato dalla diffusione.

Infatti, se gli spin diffondono in un campo omogeneo, il segnale decade normalmente.

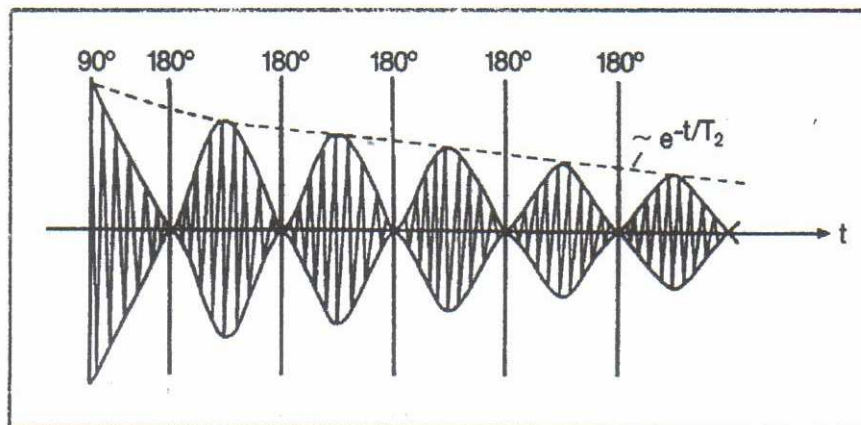
Quando invece i nuclei diffondono attraverso gradienti di campo magnetico, il rilassamento che si misura è più veloce.

Per contrastare questo fenomeno, la Carr Purcell (e anche come sarà visto la CPMG), permettono di usare un  $\tau$  molto piccolo in modo che gli spin diffondano per un tempo breve nel campo disomogeneo.

La Spin Echo costruisce il segnale di rilassamento per punti, ovvero per ottenere il punto successivo si deve ripetere l'intera sequenza incrementando il valore di  $\tau$ .

La Carr Purcell invece costruisce il segnale tutto in una volta durante una singola scansione.

L'intera sequenza viene ripetuta un numero di volte pari a NS (numero di scansioni).



**Figura 2-21**

- Carr Purcell Meiboom Gill (CPMG)

Questa tecnica utilizza la sequenza:  $90_x - [\tau - 180_y - \tau]_n$

Essa è simile alla Carr Purcell, solo che l'impulso a  $180^\circ$  viene dato lungo  $y$  anziché lungo  $x$  in modo da ottenere la rifocalizzazione del segnale lungo  $y$ .

Con l'applicazione dell'impulso a  $180^\circ$  i vettori che ruotavano più veloci (verso orario) vengono ruotati di  $180^\circ$  lungo  $y$  e vanno a prendere il posto di quelli più lenti (verso antiorario).

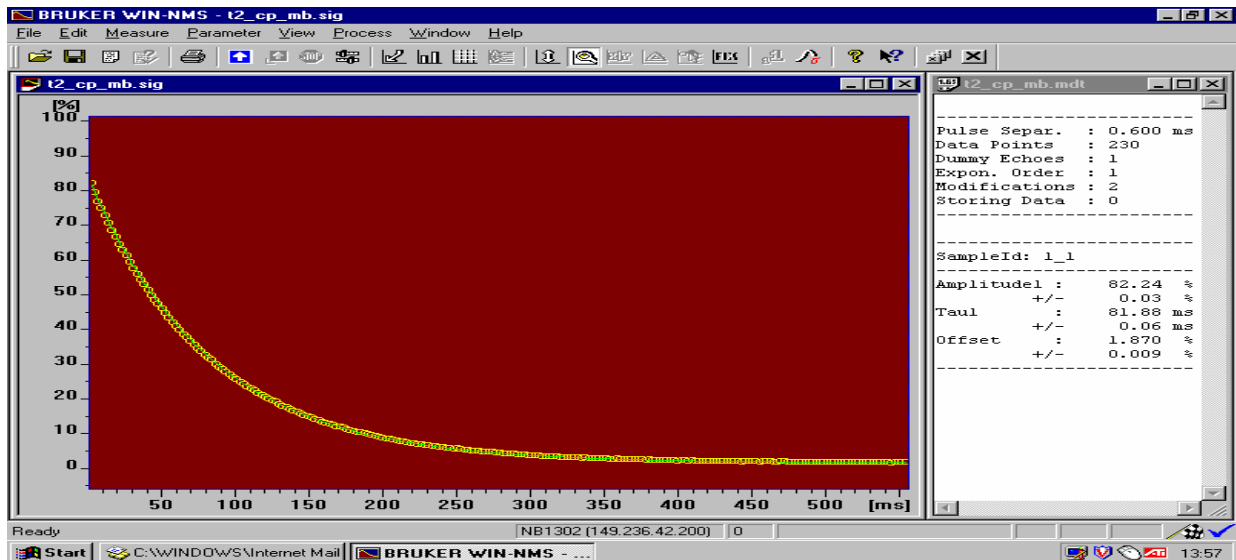
La situazione opposta accade per quelli più lenti.

Considerando che i vettori, anche dopo l'impulso a  $180^\circ$ , continuano a ruotare nello stesso verso, si ottiene una rifocalizzazione del segnale.

Anche con questa tecnica, come nella Carr Purcell, il segnale viene costruito in un singolo esperimento che consiste nell'applicazione di un impulso iniziale di  $90^\circ$  e di una serie successiva di impulsi a  $180^\circ$  (Figura 2-22).

La sequenza  $\tau - 180_y - \tau$  dopo l'impulso di  $90^\circ$  viene ripetuta  $n$  volte in un singolo esperimento e possibilmente si valutano gli Echo pari, ovvero quelli caratterizzati da  $n$  pari in modo da cancellare eventuali errori nella larghezza degli impulsi.

Dai campioni del segnale ottenuti in questo modo è possibile ricavare il valore di  $T_2$  usando il 'Fitting'.



**Figura 2-22**

*Dettagli applicazione CPMG nel software Minispec*

Il nome dell'applicazione che fa uso della tecnica CPMG è: *t2\_cp\_mb*.

La sequenza base dell'applicazione nel Minispec è quella vista sopra per la CPMG con l'aggiunta di qualche parametro di misura:

$$\{RD - 90_x - \tau - [(180_y - \tau -)_{DE} (180_y - \tau -)_{asd} - \tau -]_N\}_{NS}$$

I parametri RD, N, NS hanno il medesimo significato delle applicazioni SE, IR, SR.

Tau è l'intervallo di tempo tra l'impulso a 90° e quello a 180° e tra l'impulso a 180° ed il segnale di Echo.

DE è il numero di Echo a vuoto, cioè che non vengono registrati, prima che il segnale di Echo venga campionato e quindi visualizzato.

Questo parametro è possibile cambiarlo nella 'Application Configuration Table'.

Il parametro DE nell'applicazione CPMG è importante perché i campioni di solito non vengono acquisiti ad ogni Echo, ma soltanto per gli Echo pari in modo da cancellare imperfezioni sulla lunghezza dell'impulso a 180°.

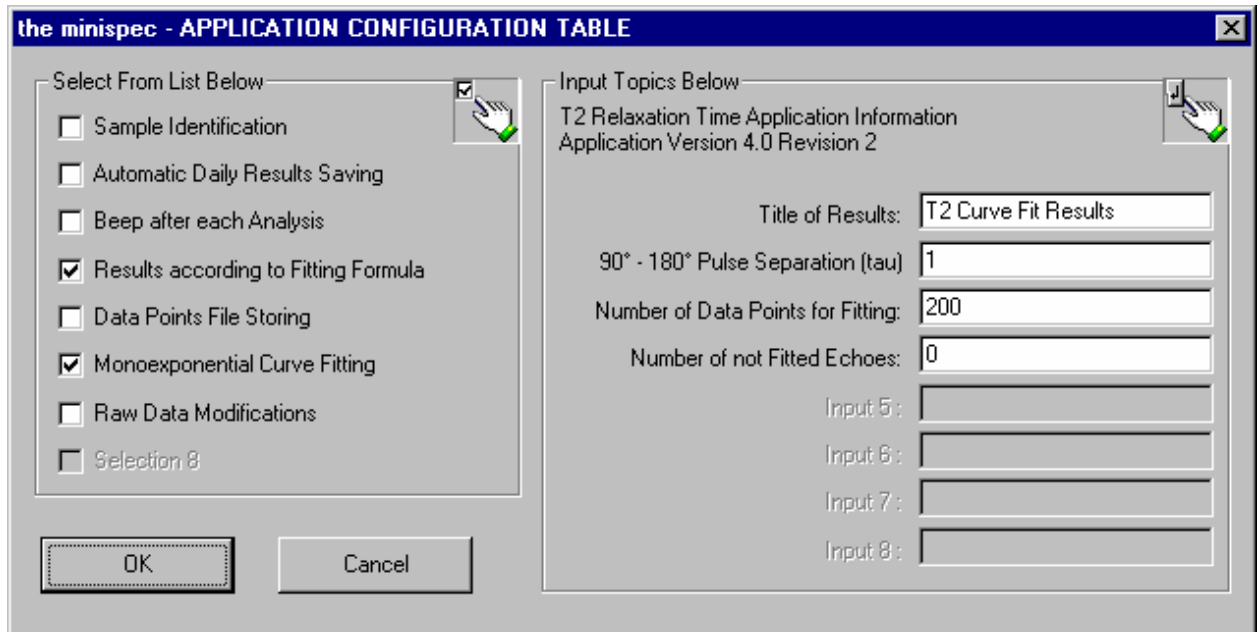
Per far sì che il programma campioni gli Echo pari, basta inserire nella voce 'Number of not Fitted Echoes' un numero dispari.

Per esempio, con DE = 1 sarà campionato il secondo Echo, il quarto, il sesto, ecc.

Per quanto riguarda l'esecuzione della misura, si seguono i passi del paragrafo 2.4 (*Procedura*

di misura) dall'uno al sette, mentre per il punto otto si fissano i parametri nella 'Application Configuration Table' di Figura 2-23.

Infine per avviare la misura si preme il tasto 'Measure'.



**Figura 2-23**

Nella voce '90°-180° Pulse Separation' va inserito il valore di tau in ms.

Il range di valori ammissibile per tau è (ms):  $0.04 < \tau < 100$ .

Il limite inferiore di 0.04 ms può essere variato andando a modificare il programma dell'applicazione.

Nel caso di campioni da analizzare contenenti liquidi, si consiglia comunque di utilizzare tau bassi per eliminare gli errori dovuti alla diffusione tra i due impulsi.

#### *Confronto tra Spin Echo, Carr Purcell, CPMG*

Tutte le tre tecniche permettono di calcolare i valori di  $T_2$  eliminando il contributo della non omogeneità del campo che interessa il tempo  $T_2^*$ .

Comunque, per rilassamenti veloci ( $100 \mu s$ ) come nel caso dei solidi l'effetto di disomogeneità del campo è minimo ed il  $T_2^*$  che si ottiene con la sequenza FID è circa uguale a  $T_2$ .

La tecnica Spin Echo, a differenza della Carr Purcell e della CPMG, soffre del fatto che la diffusione, qualora vi sia un gradiente di campo magnetico all'interno del campione, provoca una diminuzione del segnale di Echo perché le molecole, spostandosi nel campione, apprezzano campi magnetici diversi che concorrono ad aumentare l'apertura degli spin.

Nella Carr Purcell e nella CPMG si riesce ad attenuare di molto questo contributo a patto che venga utilizzato un  $\tau$  basso (è consigliato di non superare 1 ms).

La CPMG inoltre, prelevando il campione del segnale in corrispondenza degli Echo pari, è l'unica che riesce ad eliminare imperfezioni nella larghezza dell'impulso a  $180^\circ$  che affliggono la Spin Echo e la Carr Purcell.

Avendo a che fare con campioni dal segnale protonico abbondante, la CPMG richiede solo pochi secondi per essere effettuata, mentre la Spin Echo necessita tempi paragonabili alle sequenze per determinare  $T_1$ .

La tecnica CPMG è adatta per misurare i  $T_2$  dei liquidi (ms) dove la Spin Echo non si può usare per gli effetti di diffusione, mentre per i solidi ed i polimeri caratterizzati da  $T_2$  più piccoli ( $\mu s$ ) si utilizza la Spin Echo.

### 2.5.3 Misure con l'unità gradiente

Le misure che utilizzano l'unità gradiente permettono di calcolare il coefficiente di diffusione (D misurato in  $m^2/s$ ) di campioni liquidi incogniti oppure di analizzare le dimensioni delle goccioline d'acqua o di olio.

L'applicazione per il calcolo del coefficiente di diffusione è chiamata 'diffusion' mentre le applicazioni per le gocce d'acqua e olio sono dette rispettivamente 'water\_droplets' e 'oil\_droplets'.

Tutte le applicazioni citate richiedono una curva di calibrazione prima di effettuare la misura vera e propria sul campione (anche le misure assolute richiedono la curva di calibrazione).

Per ottenere la curva di calibrazione, bisogna eseguire 'Sample Calibration' dal menù 'Measure' del programma 'The Minispec Software'.

- Misura del coefficiente di diffusione D

#### 1) Cenni teorici

La frequenza di risonanza di un particolare nucleo all'interno di un campo magnetico  $B_0$  è



data da:

$$w = \gamma \cdot B_0 \quad (2.6)$$

Inviando un impulso a RF di  $90^\circ$  al campione, se i nuclei si trovano in un campo omogeneo, la magnetizzazione viene deflessa lungo l'asse y producendo il segnale NMR che nel tempo decade a zero con legge:

$$M_t = M_0 e^{\left(\frac{-t}{T_2}\right)} \quad (2.7)$$

Tuttavia il campo è non omogeneo e quindi il rilassamento della magnetizzazione trasversale, oltre ad essere dovuto al fenomeno naturale di scambio di energia tra gli spin, è causato anche dalla non omogeneità del campo magnetico.

Il campo magnetico non omogeneo infatti, fa sì che nuclei vicini tra di loro avvertano campi diversi (per es. alcuni risentono di un campo  $B_0 + \Delta B$ , altri invece sentono un campo  $B_0 - \Delta B$ ) e questo causa frequenze di Larmor leggermente diverse da nucleo a nucleo con il conseguente aprirsi a ventaglio degli spin nel piano x,y dopo un tempo  $\tau$  dall'applicazione dell'impulso di  $90^\circ$ .

L'apertura a ventaglio degli spin causa la diminuzione del segnale.

La perdita di fase, in assenza di diffusione, è un processo reversibile applicando dopo un tempo  $\tau$  dall'impulso a  $90^\circ$  un altro impulso, stavolta a  $180^\circ$ , che ribalta tutti gli spin di  $180^\circ$  facendo rifocalizzare la magnetizzazione M lungo l'asse -y (tecnica Spin Echo).

In presenza di diffusione invece, nel tempo  $2\tau$  in cui si va a registrare il segnale di Echo, non ho più la rifocalizzazione del segnale se i nuclei si muovono in un campo disomogeneo. Con la diffusione infatti, durante il tempo  $\tau$  tra due impulsi, i nuclei si spostano all'interno del campione raggiungendo valori di campi magnetici diversi da quelli di partenza nel caso ci sia un gradiente interno di campo magnetico.

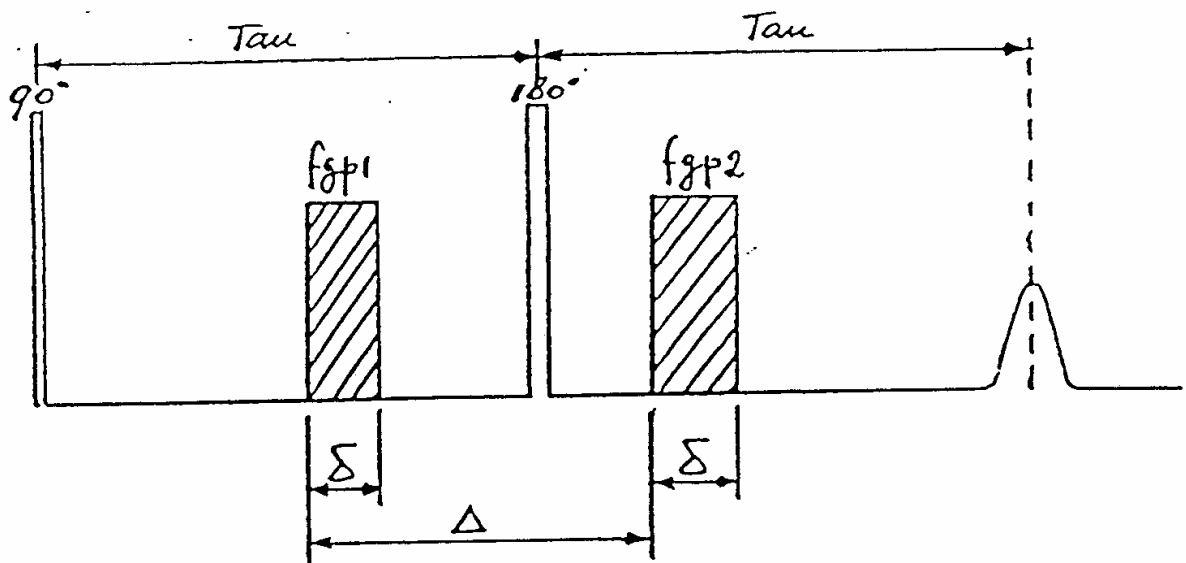
Questo comporta una perdita di fase non reversibile per cui, aspettando un tempo  $\tau$  dopo l'impulso a  $180^\circ$  non ho la completa rifocalizzazione del segnale essendo che alcuni vettori non si sono allineati lungo -y.

Il fatto appena descritto comporta che in presenza di diffusione con l'aggiunta di un campo disomogeneo l'ampiezza del segnale che si vede dopo un tempo  $2\tau$  è ridotta.

2) Determinazione di D con gli impulsi di gradiente

Per determinare il coefficiente di diffusione D, si utilizza una sequenza Spin Echo con l'aggiunta di due impulsi di gradiente, il primo inviato tra l'impulso a 90° e quello a 180° della sequenza Spin Echo, mentre il secondo inviato tra l'impulso a 180° ed il segnale di Echo.

La larghezza degli impulsi di gradiente è indicata con  $\delta$  (sono uguali), la distanza tra due impulsi di gradiente è riportata con  $\Delta$ , la distanza tra l'impulso di 90° e quello a 180° e la distanza tra quello a 180° ed il segnale di Echo è indicata con  $\tau$  (tau) ed infine si pone l'ampiezza degli impulsi di gradiente pari a  $G(t) = f_{gp1} = f_{gp2}$  (Figura 2-24).



**Figura 2-24**

Per calcolare D, si misura l'ampiezza del segnale di Echo con l'impulso di gradiente applicato ( $A_{G(t)}$ ) e poi si misura il segnale di Echo senza gradiente ( $A_{G(0)}$ ).

A questo punto, se si conosce l'ampiezza  $G(t)$  dell'impulso di gradiente, la larghezza  $\delta$  degli impulsi e la distanza  $\Delta$  tra di essi, si è in grado attraverso la formula sottostante di ricavare il coefficiente di diffusione D.

$$\ln \frac{A_{G(t)}}{A_{G(0)}} = -\gamma^2 \cdot D \cdot \delta^2 \cdot \left( \Delta - \frac{1}{3} \delta \right) \cdot G^2 \quad (2.8)$$

dove:

G: ampiezza del gradiente misurata in T/m.

D: coefficiente di diffusione misurato in  $m^2/s$ .

$\gamma$ : rapporto giromagnetico in  $T^{-1} \cdot s^{-1}$ .

La formula (2.8) vale quando il gradiente di campo magnetico interno del campione è molto più piccolo rispetto a quello applicato e perciò il primo può essere trascurato.

Il primo gradiente crea un'accelerazione dell'apertura a ventaglio degli spin.

In assenza di diffusione, se il secondo impulso di gradiente è uguale al primo, la perdita di fase creata dal primo impulso è controbilanciata ed il segnale, nel tempo  $2\tau$ , viene rifocalizzato ottenendo la stessa ampiezza che si aveva in assenza di gradiente.

In presenza di diffusione invece, i nuclei durante il tempo  $\Delta$  si muovono, e la perdita di fase non può essere più compensata dal secondo gradiente provocando perciò una diminuzione del segnale di Echo rispetto al caso visto poche righe più sopra.

Quando si calcola il coefficiente di diffusione, se si usa  $\delta \ll \Delta$ , si può affermare che il tempo che gli spin hanno per diffondere è pari a  $\Delta$ .

Nel caso invece venga scelto un valore di  $\delta$  paragonabile a  $\Delta$ , la diffusione degli spin che si ha durante il tempo  $\delta$  (tempo di durata dell'impulso di gradiente) non è più trascurabile ed il tempo di diffusione diventa  $\Delta - \delta/3$ .

### 3) Procedura di calibrazione

Prima di eseguire la misura sul campione incognito, è necessario eseguire la calibrazione che ha i seguenti scopi:

a. Rendere la durata del primo impulso uguale al secondo (Balance).

Se questo non accadesse il segnale di Echo non avverrebbe precisamente al tempo  $2\tau$ , ma sarebbe anticipato o ritardato rispetto al tempo  $2\tau$ .

b. Calibrare la forza del gradiente G (T/m) in funzione delle ampiezze (0:100) inserite dall'utente.

La calibrazione avviene utilizzando un campione noto, di solito acqua distillata con 1.25 g/L di  $CuSO_4$ .

La provetta contenente acqua e rilassante è consigliato che sia riempita per un'altezza di 1 cm in modo che il campione rientri nella fascia di omogeneità del campo.

Dopodichè il campione viene messo nel probe in una posizione tale da garantire l'intensità massima del segnale NMR.

Con questo campione (acqua + rilassante), si avvia l' 'Update Settings' del programma del Minispec in modo tale da tarare il valore del campo magnetico, la sua omogeneità, gli angoli di trasmissione e di ricezione delle spire ed infine la larghezza degli impulsi a 90° e a 180°.

I valori trovati dovranno essere salvati nella finestra 'Instrument Settings Table'.

A questo punto, si fissa nella tabella dei parametri 'Parameter Table' i seguenti valori:

NS (Scans)	16
RD (Recycle Delay)	2
RG (Receiver Gain)	'Update Settings' campione noto

#### Tabella 2.4

Successivamente si apre 'Application Configuration Table' dell'applicazione 'diffusion' e si inseriscono i seguenti ipotetici valori:

Larghezza impulso di gradiente $\delta$ (ms)	0.5
Intervallo di tempo tra due gradienti $\Delta$ (ms)	7.5
Intervallo 90°-180° o 180°-Echo $\tau$ (ms)	7.5
Intervallo tra 90° e primo gradiente (ms)	1

**Tabella 2.5** I valori di questa tabella possono essere anche variati, prestando attenzione di non mettere l'impulso di gradiente troppo vicino a quello di 180°.

Accorciando troppo questo intervallo di tempo si incorre nel vedere un segnale di Echo molto smorzato o addirittura nullo per il fatto che in un intervallo di tempo troppo breve la magnetizzazione non fa in tempo a decadere.

Terminata la fase di impostazione dei vari parametri descritta sopra, si procede alla calibrazione vera e propria premendo il tasto 'Sample Calibration' nel menù 'Measure'.

La calibrazione consiste nei seguenti passi:

1. L'applicazione effettuerà una prima misura del segnale di Echo in assenza di gradiente.
2. Verrà chiesto di inserire un'ampiezza di gradiente ('Input value of pulsed gradient amplitude:').
3. Una volta fornito un valore di ampiezza tra (0:100), verrà chiesto di immettere un

valore di 'Balance' iniziale.

Inserito il valore di 'Balance iniziale', l'applicazione regola automaticamente il 'Balance' in modo da eguagliare l'area tra i due impulsi e far sì che il segnale di Echo avvenga esattamente al tempo  $2\tau$ .

Trovato il balance ottimale per l'ampiezza che ha scelto l'utente l'applicazione provvederà ad eseguire un numero di scansioni pari a quello impostato nella 'Parameter Table' ed alla fine delle scansioni darà l'intensità del segnale di Echo calcolata con il valore di 'Amplitude' e 'Balance' impostati.

A questo punto, sapendo l'intensità dell'Echo con e senza gradiente, conoscendo il valore di  $\delta$ ,  $\Delta$ ,  $\gamma$  e conoscendo il valore di D dell'acqua (memorizzato nell'applicazione), lo strumento calcola la forza del gradiente  $G(t)$  che corrisponde al valore di 'Amplitude' e di 'Balance' scelti.

4. Per ultimare la calibrazione si dovrà ripetere per almeno altre due volte i passi 2 e 3. Per terminare la calibrazione, basterà premere sul pulsante 'Cancel' e successivamente su 'Terminate'.

Certe ampiezze di gradiente possono risultare troppo forti mandando il segnale di Echo al di sotto del 5 % di intensità.

In questo caso, l'applicazione non riuscirà a trovare un valore di 'Balance'.

Verrà visualizzato infatti un messaggio del tipo 'Signal too weak'.

Se dovesse accadere, basterà attendere che il programma finisca le scansioni e si dovrà provvedere ad immettere un'ampiezza più bassa.

Visivamente, una buona calibrazione si può intuire quando il segnale di Echo risulta centrato rispetto al valore  $2\tau$ .

Un altro modo visivo per capire se i valori di 'Balance' trovati sono buoni è quello di osservare se la finestra di campionamento (indicata nel segnale con il colore blu) è centrata sulla cresta del segnale di Echo.

Comunque, ci si accorge di una calibrazione ottimale anche dal valore di correlazione che fornisce lo strumento al termine della procedura di calibrazione.

#### 4) Esecuzione della misura

Terminata la calibrazione, si preme il pulsante 'Measure' con il campione incognito e si va a misurare il coefficiente D dell'acqua.

Dapprima viene misurato il segnale di Echo con gradiente ( $A_{G(t)}$ ), poi viene rilevato il

segnale di Echo senza gradiente ( $A_{G(0)}$ ).

A questo punto, conoscendo il valore di  $G$ ,  $\Delta$  e  $\delta$  impostati durante la calibrazione il programma, utilizzando la formula (2.8) fornisce nella finestra 'Results Box' il valore  $D$  dell'acqua.

Se il valore di  $D$  che riporta lo strumento è prossimo a quello in Tabella 2.6, significa che la calibrazione del punto 3) è andata a buon fine e che i valori di forza del gradiente trovati risultano corretti, in caso contrario bisogna fare una nuova calibrazione migliorando 'Amplitude' e 'Balance'.

Temperature (°C)	5	10	15	20	25	30	35	41.6
Water Diffusion Coefficient ( $\times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ )	1.31	1.53	1.78	1.98	2.30	2.60	2.81	3.43

**Tabella 2.6**

Supponendo che alla temperatura di lavoro si trovi un coefficiente  $D$  all'incirca uguale a quello di tabella 2.6, si può andare infine a misurare  $D$  nel campione incognito.

Premendo il tasto 'Measure' con il campione incognito, viene avviata la misura la quale, dopo aver misurati i segnali di Echo ottenuti in presenza ed in assenza di gradiente, fornisce il valore di  $D$  utilizzando la (2.8).

*Avvertenza:* nel caso durante la misura il programma visualizzi come messaggio d'errore 'Signal Clip Error' significa che nella 'Parameter Table' si è impostato un valore di  $RG$  troppo grande.

Questo può succedere perché con la diffusione, il segnale prodotto in assenza di gradiente è più grande rispetto a quello che viene visualizzato quando si applica il gradiente.

Per superare l'inconveniente, basterà abbassare l' $RG$  in modo da portare il segnale in assenza di gradiente ad assumere un'ampiezza ottimale tra l'80-90%.

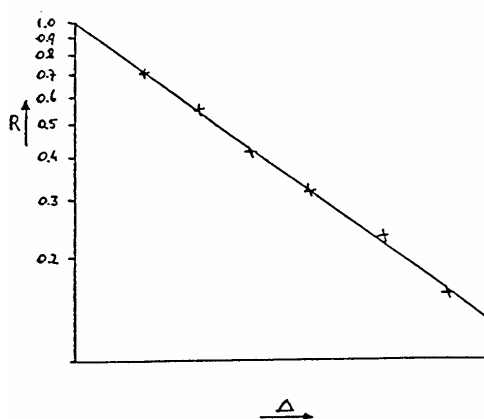
*Informazioni aggiuntive:* Informazioni riguardanti la velocità di diffusione si possono ricavare anche con quanto segue.

Il metodo consiste nell'effettuare varie misure sul campione, in cui in ognuna si tiene fisso il valore  $\delta$  e si va ad aumentare il  $\Delta$  in ogni misura.

In ogni misura, si calcola il valore R dato dal rapporto del segnale di Echo con gradiente ed in assenza di gradiente:

$$R = \frac{A_{g(t)}}{A_{g(0)}} \quad (2.9)$$

Riportando per ogni misura su un grafico il valore di R (ordinata) in funzione di quel specifico  $\Delta$  si può ricavare una retta la cui pendenza dà informazioni sulla velocità di diffusione dei nuclei presenti nel campione (Figura 2-25).



**Figura 2-25** Più la pendenza della retta è ripida, più alta è la velocità di diffusione.

## 2.5.4 Misure relative

Questo tipo di misure devono essere eseguite con il probe relativo (es: *H20/10/25/R*).

Le misure relative sono usate principalmente per determinare il rapporto solido/liquido e di conseguenza il contenuto di grassi solidi (SFC: Solid Fat Content).

Per calcolare il valore SFC, si possono utilizzare due metodi:

- Metodo indiretto

Il nome dell'applicazione è *Sfc\_indirect* la quale visualizza, oltre al segnale NMR anche i risultati riguardanti SFC o LFC.

Supponiamo di analizzare un campione contenente grasso solido ed olio.

Il metodo indiretto si basa sul fatto che il segnale NMR dei solidi decade velocemente, a  $70 \mu s$  per esempio il segnale è meno dello 0.1% del valore iniziale.

L'intervallo di tempo di  $70 \mu s$  si usa come compromesso tra il  $T_2$  del grasso solido e l'intervallo di tempo caratteristico della disomogeneità del campo.

La non omogeneità del campo è espressa come l'intervallo di tempo in cui il segnale dovuto alla fase liquida (olio) è metà del suo valore iniziale.

Questo intervallo di tempo corrisponde ad 1ms.

L'altezza del segnale a  $70 \mu s$  è proporzionale al numero di protoni nella fase liquida, essendo il solido già rilassato (Figura 2-26).

Una misura del numero di protoni di grasso solido presente nel campione può essere fatta fondendo il campione alla temperatura  $t_m$ .

L'altezza del segnale, una volta eseguita questa operazione, sarà proporzionale al numero totale di protoni presenti.

Correggendo l'altezza di questo segnale per la dipendenza dalla temperatura della magnetizzazione iniziale  $M_0$  e del fattore Q della spira di ricezione (la correzione si effettua per mezzo dei segnali di un olio di riferimento ad entrambe le temperature  $t$  e  $t_m$ ) e trascurando la differenza nel contenuto di protoni del grasso solido e liquido, la % di grasso solido a temperatura  $t$  è data:

$$S_{ind}(t) = \frac{cl(t_m) - I(t)}{cl(t_m)} 100\% \quad (2.10)$$

dove:

$I(t_m)$ : altezza del segnale del campione fuso alla temperatura  $t_m$ .

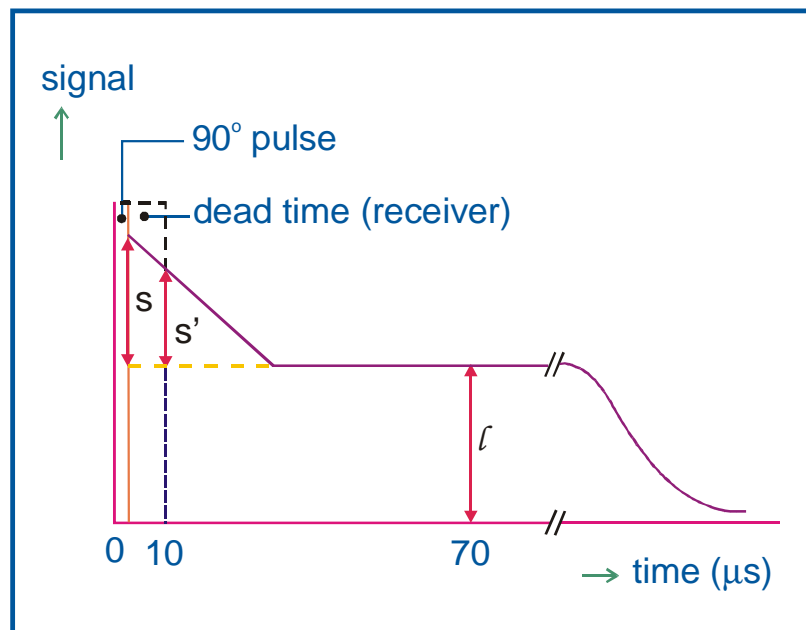
Il valore di  $c$  (termine che consente la correzione dell'altezza del segnale) è dato dalla formula sottostante:

$$c = \frac{I_{ref}(t)}{I_{ref}(t_m)} \quad (2.11)$$

dove:



'ref': si riferisce ad un campione di riferimento di olio che è liquido sia alla temperatura  $t_m$  che alla temperatura  $t$ .



**Figura 2-26**

- Metodo diretto

Il nome dell'applicazione è *Sfc\_lfc*.

Per avviare l'applicazione basta premere il pulsante 'Measure'.

Al termine della misura su una finestra del programma 'The Minispec Software' comparirà il segnale NMR, mentre nella finestra RESULTS BOX situata a destra dell'area di visualizzazione del segnale comparirà il risultato sottoforma di SFC o LFC.

L'esperimento consiste nell'inviare al campione un impulso di 90° e di andare a misurare l'intensità del segnale NMR (FID) in due punti denominati in Figura 2-27 ( $s' + 1$ ) ed (1).

L'impulso a 90° sposta la magnetizzazione dall'asse z lungo y.

In questo istante il segnale è massimo, quando successivamente viene spento l'impulso a radiofrequenza il segnale comincia a decadere.

Nell'istante successivo allo spegnimento dell'impulso a 90° il segnale è massimo ed è proporzionale a tutti i nuclei di idrogeno presenti nel campione, sia in fase solida che in fase liquida.

Al passare del tempo, si ha un rilassamento veloce da parte dei nuclei di idrogeno in fase solida mentre quelli in fase liquida decadono successivamente.

Poiché non è possibile, a causa del tempo morto del ricevitore, andare a misurare il segnale NMR in concomitanza dello spegnimento dell'impulso di RF, si va a prendere l'intensità del segnale a  $10 \mu s$  (nel punto  $s' + 1$ ).

Dopodichè, si va a misurare l'intensità del segnale a  $70 \mu s$  dove il segnale (l) è proporzionale ai nuclei di idrogeno presenti solo nella fase liquida.

Per la determinazione del contenuto di grassi solidi, interessa non il segnale ( $s' + 1$ ), bensì il segnale s.

Quest'ultimo è uguale a:

$$s = l + fs' \quad (2.12)$$

dove:

f: Fattore di correzione che dipende dal tempo morto del ricevitore e dal tempo di rilassamento della fase solida.

Il segnale s è proporzionale quindi al numero totale di nuclei presenti sia nella fase solida che nella fase liquida, mentre il prodotto  $fs'$  dà il segnale proporzionale solamente ai nuclei presenti nella fase solida.

La percentuale di solido  $S(t)$  a temperatura t è data quindi dalla formula:

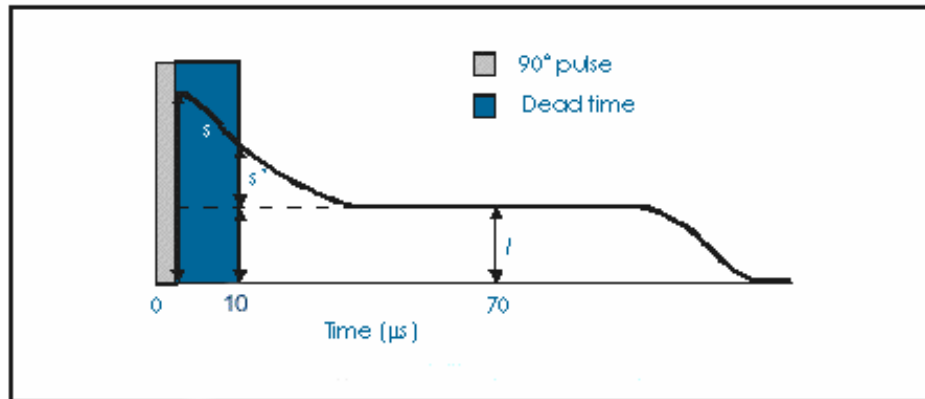
$$S_{dir}(t) = \frac{fs'}{l + fs'} 100\% \quad (2.13)$$

Il fattore f può essere determinato usando come riferimento il metodo indiretto.

Prima che la misura di SFC venga eseguita con il metodo diretto, l'applicazione sceglie un valore arbitrario di f, detto  $f_{adj}$ .

Dalla differenza del grasso solido misurata con il metodo diretto ( $S_{dir}$ ) ed indiretto ( $S_{ind}$ ), si può calcolare attraverso la formula (2.14) il valore di f, detto  $f_{calc}$  che si deve mettere per ottenere lo stesso SFC sia con il metodo diretto, sia con quello indiretto.

$$f_{calc} = f_{adj} \frac{\frac{100}{S_{dir}} - 1}{\frac{100}{S_{ind}} - 1} \quad (2.14)$$



**Figura 2-27**

## 2.5.5 Misure assolute

Per questo tipo di misure è necessario usare il probe assoluto.

Esse sono usate principalmente per analizzare il contenuto di olio o di umidità (acqua) contenuta nei campioni.

Le applicazioni riguardanti l'analisi dell'umidità (moisture) iniziano con l'abbreviazione 'moi', quelle per analizzare il contenuto di olio iniziano per 'oi' o 'oil', quelle invece che fanno misure contemporaneamente sull'umidità e sull'olio iniziano per 'mooi'.

A differenza delle misure relative, non è possibile eseguire direttamente misure su campioni incogniti.

Le misure assolute richiedono infatti di costruire la curva di calibrazione prima di effettuare la misura vera e propria sul campione incognito.

Prima di fare la curva di calibrazione, si devono eseguire i passi del paragrafo 2.4 dal punto 1 al punto 7 tra i quali si sistemano i vari parametri di misura (RG, NS, ecc.).

Dopodichè si passa alla calibrazione che consiste nel punto 9 del paragrafo 2.4.

## CALIBRAZIONE

La curva di calibrazione si ottiene selezionando l'opzione 'Sample Calibration' dal menù 'Measure' del programma 'The Minispec Software'.

A questo punto, al fine di costruire la curva di calibrazione, vengono chieste delle informazioni su tre o più campioni standard che già si conoscono.

Supponendo che si stia analizzando il contenuto di olio in alcuni campioni, la procedura di calibrazione richiede, per ciascuno dei tre campioni standard, di inserire o il peso del campione oppure il peso del campione e la percentuale di olio contenuto in esso.

Terminata la procedura, il programma fornisce la curva di calibrazione (Figura 2-28) dove nelle ordinate viene riportato il segnale normalizzato al peso del campione, mentre nelle ascisse è riportata la % di olio nei campioni.

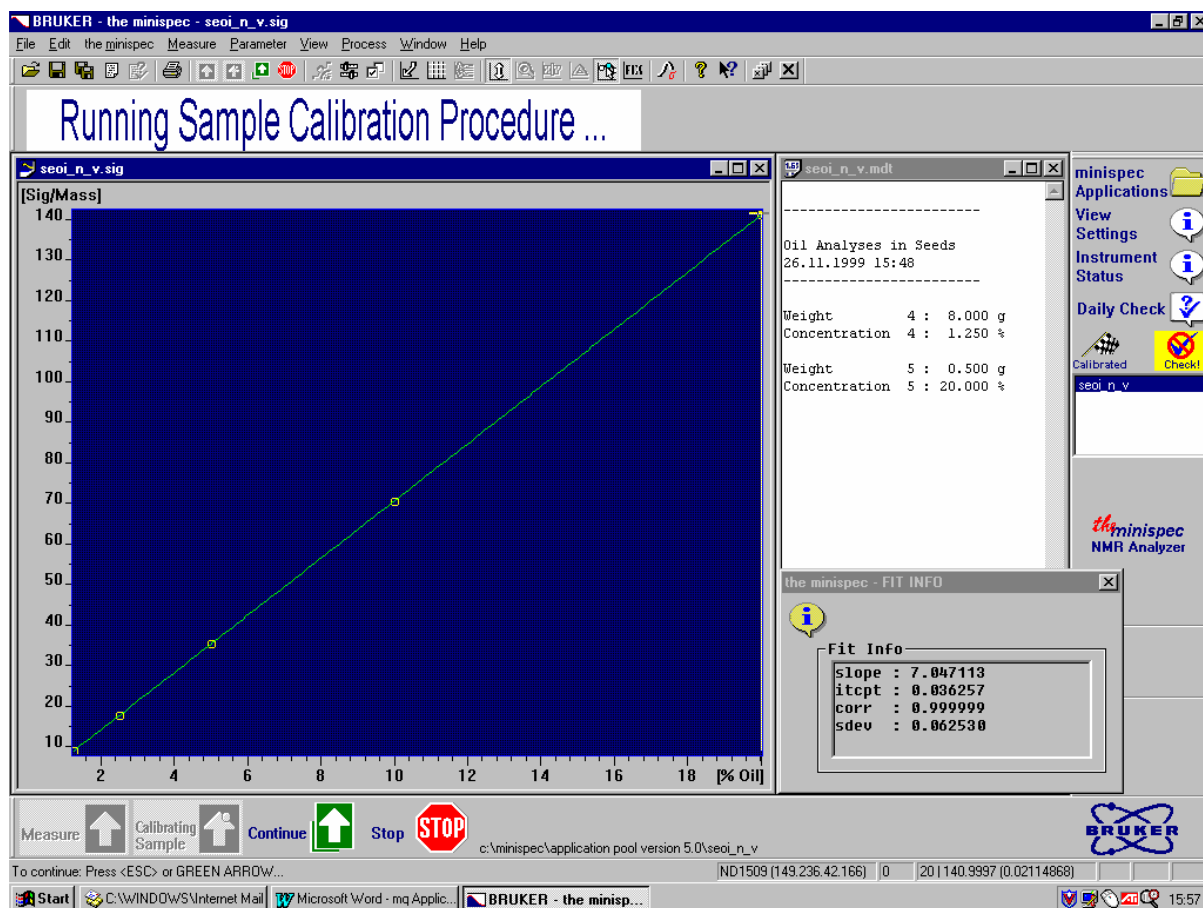


Figura 2-28

## MISURA

Terminata la procedura di calibrazione, è possibile eseguire la misura sul campione incognito premendo il tasto 'Measure' di Figura 2-28.

Una volta premuto il tasto Measure, verrà chiesto solo il peso del campione incognito, dopodichè verrà calcolata l'ampiezza del segnale e successivamente sarà visualizzata la % di acqua o di olio nel campione.

Per eseguire la misura sul campione incognito e quindi calcolare l'ampiezza del segnale si possono utilizzare due metodi (FID o Spin Echo).

Molte applicazioni usano la tecnica Spin Echo, la quale in alcuni settori (es: industria del cioccolato), offre dei vantaggi rispetto ad un semplice FID.

La tecnica Spin Echo infatti, rispetto al FID, riduce la disomogeneità del campo magnetico nel calcolo di  $T_2$ .

- Tecnica Spin Echo per il calcolo dell'acqua nei campioni (è descritta la tecnica supponendo che nel campione siano presenti sia l'acqua che l'olio).

La tecnica Spin Echo prevede di dare un impulso a  $90^\circ$  e di andare a misurare l'intensità del segnale NMR ( $S_1$ ) a  $70 \mu s$  (Figura 2-29).

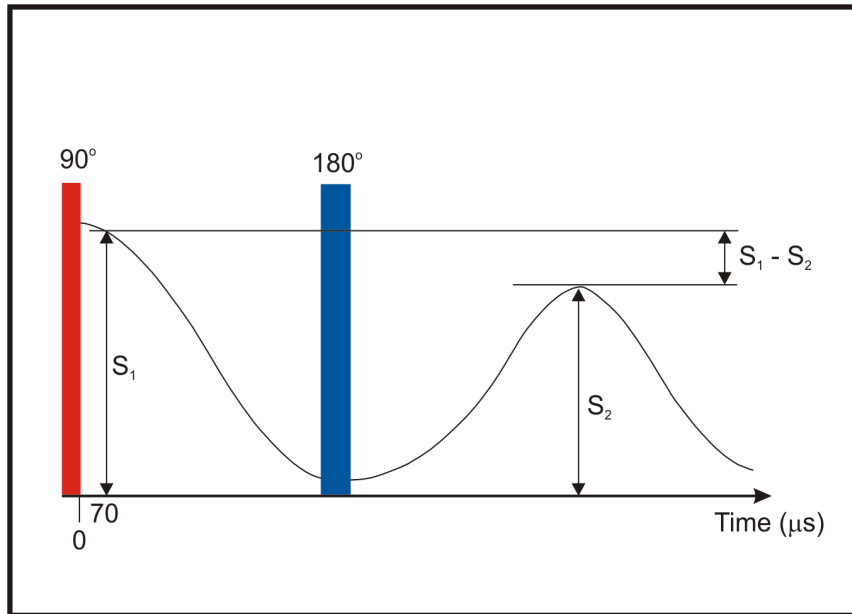
L'ampiezza del segnale nel punto  $S_1$  è proporzionale al numero di protoni della fase liquida (olio più acqua).

Dopodichè, si attende un tempo  $\tau$  più lungo del tempo di rilassamento dell'acqua per inviare al campione un impulso di  $180^\circ$ .

Una volta dato l'impulso a  $180^\circ$ , si attende un ulteriore tempo  $\tau$  e si va a leggere l'ampiezza del segnale di Echo nel punto  $S_2$  (Figura 2-29).

Nel punto  $S_2$  ( $2\tau$ ) ho solo il contributo dell'olio, visto che l'acqua, avendo un rilassamento più veloce, è già rilassata.

Il contenuto di umidità è perciò calcolato dalla differenza tra  $S_1$  ed  $S_2$  la quale è proporzionale al contenuto d'acqua nel campione.



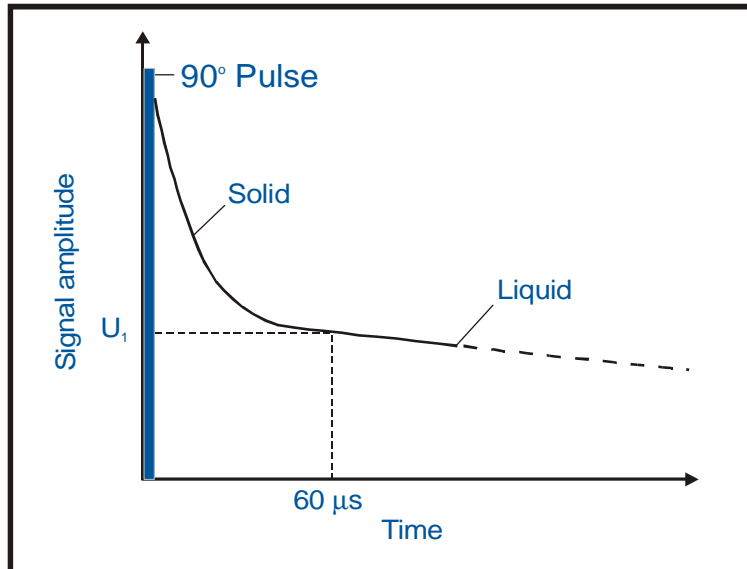
**Figura 2-29** L'evoluzione del FID che si ottiene dopo aver dato l'impulso a  $90^\circ$  è descritto da due curve mono esponenziali, ovvero da una curva bi esponenziale dovuta al fatto che nell'analita sono presenti due fasi liquide, una dovuta all'olio e l'altra all'acqua, caratterizzate da velocità di rilassamento diverse ( $T_2$  (acqua)  $<$   $T_2$  (olio) ).

- FID per il calcolo d'acqua nei campioni

Con questa tecnica, si utilizza un solo impulso a  $90^\circ$  e si va a misurare l'ampiezza del segnale di decadimento solo dopo un tempo in cui il segnale è proporzionale al numero di nuclei presenti solo nella fase liquida.

Il segnale viene misurato ad un tempo pari a 60-70  $\mu s$  in cui il solido, avendo un tempo di rilassamento sui 10  $\mu s$  ha completamente rilassato (Figura 2-30).

Nelle ordinate di Figura 2-30, l'ampiezza del segnale è normalizzata al peso del campione.



**Figura 2-30**

L'accuratezza della misura è affetta da vari fattori che potrebbero alterarne la validità:

- 1) Posizionamento della finestra di campionamento nella quale verrà campionato il segnale che dà informazioni sul contenuto di acqua (indicativamente sui 60-70  $\mu s$ ).

Campionando infatti durante il decadimento del solido, l'ampiezza del segnale viene troppo alta.

L'esatto opposto avviene campionando il segnale nel decadimento della fase liquida con l'aggravante, rispetto alla situazione precedente, di risentire della disomogeneità del campo.

La finestra di campionamento migliore è posizionata al termine del decadimento del solido.

- 2) Campo magnetico non omogeneo

Il fatto che il campo  $B_0$  sia disomogeneo dovuto al magnete permanente può essere superato con la tecnica Spin Echo vista in precedenza.

Oltre alla non omogeneità del campo dovuta al magnete permanente, ci può essere disomogeneità dovuta all'impulso a RF la quale può essere contrastata con l'uso della tecnica CPMG.

- 3) Errori di pesata, che contribuiscono a far cambiare l'ampiezza normalizzata del Segnale

- 4) Variazioni di temperatura

Essendo la legge di Curie (Segnale NMR • Temperatura = costante) si vede che un abbassamento della temperatura implica un innalzamento dell'ampiezza del segnale.

5) Presenza di olio per cui il segnale misurato a  $60 \mu\text{s}$  è proporzionale non più solo all'acqua ma anche all'olio.

Affinché la misura non sia influenzata da molto rumore, è consigliato di eseguire molte scansioni per aumentare il rapporto segnale/rumore.

## 2.6 Introduzione ai Single-Sided NMR

Gli strumenti NMR unilaterali (Single-Sided NMR) trovano continuamente nuovi campi di applicazione grazie all'estrema versatilità del loro uso e perchè la loro mobilità permette di raggiungere campioni inamovibili come per esempio la gran parte dei lavori d'arte.

In questo campo il carattere non invasivo e non distruttivo dell'NMR unilaterale garantisce la salvaguardia e la conservazione dei beni culturali.

Il MOUSE (MOBILE Universal Surface Explorer) è composto in prima analisi da un magnete permanente in grado di generare un campo magnetico statico ( $B_0$ ) di 0.35 T e da un solenoide che produce il campo magnetico a radiofrequenza  $B_1$ .



**Figura 2-31**

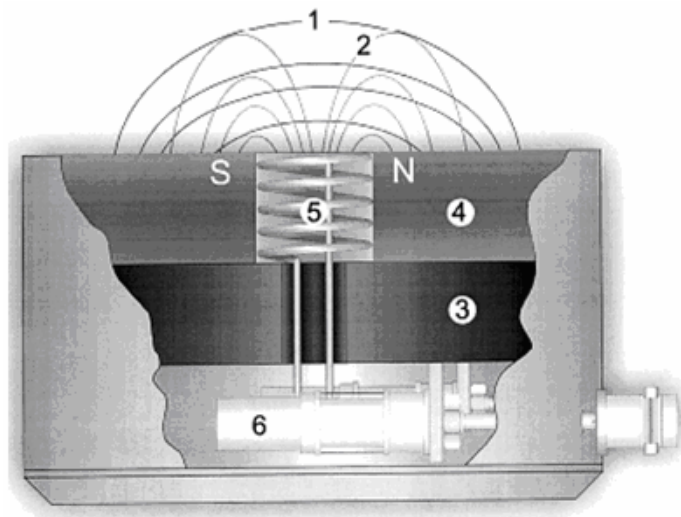
Questo strumento ha una forte disomogeneità di campo magnetico causata dalla geometria aperta del magnete.



Esso ha uno spessore di penetrazione di circa 1 mm.

Nei strumenti single-sided NMR la profondità del volume analizzabile varia in base alla scelta della frequenza di risonanza.

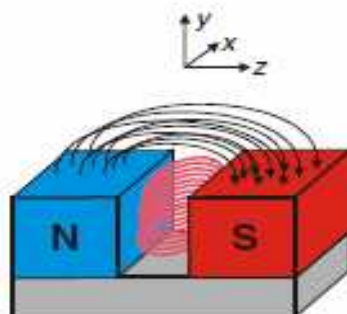
Il MOUSE può essere pensato come composto da sei parti principali:



**Figura 2-32**

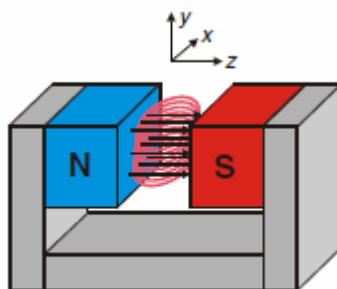
Come si vede in figura, il numero 1 indica le linee del campo magnetico  $B_0$ , il 2 indica le linee del campo magnetico a radiofrequenza  $B_1$  che escono dal solenoide indicato in figura con il numero 5, il 3 rappresenta un blocco di ferrite, il 4 è il magnete permanente che genera  $B_0$  ed il 6 è il circuito a radiofrequenza.

La classica geometria di un magnete usato per gli strumenti NMR unilaterali come il MOUSE è la forma ad 'U' detta anche a ferro di cavallo.



**Figura 2-33**

Questa forma si ottiene semplicemente aprendo nella sommità un convenzionale magnete avente una forma a 'C' come è quello del Minispec.



**Figura 2-34**

Negli strumenti NMR convenzionali come il Minispec, il campione resta all'interno della bobina a radiofrequenza e in mezzo ai poli del magnete in modo da ottenere la massima intensità del segnale e l'omogeneità del campo magnetico mentre negli strumenti NMR unilaterali il campione da analizzare è posizionato sopra il gap e quindi è immerso in un campo magnetico fortemente disomogeneo.

Nell'NMR unilaterale quindi, con un magnete avente forma ad 'U' non ci sono vincoli nella forma e nella dimensione del campione, cosa non vera come descritto nei paragrafi precedenti quando si utilizza uno strumento NMR convenzionale.

Come inconveniente dell'NMR unilaterale si deve tenere in considerazione che eseguendo l'analisi su campioni estesi ci sono variazioni dell'ampiezza e dell'orientazione della polarizzazione dei campi magnetici  $B_0$  e  $B_1$ .

Negli studi NMR i magneti vengono differenziati a seconda che il campo  $B_0$  sia parallelo o perpendicolare alla superficie del sensore perchè la sua orientazione è di fondamentale importanza nella scelta del design della bobina a radiofrequenza e della bobina per il gradiente.

Nella Figura 2-33 per esempio, il campo è parallelo alla superficie del sensore.

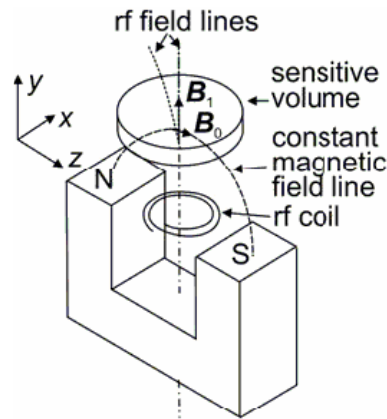
Inoltre, l'orientazione di  $B_0$  rispetto alla superficie del sensore è importante nelle analisi degli oggetti che hanno sulla superficie a contatto con il magnete dello strumento una struttura con orientazione preferenziale.

In aggiunta, i magneti con un forte gradiente in profondità si differenziano da quelli aventi una larga distribuzione omogenea di campo all'interno del volume sensibile.

I profili dei campi negli NMR unilaterali sono spesso ottimizzati con l'aiuto di simulazioni numeriche al fine di ottenere magneti con un alto volume sensibile in

presenza di un gradiente di campo lineare, per avere un'ampia zona di campo omogeneo ed infine per ridurre il peso del magnete.

Il magnete del MOUSE usato in questa tesi ha una tipica forma ad 'U' in cui il campo  $B_0$  è parallelo alla superficie del sensore come mostrato in Figura 2-35.



**Figura 2-35**

Il principale gradiente è lungo y, cioè si sviluppa principalmente in profondità.

La variazione di campo in profondità può essere usata per capire i profili di profondità all'interno dell'oggetto facendo in modo di variare la frequenza di eccitazione.

C'è da dire che la relazione tra la frequenza di risonanza e la profondità richiede che le variazioni laterali del campo svaniscano all'interno del volume sensibile.

Tuttavia, per i magneti semplici, le variazioni laterali del campo non sono trascurabili ed introducono una curva di sensibilità sul pezzo di campione da analizzare che dipende dalla distanza dalla superficie del magnete.

Questa curvatura limita la risoluzione in profondità, che nel caso del MOUSE è di 1 mm.

Molti strumenti NMR unilaterali come il MOUSE vengono costruiti con magneti permanenti.

In alternativa, possono essere usati degli elettromagneti nei quali, oltre ad avere un campo magnetico più omogeneo rispetto ai magneti permanenti, è più facile compensare le derive termiche.

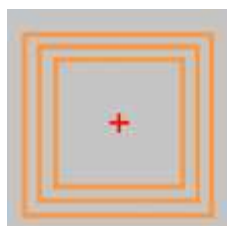
D'altro canto, gli elettromagneti richiedono alte potenze e quindi il loro uso è stato limitato.

## 2.7 Bobine a radiofrequenza

Diverse bobine a radiofrequenza possono essere impiegate per gli NMR unilaterali.

Esse vengono distinte a seconda che producano un campo magnetico  $B_1$  parallelo o perpendicolare alla superficie della bobina.

Le bobine che producono un campo perpendicolare rispetto alla loro faccia sono costituite da un unico circuito dove circola la corrente come è rappresentato nella figura sottostante.



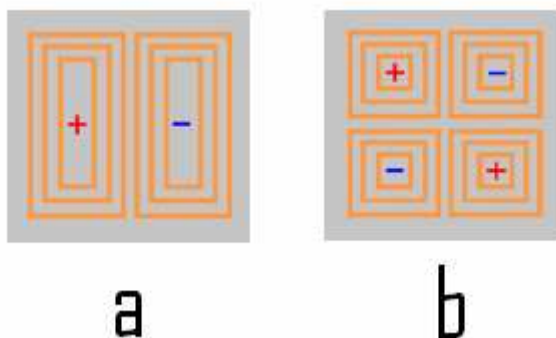
**Figur 2-36**

Questo tipo di bobina è adatta all'uso solo nei magneti aventi forma ad 'U' che producono un campo  $B_0$  parallelo alla faccia del magnete.

Le bobine invece che producono un campo parallelo alla loro faccia sono costituite da almeno due circuiti in cui in ciascuno la corrente ha verso opposto rispetto al precedente e possono essere utilizzate sia nei magneti a forma di 'U' sia nelle barra magnetica.

Quest'ultime possono essere di due tipi: a forma di otto oppure quelle a farfalla.

La bobina a forma di otto è rappresentata nella parte a) della figura sottostante mentre quella a forma di farfalla è disegnata nella parte b).



**Figura 2-37**

Il requisito base di una bobina è quello di generare un campo magnetico  $B_1$  perpendicolare a  $B_0$ .

Gli altri requisiti che deve avere una bobina sono un'alta sensibilità ed una selettività spaziale la quale è molto importante quando si analizzano oggetti più grandi della bobina.

I parametri importanti che determinano il volume sensibile sono l'efficienza della bobina a radiofrequenza  $B_1/i$ , la resistenza  $R$  della bobina, l'induttanza della bobina e le variazioni spaziali di  $B_1$ .

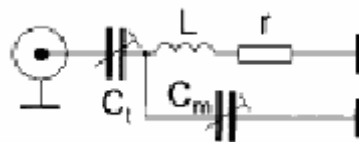
Questi parametri possono essere ottimizzati massimizzando la dimensione del volume sensibile e la sensibilità di rilevazione  $B_1 / i\sqrt{R}$  in modo da ottenere il massimo rapporto segnale/rumore.

## 2.8 Circuito a radiofrequenza

Il circuito a radiofrequenza è costituito dal solenoide e dal blocco di accoppiamento capacitivo.

Il circuito a radiofrequenza può essere di due tipi a seconda che il blocco capacitivo sia in serie o in parallelo all'impedenza formata dalla serie tra l'induttanza  $L$  e la resistenza 'r' che tiene conto delle perdite del circuito di accoppiamento.

Il circuito a radiofrequenza è rappresentato nella figura sottostante:



**Figura 2-38**

Le capacità  $C_t$  e  $C_m$  servono per il raccordo capacitivo, in particolare  $C_m$  serve per adattare l'impedenza a quella dello spettometro.

La frequenza di risonanza del circuito può essere espressa nel seguente modo:

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{L \cdot C}} \quad (2.15)$$

dove:

$$C = C_m + C_t$$

La sintonizzazione della frequenza di risonanza può essere compiuta agendo su  $C_t$ .

Alla frequenza di risonanza, l'impedenza  $Z$  del circuito a radiofrequenza è data dalla seguente formula:

$$Z = \frac{\omega_0 \cdot L}{Q} \quad (2.16)$$

dove:

$Q$ : è il fattore di merito.

I valori delle capacità possono essere determinati nel seguente modo:

$$C_t = \frac{1 - \sqrt{\frac{\omega_0}{Q \cdot 50\Omega}} L}{\omega_0^2 \cdot L} \quad (2.17)$$

$$C_m = \frac{\sqrt{\frac{\omega_0}{Q \cdot 50\Omega}} L}{\omega_0^2 \cdot L} \quad (2.18)$$

# CAPITOLO 3

## CARATTERIZZAZIONE DELLA POROSITÀ

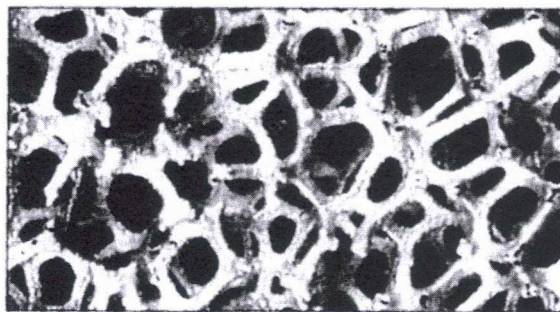
### 3.1 Definizione di porosità

La porosità è una grandezza scalare ed è definita dal rapporto tra il volume dei pori ( $V_p$ ) ed il volume totale del materiale ( $V_t$ ).

$$\phi = \frac{V_p}{V_t} \quad (3.1)$$

La porosità va distinta in porosità assoluta, ovvero quella totale, da quella effettiva che quantifica solamente i pori comunicanti.

Un solido è detto poroso quando contiene cavità, canali, interstizi (Figura 3-1).



**Figura 3-1** Una schiuma metallica.

Molti materiali sono porosi, per esempio il sughero, il legno, le rocce, le ossa, ecc.

I materiali studiati nel corso della presente tesi, sono solidi cellulari aventi una struttura porosa di dimensioni e forma ben definiti.

Il termine cella indica il piccolo compartimento che costituisce l'unità base della struttura porosa di un solido cellulare.

Se le celle sono connesse attraverso facce aperte, ci si riferisce ad una porosità aperta, in caso contrario si fa riferimento ad una porosità chiusa.

Molte proprietà fisiche come la densità, la conduttività termica, la forza e la resistenza meccanica dipendono dalla porosità del materiale.

La porosità ha interesse non solo in campo industriale nel campo delle membrane, delle ceramiche e dei catalizzatori, ma anche nello studio delle rocce al fine di quantificare gli idrocarburi e l'acqua contenuti al loro interno.

Dalla porosità dipendono anche le interazioni tra il solido e l'acqua.

### 3.2 Tipologie di pori

I pori contenuti all'interno del materiale non sono tutti uguali, ma si differenziano in vari tipi.

Una prima classificazione può essere fatta descrivendo la loro accessibilità ad un fluido esterno.

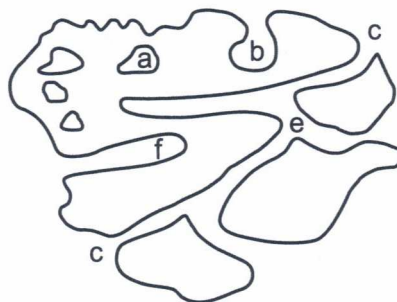
I pori isolati dai loro vicini sono detti chiusi (Figura 3-2 a).

Essi influenzano le proprietà macroscopiche del materiale ma sono inattivi per quanto riguarda le reazioni chimiche.

Al contrario, i pori che sono in comunicazione tra di loro o con una superficie esterna sono detti aperti (figura 3-2 b, c, e, f).

Quest'ultimi si suddividono in pori ciechi (blind pores) quando sono aperti solo ad una estremità (Figura 3-2 b, f), oppure in pori attraversanti (through pores) quando comunicano con altri attraverso più estremità (Figura 3-2 e).

I pori possono essere classificati anche in base alla loro forma, suddividendosi in pori cilindrici (Figura 3-2 f), sferici, a collo di bottiglia (Figura 3-2 b), a piani, ecc.



**Figura 3-2**



### 3.2.1 Parametri caratterizzanti lo studio dei pori

Per descrivere un materiale poroso, oltre alla porosità definita nella formula (3.1), è necessario definire altre caratteristiche:

#### 1) Densità

Densità vera: densità del materiale escluso i pori (densità della matrice solida).

Densità apparente: densità del materiale incluso i pori chiusi ed inaccessibili.

Densità massiva (bulk density): densità del materiale incluso tutti i tipi di pori, chiusi ed aperti.

Essa è definita dal rapporto tra la massa ed il volume dove nel volume viene considerato il volume della fase solida, dei pori chiusi e di quelli aperti.

#### 2) Volume del poro ( $V_p$ ).

#### 3) Area superficiale

Essa è l'area accessibile (rilevabile) della superficie solida per unità di massa del materiale.

Al fine di calcolarne il valore, si considera il caso ideale in cui un centimetro cubo di materiale è frammentato in cubetti di dimensioni uguali tra di loro aventi lunghezza dello spigolo pari ad 1.

La superficie di ciascun cubo è pari a  $6l^2$  ed il numero di cubetti è pari a  $\frac{1}{l^3}$ .

L'area totale è quindi data dal prodotto tra  $6l^2$  ed  $\frac{1}{l^3}$ .

L'area superficiale per un grammo di solido (superficie specifica A) è quindi:

$$A = \frac{6}{\rho l} \quad (3.2)$$

dove:

$\rho$ : densità vera del materiale.

Dalla (3.2) si vede che la superficie specifica è inversamente proporzionale alla taglia delle particelle costituenti.

In generale, il caso ideale supposto nella (3.2) di avere dimensioni uguali non accade quasi mai. Nei casi pratici infatti, quello che accade è di avere una distribuzione di dimensioni dei pori.

Qui di seguito allora, verrà mostrata la dipendenza della superficie specifica (A) dalla forma che assumono le varie tipologie di pori ipotizzando che vi sia una distribuzione delle dimensioni dei pori.

- Pori cubici

Si supponga che dopo aver diviso un centimetro cubo di solido in tanti cubi vi siano  $n_1$  cubi di lunghezza  $n_1$ , ...,  $n_i$  cubi di lunghezza  $l_i$ .

La formula della superficie specifica è:

$$A = \frac{6}{\rho L} \cdot \frac{\sum (v_i \lambda_i^2)}{\sum (v_i \lambda_i^3)} \quad (3.3)$$

dove:

$v_i$  : rappresentano le frazioni di cubi sul numero totale N aventi lunghezza  $l_i$ .

$\lambda_i$  : sono dati dalle seguenti espressioni:  $\lambda_1 = l_1 / L$ , ...,  $\lambda_i = l_i / L$ .

L: è la lunghezza caratteristica, ovvero la lunghezza più frequente (in una distribuzione di pori è quella che si ha in corrispondenza della Gaussiana con il valore massimo).

Se la distribuzione dei pori rimane della stessa forma durante la macinazione, il secondo fattore della (3.3) rimane costante e si può quindi scrivere:

$$A = \frac{f_c}{L\rho} \quad (3.4)$$

dove:

$f_c$  : approssima il valore sei quando il secondo fattore della (3.3) approssima l'unità, ovvero quando i pori contenuti nel materiale sono della stessa dimensione per cui l'equazione (3.4) si riduce alla forma (3.2).

- Pori sferici

Si ottengono espressioni uguali alla (3.3) ed alla (3.4) dove L e  $\lambda$  si riferiscono ai diametri dei pori.

- Pori a forma di barra

Si considerano barre di lunghezza  $l_i$  e di sezione quadrata aventi come lato del quadrato  $d_i$ .

Si può dimostrare che se le barre sono molto lunghe e strette la superficie specifica è data dalla formula (3.5):

$$A = \frac{4}{D\rho} \cdot \frac{\sum (v_i \delta_i^2)}{\sum (v_i \delta_i^3)} \quad (3.5)$$

dove:

$D$ : spessore più frequente.

$\delta_i$ : sono dati dalle seguenti espressioni:  $\delta_1 = d_1 / D, \dots, \delta_i = d_i / D$ .

$v_i$ : rappresentano le frazioni di barre sul numero totale  $N$  aventi lunghezza  $l_i$ .

Per una distribuzione costante si ottiene:

$$A = \frac{f_v}{D\rho} \quad (3.6)$$

dove:

$f_v$ : approssima il valore 4 quando il secondo fattore della (3.5) si avvicina all'unità.

- Pori cilindrici

Formule simili alla (3.5) ed alla (3.6) si ottengono indicando stavolta con  $D$  non lo spessore della barra, bensì il diametro.

- Pori a forma di piatto

Si considerano pori a forma di piatto quadrato di lato  $d_i$  e di spessore  $t_i$ .

Se i piatti sono fini, si ottiene la seguente formula:

$$A = \frac{2}{T\rho} \cdot \frac{\sum (v_i \tau_i^2)}{\sum (v_i \tau_i^3)} \quad (3.7)$$

dove:

T: spessore più frequente.

$\tau_i$ : sono dati dalle seguenti espressioni:  $\tau_1 = t_1/T$ , ...,  $\tau_i = t_i/T$ .

$v_i$ : rappresentano le frazioni di piatti sul numero totale N aventi lunghezza  $l_i$ .

Se i pori hanno le stesse dimensioni si ricava l'equazione (3.8):

$$A = \frac{f_p}{T\rho} \quad (3.8)$$

dove:

$f_p$ : approssima il valore 2.

In tutte le tipologie di pori, il parametro che determina il valore della superficie specifica è la dimensione minima, come per esempio lo spessore nei pori a forma di barre o di piatto.

Il valore sperimentale che si ottiene della superficie specifica non è un valore assoluto, bensì varia a seconda del metodo utilizzato.

Molto spesso, anziché utilizzare un singolo valore di area superficiale, per caratterizzare un materiale poroso si preferisce fornire tre definizioni di area superficiale:

- GSA (Geometric surface area)

Con essa si intende l'area della forma geometrica del poro escludendo la mesoporosità e la microporosità.

- TSA (Total surface area)

E' considerata la massima area superficiale che un materiale poroso può esibire, senza considerare l'assorbimento a più strati ed effetti di 'activated diffusion'.

TSA può anche essere considerata l'area messa a disposizione ad una molecola di gas.

Sebbene la determinazione di TSA è ancora materia di discussione, uno dei metodi per calcolarla consiste nell'utilizzare come esperimento l'assorbimento di diossido di carbonio nel materiale alla temperatura di 273 - 293K ed utilizzare l'equazione di Dubinin-Radushkevich (DR) al fine di interpretare l'isoterma.

Questo metodo permette di calcolare il volume del microporo che sarà convertito in TSA.

- ESA

Rappresenta l'area che un materiale sembra possedere misurata dalle isoterme di assorbimento usando un gas ben definito.

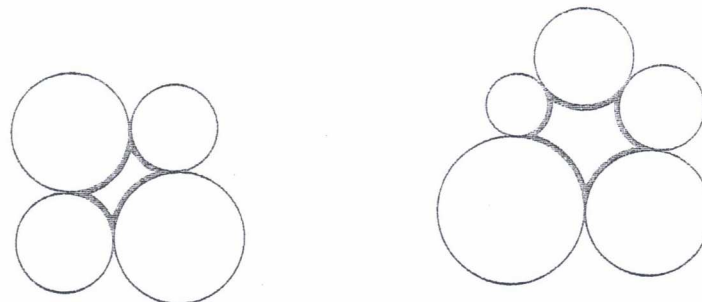
I metodi sperimentali permettono di calcolare la superficie specifica del materiale ( $m^2 / g$ ) e, attraverso le formule viste in precedenza, si può ricavare la dimensione del poro.

Quando i pori non hanno esattamente tutti le stesse dimensioni è sempre possibile, utilizzando per esempio la formula inversa dell'equazione (3.4), calcolarne la dimensione media.

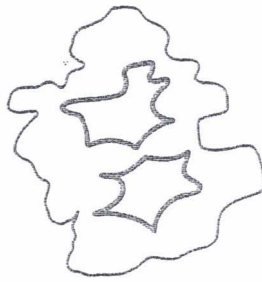
#### 4) Superficie esterna ed interna ad un poro

Le linee scure di Figura 3-3 e 3-4 rappresentano la superficie interna, mentre quelle più chiare si riferiscono alla superficie esterna.

Le crepe e le fessure che si sviluppano profondamente all'interno della particella contribuiscono alla superficie interna, mentre le incavature superficiali che sono più larghe che profonde vanno ad aumentare la superficie esterna.



**Figura 3-3**



**Figura 3-4**

5) Grandezza del poro (pore size)

Con essa ci si riferisce al diametro del poro, ovvero alla distanza tra due opposti muri nel poro nel caso sia esso di forma sferica o cilindrica, quando invece i pori presentano una struttura a pila la dimensione del poro si riferisce alla distanza tra due piani.

6) Forma del poro

Le particelle di una polvere fina (particelle primarie) sono incollate più o meno fortemente dalla forza superficiale per formare le particelle secondarie.

Si definisce aggregato l'assemblaggio che si viene a creare tra le particelle quando la forza tra le giunzioni è debole.

A temperature più elevate invece o a seguito dell'applicazione di una pressione, le particelle primarie diventano fortemente unite e le particelle secondarie vengono dette agglomerate.

Gli spazi vuoti tra le particelle primarie con le particelle secondarie, insieme a quelli che si vengono a creare tra le particelle secondarie formano un sistema di pori.

Le principali forme di pori sono sferiche e a forma di piani.

Le particelle primarie dei gel di silice sono circa sferici e della stessa dimensione, mentre quelle dei gel d'alluminio hanno forma a piani.

7) Distribuzione dei pori (pore size distribution)

A causa delle forme variabili ed irregolari dei pori, non è possibile dare un valore preciso di larghezza del poro come nel caso ideale della formula (3.2), quindi molto spesso si ottiene la distribuzione delle dimensioni dei pori.

Uno dei metodi più chiari per rappresentare la distribuzione delle dimensioni dei pori è l'istogramma.

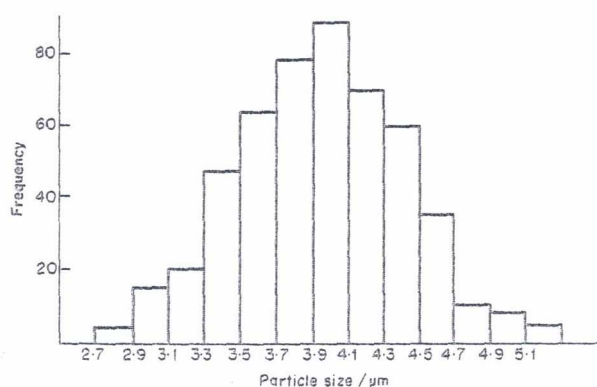
Supponiamo che il diametro di 500 pori sferici contenuti in un materiale poroso sia compreso tra 2.7 e 5.3  $\mu\text{m}$ , e che questo range di dimensioni sia a sua volta diviso in tredici classi (1) 2.7 - 2.9  $\mu\text{m}$ , 2) 2.9 – 3.1  $\mu\text{m}$ ,... ).

Nella tabella sottostante, per ogni classe ne viene riportata la dimensione media ed il numero corrispondente di pori che vi appartengono.

Dimensione poro ( $\mu\text{m}$ )	2.8	3.0	3.2	3.4	3.6	3.8	4.0	4.2	4.4	4.6	4.8	5.0	5.2
N° di particelle	4	15	20	47	63	78	88	69	59	35	10	8	4

**Tabella 3.1**

Si può quindi disegnare un istogramma in cui per ogni campo di dimensioni viene riportato il numero di pori (frequency) aventi quella taglia (Figura 3-5).



**Figura 3-5**

Per rappresentare la distribuzione dei pori, si possono utilizzare anche la distribuzione Gaussiana (legge normale) e quella log-normale.

La distribuzione Gaussiana della dimensione del poro è:

$$y = \frac{1}{\sigma_n \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(l-T)^2}{2\sigma_n^2}} \quad (3.9)$$

dove:

y: densità di probabilità.

l: diametro del poro.

T : media aritmetica del diametro di tutti i pori nel campione.

$\sigma_n$  : è la deviazione standard data dalla formula (3.10).

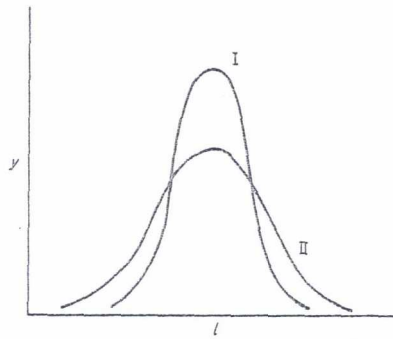
$$\sigma_n = \sqrt{\frac{\sum (l-T)^2 n_i}{N}} \quad (3.10)$$

Nella formula (3.10) N è il numero totale di pori nel campione.

La frazione  $n_j/n$  di pori che hanno diametro compreso tra  $l'$  ed  $l''$  è data dalla formula (3.11):

$$\frac{n_j}{N} = \frac{1}{\sigma_n \sqrt{2\pi}} \int_{l'}^{l''} e^{-\frac{(l-l')^2}{2\sigma_n^2}} dl \quad (3.11)$$

Disegnando la densità di probabilità  $y$  in funzione di  $l$  si ottiene la Figura 3-6:



**Figura 3-6** La curva I ha una distribuzione più uniforme rispetto alla curva II.

La forma appuntita del picco è determinata dalla deviazione standard.

Più piccolo è il valore di  $\sigma_n$ , più stretto è il picco.

L'espressione della distribuzione log–normale invece è data dalla formula (3.12):

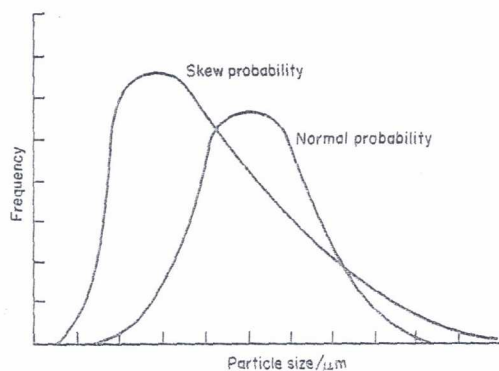
$$y = \frac{1}{\ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln l - \ln l_g)^2}{2 \ln^2 \sigma_g}} \quad (3.12)$$

dove:

$l_g$  : media geometrica di  $l$ .

La curva log–normale è ottenuta disegnando la frequenza dei pori contro  $\ln l$  (Figura 3- 7).





**Figura 3-7** La curva storta rappresenta la distribuzione log-normale

Le curve di distribuzione di Figura 3-6 e la 'skewed curve' di Figura 3-7 possono essere viste come istogrammi in cui gli intervalli di dimensioni dei pori (classi) sono molto piccoli e le rispettive distribuzioni seguono la legge normale e quella log-normale.

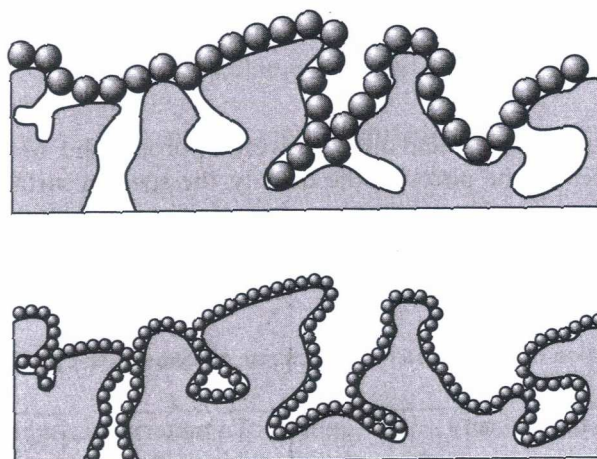
In realtà, può accadere che le curve di distribuzione ottenute con i dati sperimentali abbiano un aspetto più irregolare di quelle ideali di Figura 3-6 e di Figura 3-7 dovuto al fatto che il numero di pori nel materiale è limitato.

Alcuni dei parametri caratteristici visti sopra (es: area superficiale, distribuzione dei pori, dimensione del poro, ecc.) dipendono dal metodo usato.

I metodi infatti che si basano sull'assorbimento delle molecole nelle cavità misurano soltanto i pori aperti, mentre le tecniche di spettroscopia e diffrazione riescono a calcolare anche i pori non comunicanti.

Pur utilizzando uno stesso metodo (es: BET, ovvero una tecnica per studiare la porosità del materiale che si basa sul far assorbire al campione poroso del gas), alcuni valori citati in precedenza che caratterizzano il poro (es: area superficiale, volume totale, ecc.) possono variare a seconda della dimensione della molecola utilizzata nell'esperimento.

Come si può notare in Figura 3-8, nella parte in basso della stessa sono state utilizzate molecole di gas più piccole e l'area superficiale risultante dall'esperimento è più grande rispetto a quella che si ottiene utilizzando molecole più grandi.



**Figura 3-8**

### 3.2.2 Classificazione dei pori

Uno dei parametri più importanti è la dimensione del poro, ma, a causa delle forme variabili ed irregolari dei pori, non è possibile dare un valore preciso di larghezza del poro (pore size), e quindi molto spesso si utilizzano le distribuzioni delle dimensioni dei pori (pore size distribution).

Qualora il materiale contenga pori di dimensione molto diversa, la loro distribuzione dimensionale risulterà allargata (broad distribution).

Una classificazione dei pori in base alla loro larghezza media è stata fatta originariamente da Dubinin e successivamente è stata adottata dallo IUPAC.

Le dimensioni dei pori sono quindi state classificate in tre regioni:

Tipo di porosità	Larghezza dei pori (nm)
microporosità	< 2
mesoporosità	2 < pore size < 50
macroporosità	> 50

**Tabella 3.2**

Nella classe dei micropori è utile suddividere i pori in altre due sottoclassi:

- ultramicropori con larghezza minore di 0.5 nm.
- supermicropori con larghezza compresa tra 1 e 2 nm.

Le diverse tipologie di porosità riportate in Tabella 3.2 sono state classificate in base al tipo di trasporto che avviene all'interno dei pori (Figura 3-9).

I micropori sono della stessa larghezza delle molecole di assorbimento e ne possono contenere una, due o anche tre: il meccanismo di trasporto principale è il cosiddetto 'Activated Transport' (Figura 3-9).

Nei materiali mesoporosi invece, il trasporto dominante è la diffusione di Knudsen.

La diffusione di Knudsen avviene quando i pori sono delle stesse dimensioni o più piccoli del libero cammino medio e di conseguenza le molecole sbattono frequentemente contro la parete del poro (Figura 3-9).

La diffusione di Knudsen è descritta dalla relazione di Einstein:

$$D(c) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6Nt} \left\langle \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \right\rangle$$

dove:

D: è il coefficiente di auto-diffusione che dipende dalla concentrazione c.

N: è il numero totale di molecole nel sistema.

$\mathbf{r}_i$ : è il vettore di posizione della molecola i-esima.

Nei materiali mesoporosi, oltre alla diffusione di Knudsen, può avvenire anche la diffusione superficiale, la quale è sensibile alle caratteristiche di assorbimento date dalla combinazione solido-molecola (Figura 3-9).

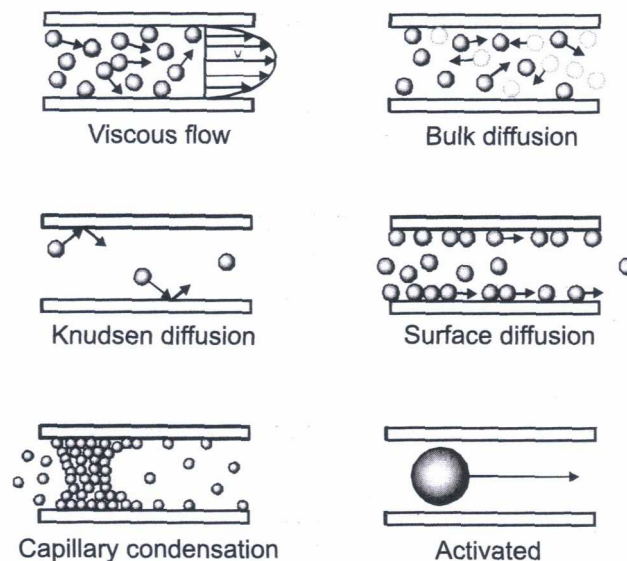
Se una componente ha una volatilità sufficientemente bassa, possono avvenire sia un assorbimento a più strati, sia un trasporto capillare, comportando quindi un arricchimento del flusso delle specie condensabili lungo i muri dei pori.

I mesopori sono caratterizzati da cicli di isteresi durante l'assorbimento ed il degassamento effettuati ad alte pressioni di assorbimento.

I macropori invece sono molto più grandi della lunghezza di libero cammino medio del gas assorbito.

Il trasporto dominante nei macropori è la diffusione molecolare (detta anche bulk diffusion, vedi Figura 3-9) e se vi è la presenza di un gradiente di pressione, si ha un flusso (viscous flow, Figura 3-9).

La permeabilità totale attraverso i macropori è più alta rispetto ai micro- e mesopori.



**Figura 3-9**

### 3.3 Metodi di misura della porosità

Esistono vari metodi di misura della porosità, alcuni di essi sono:

- Porosimetro a mercurio ( Mercury Intrusion Porosimetry MIP)

E' la tecnica più usata per studiare la macroporosità e la mesoporosità nei materiali in un range che va dai 3.5 nm ai 300  $\mu$  m.

Il porosimetro a mercurio non è adatto a studiare la microporosità e nemmeno la porosità in materiali friabili perché le pressioni elevate che utilizza lo strumento possono danneggiare il materiale.

Per introdurre il mercurio nei pori del materiale è necessario applicare una certa pressione.

Il mercurio infatti, in assenza di pressione, non bagna la superficie del materiale a causa del suo angolo di contatto  $\vartheta$  di circa  $140^\circ$ .

Nel 1921 Washburn propose la seguente relazione per calcolare il raggio del poro in funzione della pressione applicata:

$$r = -\frac{2\gamma \cos \vartheta}{\Delta p} \quad (3.13)$$

dove:

$r$  ( $\mu\text{m}$ ): nel modello utilizzato da Washburn è il raggio di un poro cilindrico.

$\gamma$  ( $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ): è la tensione superficiale.

$\Delta p$  ( $\text{MPa}$  o  $\text{MN} \cdot \text{m}^{-2}$ ): è la pressione richiesta per inserire il mercurio nel materiale.

$\vartheta$ : angolo di contatto.

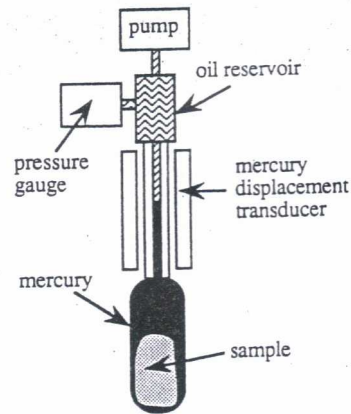
L'equazione (3.13) è un caso speciale dell'equazione di Young Laplace:

$$\Delta p = -\gamma \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.14)$$

dove:

$r_1$  ed  $r_2$ : sono i principali raggi di curvatura del menisco del mercurio nel poro cilindrico.

La struttura base di un porosimetro a mercurio è quella di Figura 3-10.



**Figura 3-10**

Esso consiste di una pompa da vuoto per il degassamento dei pori nel campione.

Il campione degassato tramite la pompa a vuoto viene inserito in un bulbo contenente mercurio.

Il bulbo contenente il mercurio è collegato ad un'asta calibrata e riempita di mercurio.

La misura consiste nel pressurizzare il mercurio nei pori nel campione tramite una pompa ed andare a misurare la quantità di mercurio che è entrata in funzione della pressione applicata.

Si fanno quindi due misure:

- 1) calcolo della pressione applicata.
- 2) diminuzione del mercurio nell'asta calibrata dopo che è entrato nei pori.

La seconda misura può essere fatta con un metodo di contatto, ovvero misurando la resistenza elettrica di un filo di platino inserito coassialmente nell'asta, oppure misurando la capacità tra la colonna di mercurio ed il piatto coassiale fuori dall'asta.

Il porosimetro a mercurio può operare a gradini oppure in un modo dinamico che consiste nell'alzare continuamente la pressione a velocità costante e andando a registrare per ogni pressione il corrispondente livello di mercurio entrato nei pori.

Gli strumenti moderni offrono un range di pressione che va da 0.11 MPa a 414 Mpa.

Con il porosimetro a mercurio si possono ottenere vari risultati:

- 1) Densità

La densità massiva  $\rho_b$  (bulk density) è definita nel seguente modo:

$$\rho_b = \frac{1}{v_c + v_p + v_v} \quad (3.15)$$

dove:

$v_c$  : è il volume del materiale.

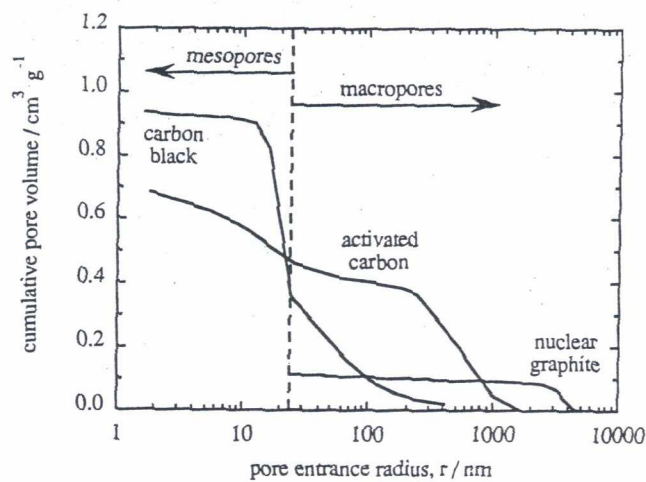
$v_p$  : è il volume dei pori aperti.

$v_v$  : è il volume degli spazi vuoti tra i pori.

## 2) Distribuzione dei pori

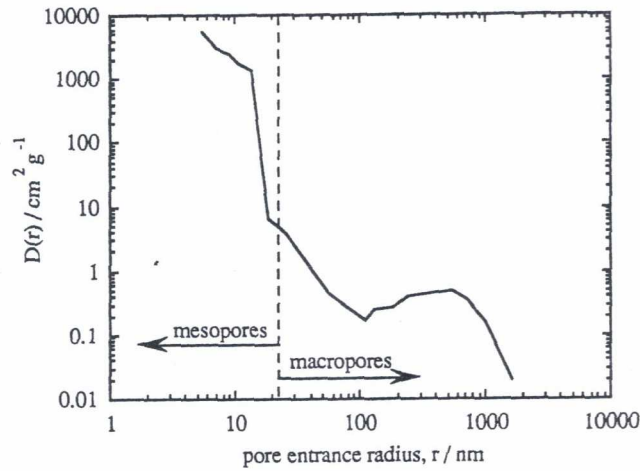
I dati forniti dal porosimetro sono spesso presentati come una distribuzione del volume cumulativo dei pori aperti, ovvero l'ammontare cumulativo del mercurio introdotto ( $v$ ) espresso in  $cm^3 \cdot g^{-1}$  in funzione del raggio  $r$  ottenuto dalla pressione misurata attraverso l'equazione (3.13).

Un esempio di distribuzione dei pori ottenuta con il porosimetro a mercurio è data in Figura 3-11.



**Figura 3-11** Esempio di distribuzione dei pori per diversi carboni.

Distribuzioni differenziali dei pori si possono disegnare mettendo in ordinata  $D(r) = -dv/dr$  in funzione del raggio del poro (Figura 3-12).



**Figura 3-12** Distribuzione differenziale dei pori dell' 'Activated Carbon' di Figura 3-11.

L'ampiezza della distribuzione è 5 ordini più grande rispetto a quello di Figura 3-11.

Un altro modo di rappresentare le distribuzioni dei pori è quello di utilizzare la densità di probabilità  $f(r)$  disegnandola in funzione del raggio  $r$  (Figura 3-13).

Se  $v_p$  è il volume totale dei pori aperti, il volume totale introdotto  $v_p(1)$  nei pori di raggio  $r_1$  ad una pressione equivalente tale da consentirne l'accesso è dato da:

$$\frac{v_p(1)}{v_p} = \int_{r_{\max}}^{r_1} \frac{v_p(r)}{v_p} f(r) dr \quad (3.16)$$

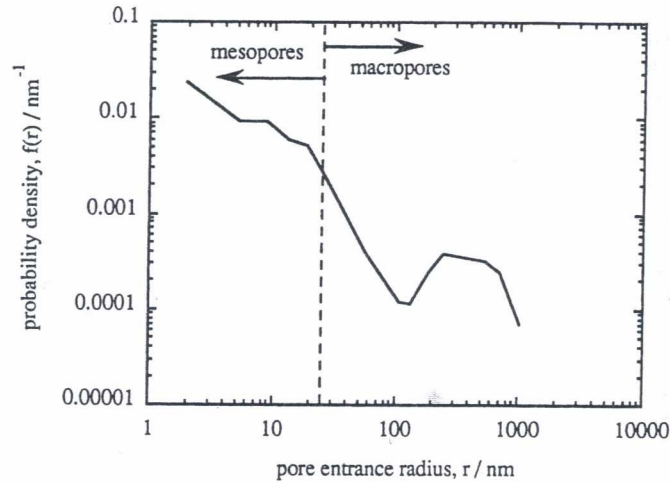
dove:

$v_p(r)$ : è il volume dei pori di raggio  $r$ .

Dalla formula (3.16) segue:

$$f(r) = \frac{d v_p(1)}{dr v_p} \quad (3.17)$$





**Figura 3-13**

3) Distribuzione dell'area superficiale

Il prodotto tra il volume differenziale di mercurio introdotto nel poro con una certa pressione  $p$  può essere relazionato al decremento dell'energia superficiale nel muro del poro:

$$pdv = -(\gamma_s - \gamma_i)dA \quad (3.18)$$

dove:

$\gamma_s$ : è l'energia della superficie solido-vapore del muro del poro.

$\gamma_i$ : è l'energia della superficie d'interfaccia tra il muro del poro ed il mercurio.

$dA$ : è l'area del muro del poro coperta dal mercurio introdotto.

La relazione tra  $\gamma_s$ ,  $\gamma_i$  e  $\gamma$  è data dall'equazione di Young-Duprè:

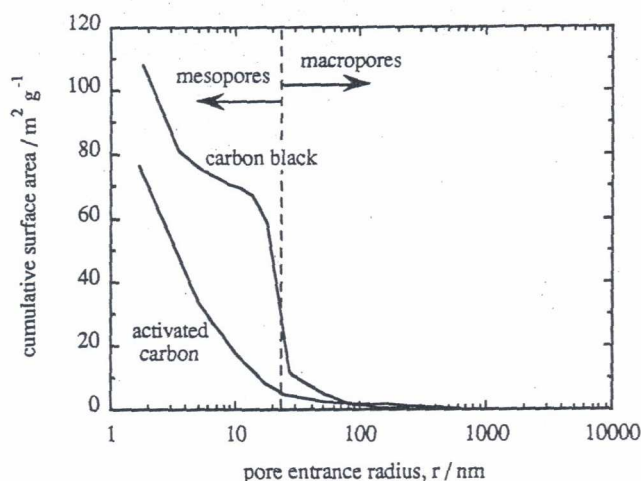
$$(\gamma_s - \gamma_i) = \gamma \cos \vartheta \quad (3.19)$$

Sostituendo la formula (3.19) nella (3.18) si ottiene la formula dell'area cumulativa superficiale  $A(p)$  ad una certa pressione  $p$ :

$$A(p) = -\frac{1}{\gamma \cos \vartheta} \int_{P_{\min}}^p p dv \quad (3.20)$$

Per un poro cilindrico, nella (3.20) si può andare ad esprimere  $p$  in funzione del raggio usando la (3.13) al fine di ottenere  $A(r)$  in funzione di  $r$ .

In questo modo si riesce ad ottenere un grafico come quello di Figura 3-14.



**Figura 3-14**

Sebbene il porosimetro a mercurio sia una delle tecniche più utilizzate, esso soffre di alcuni limiti:

1) Tensione superficiale e angolo di contatto

Di solito come valore di tensione superficiale  $\gamma$  viene assunto il valore  $480 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  (valore che fu adottato da Ritter e Drake nei loro primi lavori), però questo valore può cambiare facilmente se nel mercurio sono presenti delle impurità (il mercurio è propenso alle contaminazioni).

Dalla formula di Young-Duprè (3.19) si può notare che il valore di  $\vartheta$  (angolo di contatto) dipende da  $\gamma_s$  (energia della superficie solido-vapore del muro del poro) e da  $\gamma_i$  (energia della superficie d'interfaccia tra il muro del poro ed il mercurio).

Molto spesso si assume il valore di  $\vartheta$  pari a  $140^\circ$  quando il mercurio è a contatto con i solidi.

Tuttavia, nelle misure si è potuto constatare che il valore di  $\vartheta$  varia dai  $130^\circ$  ai  $150^\circ$ , dando un errore nelle misure del 16% nella determinazione del raggio.

Addirittura per alcuni solidi, come ebbero modo di misurare Winslow e Diamond nel caso dei cementi,  $\vartheta$  può anche assumere valori tra  $105-117^\circ$ .

L'angolo di contatto del mercurio può anche dipendere dallo stato chimico e fisico della superficie solida e anche dal fatto se il mercurio sta penetrando nella superficie o si sta ritirando da essa.

## 2) Il modello cilindrico

L'equazione (3.13) fu scritta da Washburn adottando un sistema di pori cilindrici non intersecanti.

Avendo a che fare con un altro sistema di pori, per esempio a forma di piatti paralleli,  $r_2$  nell'equazione (3.14) diventa infinito e la formula (3.13) si trasforma nella seguente:

$$r = \frac{\gamma \cos \vartheta}{\Delta p} \quad (3.21)$$

C'è un limite inferiore di 3.5 nm al raggio che può essere determinato con il porosimetro a mercurio poiché per dimensioni del poro paragonabili a quelle delle molecole cessa di valere il concetto di menisco del mercurio creato all'interno del poro.

## 3) Alta pressione con possibile danno al campione

Alte pressioni, aggravate dalla presenza di pori chiusi che aumentano gli stress locali, possono danneggiare il campione.

## 4) Effetti della rete di pori

L'equazione (3.13) si basa su un modello di pori cilindrici non interconnessi.

In molti materiali porosi i pori sono di diverse dimensioni e interconnessi tra di loro.

Il riempimento e l'espulsione del mercurio dal materiale poroso sono dominati dalla filtrazione del mercurio attraverso la matrice porosa.

Alcune delle conseguenze della rete di pori è rappresentata in Figura 3-15.

Si supponga di avere una rete di pori con delle cavità aperte con larghezze diverse ( $1 > 2 > 3$ ).

Secondo l'equazione (3.13), il mercurio potrà entrare nelle cavità 1, 2, 3 utilizzando valori di pressioni decrescenti ( $p_1 < p_2 < p_3$ ).

L'entrata del mercurio nel materiale poroso è controllata dalla larghezza delle aperture, quindi nelle misure con il porosimetro a mercurio il raggio misurato è di solito riferito a quello di entrata.

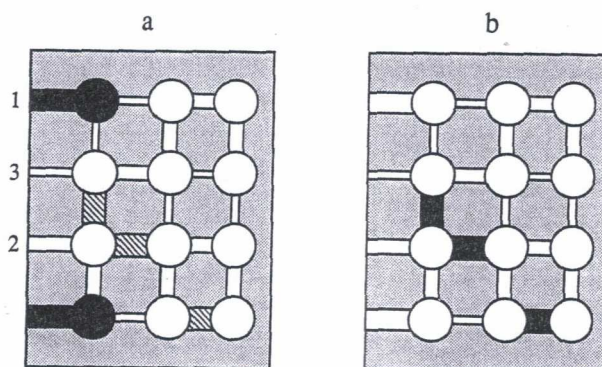
Nella Figura 3-15 a) si vede la penetrazione del mercurio applicando una pressione  $p_1$ .

Le zone ombreggiate, pur essendo di larghezza 1, non vengono riempite perché sono riparate da aperture più piccole le quali non permettono il passaggio del mercurio perché la pressione applicata  $p_1$  è minore di quella che esse richiederebbero.

In questo caso, il volume cumulativo del poro dipende dalla disposizione dei pori nella rete, perciò la distribuzione dei pori ottenuta utilizzando un modello di pori non intersecanti dà un risultato falsato.

La parte b) invece di Figura 3-15 mostra l'espulsione del mercurio dal materiale applicando una pressione minore di  $p_1$ .

Le cavità ombreggiate nella parte a), dopo l'espulsione del mercurio, si vede nella parte b) che trattengono al loro interno il mercurio perché esse hanno perso il contatto con la superficie esterna durante l'espulsione del mercurio.



**Figura 3-15**

##### 5) Effetti di isteresi

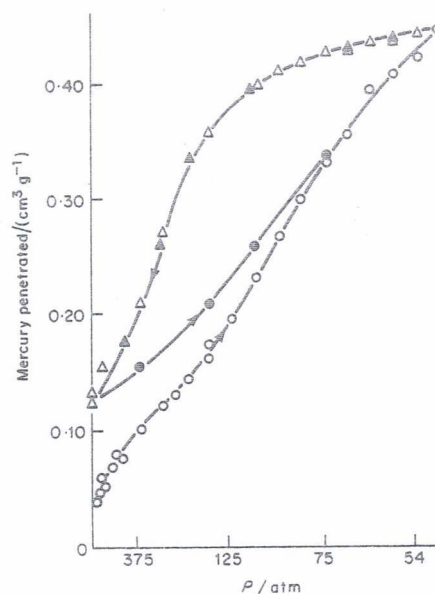
Gli effetti di isteresi si hanno durante l'assorbimento e l'espulsione del mercurio.

Essi sono caratterizzati dal trattenimento di quantità di mercurio alla fine del ciclo di depressurizzazione.

In questo modo le curve di volume in funzione della pressione durante l'assorbimento e l'espulsione non coincidono.

Un tipico esempio è riportato in Figura 3-16.

Quando la pressione del mercurio è stata ridotta al minimo per consentire l'espulsione del mercurio, una certa quantità di mercurio resta nel campione, cosicché alla seconda fase di assorbimento la curva (pallini neri) segue un andamento diverso dalla prima (pallini bianchi), mentre le curve di espulsione nelle due diverse fasi sono identiche (triangoli bianchi e neri).



**Figura 3-16**

Come causa di isteresi è stato proposto il fatto che quando un liquido avanza lungo la superficie e poi si ritrae cambia l'angolo di contatto.

Lowell e Shields dimostrarono che le curve di assorbimento e di espulsione coincidono se un piccolo angolo di contatto è usato per l'espulsione.

Conner invece sostenne che l'angolo di contatto non può spiegare quanto avviene in un porosimetro a mercurio.

Egli avanzò l'idea che l'isteresi sia dovuta agli effetti di filtrazione.

Per spiegare questi fenomeni usò il modello del poro a 'bottiglia d'inchiostro'.

Supponendo che il collo della bottiglia sia di raggio  $r_n$  ed il corpo della stessa di raggio  $r_b$ , per ottenere il riempimento del poro si deve applicare una pressione pari a :

$$\Delta p_n = -\frac{2\gamma \cos \vartheta}{r_n} \quad (3.22)$$

Per svuotare il poro invece si deve applicare una pressione di:

$$\Delta p_b = -\frac{2\gamma \cos \vartheta}{r_b} \quad (3.23)$$

Essendo  $r_n < r_b$ , di conseguenza  $\Delta p_n > \Delta p_b$ , quindi lo svuotamento del poro con la depressurizzazione avviene a una pressione più bassa di quella di riempimento causando l'isteresi.

L'isteresi infine può anche essere provocata dagli effetti della rete di pori vista al punto 4).

Confrontando il porosimetro a mercurio con la tecnica di assorbimento del gas, si può notare che il range di distribuzione dei pori del porosimetro a mercurio (3.5nm-300  $\mu m$ ) è sovrapponibile parzialmente al range di distribuzione della tecnica dell'assorbimento a gas (2-50 nm) e questo rende le due tecniche comparabili.

I risultati sono variabili, visto i limiti delle due tecniche.

Di solito si utilizza un fattore di spostamento per portare una distribuzione sopra l'altra.

Per far questo, si normalizza il volume di mercurio introdotto e quello di gas assorbito ad un punto di riferimento nell'asse delle ascisse della distribuzione (raggio del poro), oppure si sposta l'asse x aggiustando l'angolo di contatto  $\vartheta$ .

- Analisi di immagini (Image analysis)

L'analisi di immagini (image analysis) è la valutazione quantitativa di caratteristiche superficiali (generalmente mesoporosità e macroporosità) create dalla microscopia ottica e dalla microscopia elettronica.

Uno dei principali vantaggi di questa tecnica è che, a differenza di altri metodi (es: porosimetro a mercurio), non è necessario assumere un modello di pori.

La tecnica consiste nell'osservare con il microscopio ottico o con il microscopio elettronico delle sezioni bi-dimensionali levigate contenenti i pori da analizzare.

Il microscopio ottico può analizzare pori più grandi di  $1\ \mu m$ , mentre il microscopio a scansione elettronica (SEM Scanning electron microscopy) riesce ad analizzare dimensioni di pori più grandi di  $0.05\ \mu m$ .

Una volta le dimensioni dei pori venivano misurate a mano.

Negli ultimi tempi invece, grazie all'uso del computer si possono memorizzare notevoli quantità di dati sui quali eseguire sofisticate analisi ed elaborazioni.

Per esempio, i computer hanno provveduto a dare delle soluzioni ad alcuni problemi che esistevano in passato:

- 1) La sezione trasversale è una figura bidimensionale complessa e non semplice da definire.
- 2) Un grande numero di pori deve essere misurato per garantire che i risultati siano statisticamente significativi.
- 3) La stima di una struttura tridimensionale dalle sezioni bidimensionali pone difficoltà matematiche e statistiche.

Dall'elaborazione dei dati immagazzinati nel computer è possibile ottenere le seguenti informazioni:

- La porosità totale come percentuale della superficie.
- Le distribuzioni delle dimensioni dei pori.
- Analisi della forma del poro, diametro del poro, ecc.

### 3.4 Studio della porosità con tecniche NMR

La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR), assieme alle sue tecniche (Magnetic Resonance Relaxation MRR, Magnetic Resonance Imaging MRI, Magnetic Resonance Cryoporometry MRC, Diffusometry), permette di studiare il grado di porosità dei materiali.

L’NMR permette di ottenere informazioni che con altri metodi non è possibile ottenere.

I campioni porosi usualmente studiati con alcune tecniche (porosimetro a mercurio, microscopia elettronica a scansione (SEM),...) molto spesso non sono utilizzabili per altre misure successive, invece l’NMR è una tecnica non invasiva e non distruttiva.

L’NMR permette di definire la porosità di un materiale, la distribuzione dei pori e le loro dimensioni.

Per far ciò, essa si basa sulla rilevazione dei nuclei di  $^1H$  dell’acqua che entra nei pori.

Le tecniche NMR sono molto utilizzate nei reperti archeologici (es: legno che per molti anni è stato nei fondali del mare), nei materiali culturali (es: studio del grado di umidità degli affreschi), nello studio dei materiali idrorepellenti, ecc.

Nel caso del legno per esempio, esso è un materiale poroso che assorbe facilmente l’acqua e se quest’ultima presenta delle impurità, può favorire il crearsi della muffa all’interno del materiale.

L’ interazione dei materiali con l’acqua è una delle principali cause di deterioramento degli stessi.

Molti processi dell’industria riguardano il flusso dei fluidi attraverso i mezzi porosi.

Le misure NMR sono particolarmente adatte a studiare le proprietà di deposito (storage) e di trasporto (transport) dei fluidi nei mezzi porosi.

#### 3.4.1 Descrizione del flusso dei fluidi nei mezzi porosi

Per descrivere il flusso dei fluidi nei mezzi porosi si usano due modelli:

- Descrizione microscopica

In questa descrizione si usano le equazioni di continuità per descrivere la conservazione del momento, dell’energia e della massa all’interno del fluido specificando le condizioni al contorno ad ogni interfaccia solido-liquido.



Esso è un modello possibile in principio, in realtà trova difficoltà di applicazione anche nei materiali porosi ben conosciuti a causa della non semplice risoluzione delle condizioni al contorno.

Questo metodo è utilizzato soprattutto per vedere gli effetti di varie condizioni nelle osservazioni sperimentali, oppure come metodo per prevedere informazioni macroscopiche.

A tal fine, si utilizzano dei modelli geometrici e statistici per rappresentare la rete dei pori (es: rete di capillari cilindrici, impacchettamento di sfere, ecc.).

Alcune proprietà microscopiche del mezzo poroso sono:

1) S/V (Surface to volume ratio)

Rapporto tra la superficie del poro ed il suo volume.

2) F (Formation Factor)

Rappresenta il fattore di formazione, dato dal rapporto tra la conduttività del fluido  $\sigma_f$  e la conduttività dello stesso nel mezzo poroso  $\sigma$ .

$$F = \frac{\sigma_f}{\sigma} \quad (3.24)$$

La (3.24) vale quando  $\sigma_f$  è sufficientemente grande da permettere di ignorare la conduzione superficiale.

3)  $\alpha$  (Tortuosity)

Rappresenta la tortuosità del mezzo poroso, indice del modo in cui sono interconnessi i pori.

La tortuosità è data da:

$$\alpha = F\phi \quad (3.25)$$

dove:

F: è il fattore di formazione

$\phi$ : è la porosità.

#### 4) $\rho$ (Surface Relaxivity)

Essa è la rilassività superficiale, ovvero la velocità di rilassamento superficiale per unità di area.

$\rho$  rappresenta la forza d'interazione tra il fluido e le pareti del poro.

#### 5) Wettability

Nasce dal contesto di avere all'interno di un materiale più fasi di fluido (es: olio e acqua) e si riferisce all'affinità che ha la matrice porosa per un fluido in confronto all'altro.

Essa rappresenta il grado di difficoltà della sistemazione dei fluidi nel mezzo poroso ed il grado di efficienza con cui essi sono disposti.

'Wettability' è una misura della tendenza di un fluido di aderire ad una superficie solida.

La conoscenza di 'Wettability' permette di avere informazioni sull'abbondanza e sulla distribuzione di fluidi immiscibili all'interno del mezzo poroso.

Questa proprietà ha un ruolo importante nei processi di recupero dell'olio da rocce intrise sia di acqua che di olio e attraverso l'indice di 'Wettability' si può capire quanta area superficiale è bagnata dall'uno o dall'altro fluido.

In materiali di forma geometrica semplice la 'Wettability' è descritta dall'angolo di contatto tra la fase liquida e la superficie solida.

Quando l'angolo di contatto è zero la superficie è completamente bagnata dal fluido, il caso opposto si verifica quando l'angolo di contatto diventa di 180°.

Nei materiali porosi, le superfici sono irregolari, per cui l'angolo di contatto è difficile da misurare rendendo non banale la misura di 'Wettability'.

La 'Wettability' è di due tipi: frazionale o mista.

Quella mista (mixed wettability) accade quando le superfici bagnate dall'olio formano un percorso continuo lungo i pori più grandi mentre i pori più piccoli rimangono bagnati dall'acqua.

La misura di 'Wettability' si basa sul fatto che le molecole liquide vicino alle superfici risentono di forze intermolecolari diverse da quelle presentate da un fluido da solo (bulk fluid).

La superficie quindi perturba la cinetica delle molecole attraverso forze dispersive, interazione ione-dipolo, ecc.

Il  $T_1$  è sensibile alla velocità delle molecole indotta da queste forze, per cui nell'ipotesi di avere uno scambio veloce tra le molecole d'acqua vicine alla superficie e quelle nel fluido (bulk) il tempo  $T_1$  misurato è dato dalla media tra il rilassamento superficiale  $T_{1s}$  e quello

del fluido  $T_{1b}$  :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1-f}{T_{1b}} + \frac{f}{T_{1s}} \quad (3.26)$$

dove:

$f$  : è la frazione di molecole d'acqua in contatto con la superficie (usualmente  $f \ll 1$ ).

$T_{1s} < T_{1b}$  perché il tempo di correlazione  $\tau_c$  dell'acqua 'bulk' va da  $10^{-11}$  a  $10^{-12}$  s, mentre le molecole d'acqua in contatto con la superficie hanno un  $\tau_c$  più lungo che va da  $10^{-8}$  a  $10^{-9}$  s.

La relazione tra  $\tau_c$  e la velocità di rilassamento  $1/T_1$  è la seguente:

$$\frac{1}{T_1} \cong K \frac{\tau_c}{(1 + w_0^2 \tau_c^2)} \quad (3.27)$$

dove:

$w_0$  : è la pulsazione di Larmor.

$\tau_c$  : è il tempo di correlazione, ovvero una misura del tempo tra le fluttuazioni del campo.

$K$  (forza d'interazione): è la media quadratica del campo internucleare.

Dalla (3.27) si può notare come più alto è il valore di  $\tau_c$ , più alta è la velocità di rilassamento e quindi più breve è il  $T_1$ .

Il tempo di rilassamento arricchito  $1/T_1 - 1/T_{1b}$  dovuto agli effetti di superficie, è usato per caratterizzare la 'Wettability'.

Brown e Fatt scoprirono che in materiali come 'Sandstones' (es: arenaria) bagnati sia con acqua che con olio la velocità di rilassamento dell'acqua varia linearmente con la frazione d'olio presente nella roccia.

Il tempo di rilassamento  $T_1$ , oltre a dipendere dalle proprietà di un materiale di essere bagnato, dipende anche dalle proprietà magnetiche della superficie.

Da questo si evince che per misurare la ‘Wettability’, bisogna considerare il contributo dato da eventuali sostanze paramagnetiche e se possibile cercare di eliminarlo.

Per rimuovere le sostanze paramagnetiche, ed ottenere quindi la stessa proprietà magnetica di superficie cambiando i campioni, Hsu usò soluzioni di NaOH e HCl per pulire i campioni.

Negli studi di ‘Wettability’ spesso viene usato il deuterio ( $^2H$ ), anziché i nuclei ( $^1H$ ).

Il rapporto giromagnetico del deuterio è 6.5 volte più piccolo di quello di  $^1H$  ed essendo che il contributo paramagnetico influenza la velocità di rilassamento in modo proporzionale al quadrato del rapporto giromagnetico questo fa sì che il tempo di rilassamento del deuterio sia più insensibile alle sostanze paramagnetiche.

Come aspetto negativo dell’uso del deuterio c’è da dire che il suo  $T_1$  non è sensibile come il  $T_1$  dei nuclei di  $^1H$  ai cambiamenti superficiali di ‘Wettability’.

Per ovviare a questo con il deuterio si usa il  $T_{1\rho}$ , cioè il tempo di rilassamento nel sistema rotazionale.

Di solito, in presenza di sostanze paramagnetiche, nello studio di ‘Wettability’ è più comune l’uso del deuterio con tempo  $T_{1\rho}$  anziché del  $T_1$  dei nuclei  $^1H$ .

Nel 2003 Fleury e Deflandre proposero un metodo NMR per lo studio di ‘Wettability’.

Essi definirono un indice di ‘Wettability’ ( $I_{NMR}$ ) basato sull’ammontare di area superficiale bagnata dall’olio o dall’acqua:

$$I_{NMR} = \frac{S_w \left( \frac{1}{T_w} - \frac{1}{T_{bw}} \right) - C_\rho S_0 \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_{b0}} \right)}{S_w \left( \frac{1}{T_w} - \frac{1}{T_{bw}} \right) + C_\rho S_0 \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_{b0}} \right)} \quad (3.28)$$

dove:

$T_w$ : è il tempo di rilassamento dominante dell’acqua.

$T_0$ : è il tempo di rilassamento dominante dell’olio.

$T_{bw}$ : è il tempo di rilassamento ‘bulk’ dell’acqua.

$T_{b0}$ : è il tempo di rilassamento ‘bulk’ dell’olio.

$S_0$ : è il grado di saturazione dell’olio.

$S_w$ : è il grado di saturazione dell’acqua.

$C_\rho$ : è il rapporto di rilassività superficiale tra quella dell’acqua e dell’olio dato dalla formula (3.29).

$$C_\rho = \frac{\rho_w}{\rho_0} = \frac{1/T_{w100} - 1/T_{Bw}}{1/T_{o100} - 1/T_{B0}} \quad (3.29)$$

dove:

$T_{w100}$  : è il tempo di rilassamento dominante dell'acqua al 100% di saturazione.

$T_{o100}$  : è il tempo di rilassamento dominante dell'olio al 100% di saturazione.

Per calcolare l'indice ( $I_{NMR}$ ) si richiede di determinare i tempi di rilassamento dominanti, ovvero  $T_0$ ,  $T_w$ ,  $T_{w100}$ ,  $T_{o100}$ .

Questi valori furono ricavati eseguendo misure di  $T_2$  a quattro livelli di saturazione (più basso livello di saturazione d'acqua possibile, più basso livello di saturazione d'olio possibile, 100 % olio, 100 % acqua).

- Descrizione macroscopica

Mentre nel modello microscopico i principi di conservazione per i fluidi sono basati su medie di volumi locali corrispondenti a decine, centinaia di molecole di fluido, nel modello macroscopico invece si usano medie di volumi locali di decine, centinaia di pori.

Essendo la scala di grandezza della descrizione macroscopica molto più grande di quella microscopica, non è necessario, come nel modello microscopico, fornire complessi dettagli sulla struttura del mezzo poroso.

Questa procedura fa sì che le condizioni al contorno non debbano essere specificate su tutte le interfacce solido-liquido.

Le proprietà dei fluidi nei mezzi porosi si distinguono in due tipi: proprietà di raccolta, immagazzinamento (storage) e proprietà di trasporto (transport).

- 1) Proprietà di immagazzinamento (Storage properties)

Queste proprietà nascono dall'accumulo di fasi liquide.

La principale proprietà di immagazzinamento è la porosità data dalla formula:

$$\phi = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^n V^j \quad (3.30)$$

dove:

$V^j$ : è il volume dei pori riempito dal j-esimo fluido.

$V$ : è il volume totale.

## 2) Proprietà di trasporto (Transport properties)

Esse nascono dalla considerazione del flusso.

In un mezzo poroso i pori (cells) sono connessi tra di loro dai canali (throats).

Mentre le celle determinano la porosità, le proprietà di trasporto tra cui la permeabilità sono controllate dai canali.

Una proprietà di trasporto molto importante è la permeabilità, la quale misura la facilità con cui un fluido fluisce attraverso un mezzo poroso.

La permeabilità assoluta descrive il flusso di una singola fase, mentre quella relativa si usa con più fasi di fluido.

- Permeabilità assoluta

La permeabilità è definita dall'equazione di Darcy:

$$v = -\frac{k}{\mu} (\nabla p - \rho g) \quad (3.31)$$

dove:

$v$ : è la velocità superficiale.

$\nabla p$ : è la caduta di pressione.

$k$ : è la permeabilità.

$g$ : è il gradiente idraulico.

$\mu$ : è la viscosità del fluido.

$k$  ha dimensioni quadratiche e concettualmente può essere pensata come ad una sezione d'area trasversale di un canale del mezzo poroso.

La permeabilità può essere misurata indirettamente da misure di flusso e di pressione che andranno sostituiti nell'equazione (3.31) per trovare il valore di  $k$ .

Essendo  $k$  un tensore del secondo ordine variabile spazialmente, è preferibile utilizzare altri metodi per calcolare la permeabilità.

Katz e Thompson scrissero una relazione empirica per il calcolo della permeabilità:

$$k = \frac{cl_c^2}{F} \quad (3.32)$$

dove:

$l_c$  : è il diametro del poro ottenuto dalla pressione di soglia del porosimetro a mercurio.

$F$ : è il fattore di formazione.

$c$ : è un fattore di proporzionalità che dipende dalla distribuzione delle dimensioni dei pori.

Avellaneda e Torquato scrissero un'altra simile relazione:

$$k = \frac{L^2}{8F} \quad (3.33)$$

dove:

$F$ : è il fattore di formazione.

$L$ : è il parametro di lunghezza effettiva che riflette informazioni sul trasporto elettrico.

La permeabilità è possibile calcolarla anche dalle misure di diffusione attraverso l'equazione di Kozeny:

$$k \approx \left(\frac{V}{S}\right)^2 \frac{\phi}{2\alpha} \quad (3.34)$$

dove:

$V/S$ : è il rapporto volume-superficie del poro.

$\phi$ : è la porosità.

$\alpha$ : è la tortuosità.

Seevers combinando l'equazione di Kozeny per la permeabilità e l'equazione di Brownstein e Tarr che lega  $1/T_1$  al rapporto  $S/V$  attraverso la rilassività superficiale, scrisse la seguente equazione nella condizione  $T_1 \ll T_{1b}$ :

$$k \propto \phi T_1^2 \quad (3.35)$$

Banavar, Schwartz e Kenyon studiarono la permeabilità di alcune rocce (sandstones) saturate d'acqua in accordo con la formula (3.36):

$$k = C\phi^a T_1^b \quad (3.36)$$

dove:

$T_1$ : è il tempo di rilassamento longitudinale.

$\phi$ : è la porosità.

$C$ : è una costante di proporzionalità.



Per il calcolo di  $T_1$  essi utilizzarono lo schema ‘Stretched-exponential model’ (per ulteriori informazioni vedi Appendice B) in cui la magnetizzazione assume la forma:

$$M(t) = M(0)e^{-\left(\frac{t}{T_1}\right)^\alpha} \quad (3.37)$$

dove:

$\alpha$   $[0-1]$ : è il parametro di ‘Stretching’ che caratterizza la deviazione di  $M(t)$  da un comportamento esponenziale.

( $\alpha = 1$  comportamento esponenziale,  $\alpha < 1$  deviazione dall’andamento esponenziale)

$T_1$ : è il tempo nel quale la magnetizzazione raggiunge  $1/e$  rispetto al suo valore iniziale (viene utilizzato il  $T_1$  medio).

Essi dimostrarono che valori più accurati rispetto alla (3.35) si possono ottenere utilizzando:

$$k \propto \phi^4 T_1^2 \quad (3.38)$$

Volendo relazionare la permeabilità con la gola del poro (pore throat) si può scrivere la seguente relazione:

$$k = \left(\frac{L_t}{L_b}\right)^2 \rho^2 T_1^2 \quad (3.39)$$

dove:

$L_t$ : è la dimensione della gola del poro in  $\mu m$  (pore size throat).

$L_b$ : è la dimensione del corpo del poro in  $\mu m$  (pore body size).

$\rho$ : è la relassività superficiale.

Il termine  $\phi^4$  nella (3.38) riflette le variazioni del termine  $(L_t / L_b)^2$  della (3.39).

Andando perciò a chiamare con  $k_1$  la permeabilità ottenuta dalla (3.38) e con  $k_2$  la permeabilità ottenuta dalla (3.39) si può scrivere la seguente espressione:

$$\frac{k_2}{k_1} \propto \rho^2 \quad (3.40)$$

In presenza di materiali con sostanze paramagnetiche, le quali affliggono la relattività superficiale ed anche il  $T_1$ , la misura di permeabilità risulta difficile.

Usando il  $T_{1\rho}$  dell'acqua deuterata si minimizza l'effetto delle impurità paramagnetiche ed il calcolo della permeabilità può essere scritto nel seguente modo:

$$k = C\phi^2 T_{1\rho}^2 \quad (3.41)$$

Nelle formule del calcolo della permeabilità si è supposto di utilizzare un  $T_1$  medio.

- Permeabilità relativa

Le permeabilità relative descrivono il flusso di più fasi di fluido.

Chen propose un metodo per stimare le permeabilità relative osservando che il rilassamento è sensibile al grado di saturazione del campione.

Variando infatti il livello di saturazione, può cambiare il campo di dimensioni dei pori occupati dal liquido o meno.

Attraverso queste osservazioni fu ricavata la seguente formula:

$$k_w = \left(\frac{\tau_1}{\tau_{10}}\right)^2 S_w^n \quad (3.42)$$

dove:

$\tau_1$  : è il tempo di rilassamento medio con saturazione parziale del campione.

$\tau_{10}$  : è il tempo di rilassamento medio con saturazione totale del campione.

$n$  : è l'esponente che deriva dalla legge di Archie (  $n = 2$  per le 'sandstones' ).

### 3.4.2 Cause di rilassamento dei fluidi nei mezzi porosi

Il rilassamento all'interno di un mezzo poroso è diverso da quello che avviene in un fluido da solo (bulk).

I tempi di rilassamento dei fluidi nei mezzi porosi sono arricchiti rispetto a quelli dei fluidi (bulk) da fattori come l'aumento del tempo di correlazione  $\tau_c$  e dalla presenza di sostanze paramagnetiche sulla superficie del poro.

Questi fattori comportano una diminuzione dei tempi di rilassamento.

Il rilassamento è stimolato da interazioni variabili nel tempo tra i nuclei.

L'interazione nucleare variabile nel tempo può essere espressa attraverso la funzione di autocorrelazione  $G(t)$  delle fluttuazioni del campo locale.

$G(t)$  rappresenta la probabilità di trovare una correlazione tra il campo locale al tempo  $t$  e al tempo  $t = 0$ .

Per fluttuazioni casuali,  $G(t)$  può essere scritta nel seguente modo:

$$G(t) = e^{\left(\frac{-t}{\tau_c}\right)} \quad (3.43)$$

dove:

$\tau_c$ : è il tempo di correlazione, ovvero una misura del tempo tra le fluttuazioni del campo.

Il tempo di correlazione, dipendente dalla temperatura, è controllato da un'energia di attivazione  $E_a$  ed assume la forma:

$$\tau_c = \tau_0 e^{\left(\frac{E_a}{K_B T}\right)} \quad (3.44)$$

dove:

$K_B$ : è la costante di Boltzmann.

All'interno dei materiali porosi il campo può essere diverso dal campo magnetico imposto dall'esterno con un magnete permanente, superconduttore, ecc.

Le fluttuazioni del campo nei mezzi porosi infatti sono causate da:

- Interazione tra nuclei dovuta ad accoppiamento di dipoli internucleari  
I nuclei delle molecole di fluido nei materiali porosi (anche nei fluidi bulk) interagiscono con nuclei vicini per mezzo di accoppiamenti dipolari causando delle fluttuazioni del campo.

Per due nuclei a distanza  $r$ , la velocità di rilassamento longitudinale è data da:

$$\frac{1}{T_1} \cong K \frac{\tau_c}{(1 + \omega_0^2 \tau_c^2)} \quad (3.45)$$

La velocità di rilassamento trasversale è data invece da:

$$\frac{1}{T_2} \cong K \tau_c \quad (3.46)$$

La forza d'interazione  $K$  è la media quadratica del campo internucleare:

$$K = \frac{2}{5r^6} \gamma^4 h^2 I(I+1) \quad (3.47)$$

dove:

$I$ : è il numero quantico di spin.

$\gamma$ : è il rapporto giromagnetico.

$r$ : è la distanza tra i nuclei.

- Interazione dei momenti di quadrupolo elettrico con gradienti di campo elettrico  
Nuclei aventi numero quantico di spin  $I > \frac{1}{2}$  (es: deuterio ( $^2H$ )) hanno momento di quadrupolo elettrico e possono interagire con un gradiente di campo elettrico fluttuante (EFG).

Le interazioni di quadrupolo elettrico sono modulate dal movimento molecolare.

L'uso del deuterio, rispetto ai nuclei  $^1H$ , offre i seguenti vantaggi:

- 1) Il rilassamento longitudinale  $T_1$  del deuterio dipende solamente dal movimento rotazionale delle molecole, mentre il  $T_1$  del protone dei nuclei  $^1H$  dipende sia dal movimento traslazionale, sia da quello rotazionale.
- 2) Il contributo di eventuali sostanze paramagnetiche è più piccolo nel rilassamento del deuterio rispetto a quello che si manifesta nel rilassamento del protone.

Per questi motivi, l'uso del deuterio è indicato per lo studio delle superfici.

- Presenza di sostanze paramagnetiche

I nuclei all'interno delle molecole di fluido sono accoppiati agli ioni paramagnetici da interazioni dipolari e scalari.

I momenti magnetici associati agli ioni paramagnetici sono tipicamente mille volte più grandi dei momenti nucleari, quindi anche una piccola presenza di sostanze paramagnetiche può causare un campo magnetico locale che domina il rilassamento nucleare causando perciò un rilassamento più veloce.

Immaginando che le sostanze paramagnetiche siano fisse all'interno del poro e che ciascun nucleo risenta dell'effetto di un solo ione paramagnetico, essendo l'interazione tra i due inversamente proporzionale ad  $r^6$ , solo i nuclei molto vicini agli ioni paramagnetici sono interessati dal fenomeno del rilassamento diretto.

Il rilassamento dei nuclei lontani dagli ioni paramagnetici è compiuto dal trasporto dei suddetti nuclei in vicinanza della zona dove sono collocate le sostanze paramagnetiche.

La velocità di rilassamento per i fluidi in un singolo poro è data dall'equazione (3.48):

$$\frac{1}{T_1} \cong \left(\frac{Sh}{V}\right) \frac{n_p}{T_{1p}} = \rho_1 \frac{S}{V} \quad (3.48)$$

dove:

S: è la superficie del poro.

V: è il volume del poro.

h: è lo spessore dello strato di superficie nella quale avviene il rilassamento.

$n_p$ : è la frazione di superficie occupata dagli ioni paramagnetici.

$T_{1p}$ : è il rilassamento dei nuclei accoppiati con gli ioni paramagnetici.

$\rho_1$ : è la rilassività superficiale (il pedice 1 indica che è riferita al rilassamento longitudinale).

La formula (3.48) è valida anche per il rilassamento trasversale dove i pedici indicati dal numero uno vanno sostituiti con il numero due.

L'interazione tra i nuclei e gli ioni paramagnetici causa il rilassamento  $T_{1p}$ .

Questa interazione può essere descritta attraverso un termine dipolare ed uno scalare.

La forza d'interazione dipolare può essere scritta nel seguente modo:

$$K = \frac{2}{5r^6} \gamma_I^2 \gamma_J^2 h^2 J(J+1) \quad (3.49)$$

dove:

J: è il momento angolare elettronico (dello ione paramagnetico).

La forza dell'accoppiamento scalare è proporzionale al quadrato del tensore di accoppiamento.

Il campo dello ione paramagnetico è modulato dalla diffusione molecolare con un tempo di correlazione  $\tau_d$  e dalla riorentazione del momento magnetico ionico dovuto al proprio processo di rilassamento caratterizzato da  $T_{1e}$ .

Il tempo di correlazione perciò è dato da:

$$\tau_c^{-1} = \tau_d^{-1} + T_{1e}^{-1} \quad (3.50)$$

dove:

$T_{1e}$ : è il tempo di rilassamento del momento magnetico ionico.

Quando  $\tau_d$  diventa più grande di  $T_{1e}$ , il tempo di rilassamento  $T_{1p}$  non è più governato dalla diffusione, bensì dal rilassamento paramagnetico e la dipendenza dalla temperatura dei tempi di rilassamento è dettata da  $T_{1e}$ .

- Suscettività magnetica

La suscettività magnetica all'interno dei materiali porosi è diversa da quella dell'aria circostante.

Se la suscettività magnetica del poro è maggiore di quella dell'ambiente circostante, il poro si definisce paramagnetico perché il campo magnetico all'interno di esso è maggiore di quello dell'ambiente circostante.

Quando avviene il contrario, il poro viene detto diamagnetico.

La relazione che lega la suscettività magnetica  $\chi$  alla magnetizzazione  $M$  ed al campo magnetico  $H$  è data da:

$$M = \chi H \quad (3.51)$$

I materiali paramagnetici hanno  $\chi > 0$ , mentre quelli diamagnetici hanno  $\chi < 0$ .

- Geometria del poro

Le fluttuazioni del campo sono determinate o meno anche dalla geometria del poro.

I pori di forma ellittica o sferica danno un campo magnetico uniforme al loro interno, mentre altre geometrie, specialmente pori che presentano angoli appuntiti creano dei gradienti di campo magnetico al loro interno.

### 3.4.3 Tecniche PFG per lo studio dei materiali porosi

Le tecniche PFG (Pulsed Field Gradient) sono molto importanti nello studio dei materiali porosi.

La prima versione fu introdotta da Stejskal e Tanner e consiste in una sequenza Spin-Echo intervallata da due impulsi di gradiente (ampiezza  $G$ , durata  $\delta$ , intervallo tra due gradienti  $\Delta$ ) posizionati prima e dopo l'impulso di  $180^\circ$  della sequenza Spin-Echo.

Come descritto nel Capitolo 2, il primo gradiente serve a sfasare maggiormente la posizione degli spin, il secondo gradiente invece ha il compito di annullare l'effetto del primo rifocalizzando gli spin.

In assenza di diffusione, l'applicazione dei due gradienti non comporterebbe nessun cambiamento, ovvero al tempo  $2\tau$  gli spin sarebbero completamente rifocalizzati.

Quando invece si ha la diffusione, le molecole si muovono tra il primo ed il secondo gradiente sperimentando campi magnetici diversi.

Questo comporta che al tempo  $2\tau$  non tutti gli spin sono completamente rifocalizzati e l'ampiezza del segnale di Echo diminuisce.

Andando quindi a calcolare l'ampiezza del segnale in presenza di gradiente e l'ampiezza del segnale in assenza di gradiente, utilizzando la formula (2.8) del Capitolo 2 si può ricavare il coefficiente di diffusione  $D$ .

Il minimo tempo di osservazione  $\Delta$  è dettato dalla minima larghezza degli impulsi di gradiente che si può utilizzare con l'apparato di misura, mentre quello massimo dipende dai tempi di rilassamento longitudinale e trasversale a seconda che si utilizzi rispettivamente un esperimento PFGSTE (Pulsed Field Gradient Stimulated Echo) oppure una PFG normale (PFGSE) descritta nel Capitolo 2.

La tecnica PFGSE e le sue varianti saranno descritte in Appendice A.

Le tecniche PFG permettono di fare misure di diffusometria e anche di visualizzare il decadimento della magnetizzazione in funzione di ampiezze di gradiente crescenti.

- Diffusometria

Le misure di diffusometria sono molto importanti nello studio dei materiali porosi.

Principalmente esse permettono di ricavare due fattori:

- 1) Il rapporto  $S/V$  del poro per tempi di analisi brevi.
- 2) Il valore di tortuosità per tempi di analisi lunghi.

In un fluido (bulk) le molecole sono libere di muoversi (free diffusion).

Esse sono caratterizzate da moti Browniani e hanno un preciso valore del coefficiente di diffusione (nel caso dell'acqua il coefficiente di diffusione (bulk) è  $2.3 \cdot 10^{-9} m^2 / s$ ).

Nel caso dei materiali porosi, per piccoli tempi la maggior parte delle molecole non risente delle superfici del poro ed è come se i nuclei si muovessero in un fluido bulk.

All'aumentare invece del tempo in cui si permette alle molecole di muoversi, esse sbattono contro i muri del poro apprezzando quindi una diffusione ristretta (restricted diffusion).

Le molecole cominciano ad apprezzare le pareti dei pori quando il tempo di osservazione  $\Delta$  è all'incirca uguale a  $t_D$ .

Il tempo di diffusione è così definito:

$$t_D \text{ (tempo di diffusione)} = \frac{d^2}{D_0} \quad (3.52)$$

dove:

$d$ : è il diametro del poro.



Al fine di calcolare il coefficiente di diffusione  $D$  si utilizzano gli esperimenti PFG.

Per rendere più semplice la trattazione analitica dell'esperimento PFG, si usa l'approssimazione dell'impulso di gradiente stretto (Narrow pulse approximation) in cui la durata  $\delta$  del gradiente è molto piccola e l'ampiezza  $G$  del gradiente molto grande in modo che l'impulso di gradiente possa essere visto come una funzione 'Delta' di forza  $\delta g$ .

Attraverso questa approssimazione, essendo  $\delta \ll \Delta$ , si può trascurare la diffusione delle molecole nell'intervallo  $\delta$  di durata dell'impulso ed inoltre si possono trascurare gli effetti di casualità spaziale nella frequenza di Larmor.

Nei mezzi porosi, questa approssimazione è valida quando:

$$1) L_D = \sqrt{D\delta} < 1/(\gamma\delta g)$$

dove:

$L_D$  : è la lunghezza di diffusione.

$$2) \sqrt{D\delta} \ll d$$

dove:

$d$ : è la dimensione del poro (pore size).

La condizione 1) serve a far in modo che il propagatore  $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$  possa essere rappresentato mediante una Gaussiana.

Come si può vedere dalla condizione 2), ci sono dei limiti inferiori alle dimensioni dei pori che possono essere analizzati con le tecniche di diffusione.

I limiti dell'hardware infatti non permettono di utilizzare  $\delta$  molto piccoli, il che comporta che il diametro più piccolo che si può analizzare è quello tale per cui venga soddisfatta la condizione 2).

Di solito, i valori più piccoli di  $\delta$  utilizzabili sono tali da rendere difficile analizzare pori più piccoli di  $1 \mu m$ .

Supponendo che siano soddisfatte le condizioni di 'Narrow pulse approximation' si considera dapprima uno spin posizionato in posizione  $\mathbf{r}$ .

Applicando il primo impulso di gradiente, esso impartisce allo spin in posizione  $\mathbf{r}$  un cambiamento di fase pari a  $\gamma\delta \mathbf{g}\mathbf{r}$ .

Questo cambiamento di fase verrà poi invertito dall'impulso a  $180^\circ$ .

Supponendo che lo spin, durante l'intervallo  $\Delta$ , sia passato dalla posizione  $\mathbf{r}$  ad  $\mathbf{r}'$ , il suo spostamento di fase netto è pari a  $\gamma\delta \mathbf{g}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ .

Si può quindi scrivere l'ampiezza del segnale di Echo:

$$M(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{V} \iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \quad (3.53)$$

dove:

$V$  : è il volume del poro.

$M(\mathbf{k}, t)$ : è la magnetizzazione che è funzione sia di  $\mathbf{k}$  che di  $t$ .

$\mathbf{k}$ : è il vettore d'onda definito come  $\mathbf{k} \equiv \gamma\delta \mathbf{g}$ .

$\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ : è detto propagatore ed è la probabilità condizionata di trovare una molecola in posizione  $\mathbf{r}'$  dopo un tempo  $t$  dato che inizialmente essa era in posizione  $\mathbf{r}$ .

Il propagatore soddisfa l'equazione della diffusione (seconda legge di Fick) all'interno dello spazio del poro:

$$\frac{\partial \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)}{\partial t} = D_0 \nabla^2 \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \quad (3.54)$$

dove:

$D_0$  : è il coefficiente bulk del fluido.

La (3.54) è soggetta alla seguente condizione iniziale:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t = 0^+) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (3.55)$$

All'interfaccia del poro  $\Sigma$  si ha la condizione di contorno di assorbimento parziale:

$$[D_0 \hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) + \rho \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)]_{\mathbf{r} \in \Sigma} = 0 \quad (3.56)$$

dove:

$\hat{\mathbf{n}}$  : è la normale uscente.

$\rho$  : è la relassività superficiale.

Nei mezzi porosi isotropi, dove si può scrivere  $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \rightarrow G(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, t)$  e  $\mathbf{M}(\mathbf{k}, t) \rightarrow M(k, t)$  si può andare a definire un coefficiente di diffusione dipendente dal tempo:

$$-\lim_{k \rightarrow 0} \frac{\partial \log[M(k, t)]}{\partial k^2} = \frac{\langle r^2(t) \rangle_s}{6} \equiv D(t)t \quad (3.57)$$

dove:

$\langle r^2(t) \rangle_s$  : rappresenta la media quadratica della sistemazione degli spin al tempo  $t$ .

In assenza di interfaccia del poro  $\Sigma$ , la diffusione è libera, e la formula (3.57) definisce un tempo di diffusione costante al variare di  $t$ .

La formula (3.57) per un fluido bulk si trasforma nella forma:

$$D_0 = \frac{\langle r^2(t) \rangle}{6t} \quad (3.58)$$

All'interno del materiale poroso invece, la diffusione è ristretta dalle pareti del poro ed il coefficiente di diffusione  $D(t)$  decresce all'aumentare del tempo di osservazione dal suo valore iniziale  $D_0$ .

In presenza di rilassamento superficiale,  $\langle r^2(t) \rangle_s$  è calcolata solo per gli spin che sopravvivono al tempo  $t$ .

Mitra e co. riuscirono a relazionare il coefficiente  $D$  con il rapporto  $S/V$ .

Essi dimostrarono che per brevi tempi di diffusione ( $\Delta$  piccoli) solo le molecole distanti  $\sqrt{D_0\Delta}$  dalle pareti del poro risentono della presenza dei muri del poro.

Poiché solo una frazione  $\frac{S\sqrt{D_0\Delta}}{V}$  del numero totale di molecole risente delle superfici del poro deviando da un comportamento di diffusione libera, per superfici addolcite e non spigolose si può scrivere:

$$\frac{D(t)}{D_0} = 1 - \frac{4\sqrt{D_0t}}{9\sqrt{\pi}} \frac{S}{V} + \left[ \frac{\rho}{D_0} - \frac{1}{2} \left\langle \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right\rangle \right] \frac{SD_0t}{6V} + O\left[\sqrt{(D_0t)^3}\right] \quad (3.59)$$

dove:

$\rho$ : è la rilassività superficiale.

$S$  e  $V$ : sono rispettivamente la superficie ed il volume del poro.

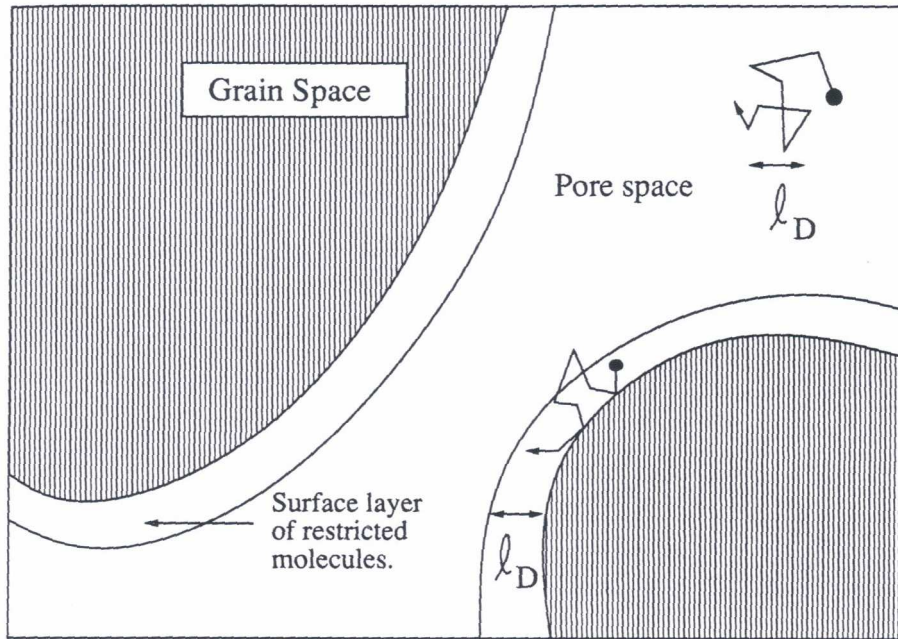
$R_1$  ed  $R_2$ : sono i principali raggi di curvatura delle pareti del poro.

Se la superficie è piatta e non concava, dalla (3.59) si può eliminare il contributo

$$-\frac{1}{2} \left\langle \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right\rangle \frac{SD_0t}{6V}.$$

Per una sfera concava infatti, gli spin sono più ristretti a tempi brevi rispetto ad una superficie piatta e questo comporta una diminuzione maggiore di  $D(t)$ .

Il comportamento a tempi brevi non dipende da dettagli microscopici della geometria del poro e dipende soltanto dal rapporto  $S/V$ .



**Figura 3-17** A tempi brevi, solo le molecole a distanza pari alla lunghezza di diffusione  $l_D \equiv \sqrt{Dt}$  risentono delle restrizioni dovute alle superfici del poro.

Quando la superficie presenta delle irregolarità cuneiformi, nella (3.59) compare un ulteriore termine in  $t$  e si ottiene l'equazione (3.60):

$$\frac{D(t)}{D_0} = 1 - \frac{4\sqrt{D_0 t}}{9\sqrt{\pi}} \frac{S}{V} + \left[ \frac{\rho}{D_0} - \frac{1}{2} \left\langle \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right\rangle \right] \frac{SD_0 t}{6V} - \sum_i \frac{L_i}{V} D_0 t f(\phi) + O\left[\sqrt[2]{(D_0 t)^3}\right] \quad (3.60)$$

dove:

$L_i$ : rappresenta la lunghezza dell'irregolarità cuneiforme.

$\phi_i$ : è l'angolo dell'irregolarità cuneiforme.

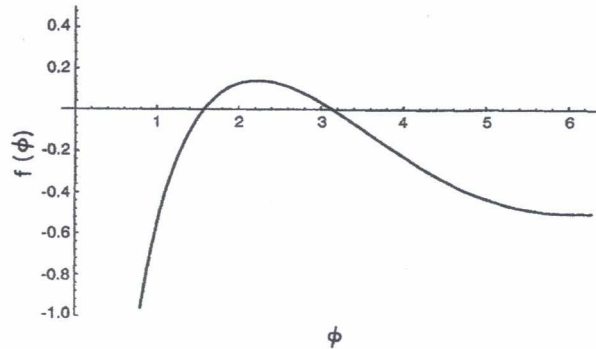
Considerando una particolare asperità a forma di cuneo, si considera  $f(\phi) = g(\phi) - g(\pi)$  dove  $g(\phi)$  è data dall'equazione (3.61):

$$g(\phi) = \int_0^\infty dx \tanh\left[\frac{\pi x}{2}\right] \frac{\cosh(\phi x) - \cos(\phi)}{\sinh(\phi x)} \quad (3.61)$$

La funzione  $f(\phi)$  è disegnata in Figura 3-18.

Come si può notare, il contributo dell'irregolarità svanisce dalla (3.60) quando  $\phi = \pi/2$  oppure quando  $\phi = \pi$  (corrispondente ad una superficie piatta).

Per  $\phi = \pi/2$  la funzione cambia segno.



**Figura 3-18**

Come si può osservare nella formula (3.59), il termine principale non dipende dalla relattività superficiale.

Utilizzando quindi  $\Delta$  molto piccoli tali da rendere trascurabile il termine in cui compare  $\rho$ , la (3.59) può essere scritta nel seguente modo:

$$\frac{D(t)}{D_0} = 1 - \frac{4}{3d\sqrt{\pi}} \frac{S}{V} \sqrt{D_0 t} + O(D_0 t) \quad (3.62)$$

dove:

d: è la dimensione spaziale.

Attraverso la formula (3.62) si intuisce l'importanza delle misure di diffusione in un campione poroso al fine di conoscere il rapporto S/V indipendentemente dalla conoscenza del valore di relattività superficiale.

In seguito si vedrà infatti che anche le misure di rilassometria permettono di calcolare il rapporto S/V a patto che con questa tecnica si conosca il valore di relattività superficiale.

Una volta ottenuto il rapporto S/V, si può ricavare il diametro del poro (pore size).

Per pori sferici si ottiene:

$$\frac{S}{V} = \frac{6}{d} \quad (3.63)$$

dove:

d: è il diametro del poro.

Per pori cilindrici invece si ricava:

$$\frac{S}{V} = \frac{4}{d} \quad (3.64)$$

Per quanto riguarda l'effetto che può avere  $\rho$  nelle formule sopra elencate, si devono distinguere tre casi:

1) Condizioni di riflessione totale ( $\rho = 0$ )

In queste condizioni, le formule (3.59) e (3.60) non risentono dell'effetto della relassività superficiale e questo contributo viene eliminato.

2) Condizioni di parziale riflessione ( $\rho$  finito e diverso da zero)

Il contributo della relassività superficiale comincia a farsi sentire.

Esso comunque può essere trascurato se i tempi di osservazione  $\Delta$  sono piccoli rispetto al tempo di cross-over, ovvero il tempo in cui il termine dove compare  $\rho$  comincia ad avere il suo peso nella misura.

Ai fini pratici, si lavora in condizioni di riflessione parziale quando si verifica la seguente disuguaglianza:

$$\rho \frac{a}{D_0} \ll 1 \quad (3.65)$$

dove:

a: è la lunghezza caratteristica del poro ( il raggio se si assume un poro sferico, la distanza tra i piani in caso di pori a piani).

La disuguaglianza (3.65) indica che si deve lavorare in condizioni di diffusione veloce (regime descritto da Brownstein e Tarr) che verrà analizzato in seguito.

3) Condizioni di assorbimento totale ( $\rho = \infty$ )

Il termine principale della (3.59), (3.60), (3.62), ovvero il termine che contiene  $\sqrt{D_0 t}$  cambia di un fattore due quando  $\rho$  passa da un valore finito ad infinito.

Questo è dovuto al fatto che il poro presenta muri assorbenti e perciò le molecole che vengono a contatto con le pareti del poro non contribuiscono all'effettiva diffusione.

Per esempio, la (3.59) in caso di assorbimento totale diventa:

$$\frac{D(t)}{D_0} = 1 - \frac{2\sqrt{D_0 t}}{9\sqrt{\pi}} \frac{S}{V} + \left[ - \left\langle \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right\rangle \right] \frac{SD_0 t}{6V} + O\left[\sqrt[2]{(D_0 t)^3}\right] \quad (3.66)$$

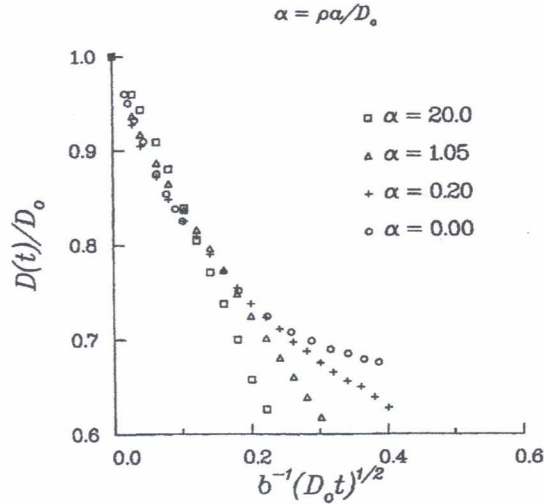
Si ha assorbimento totale quando è soddisfatta la seguente disuguaglianza:

$$\rho \frac{a}{D_0} \gg 1 \quad (3.67)$$

La (3.67) afferma che si deve essere in regime di diffusione lenta (slow diffusion regime).

In Figura 3-19 è riportato l'andamento del rapporto  $D(t)/D_0$  per un impacchettamento casuale di sfere in funzione di valori di  $\rho$  diversi.





**Figura 3-19** Per piccoli valori del tempo di osservazione e di  $\rho$ , il comportamento della curva non è cambiato significativamente.

Le curve sono state ottenute variando  $\rho$  mantenendo la dimensione del poro costante.

In figura  $\alpha = \rho a / D_0$  dove  $a$  è stato preso  $1/5$  del diametro medio ( $b$ ) del poro.

Per tempi lunghi, la diffusione delle molecole sperimenta il grado di connessione tra i pori, indice della tortuosità che caratterizza i pori.

La relazione che governa il comportamento del coefficiente di diffusione per lunghi tempi ed in assenza di rilassamento superficiale è:

$$\frac{D(t)}{D_0} = \frac{1}{\alpha} + \frac{\beta_1}{t} - \frac{\beta_2}{t^{3/2}} \quad (3.68)$$

dove:

$\beta_1$  e  $\beta_2$ : sono delle costanti che dipendono da dettagli microscopici.

Calcolando il limite, per  $t \rightarrow \infty$ , della (3.68) si ottiene la seguente espressione:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{D(t)}{D_0} = \frac{1}{F\phi} = \frac{1}{\alpha} \quad (3.69)$$

dove:

$\alpha = F\phi$ : è la tortuosità.

$F$ : è il fattore di formazione dato dall'equazione (3.24).

$\phi$ : è la porosità.

La (3.69) afferma che per  $t \rightarrow \infty$  il coefficiente raggiunge un valore limite.

In pratica, per apprezzare il livello asintotico del coefficiente di diffusione le molecole devono aver percorso almeno quattro o cinque pori.

Questo equivale a dire che un rapporto  $D(t)/D_0$  costante può essere apprezzato per un tempo

$$t \sim \frac{(d * 4)^2}{D}.$$

Ovviamente, nei materiali porosi si ha una distribuzione di dimensioni di pori attorno al valore medio  $d$  e quindi i pori più piccoli fanno sì che il valore di tortuosità possa essere apprezzato per un tempo inferiore.

E' stato osservato che nel caso di impacchettamenti densi di sfere di vetro il valore limite è:

$$1/\alpha \sim \sqrt{\phi} \text{ (dove } \phi \text{ è la porosità).}$$

La (3.69), nel caso di  $\rho = 0$  rispecchia la relazione di Einstein la quale relaziona il coefficiente di diffusione a tempi lunghi con il fattore  $F$  ( $F \geq 1$ ).

La misura elettrica di  $F$  può essere problematica perché molte volte  $\sigma_f$ , ovvero la conduttività del fluido che verrà inserito nei pori del materiale poroso non è nota.

In determinate condizioni perciò (sistemi omogenei, relassività superficiali deboli, conduttività elettrica superficiale trascurabile e disomogeneità di campo magnetico interno trascurabili), la misura del coefficiente di diffusione a tempi lunghi può offrire una misura alternativa al calcolo di  $F$  rispetto a quella elettrica.

Quando la relassività superficiale è diversa dallo zero invece, il valore limite del coefficiente di diffusione per piccoli valori di  $\rho$  è dato da:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{D(t)}{D_0} = \frac{D_{\rho=0}}{D_0} \left[ 1 - \frac{\rho L}{D_{\rho=0}} \right] \quad (3.70)$$

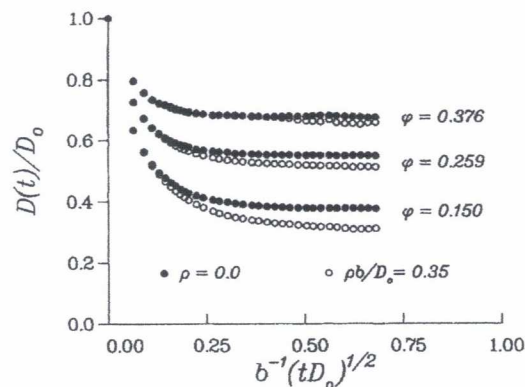
dove:

$L$ : è una scala di lunghezza.

Come si può notare dalla (3.70), il valore limite (asintotico) del coefficiente di diffusione all'aumentare di  $\rho$  diminuisce.

In generale comunque, ci sono geometrie di pori in cui il valore limite può risultare anche più alto del valore  $1/\alpha$  trovato per  $\rho = 0$ .

In figura 3-20 si possono notare delle curve, ottenute per tre porosità diverse ( $\varphi = 0.150$ ,  $\varphi = 0.259$ ,  $\varphi = 0.376$ ), in cui per ogni livello di porosità si sono ottenute due curve corrispondenti a relattività superficiali diverse.



**Figura 3-20** Le curve sono state ottenute per un impacchettamento di grani sferici.

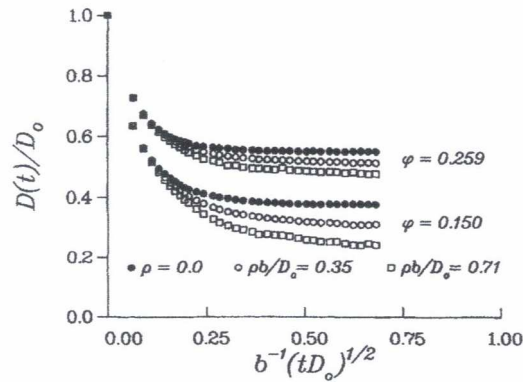
I tre valori di porosità sono stati variati cambiando il raggio del grano.

L'andamento dell'equazione (3.70) è confermato dalle curve in figura perché si può osservare che la curva ottenuta per un finito valore di  $\rho = 0.35$  (pallini bianchi) sta al di sotto della curva ottenuta per lo stesso valore di porosità ma con  $\rho = 0$  (pallini neri).

Inoltre, si può notare che al diminuire del valore di porosità, l'effetto di avere un valore finito di  $\rho$  è più vistoso.

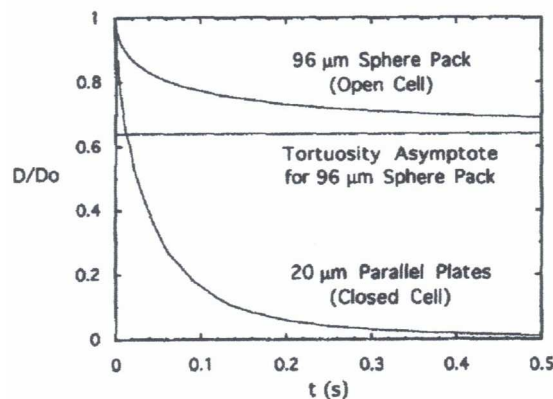
In figura 3-21, si può invece notare che lo spostamento dal plateau ottenuto per  $\rho = 0$  è direttamente proporzionale al valore di  $\rho$ .

Anche in questa figura, come in quella precedente, il fenomeno è tanto più vistoso quanto più bassa è la porosità.



**Figura 3-21**

La (3.69) afferma che per tempi lunghi di osservazioni il rapporto  $D(t)/D_0$  tende ad un valore limite costante quando i pori sono connessi, mentre per pori isolati il rapporto  $D(t)/D_0$  va a zero (Figura 3-22).



**Figura 3-22**

Quando si sono ricavati i dati sperimentali per tempi brevi e per tempi lunghi, è possibile interpolarli mediante l'approssimazione Padè che assume la seguente scrittura:

$$\frac{D(t)}{D_0} = 1 - \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) \cdot \frac{c\sqrt{t} + (1 - 1/\alpha)t/\vartheta}{(1 - 1/\alpha) + c\sqrt{t} + (1 - 1/\alpha)t/\vartheta} \quad (3.71)$$

dove:

$$c = \frac{4}{9\sqrt{\pi}} (S/V)\sqrt{D_0} \quad (\text{per } \rho \frac{a}{D_0} \gg 1 \text{ } c \text{ assume questo valore: } c = \frac{2}{9\sqrt{\pi}} (S/V)\sqrt{D_0})$$

$\vartheta$ : ha le dimensioni del tempo.

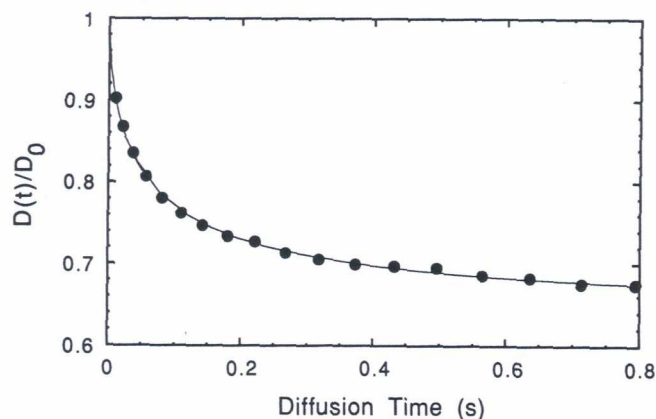
L'approssimazione Padè è molto utile come fitting dei dati ricavati attraverso le misure di diffusione.

Essa inoltre, supponendo di conoscere il valore limite  $1/F\phi$  a lunghi tempi (es:  $F$  è stato calcolato attraverso una misura elettrica,  $\phi$  è la porosità del campione), permette di inserire  $1/\alpha$  come costante e di far variare il fitting utilizzando come parametri  $c$  e  $\vartheta$ .

Si ottiene quindi il fitting migliore dei dati sperimentali e dall'ottimizzazione dei parametri che sono stati trovati, si può ricavare il rapporto  $S/V$  dal parametro ottimizzato  $c$ .

L'equazione (3.71) può anche essere usata per impostare un valore costante di  $S/V$  trovato dal comportamento a tempi brevi utilizzando la (3.59) e far variare  $\vartheta$  ed  $\alpha$  in modo da capire per quali valori la funzione assume il plateau a lunghi tempi.

Un esempio di curva  $D(t)/D_0$  in funzione della radice del tempo di diffusione ( $\sqrt{\Delta}$ ) è riportato in Figura 3-23.



**Figura 3-23** I punti rappresentano i dati del rapporto  $D(t)/D_0$  ottenuti al variare del tempo di osservazione  $\Delta$ .

La pendenza iniziale della curva è proporzionale a  $S/V$ .

A lunghi tempi, la curva raggiunge un valore asintotico.

La linea che unisce i punti è il miglior fitting ottenuto utilizzando l'equazione (3.71) e facendo variare i parametri d'interesse.

Questa curva è stata ricavata da un impacchettamento di sfere di vetro monodimensionali e del diametro di  $96 \mu m$ .

A lunghi tempi, il coefficiente di diffusione  $D(t)$  è direttamente relazionato ad importanti proprietà elettriche (fattore di formazione), acustiche (velocità del suono) e di trasporto (permeabilità) nei mezzi porosi.

- Tecnica PFG per ricavare informazioni geometriche (struttura)

L'attenuazione del segnale di Echo per un sistema avente diffusione libera è:

$$M(\mathbf{q}, \Delta) = M(0, \Delta) e^{-4\pi^2 \mathbf{q}^2 D \Delta} \quad (3.72)$$

dove:

$M(\mathbf{q}, \Delta)$ : è l'ampiezza del segnale NMR ottenuto applicando un certo  $\mathbf{q}$  ed un tempo di osservazione pari a  $\Delta$ .

$\mathbf{q}$ : è il vettore d'onda ( $\mathbf{q} = \frac{1}{2\pi} \gamma \delta g \left[ 1/m^2 \right]$  con  $\gamma$  (rapporto giromagnetico),  $\delta$  durata del gradiente,  $g$  ampiezza del gradiente).

In un mezzo poroso, dove la diffusione è ristretta in certe direzioni dalle pareti del poro ed è libera in altre (pore throats), la (3.72) assume la seguente forma:

$$M(\mathbf{q}, \Delta) = M(0, \Delta) e^{(-4\pi^2 \mathbf{q}^2 D \Delta + F(Q^2))} \quad (3.73)$$

dove:

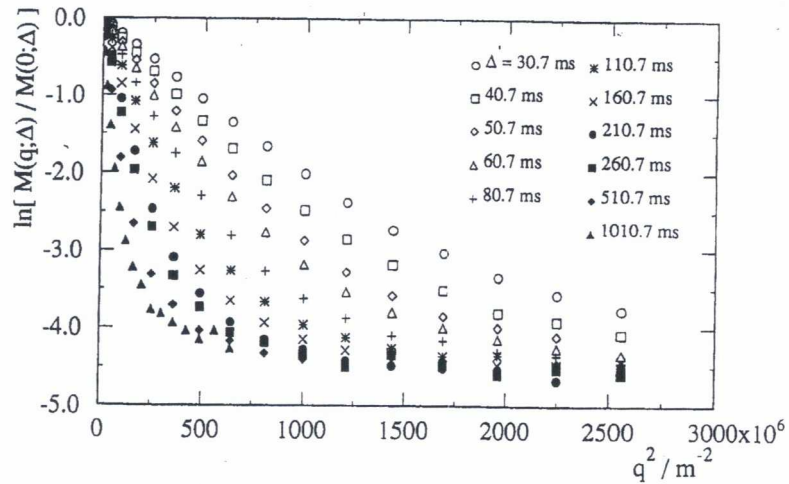
$F(Q^2)$ : è una funzione che contiene informazioni sulla geometria del poro.

Andando a fare il logaritmo ad entrambi i membri della (3.73) si ottiene:

$$\ln \frac{M(\mathbf{q}, \Delta)}{M(0, \Delta)} = -4\pi^2 \mathbf{q}^2 D \Delta + F(Q^2) \quad (3.74)$$

In seguito, disegnando il  $\ln \frac{M(\mathbf{q}, \Delta)}{M(0, \Delta)}$  in funzione di  $\mathbf{q}^2$  per diversi valori di  $\Delta$  si ottiene

il grafico di figura 3-24.



**Figura 3-24** Il grafico è stato ottenuto per un campione di ‘Clashach sandstone’ con diametro di 38 mm.

Come si può notare in figura, per bassi valori di  $\Delta$  (pallini bianchi), ho una retta con pendenza negativa.

Infatti, per bassi valori di  $\Delta$ , anche se le molecole si trovano in un materiale poroso, solo poche di esse sbattono contro le pareti del poro e quindi deviano molto poco dal comportamento ‘bulk’ dato dalla (3.72).

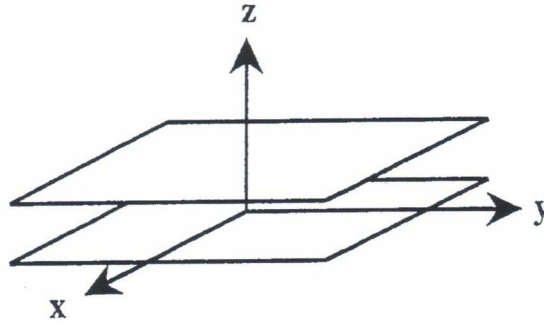
All’aumentare invece del tempo di osservazione, sempre più molecole avvertono la presenza delle pareti del poro che ne limitano la diffusione e quindi il comportamento che si ottiene è sempre più scostato dalla retta ottenuta con  $\Delta = 30.7\text{ms}$ .

All’incrementare del  $\Delta$  quindi, si ha sempre più un maggiore scostamento concavo rispetto a quello ‘bulk’ come è indicato dalla formula (3.74).

Mitra e Sen derivarono una forma esplicita di  $F(Q^2)$  per la struttura di pori a forma di piani (sheet-shaped pores) e per i pori a forma di tubi (tube-shaped pores).

1) Sheet-shaped pores

Questi pori hanno una struttura a piani (Figura 3-25).



**Figura 3-25**

Per questa struttura di pori,  $F(Q^2)$  assume la forma:

$$F(Q^2) = \ln\left(\int_0^1 e^{Q^2 x^2} dx\right) \quad (3.75)$$

$Q^2$  si ottiene dalla seguente relazione:

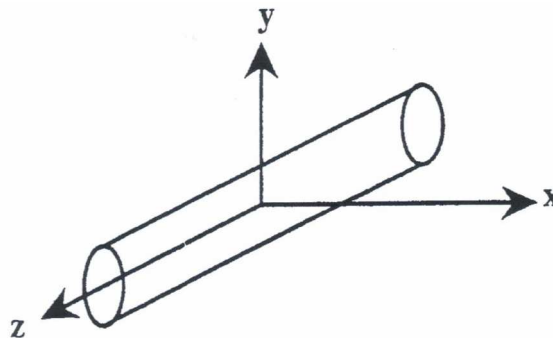
$$Q^2 = 4\pi^2 q^2 \left( D\Delta - \frac{a^2}{3} \left[ 1 - e^{\frac{-3D\Delta}{a^2}} \right] \right) \quad (3.76)$$

dove:

a: è la distanza tra i piani.

2) Tube-shaped pores

La struttura è quella di Figura 3-26.



**Figura 3-26**



Per questa categoria di pori  $F(Q^2)$  si scrive nel seguente modo:

$$F(Q^2) = \ln\left(\int_0^1 e^{Q^2(1-x^2)} dx\right) \quad (3.77)$$

$Q^2$ , per pori a tubi, è:

$$Q^2 = 4\pi^2 q^2 \left( D\Delta - \frac{a^2}{4} \left[ 1 - e^{-\frac{4D\Delta}{a^2}} \right] \right) \quad (3.78)$$

dove:

a: è il raggio del tubo.

Mitra suggerì di disegnare  $F(Q^2) = \ln\left(\frac{M(q, \Delta)}{M(0, \Delta)}\right) + 4\pi^2 q^2 D\Delta$  ricavato sperimentalmente in

funzione di Q per diversi valori di  $\Delta$ .

I diversi valori di  $F(Q^2)$  si ottengono fissando un valore di  $\Delta$  e andando a variare q.

In corrispondenza di ogni valore di  $F(Q^2)$  trovato per un determinato q, si calcola la rispettiva ascissa Q andando ad imporre un ipotetico valore di raggio.

Costruita la curva di  $F(Q^2)$  in funzione di Q per un certo valore di  $\Delta$ , si ripete l'esperienza fissando un altro valore di  $\Delta$  e così via.

Se il raggio imposto è quello esatto del poro, i dati di  $F(Q^2)$  in funzione di Q ottenuti per vari  $\Delta$  si addenseranno (data collapse) in un'unica curva (Figura 3-27).

Attraverso il 'data collapse' si riesce a determinare il raggio del poro per tentativi ed inoltre, vedendo su quale modello geometrico (tubi o piani) si addensano i dati, è possibile capire se la struttura dei pori è a forma di tubo o a piani.

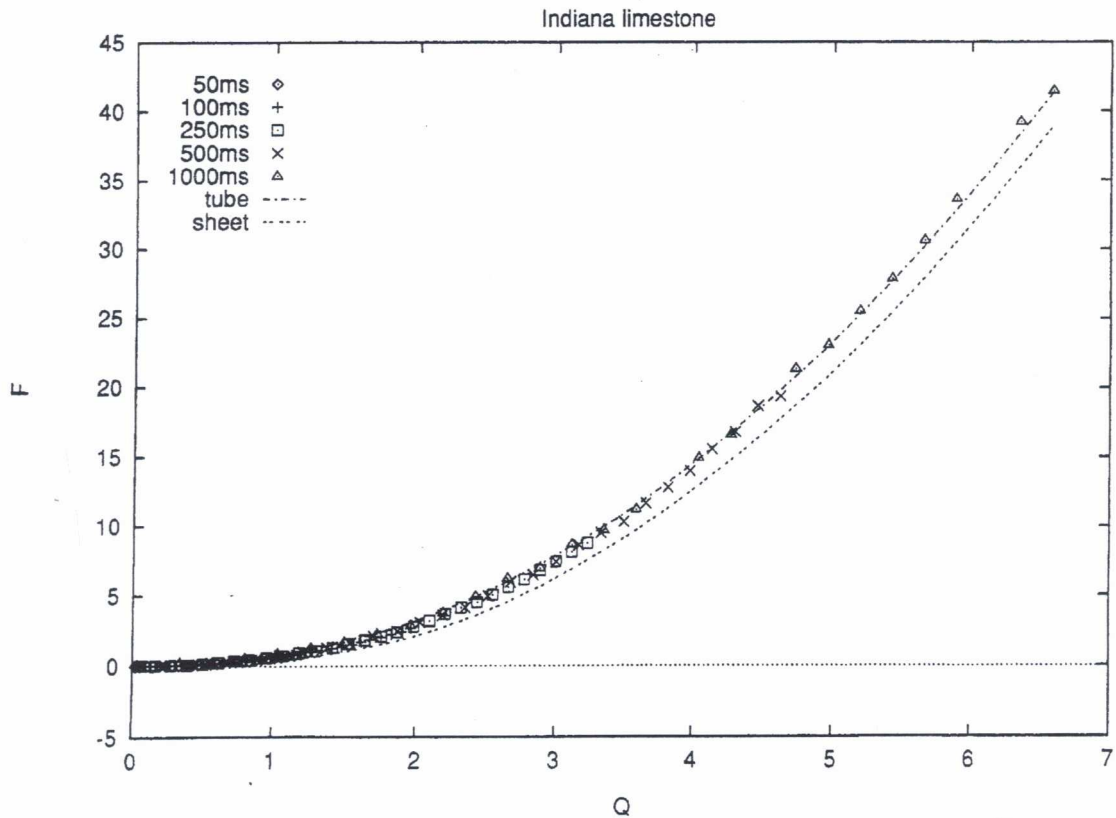
Inoltre, è possibile capire se i pori sono isolati.

In quel caso, pur variando il valore del parametro a, non si ottiene nessun 'data collapse'.

Con questo metodo, la funzione  $F(Q^2)$  è nota, mentre Q contiene il parametro a (raggio) che deve essere ottimizzato in modo da ottenere il collassamento dei dati.

Questo metodo offre dettagli geometrici che le misure del coefficiente di diffusione non sono in grado di offrire.

Inoltre, questa tecnica è utilizzabile anche quando le misure di diffusione non possono essere eseguite a causa del decadimento del segnale che avviene utilizzando alcuni valori di  $\Delta$ .



**Figura 3-27** Per questo campione di ‘Indiana limestone’ il collassamento dei dati è stato ottenuto per un raggio  $a$  di  $10 \mu m$ .

Si può vedere che il ‘data collapse’ avviene per il modello teorico a tubi..

### 3.4.4 Tecniche di rilassometria per il calcolo di S/V

Le tecniche di rilassometria sono usate per trovare le dimensioni dei pori (S/V) attraverso il calcolo dei tempi di rilassamento  $T_1$  o  $T_2$  supponendo noto il valore della rilassività superficiale.

Le misure di rilassometria quindi prevedono di saturare il campione con acqua ed andare a misurare i tempi di rilassamento trasversale o longitudinale.

Nei materiali porosi, come fu ben studiato da Brownstein e Tarr, il  $T_2$  ed il  $T_1$  sono diversi da quelli osservati in un fluido da solo (‘bulk’).

Infatti, nei campioni porosi, le molecole vicine alla superficie del poro risentono delle forze intermolecolari diverse da quelle che le molecole sentono in un fluido bulk.

Gli effetti della superficie allungano il tempo di correlazione  $\tau_c$  delle molecole situate in uno strato vicino alla superficie del poro rispetto al  $\tau_c$  delle molecole bulk.

Allungando il tempo di correlazione, le molecole vicino alla superficie sono caratterizzate da un tempo di rilassamento arricchito  $T_{2s}$  ( o  $T_{1s}$  ) molto più piccolo del  $T_{2bulk}$  ( o  $T_{1bulk}$  ) caratteristico dell'acqua non confinata ( $\sim 3$  s).

L'acqua intracellulare può avere quindi tempi di rilassamento da uno a due ordini più piccoli rispetto a quella 'bulk'.

Quanto sopra accade perché le molecole del fluido confinate vicino alle pareti risentono di un rilassamento superficiale provocato dalla forza d'interazione tra la superficie del poro e le molecole del fluido attraverso la rilassività superficiale  $\rho$ .

La magnetizzazione quindi in un materiale poroso decade sia per un rilassamento in un volume bulk dato dalle molecole lontane dalle pareti del poro attraverso una rilassività bulk, sia per il rilassamento superficiale caratteristico delle molecole in vicinanza delle pareti del poro caratterizzato dalla rilassività superficiale.

Il decadimento della magnetizzazione può essere scritto nel seguente modo:

$$M(t) = M(0) \sum_{n=0}^{\infty} I_n e^{-\frac{t}{T_n}} \quad (3.79)$$

dove:

$M(t)$ : è la magnetizzazione al tempo  $t$ .

$M(0)$ : è il valore della magnetizzazione iniziale.

$T_n$ : sono i vari tempi di decadimento (modi).

$I_n$ : sono le intensità dei modi in modo tale che  $\sum_{n=0}^{\infty} I_n = 1$ .

La (3.79) afferma che il decadimento della magnetizzazione può essere descritto come una sommatoria di esponenziali decrescenti.

I vari modi sono ordinati nel seguente modo:

$$T_0 > T_1 \geq T_2 \geq \dots > 0 \quad (3.80)$$

Il modo caratterizzato dal pedice 0 è quello più lungo, ovvero il più lento in termini di velocità. Brownstein e Tarr verificarono che ci sono tre regimi:

- Fast diffusion regime (Surface-limited regime)

Questo regime si verifica quando è soddisfatta la condizione  $\rho \frac{a}{D_0} \ll 1$ .

Il modo più lungo  $T_0$  completamente domina la soluzione, ovvero è quello che presenta la più alta intensità.

In regime di fast-diffusion, le molecole diffondono velocemente tra la zona a contatto con la superficie (active surface) e la zona bulk (active volume) facendo in modo che il tempo di rilassamento  $T_2$  che si misura sia unico e dato dalla media tra il rilassamento superficiale ( $T_{2s}$ ) e quello bulk ( $T_{2bulk}$ ).

Considerando quanto appena detto, si può quindi scrivere:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{T_{2s}} + \frac{1}{T_{2bulk}} \quad (3.81)$$

La formula (3.81) si può applicare anche ai tempi di rilassamento longitudinali.

Poiché di solito il  $T_{2bulk} \gg T_{2s}$ , il contributo  $T_{2bulk}$  può essere trascurato dalla formula (3.81) e scrivere:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{T_{2s}} = \rho \frac{S}{V} \quad (3.82)$$

Dalla (3.82) si può notare che andando a fare una misura del tempo di rilassamento e conoscendo il valore della rilassività superficiale si può ricavare il rapporto S/V e da esso il valore del diametro del poro (pore size).

Poiché, come detto sopra, il tempo impiegato dagli spin a diffondere è piccolo rispetto alla forza di rilassamento superficiale, tutti i nuclei quindi vedono un singolo  $T_2$  (o  $T_1$ ), facendo sì che il decadimento della magnetizzazione abbia un comportamento mono-esponenziale.

In regime di fast diffusion quindi, considerando un singolo poro, il decadimento mono-esponenziale della magnetizzazione può essere scritto nel seguente modo:

$$M(t) = M(0)e^{\frac{-t}{T_{2s}}} = M(0)e^{\frac{-t}{T_0}} = M(0)e^{\frac{-t\rho S}{V}} \quad (3.83)$$

In questo regime, il rilassamento è limitato dalla superficie.

Il regime di fast diffusion è caratteristico dei pori piccoli, dei fluidi che diffondono velocemente, e delle superfici che hanno basse relattività superficiali.

- Intermediate diffusion regime

La condizione per lavorare in questo regime è:

$$1 \ll \rho \frac{a}{D} \ll 10 \quad (3.84)$$

Il modo  $T_0$  domina ancora ma gli altri modi contribuiscono sull'intensità totale con valore di qualche unità percentuale.

Il decadimento della magnetizzazione è multi-esponenziale.

- Slow diffusion regime (Diffusion-limited regime)

Si lavora in questo regime quando è verificata la condizione  $\rho \frac{a}{D_0} \gg 1$ .

In questo regime il tempo impiegato a percorrere una distanza pari ad  $a$  è lungo paragonato alla velocità di rilassamento alla superficie.

Per questo motivo, il rilassamento in slow diffusion è limitato dalla diffusione.

L'intensità del modo più lento  $T_0$  è ancora quella dominante, ma gli altri modi cominciano ad avere ampiezze intorno al 10-30 % dell'intensità totale.

I tempi di decadimento dei modi più veloci sono soltanto un ordine di grandezza più piccoli di quelli del modo più lento.

In questo regime, vale la relazione:

$$\frac{1}{T_0} \propto D_0 \left(\frac{S}{V_p}\right)^2 \quad (3.85)$$

Il decadimento della magnetizzazione è multi-esponenziale e si può scrivere:

$$M(t) \propto e^{-\frac{t}{T_0}} \quad (3.86)$$

Anche in regime di slow diffusion, come in fast diffusion, la pendenza iniziale della magnetizzazione resta sensibile al valore della rilassività superficiale.

Si può infatti scrivere la relazione:

$$\frac{1}{T_i} = \rho \frac{S}{V} + \frac{1}{T_{bulk}} \quad (3.87)$$

dove:

$1/T_i$ : è la pendenza iniziale della magnetizzazione.

$S/V$ : è il rapporto tra la superficie ed il volume del poro.

Osservando la (3.82) si può notare come in un regime di fast diffusion il tempo di rilassamento  $T_2$  (o  $T_1$ ) abbia una dipendenza lineare da  $S/V$  (e quindi anche dal diametro del poro), mentre in un regime di slow diffusion, osservando la (3.85), si può vedere che i tempi di rilassamento assumono una dipendenza quadratica dal diametro del poro.

Poiché l'equazione (3.83) si riferisce al decadimento della magnetizzazione dato da un singolo poro, in un materiale poroso il decadimento di  $M$  è data dalla combinazione di tutti i pori.

Ciascun poro contribuisce alla magnetizzazione totale in modo proporzionale al suo volume.

La situazione appena scritta, assumendo una distribuzione continua nelle dimensioni dei pori, può essere rappresentata nel seguente modo:

$$\frac{M(t)}{M_0} = \int_0^{\infty} P(T_2) e^{-t(\frac{1}{T_2})} dT_2 \quad (3.88)$$

dove:

$M(t)$ : è la magnetizzazione al tempo  $t$ .

$M_0$ : è la magnetizzazione iniziale.

$P(T_2)dT_2$ : rappresenta il numero relativo di pori aventi tempi di rilassamento compresi tra  $T_2$  e  $T_2 + dT_2$ .

$P(T_2)$  è una distribuzione dei tempi di rilassamento per cui deve valere:

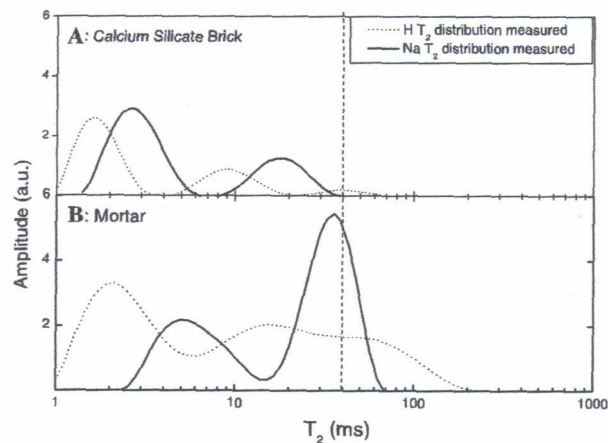
$$\int_0^{\infty} P(T_2) dT_2 = 1 \quad (3.89)$$

La (3.88) è uguale alla trasformata di Laplace di  $P(T_2)$ .

Applicando l'antitrasformata di Laplace alla (3.88), ovvero eseguendo la trasformata di Laplace inversa ai dati osservati della magnetizzazione  $M(t)$  è quindi possibile ottenere la distribuzione dei tempi di rilassamento, cioè  $P(T_2)$ .

$M(t)$ , in un materiale poroso, è spesso ottenuta dall'esecuzione di una CPMG.

Un esempio di distribuzione dei tempi di rilassamento trasversali è riportato in Figura 3-28.



**Figura 3-28**

Attraverso particolari algoritmi (UPEN o CONTIN) è possibile, dai dati sperimentali del decadimento della magnetizzazione, ricavare la distribuzione dei tempi di rilassamento.

UPEN è un algoritmo per l'inversione dei decadimenti multi-esponenziali che invece di usare un coefficiente di 'smoothing' uniforme lo varia in base al tempo di rilassamento.

Successivamente, dalla distribuzione dei tempi di rilassamento, è poi possibile ottenere la distribuzione dei pori ipotizzando un regime di 'Fast diffusion' dove un particolare  $T_2$  può essere correlato direttamente ad una particolare dimensione di poro.

In regime invece di 'Intermediate diffusion' o 'Slow diffusion', caratteristico dei fluidi contenuti in grandi pori (ovvero quando il  $T_2$  non è più molto più piccolo del  $T_{2bulk}$ ), si può passare da una distribuzione dei tempi di rilassamento alla distribuzione dei pori considerando il  $T_{2s}$  ( $1/T_{2s} = 1/T_{2misurato} - 1/T_{2bulk}$ ).

Il fattore di proporzionalità che lega la distribuzione dei tempi di rilassamento alla distribuzione della dimensione dei pori è la rilassività superficiale.

Dalla (3.82) infatti si nota che scalando la distribuzione dei tempi di rilassamento attraverso la rilassività superficiale si ottiene la distribuzione dei V/S.

In questo modo si capisce quante tipologie di dimensioni dei pori sono presenti nel campione.

Le distribuzioni dei tempi di rilassamento possono essere ottenute sia dai  $T_2$ , sia dai  $T_1$ .

La distribuzione dei tempi di rilassamento è quindi proporzionale alla dimensione dei pori perché i pori più piccoli sono caratterizzati da tempi di rilassamento più piccoli rispetto ai pori più grandi.

Per ricavare il decadimento della magnetizzazione dal quale verranno ricavati i valori di  $T_2$  nei mezzi porosi si preferisce usare una CPMG, piuttosto che una Spin-Echo.

La CPMG infatti offre il vantaggio che costruisce il segnale in un colpo solo mantenendo fisso il valore di  $\tau$  (tempo tra due impulsi a  $180^\circ$ ) impostato dall'operatore all'inizio della misura.

La Spin Echo invece, costruisce il decadimento per punti andando ad aumentare di punto in punto il valore di  $\tau$ .

Nei materiali porosi infatti, vi è una diversa suscettività magnetica tra la matrice solida del poro ed il fluido contenuto al suo interno.

Queste diverse suscettività magnetiche creano un gradiente interno.

Se la diffusione degli spin avviene in un campo omogeneo, il  $T_2$  decade normalmente.

Quando invece gli spin che diffondono si vengono a trovare in una disomogeneità di campo data dal gradiente, questo fa sì che il rilassamento trasversale venga accelerato.

Nei materiali porosi, è conveniente utilizzare la CPMG perché è possibile impostare un  $\tau$  molto piccolo e mantenerlo fisso.

In questo modo, gli spin diffondono per un tempo  $\tau$  molto piccolo attraverso il gradiente ed il contributo che danno al rilassamento è minore.

L'attenuazione che subisce l'ampiezza del segnale utilizzando una Spin-Echo causato dalla diffusione attraverso un gradiente interno  $g$  è data da:

$$e^{-\frac{2}{3}D\gamma^2 g^2 \tau^3} \quad (3.90)$$



Utilizzando una CPMG invece, l'attenuazione del segnale in un campione liquido in presenza di un gradiente di campo magnetico costante si può scrivere nel seguente modo:

$$e^{-\frac{1}{3}D\gamma^2g^2\tau^2t} \quad (3.91)$$

Il tempo di rilassamento trasversale quindi in materiale poroso è affetto da tre contributi: il rilassamento bulk  $T_{2bulk}$  intrinseco del fluido, il rilassamento superficiale  $T_{2s}$  provocato dalle interazioni tra il fluido e la superficie solida, e il contributo al rilassamento dato dalla diffusione quando vi è un gradiente interno ( $T_{2D}$ ).

Considerando tutti questi tre contributi, la velocità di rilassamento totale di un fluido in un mezzo poroso è data dall'equazione (3.92):

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2bulk}} + \frac{1}{T_{2s}} + \frac{1}{T_{2D}} \quad (3.92)$$

Eseguendo una CPMG, il termine  $1/T_{2D}$  può essere scritto nel seguente modo:

$$\frac{1}{T_{2D}} = \frac{D\gamma^2g^2\tau^2}{3} \quad (3.93)$$

Si ricorda che la formula (3.93) rappresenta l'aumento nella velocità di rilassamento che subisce il segnale NMR ottenuto con la CPMG in un campione liquido (non soggetto quindi ad una diffusione ristretta) in presenza di un gradiente di campo magnetico costante.

Quando invece il segnale NMR viene misurato in un campione poroso vi sono due ulteriori complicazioni di cui bisogna tener conto: la prima è che la diffusione delle molecole del fluido è ristretta dalla matrice solida del campione, la seconda è che vi sono disomogeneità locali del campo magnetico all'interno del mezzo poroso causate da una diversa suscettività magnetica tra il fluido contenuto nel poro e la matrice solida del campione.

Sebbene le distribuzioni dei tempi di rilassamento possano essere ricavate sia dai  $T_2$  che dai  $T_1$ , si preferisce a volte usare il tempo di rilassamento longitudinale perché questo non è affetto dal contributo di rilassamento causato dalla diffusione qualora vi sia anche la presenza di un gradiente.

### 3.4.5 Determinazione della rilassività superficiale

Come visto nel paragrafo precedente, il valore della rilassività superficiale è importante perché attraverso questo fattore si possono scalare le distribuzioni dei tempi di rilassamento per ottenere le distribuzioni delle dimensioni dei pori.

Inoltre, il valore di  $\rho$  è importante per capire se si è in regime di fast diffusion o slow diffusion.

Spesso si trova in letteratura che l'unità di misura di  $\rho$  è  $\mu\text{m}/\text{s}$ .

La rilassività superficiale dipende dalla composizione della matrice.

Il valore di  $\rho$  dipende linearmente dalla presenza di sostanze paramagnetiche nel materiale.

Per trovare il valore di rilassività verranno presentati ora tre metodi:

- Combinazione delle misure di rilassometria e di diffusione

Attraverso le misure di diffusione a tempi brevi ( $\Delta$  piccoli) è possibile calcolare il rapporto S/V medio utilizzando la (3.59) in regime di fast diffusion, oppure la (3.66) in regime di slow diffusion.

Conoscendo il rapporto S/V si utilizza per esempio una CPMG per il  $T_2$  (oppure la tecnica Inversion Recovery per il  $T_1$ ) in modo da andare a misurare il  $T_2$ .

Il  $T_2$  viene fornito dal programma di fitting dei dati sperimentali ricavati dalla CPMG (vedi Appendice B).

In molti casi, il decadimento della magnetizzazione può essere non esponenziale dovuto al fatto di trovarsi in un regime di slow diffusion oppure di avere un'ampia distribuzione di rapporti S/V.

In questo caso è conveniente usare il  $T_2$  medio, il quale può essere trovato dal decadimento della magnetizzazione a tempi brevi.

Esso può essere calcolato come segue:

$$\frac{1}{T_{2\text{medio}}} = \rho \frac{S}{V} + \frac{1}{T_{2\text{bulk}}} = \left[ -\frac{d}{dt} \ln \frac{M(t)}{M(0)} \right]_{t=0} \quad (3.94)$$

dove:

S: è l'area superficiale totale (es: misurata con la BET).

V: è il volume totale del fluido contenuto nel sistema poroso.

M(t): è la magnetizzazione al tempo t.

$M(0)$ : è la magnetizzazione iniziale.

A tempi brevi, il  $T_2$  medio può essere calcolato anche attraverso la (3.95):

$$M(\mathbf{k} = 0, t) = M(0)e^{-\frac{t}{T_{2\text{medio}}}} \approx M(0)\left(1 - \frac{t}{T_{2\text{medio}}}\right) \quad (3.95)$$

dove:

$M(\mathbf{k} = 0, t)$ : è l'ampiezza della magnetizzazione al tempo  $t$  ed in assenza di gradiente.

$M(0)$ : è la magnetizzazione iniziale.

La (3.95) deve essere calcolata a tempi brevi e possibilmente per gli stessi tempi usati nel calcolo di  $S/V$  medio attraverso le misure di diffusione in modo tale che solo gli spin che hanno contribuito alla determinazione di  $S/V$  possano essere inclusi nella media del  $T_2$ .

Per esempio, avendo calcolato il rapporto  $S/V$  con la tecnica PFG per un tempo  $t_1$  e un tempo  $t_2$ , si va a trascrivere il valore della magnetizzazione al tempo  $t_1$  ( $M(t_1)$ ) e al tempo  $t_2$  ( $M(t_2)$ ), dopodichè si calcola la pendenza della retta passante per i punti  $t_1$  e  $t_2$ .

La pendenza della retta a tempi brevi, come si vede dalla (3.95), è  $1/T_{2\text{medio}}$ .

Dopodichè, avendo misurato il  $T_{2\text{medio}}$  e conoscendo il rapporto  $S/V$  è possibile dalla (3.81) trovare il valore di  $\rho$ .

Se il contributo bulk è molto grande e perciò si può trascurare, per ottenere il valore di  $\rho$  si può anche utilizzare la (3.82).

L'applicazione di questo metodo si basa su due ipotesi:

- 1) Si suppone che la rilassività superficiale non cambi da poro a poro ma resti costante. A volte, può succedere che la rilassività superficiale sia funzione della concentrazione (es: soluzione di NaCl all'interno del campione).
- 2) Deve valere il modello di diffusione ristretta e quindi non si deve lavorare con dimensioni medie di pori troppo grandi per le quali la diffusione diventa libera.

I valori di rilassività trovati possono essere confrontati con quelli di altre tecniche, per esempio con quelli ottenuti dalla SEM (Scanning electron microscopy).

- Combinazione del decadimento della magnetizzazione con misure di diffusione

Mitra scopri' che lavorando a tempi brevi, con una superficie del poro addolcita, non irregolare tranne per qualche spigolo, si può ricavare il valore di  $\rho$  dal decadimento della magnetizzazione a tempi brevi.

Dapprima, si devono fare delle misure di diffusione per calcolare il rapporto S/V e con il rapporto S/V trovato si va a calcolare il valore di  $\rho$  dal decadimento della magnetizzazione.

In regime di fast-diffusion i passi da seguire sono:

- 1) Calcolo del rapporto S/V applicando la formula (3.59)
- 2) La magnetizzazione per tempi brevi è:

$$M(t) = 1 - \rho t \frac{S}{V} + O(\sqrt[3]{t^3}) \quad (3.96)$$

dove:

M(t): è l'ampiezza della magnetizzazione normalizzata.

In regime di slow-diffusion si ha invece:

- 1) Calcolo del rapporto S/V applicando la (3.66)
- 2) La magnetizzazione a tempi brevi è data da:

$$M(t) = 1 - \frac{2\sqrt{D_0 t}}{\sqrt{\pi}} \frac{S}{V} + O(t) \quad (3.97)$$

dove:

M(t): è l'ampiezza della magnetizzazione normalizzata.

I valori della magnetizzazione a tempi brevi è possibile misurarli facendo una CPMG con un basso valore di  $\tau$ .

- Combinazione di misure di rilassometria con il porosimetro a mercurio  
La pressione (P) con cui viene iniettato il mercurio nel materiale poroso è in relazione al raggio del poro attraverso l'equazione di Washburn (3.13).

L'equazione di Washburn è:

$$r = \frac{2\gamma \cos \vartheta}{P}$$

Utilizzando la (3.82) nel caso di pori cilindrici (modello sul quale si basa lo studio della dimensione dei pori attraverso il porosimetro a mercurio) si ottiene:

$$\frac{1}{T_2} = \rho \frac{S}{V} = \rho \frac{2}{r} \quad (3.98)$$

Andando a sostituire la (3.98) nell'equazione di Washburn si ottiene la seguente formula:

$$\rho = \frac{\gamma \cos \vartheta}{PT_2} \quad (3.99)$$

dove:

$\gamma$ : è la tensione superficiale (valore tipico  $480 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ).

$\vartheta$ : è l'angolo di contatto ( $140^\circ$ ).

Attraverso l'equazione (3.99) si può notare che dalla combinazione della misura del  $T_2$  con le tecniche di rilassometria e dalla conoscenza del valore della pressione utilizzata dal porosimetro a mercurio è possibile stimare il valore di  $\rho$ .



# CAPITOLO 4

## IL LEGNO

### 4.1 Introduzione

Il legno e le foreste hanno avuto, fin dal passato, un ruolo importante nell'attività umana.

Uno dei primi usi del legno nella storia fu quello di utilizzarlo ai fini del riscaldamento e per cucinare il cibo.

Il legno viene usato in una miriade di prodotti, per esempio in applicazioni agricole, per la costruzione di case, rifugi, ponti, aeroplani, barche, archi, lance, scarpe, carriole, scale, carta, ecc.

Altri importanti prodotti che derivano dalle foreste sono il cibo nella forma di bacche, noci, frutta ed anche il combustibile.

In America, in Europa e in Asia per esempio, man mano che la popolazione aumentava, parecchi metri quadrati di foresta sono stati lentamente abbattuti per lasciare spazio a fattorie, città e strade.

Il legno è riciclabile, rinnovabile, biodegradabile, resistente agli urti e stabile.

Inoltre la sua densità tra le varie specie varia di molto.

Il legno e la lignina possono essere convertiti in molti prodotti chimici come l'etanolo e le materie plastiche.

Il legno può essere trattato per resistere al decadimento e con opportune tecniche di costruzione le opere fatte in legno possono durare centinaia di anni.

Le industrie che producono la carta usano carta riciclata per preservare la pasta di legno dal decadimento e anche il riciclaggio che permette di ottenere carta di gran qualità.

Altre opportunità di riciclaggio del legno sono la fabbricazione di fibre di legno e di composti plastici in cui le fibre del legno migliorano il rapporto tra la forza ed il peso rispetto al caso in cui la materia plastica è priva di fibre legnose.

Questa è una caratteristica molto importante nell'industria automobilistica.

La composizione chimica del legno è principalmente costituita da carbonio, idrogeno ed ossigeno per formare cellulosa, emicellulosa e lignina.

Il legno può essere intaccato da funghi che metabolizzano la cellulosa o la lignina o anche da termiti che ne provocano il degrado della struttura.

All'inizio del ventunesimo secolo, uno degli aspetti importanti del legno è che gli alberi, crescendo, sottraggono grosse quantità di anidride carbonica dall'atmosfera la quale è responsabile dell'effetto serra trattenendo il calore.

Il legno ha una struttura biologica complessa perché è costituito da tanti tipi di cellule le quali operando insieme svolgono le necessità della pianta.

Il legno nelle piante svolge tre funzioni principali: la conduzione dell'acqua dalle radici alle foglie, il supporto meccanico per il corpo della pianta e l'immagazzinamento dei prodotti biochimici.

Ci sono molte specie di legno, ciascuna con le sue proprietà.

## **4.2 L'albero**

Come tutte le piante verdi, gli alberi creano nelle foglie i presupposti per la loro crescita mediante un processo denominato fotosintesi.

Essi ricavano l'energia dalla luce del sole e attraverso una complessa reazione chimica in cui l'anidride carbonica dell'aria si combina con l'acqua presa dal terreno trasformano l'energia proveniente dalla luce del sole in zuccheri.

La reazione avviene in presenza della clorofilla, la sostanza verde che dà alle foglie il loro colore caratteristico.

L'anidride carbonica passa direttamente nella foglia attraverso piccoli fori detti stomi, mentre l'acqua ha un lungo cammino da percorrere dal suolo alle foglie.

Essa passa nelle radici, attraverso i peli radicali, per osmosi.

Si tratta di un passaggio di acqua da una soluzione a bassa concentrazione salina ad una soluzione ad alta concentrazione come è nelle radici.

Successivamente la linfa sale attraverso lo xilema fino alla chioma dell'albero.

Il tronco ha altre importanti funzioni oltre a quella di far scorrere la linfa.

Esso infatti dà la forza meccanica per sostenere il peso della chioma dell'albero e immagazzina il nutrimento creato dalle foglie, che si muove al suo interno attraverso il floema, sotto forma di soluzione acquosa verso la periferia.

Il nutrimento in certi casi viene consumato subito, in altri dopo un periodo di deposito va a formare il nuovo incremento.

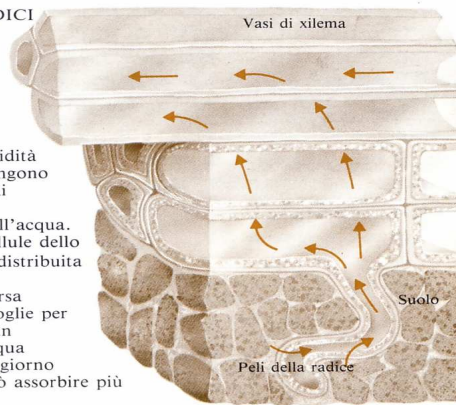
Un albero che sta crescendo ha due principali domini: le radici ed i germogli.

L'anatomia delle radici è raffigurata nella Figura 4-1.



#### ANATOMIA DELLE RADICI

I piccoli terminali presenti sulle radici penetrano nel suolo e assorbono l'umidità col processo di osmosi. Vengono pure assorbiti i sali minerali essenziali per la crescita, e convogliati con il flusso dell'acqua. La soluzione entra nelle cellule dello xilema delle radici e viene distribuita in tutto l'albero. Il 99% dell'acqua viene persa attraverso gli stomi delle foglie per evaporazione. C'è quindi un continuo movimento di acqua attraverso l'albero e in un giorno d'estate una quercia ne può assorbire più di quattromila litri.



**Figura 4-1**

Le radici sono le strutture sotterranee che svolgono la funzione di assorbire l'acqua, di far da supporto meccanico per i germogli e di immagazzinare la sostanze biochimiche.

I piccoli terminali presenti sulle radici penetrano nel suolo ed assorbono l'umidità con il processo di osmosi.

Vengono pure assorbiti i sali minerali essenziali per la crescita e convogliati con il flusso dell'acqua.

La soluzione entra nelle cellule dello xilema delle radici e viene distribuita in tutto l'albero.

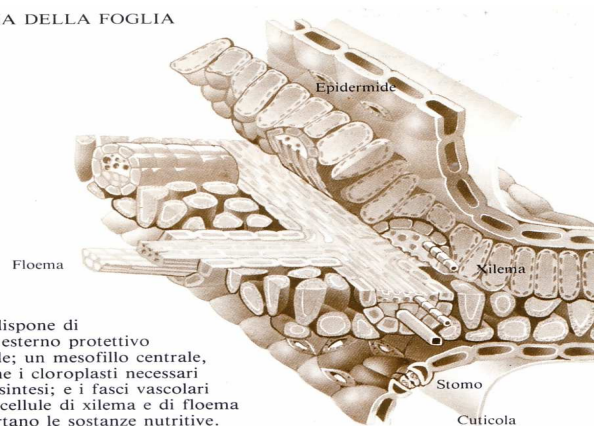
Il 99% dell'acqua viene persa attraverso gli stomi delle foglie per evaporazione.

Si ha quindi un continuo movimento di acqua attraverso l'albero e in un giorno d'estate una quercia ne può assorbire più di quattromila litri.

Per germogli invece si intendono il tronco, le foglie e i rami.

L'anatomia della foglia si può osservare in figura 4-2.

#### ANATOMIA DELLA FOGLIA



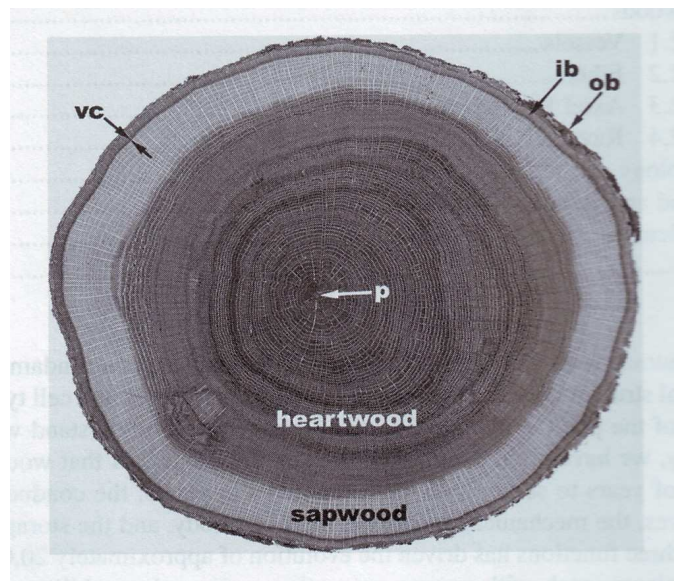
La foglia dispone di uno strato esterno protettivo l'epidermide; un mesofillo centrale, che contiene i cloroplasti necessari per la fotosintesi; e i fasci vascolari centrali di cellule di xilema e di floema che trasportano le sostanze nutritive.

**Figura 4-2**

La foglia dispone di uno strato esterno protettivo che è l'epidermide, contiene anche un mesofillo centrale il quale ingloba i cloroplasti necessari per la fotosintesi ed i fasci vascolari centrali di cellule di xilema e di floema che trasportano le sostanze nutritive.

Se si taglia un albero e si osserva il ceppo che rimane, si può notare che il tronco è composto da vari materiali presenti in bande concentriche.

Come si può vedere nella figura sottostante, dall'esterno verso l'interno vi sono sei strati: la corteccia esterna (ob), la corteccia interna (ib), il cambio vascolare (vc), l'alburno, il durame ed il midollo.



**Figura 4-3**

La corteccia esterna svolge una protezione meccanica per la corteccia interna ed inoltre aiuta a limitare la perdita d'acqua per evaporazione.

La corteccia interna (floema) è il tessuto attraverso il quale lo zucchero prodotto dalla fotosintesi è trasportato dalle foglie alle radici o a porzioni di albero che stanno crescendo.

Il cambio vascolare è lo strato tra la corteccia ed il legno ed è responsabile di produrre entrambi questi tessuti.

L'alburno (sapwood) è il legno attivo che ha la funzione, oltre a quella di condurre l'acqua dalle radici alle foglie anche di far da deposito delle sostanze nutritive.

Con il passare del tempo la parte più interna dell'alburno si separa dalla zona di accrescimento attivo, muore ed il contenuto delle cellule subisce un mutamento chimico dando origine al durame (heartwood).

L'alburno non ha ancora accumulato i colorati prodotti chimici che invece contraddistinguono il legno che forma il cuore del tronco, cioè il durame.

Al centro del tronco vi è il midollo (pith) che si crea prima della formazione del legno.

### **4.3 Legni soffici e legni duri (Softwoods e Hardwoods)**

La definizione botanica dei legni è che i legni soffici sono quei legni che provengono dalle conifere (gimnosperme) mentre i legni duri provengono dalle latifoglie (angiosperme).

Nella porzione temperata dell'emisfero boreale i legni soffici sono alberi sempreverdi dalle foglie acuminate come il pino, mentre i legni duri hanno foglie larghe e provengono da alberi caduchi come l'acero e la betulla.

Le conifere apparvero 275 milioni di anni fa e finirono per ricoprire i due terzi della superficie terrestre.

Questi sempreverdi prevalsero sulle altre piante terrestri per novanta milioni di anni prima che comparissero uccelli, serpenti e dinosauri.

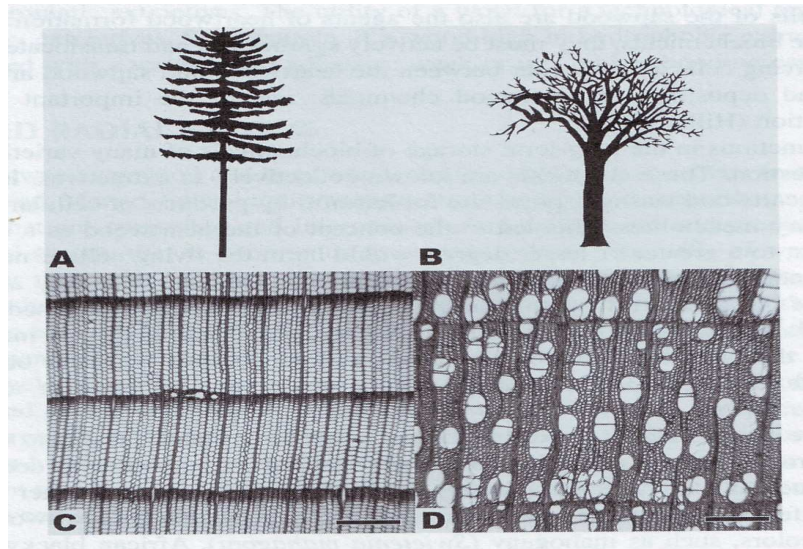
I legni duri sono alberi che producono fiori e frutti e sono apparsi circa centoquaranta milioni di anni dopo le conifere.

Il sollevamento della crosta terrestre ed i notevoli cambiamenti climatici che ne conseguirono ridussero l'estensione delle foreste di angiosperme, sostituite da praterie e savane prive di alberi.

Al giorno d'oggi le conifere sempreverdi formano grandi foreste nelle regioni settentrionali più fredde: tra le specie più diffuse vi sono l'abete, l'abete rosso, il larice, il cedro, il tasso e i pini.

I legni soffici e duri non solo differiscono per il tipo di alberi dai quali vengono ricavati, ma anche in termini delle cellule che li compongono.

La distinzione più importante tra i due tipi di legni è che i legni duri hanno un tipo caratteristico di cellula detto elemento vasale (o poro) mentre nei legni soffici si nota la mancanza di questo tipo di cellula.



**Figura 4-4** Nella porzione (A) di figura si può vedere la forma di un generico albero di conifere mentre nella parte (B) è rappresentata la forma generica di un albero di latifoglie. Nella porzione (C) è mostrata la sezione trasversale di un tipico legno soffice come l'abete di Douglas. Nella porzione (D) si vede la sezione trasversale di un tipico legno duro come la betulla gialla. In quest'ultima si possono vedere delle strutture bianche circolari che sono chiamate vasi o pori, tipiche dei legni duri.

La barra di scala riportata in figura è di 300  $\mu m$ .

Una somiglianza invece tra i due tipi di legni è che in entrambi la maggior parte delle cellule sono morte alla maturità persino nell'alburno.

Le cellule che sono vive alla maturità sono dette parenchimatiche e si trovano sia nei legni soffici che in quelli duri.

Inoltre, non tutti i legni soffici sono leggeri, morbidi e non tutti i legni duri sono pesanti.

Infatti, alcune latifoglie come il legno di balsa ed il pioppo, sono molto più leggere di legni definiti dolci dal punto di vista botanico come il tasso ed il *pitchpine*.

#### **4.4 Alburno (sapwood) e durame (heartwood)**

Sia nei legni soffici che in quelli duri, il legno del tronco dell'albero è suddiviso in due zone che hanno una funzione diversa tra loro: alburno e durame.

Nell'alburno le cellule parenchimatiche sono ancora vive e metabolicamente attive.

Una definizione più povera largamente usata è che l'alburno è la fascia di legno di colore chiaro adiacente alla corteccia.

L'alburno è quella parte di legno addetta al trasporto dell'acqua, all'immagazzinamento e alla sintesi di sostanze biochimiche.

Nelle cellule parenchimatiche dell'alburno viene immagazzinato il carbonio che serve a formare le foglie e gli aghi.

L'immagazzinamento primario dei prodotti della fotosintesi sono i grassi e l'amido che viene immagazzinato nelle cellule parenchimatiche.

Le cellule viventi dell'alburno sono gli agenti che formano il legno duro.

Le cellule viventi nel bordo tra l'alburno ed il durame sono responsabili della formazione e del deposito dei prodotti chimici del durame.

Nel durame vengono depositati molti prodotti chimici come gli estrattivi.

Quest'ultimi fanno parte della pianta ed hanno la funzione di proteggere il legno.

Gli estrattivi sono formati da cellule parenchimatiche al confine tra alburno e durame e vengono scambiati tra cellule adiacenti attraverso le punteggiature.

In questo modo le cellule morte vengono occluse o in esse si infiltrano gli estrattivi malgrado queste cellule non abbiano di per sé la capacità di sintetizzare o di accumulare i composti.

Gli estrattivi forniscono una naturale durabilità al legname in modo da resistere al decadimento causato da funghi.

Nel caso del teak, rinomato per la sua stabilità e resistenza all'acqua, queste proprietà sono conferite dalla cera e dagli oli che vi si formano e che vengono depositati nel durame.

Molti legni valorizzati per il loro colore come il mogano e altri devono il loro valore al tipo ed alla quantità di estrattivi presenti nel durame.

## **4.5 Sistemi assiale e radiale**

Il legno è composto da un numero discreto di cellule che sono connesse ed interconnesse in una maniera intricata e predicibile al fine di formare un sistema continuo dalla radice ai ramoscelli.

Le cellule del legno sono tipicamente più lunghe che larghe e sono orientate in due sistemi separati di cellule: il sistema assiale e quello radiale.

Le cellule del sistema assiale hanno i loro lunghi assi che corrono paralleli all'asse lungo del tronco.

Le cellule del sistema radiale si sviluppano perpendicolarmente all'asse lungo del tronco e sono orientate come i raggi nella ruota di una bicicletta, ovvero dal midollo alla corteccia.

Nel tronco dell'albero il sistema assiale va dall'alto verso il basso:esso permette il movimento su lunga distanza dell'acqua e garantisce la maggior parte della forza meccanica dell'albero.

Il sistema radiale invece si sviluppa nella direzione che va dal midollo alla corteccia e garantisce il trasporto laterale di sostanze biochimiche ed in molti casi realizza una frazione significativa dell'immagazzinamento delle sostanze che avviene nel legno.

I due sistemi sono interconnessi e la loro presenza caratterizza il legno come tessuto.

## 4.6 Sezioni del legno

Vi sono tre principali sezioni in cui il legno può essere tagliato: la sezione trasversale, la sezione radiale e la sezione tangenziale.

Gli ultimi due piani di sezione sono riferiti a sezioni longitudinali perché si estendono parallelamente al sistema assiale.

Il piano trasversale è la faccia che viene esposta quando l'albero viene tagliato e l'osservatore si mette a guardare il ceppo che ne rimane.

Questo piano fornisce informazioni sulle caratteristiche che variano nella direzione che va dal midollo alla corteccia (direzione radiale) e sulle caratteristiche che variano nella direzione tangenziale.

Il piano radiale si estende nella direzione che va dal midollo alla corteccia, è parallelo al sistema assiale e fornisce informazioni sui cambiamenti longitudinali lungo lo stelo e sui cambiamenti dal midollo alla corteccia lungo il sistema radiale.

Il piano radiale è parallelo al raggio del cilindro e si estende in alto ed in basso lungo la lunghezza assiale del cilindro.

In senso pratico, il piano radiale è la faccia che viene esposta quando un ceppo viene spaccato nella direzione che va dal midollo alla corteccia.

Esso non fornisce informazioni sulle caratteristiche che variano nella direzione tangenziale.

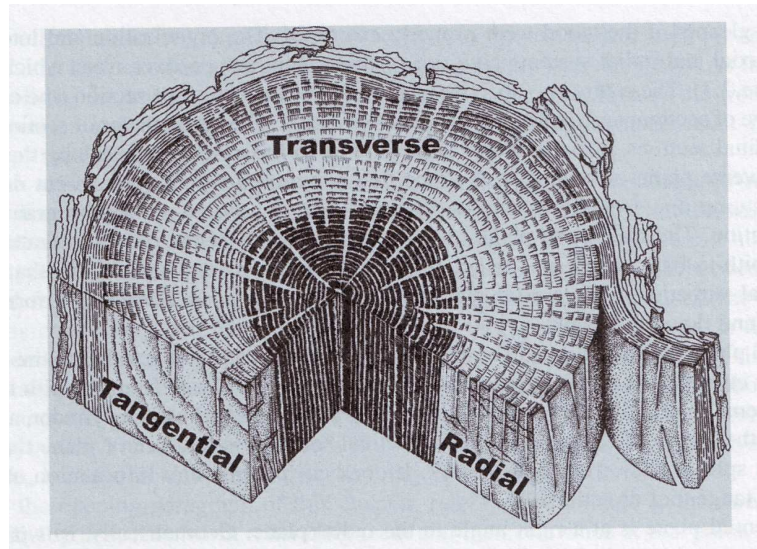
Il piano tangenziale si trova ad angolo retto rispetto al piano radiale.

Geometricamente, è parallelo a ciascuna tangente che tocca il cilindro.

Il piano tangenziale si sviluppa lungo la lunghezza del cilindro e fornisce informazioni sulle dimensioni tangenziali delle caratteristiche.

Nell'osservare le caratteristiche del legno tutti e tre i piani sono importanti e guardando di volta in volta ciascun piano si arriva ad avere una comprensione tridimensionale della struttura del legno.

I tre piani sono determinati dalla struttura del legno e dal modo in cui sono organizzate le cellule.



**Figura 4-5** Sono mostrati i tre piani di sezione del legno. E' da notare che solo la porzione destra del piano tangenziale è perpendicolare ai raggi a causa della curvatura degli anelli.

## 4.7 Cambio vascolare

I sistemi assiale e radiale e le cellule che li compongono derivano da una parte speciale dell'albero chiamata cambio vascolare.

Il cambio vascolare è uno strato sottile di cellule che esiste tra la corteccia interna ed il legno e per mezzo di suddivisione cellulare esso forma all'interno il legno (o xilema secondario) e all'esterno crea la corteccia (o floema secondario).

Il cambio vascolare aggiunge cellule agli strati di legno e di corteccia attorno all'albero.

Di conseguenza, la circonferenza dell'albero cresce e quindi anche il diametro e l'area superficiale totale del cambio vascolare aumenta per mezzo del meccanismo della divisione cellulare.

I sistemi assiale e radiale sono generati nel cambio vascolare per mezzo di due tipi di cellule: quelle fusiformi e quelle a raggi.

Le cellule fusiformi, le quali devono il loro nome alla forma allungata e affusolata, danno origine alle cellule del sistema assiale mentre le cellule a raggi formano il sistema radiale.

Per questa ragione c'è un collegamento diretto e continuo tra il legno appena formato, il cambio vascolare e la corteccia interna.

In molti casi il sistema radiale presente nella porzione di legno continua nella corteccia interna attraverso il cambio vascolare.

Il legno e la corteccia interna sono tessuti interdipendenti perchè le cellule del legno ai fini della respirazione e della crescita richiedono gli elementi prodotti dalla fotosintesi, mentre la corteccia interna richiede acqua per trasportare i prodotti della fotosintesi e per dissolverli.

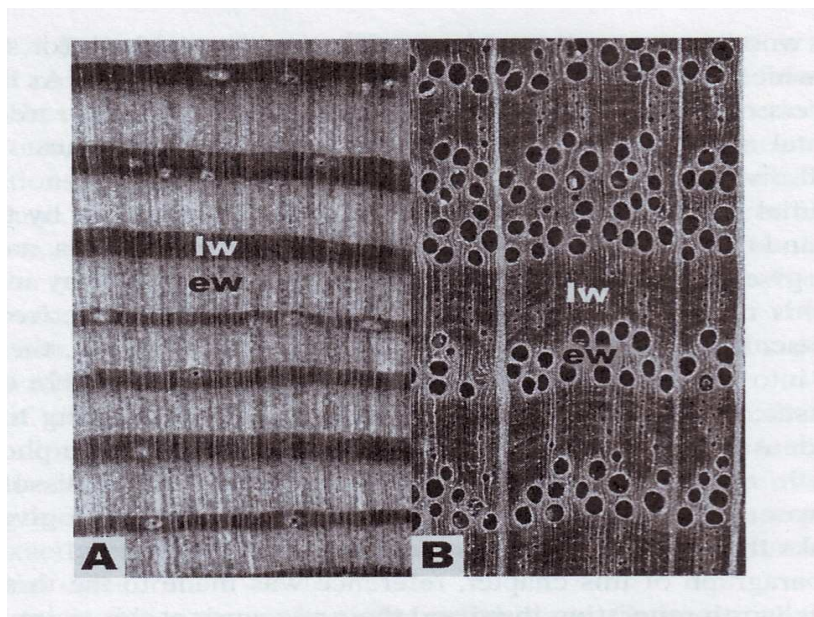
## 4.8 Anelli di crescita

Il legno è prodotto dalla divisione cellulare del cambio vascolare.

Le collezioni di cellule prodotte insieme su un intervallo di tempo discreto sono chiamate anelli di crescita (detti anche anelli annuali).

La storia della vita di un albero può essere letta negli anelli annuali.

Le cellule che si formano all'inizio della crescita (primavera) danno luogo al legno primaticcio mentre quelle che si formano in una fase più avanzata della crescita (estate) creano il legno tardivo.



**Figura 4-6** Sono rappresentate le sezioni trasversali in cui si possono vedere il legno primaticcio (earlywood) e quello tardivo (latewood) ottenute con un ingrandimento all'incirca del 14x.

La porzione (A) è ottenuta dal pino rosso (softwood) mentre la parte (B) è ottenuta dalla quercia rossa (hardwood).

I legni differiscono notevolmente nella larghezza degli anelli.

Nelle zone temperate del mondo e ovunque vi sia una distinzione regolare tra le stagioni gli alberi formano il legno attraverso anelli annuali di crescita.

In molti legni dei tropici invece gli anelli non sono evidenti.



Alcuni, come il bosso ed il tasso, crescono lentamente ed hanno anelli stretti, mentre altri come il pioppo ed alcuni pini possono creare degli anelli larghi più di un centimetro.

Le condizioni di accrescimento sono molto importanti.

Gli alberi piantati su un terreno fertile produrranno degli anelli più larghi di quelli che crescono su un suolo non fertile.

Inoltre, gli alberi dei parchi che hanno spazio intorno per formare una corona completa ed un pieno sviluppo radicale, hanno degli anelli più larghi rispetto agli alberi di una foresta dove in genere c'è una forte concorrenza per accaparrarsi lo spazio.

Gli alberi con una breve stagione di crescita come nelle regioni artiche o di montagna hanno usualmente degli anelli molto sottili.

La larghezza di un anello, tracciato su una sezione trasversale di un tronco, è raramente costante e in un albero cresciuto su un pendio, o esposto ad un forte vento continuo, il tronco è spesso ovale nella sezione trasversale e gli anelli di accrescimento differiscono in modo vistoso in larghezza su ciascun lato del midollo.

Questo fenomeno prende il nome di canastro.

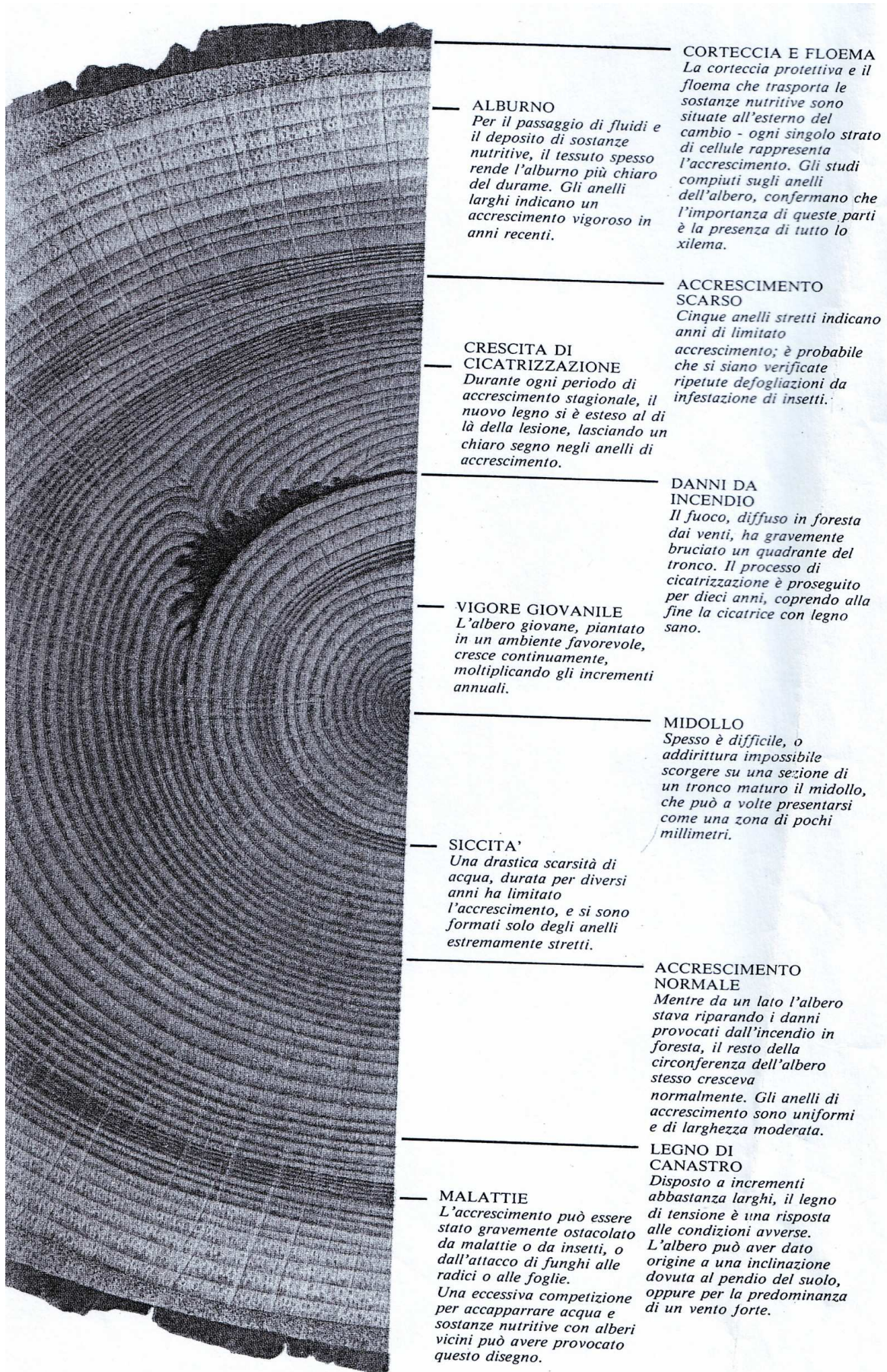
Il legno di canastro ha una struttura ed una composizione chimica speciale che permette all'albero di opporsi alle insolite condizioni di crescita e lo aiutano a tornare verso la posizione eretta normale.

Esso però, quando viene segato in tavole ed essiccato per il suo impiego, ha un elevato ritiro longitudinale e quindi tende a fessurarsi o ad imbarcarsi.

Le condizioni stagionali influiscono sull'accrescimento e si riflettono sulla larghezza degli anelli.

Condizioni anormali come una prolungata siccità possono causare la cessazione dell'accrescimento e la formazione di " falsi anelli ", mentre l'attacco di insetti o i danni da incendio o da gelo causano delle specie di ferite nel legno.

In Figura 4-7 sono mostrati alcuni effetti come quelli sopra descritti (canastro, siccità, danni da incendio, ecc..) che si possono verificare nel legno.



**ALBURNO**  
 Per il passaggio di fluidi e il deposito di sostanze nutritive, il tessuto spesso rende l'alburno più chiaro del durame. Gli anelli larghi indicano un accrescimento vigoroso in anni recenti.

**CORTECCIA E FLOEMA**  
 La corteccia protettiva e il floema che trasporta le sostanze nutritive sono situate all'esterno del cambio - ogni singolo strato di cellule rappresenta l'accrescimento. Gli studi compiuti sugli anelli dell'albero, confermano che l'importanza di queste parti è la presenza di tutto lo xilema.

**ACCRESCIMENTO SCARSO**  
 Cinque anelli stretti indicano anni di limitato accrescimento; è probabile che si siano verificate ripetute defogliazioni da infestazione di insetti.

**CRESCITA DI CICATRIZZAZIONE**  
 Durante ogni periodo di accrescimento stagionale, il nuovo legno si è esteso al di là della lesione, lasciando un chiaro segno negli anelli di accrescimento.

**DANNI DA INCENDIO**  
 Il fuoco, diffuso in foresta dai venti, ha gravemente bruciato un quadrante del tronco. Il processo di cicatrizzazione è proseguito per dieci anni, coprendo alla fine la cicatrice con legno sano.

**VIGORE GIOVANILE**  
 L'albero giovane, piantato in un ambiente favorevole, cresce continuamente, moltiplicando gli incrementi annuali.

**MIDOLLO**  
 Spesso è difficile, o addirittura impossibile scorgere su una sezione di un tronco maturo il midollo, che può a volte presentarsi come una zona di pochi millimetri.

**SICCITA'**  
 Una drastica scarsità di acqua, durata per diversi anni ha limitato l'accrescimento, e si sono formati solo degli anelli estremamente stretti.

**ACCRESCIMENTO NORMALE**  
 Mentre da un lato l'albero stava riparando i danni provocati dall'incendio in foresta, il resto della circonferenza dell'albero stesso cresceva normalmente. Gli anelli di accrescimento sono uniformi e di larghezza moderata.

**MALATTIE**  
 L'accrescimento può essere stato gravemente ostacolato da malattie o da insetti, o dall'attacco di funghi alle radici o alle foglie. Una eccessiva competizione per accaparrare acqua e sostanze nutritive con alberi vicini può avere provocato questo disegno.

**LEGNO DI CANASTRO**  
 Disposto a incrementi abbastanza larghi, il legno di tensione è una risposta alle condizioni avverse. L'albero può aver dato origine a una inclinazione dovuta al pendio del suolo, oppure per la predominanza di un vento forte.

Figura 4-7

Quando uno osserva il legno sul quale si formano anelli di crescita distinti, ci sono tre fondamentali disegni all'interno di un anello di crescita: nessun cambiamento nella forma della cellula attraverso l'anello, una graduale riduzione del diametro interno degli elementi conduttivi quando si passa dal legno primaticcio al legno tardivo ed un improvviso cambiamento nel diametro interno degli elementi conduttivi attraverso l'anello.

Gli anelli di crescita appaiono sia nei legni soffici sia in quelli duri ma differiscono per le diversità anatomiche tra i due tipi di legni.

I legni non porosi si definiscono soffici ed in questi si possono osservare i tre disegni fondamentali citati poche righe sopra.

Alcuni legni soffici come il cedro e l'abete hanno anelli di crescita che subiscono una graduale transizione da cellule con muri poco spessi aventi lumen larghi nel legno primaticcio a cellule con muri più spessi e lumen più ristretti caratteristiche del legno tardivo (Figura 4-8 B).

Altri legni subiscono una brusca transizione dal legno primaticcio a quello tardivo come il pino giallo, il larice, il cipresso e la sequoia (Figura 4-8 C).

Poichè molti legni soffici nascono nelle regioni temperate del nord, gli anelli di crescita sono chiaramente evidenti.

In alcune specie di legni come quelli in Figura 4-8 A non vi sono transizioni all'interno degli anelli di crescita.

I legni duri sono i legni porosi i quali hanno due tipi principali di anelli di crescita.

Nei legni a porosità diffusa i pori non cambiano significativamente in dimensione ed in distribuzione passando dal legno primaticcio a quello tardivo oppure il cambio nella dimensione e nella distribuzione è graduale e nessuna distinzione netta tra il legno primaticcio e quello tardivo può essere osservata.

Esempi di legni a porosità diffusa sono l'acero, la betulla e il tulipifero.

Quanto appena detto è in contrasto con i legni a porosità anulare in cui la transizione dal legno primaticcio a quello tardivo è brusca poichè i pori si riducono anche di un ordine di grandezza in diametro e spesso cambia anche la loro distribuzione.

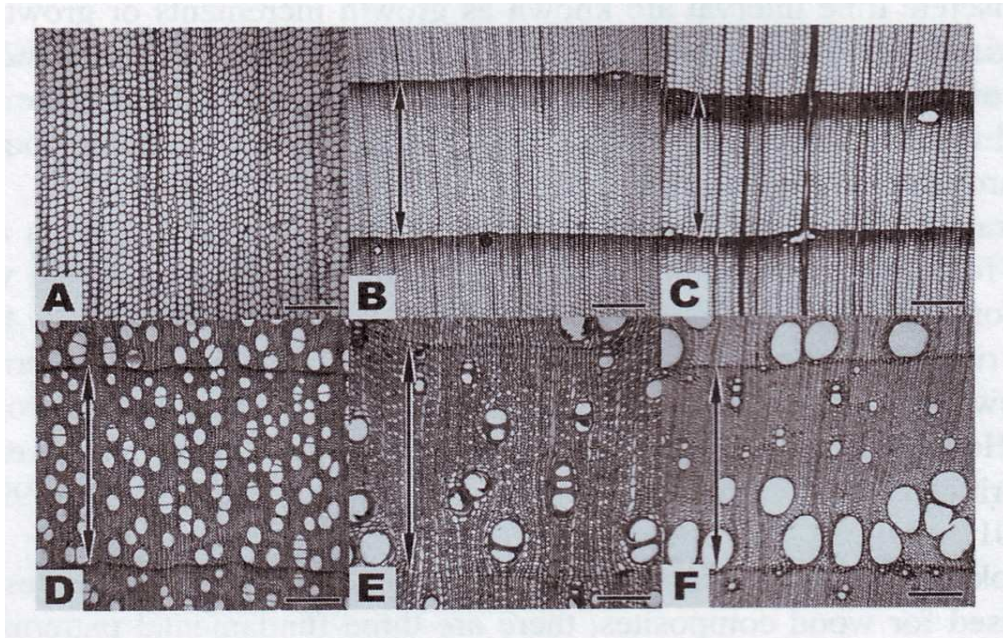
Si hanno così larghi pori nella porzione più interna del legno primaticcio alternati ad un tessuto più fibroso e denso nel legno tardivo come nel caso del frassino, dell'ovata e della quercia (Figura 4-8 F).

A volte il diametro dei pori e la loro distribuzione assume una caratteristica intermedia tra le due definizioni citate poc'anzi e si ottiene in questo modo un legno con porosità semi-anulare (Figura 4-8 E).

Esempi di questo tipo di legni sono il ciliegio ed il noce.

Molti legni duri tropicali sono a porosità diffusa tranne il cedro Spagnolo ed il teak.

In generale è comune avere legni con porosità anulare nelle zone temperate mentre si hanno legni a porosità diffusa nei tropici.



**Figura 4-8** Le sezioni trasversali mostrano vari tipi di anelli di crescita. Le frecce delimitano gli anelli di crescita quando sono presenti nel legno. Le porzioni dalla (A) alla (C) rappresentano i legni soffici: nella porzione (A) è rappresentato il *Podocarpus* in cui gli anelli di crescita sono inesistenti; nella porzione (B) invece è rappresentata la picea glauca albertiana conica in cui c'è una graduale transizione tra il legno primaticcio e quello tardivo; nella porzione (C) è rappresentato l'abete di Douglas in cui si ha una brusca transizione tra il legno primaticcio e quello tardivo.

Le porzioni che vanno invece dalla (D) alla (F) sono i legni duri: nella parte (D) è raffigurato l'acero da zucchero che è un legno a porosità diffusa. Nella porzione (E) è rappresentata una specie di Diospiro (*Diospyros virginiana*) che è un legno con porosità semi-diffusa. Nella porzione (F) infine si vede il frassino bianco che è un legno con porosità anulare.

La barra di scala riportata nelle figura è di 300  $\mu m$ .

## 4.9 Accrescimento

Non sono soltanto gli anelli annuali di accrescimento che testimoniano, anno dopo anno, lo sviluppo più o meno regolare di un albero nel tempo.

Anche i rami lasciano la loro impronta durante la crescita attraverso i nodi e talvolta si ritrovano perfino germogli e foglie disegnati perfettamente all'interno del tronco che li ha assorbiti.

Quando un ramo muore, esso cessa ogni rapporto di vita con il tronco e si interrompe quindi anche la continuità nei suoi tessuti.

Così, dopo il taglio in segheria per la riduzione in tavole e l'essiccazione naturale o artificiale, il nodo si restringe e si stacca (nodo morto) e la tavola perde in questo modo valore commerciale.

Se il ramo invece casca durante la crescita e le sue cellule restano vive, si formerà un nodo sano che risulterà sempre ben saldo alla struttura che lo circonda.

Inoltre, quando un ramo viene potato, il tronco ripara spontaneamente la ferita assorbendo il nodo e avvolgendolo con legno di accrescimento sano e di colore chiaro.

Il legno di accrescimento che andrà a ricoprire tronconi di grossi rami apparirà all'esterno come una protuberanza o un rigonfiamento.

Durante il taglio di alcuni tronchi sono stati trovati, inglobati nel legno, rami, cortecce, pigne, sassi che in segheria creano gravi danni alle lame delle seghe e che spesso sono difficili da individuare attraverso un'analisi preventiva.

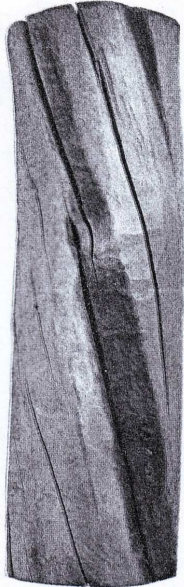
Nelle spaccature della corteccia o in certe cavità del tronco a volte si formano sacche di resina o depositi di sostanze minerali, secrete dalla linfa stessa, di tale durezza da rovinare il filo delle lame di acciaio.

In alcuni legni sono contenuti oli naturali, gomme e resine dagli odori caratteristici o dall'aspetto cristallino quasi sempre invisibili ad occhio nudo, come i depositi di silice, che li rendono abrasivi e capaci di danneggiare gli utensili da taglio.

Nelle figura sottostante sono raffigurati certi aspetti che si possono trovare nei tronchi, alcuni dei quali sono stati descritti in precedenza.

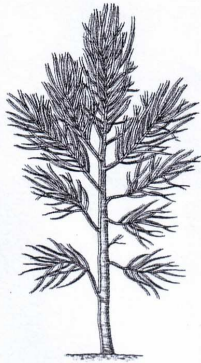
#### FIBRA A SPIRALE

Di norma le fibre crescono diritte e parallele all'asse dell'albero, tuttavia si è trovato in più di 200 specie, un andamento di fibra a spirale, attorcigliata attorno all'asse verticale, che provoca la spaccatura del tronco, come indicato nel susino sotto riprodotto.



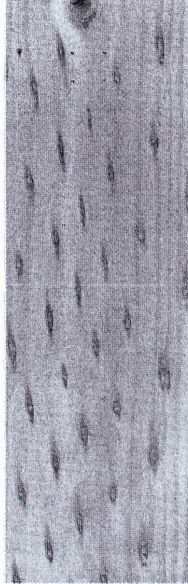
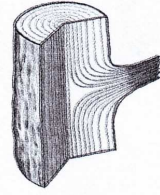
#### CICATRICI DA FOGLIE

Le cicatrici da foglie sono una forma di nodo che segna la dislocazione dei germogli su un arboscello. Sotto è indicato un alberello e a destra, sulla superficie di una tavola di pino, le cicatrici formano un chiaro disegno a spirale nel legno.



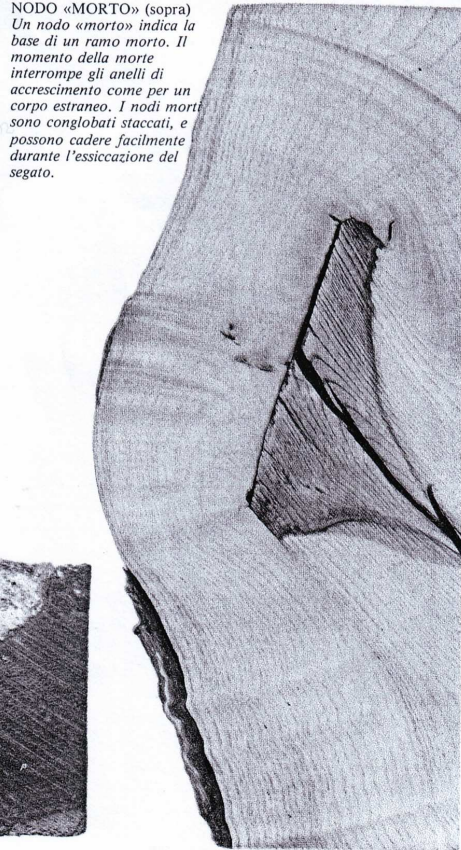
#### FORMAZIONE DEI NODI

I nodi del legno indicano le «radici» di rami nel tronco dell'albero. I rami vivi mantengono una continuità organica con il tronco, e i nodi che essi formano distorcono la sua fibra, ma non danneggiano la robustezza del legno.



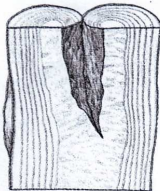
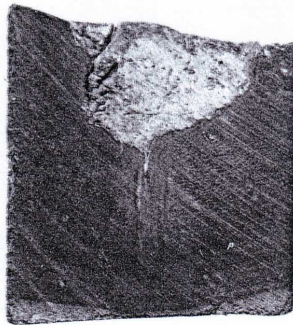
#### NODO «MORTO» (sopra)

Un nodo «morto» indica la base di un ramo morto. Il momento della morte interrompe gli anelli di accrescimento come per un corpo estraneo. I nodi morti sono conglobati staccati, e possono cadere facilmente durante l'essiccazione del segato.



#### DEPOSITI CALCAREI

Le radici di un albero assorbono acqua e sali minerali dal suolo. I sali, che erano sciolti nell'acqua, frequentemente precipitano formando dei depositi cristallini. Questo deposito calcareo nel legno di Afzelia è un grave difetto e un pericolo per le lame da sega.



#### INCLUSIONE DI CORTECCIA

Una parte della corteccia può morire ed essere assorbita dal tronco. Ma nel disegno si rileva che la corteccia è inserita fra due rami di un albero dell'Africa Orientale, il Muninga. I rami si sono sviluppati a contatto e il tessuto di accrescimento li ha lentamente incorporati.

Figura 4-9

## 4.10 Cellule nei legni

Nell'albero le funzioni di diffusione della linfa, di sostegno fisico e di deposito delle sostanze nutritive vengono svolte da cellule che spesso sono dissimili tra latifoglie e conifere.

La diffusione della linfa nelle conifere avviene attraverso tracheidi dalle pareti sottili mentre nelle latifoglie avviene attraverso i vasi.

Il supporto nelle conifere è dato dalle tracheidi con pareti spesse, mentre nelle latifoglie è dato dalle fibre.

Sia nelle conifere che nelle latifoglie il deposito delle sostanze nutritive avviene nelle cellule parenchimatiche.

Nel caso delle cellule mature nel legno, la porzione aperta della cellula, ovvero la cavità, è detta lumen.

In molte cellule del legno sono presenti due domini: il muro della cellula e il lumen.

Il lumen di per sé non ha struttura poiché è lo spazio vuoto all'interno della cellula.

Il lumen è una parte critica di molte cellule nel contesto dello spazio utilizzabile per la conduzione dell'acqua.

## 4.11 Le pareti cellulari (Cell walls)

Le pareti della cellula sono importanti strutture.

Contrariamente al lumen che è uno spazio vuoto, la parete della cellula ha una struttura regolare tra un tipo di cellula ed un altro, tra specie di legno e persino quando si confrontano i legni soffici con quelli duri.

La parete della cellula consiste in tre regioni principali: la lamella mediana, il muro primario ed il muro secondario (Figura 4-10).

In ciascuna regione, la parete cellulare ha tre principali componenti: le microfibre di cellulosa, l'emicellulosa ed una matrice, tipicamente pectina nei muri primari e lignina nei muri secondari.

Per capire il significato di questi strati, è necessario ricordare che le cellule delle piante generalmente non esistono singolarmente in natura.

Esse infatti sono adiacenti a molti altri tipi di cellule e la combinazione di migliaia di cellule forma la foglia.

Ciascuna cellula deve aderire alle altre in modo coerente per assicurare che le cellule si comportino come un tutt'uno e quindi devono essere interconnesse tra di loro per permettere il trasporto degli elementi biochimici (prodotti della fotosintesi, ormoni, ecc.) e dell'acqua.

L'adesione tra le varie cellule è garantita dalla lamella mediana che è lo strato del muro di cellula tra due o più cellule, una cui parte è costituita da ciascuna singola cellula (Figura 4-10).

Il muro primario situato internamente alla lamella mediana è caratterizzato da un'orientazione casuale delle microfibre di cellulosa.

Nelle cellule del legno, il muro primario è fino e generalmente non distinguibile dalla lamella mediana.

Il muro secondario invece è composto da tre strati.

Il primo strato del muro secondario che si forma è lo strato S1 che è adiacente al muro primario.

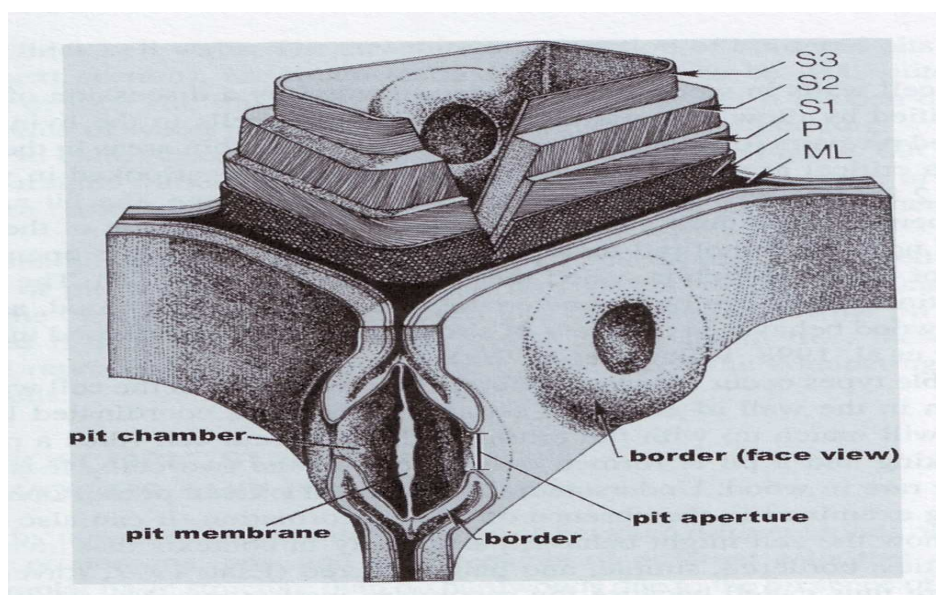
Lo strato S1 è sottile e le microfibre di cellulosa sono disposte secondo una forma elicoidale in modo da formare con l'asse lungo della cellula un angolo tra i 50 e i 70 gradi.

Lo strato S2 che si forma internamente allo strato S1 è molto importante nel determinare le proprietà della cellula e le proprietà del legno a livello macroscopico.

Tra gli strati secondari, l' S2 è quello più spesso caratterizzato da una bassa percentuale di lignina e da un basso angolo delle microfibre compreso tra i 5 e i 30 gradi.

Internamente allo strato S2 c'è lo strato S3, uno strato relativamente sottile in cui l'angolo delle microfibre è di 70 gradi.

Lo strato S3 ha la più bassa percentuale di lignina rispetto agli altri strati secondari in modo da permettere all'acqua di aderire al muro della cellula e quindi di facilitare la traspirazione.



**Figura 4-10** E' rappresentata la parete cellulare con i dettagli strutturali della punteggiatura areolata.



I vari strati della parete cellulare sono dettagliati nella sommità del disegno incominciando dalla lamella mediana (ML).

Lo strato successivo è il muro primario (P) e nella superficie di questo strato si può osservare l'orientazione casuale delle microfibre di cellulosa.

Nella parte interna del muro primario c'è il muro secondario con i suoi tre strati: S1, S2, S3.

Si può notare, oltre all'angolo delle microfibre in ciascun strato anche lo spessore degli strati.

La parte bassa della figura mostra le punteggiature areolate viste frontalmente ed in sezione.

Sono disegnati anche i quattro domini della punteggiatura: l'apertura del pit (pit aperture), la camera della punteggiatura (pit chamber), la membrana del punteggiatura (pit membrane) ed il bordo.

## **4.12 Le punteggiature (pits)**

Le modificazioni tra le cellule del legno in modo da permettere la comunicazione tra di loro sono dette punteggiature (pits).

Le punteggiature sono aree sottili nei muri di cellula comprese tra due cellule.

Esse consistono di tre zone: la membrana (pit membrane), l'apertura (pit aperture) e la camera (pit chamber).

La membrana è la parte rimanente semiporosa del muro primario ed è costituita dai carboidrati.

L'apertura invece è il buco che conduce all'area aperta della punteggiatura chiamato camera.

Il tipo, la dimensione ed il numero delle punteggiature dipende dai tipi di legni.

Tra due cellule adiacenti le punteggiature si formano nel muro di ciascuna cellula separatamente ma sono localizzate in modo coordinato tra di loro in modo che possano comunicare l'una con l'altra.

Quando la coordinazione viene persa e la punteggiatura si forma solo in una cellula, allora la punteggiatura viene detta cieca.

Le punteggiature sono importanti perchè da esse si può capire come si comportano le cellule relativamente al trasporto dei fluidi.

Vi sono tre varietà di punteggiature: semplici, areolate e semi-areolate.

Le punteggiature areolate sono così chiamate perchè il muro secondario sovrasta la camera e l'apertura è generalmente più piccola e di forma diversa dalla camera.

La porzione del muro di cellula che sovrasta la camera è detto bordo (Figura 4-10, 4-11 A e 4-11 D).

Quando sono viste di fronte, le punteggiature areolate sono rotondeggianti in apparenza ed hanno la somiglianza di bomboloni con un piccolo buco rotondo nel mezzo della punteggiatura. Quando le punteggiature invece sono viste in sezione appaiono come coppie di V con le estremità aperte delle V che si affacciano l'una all'altra (Figura 4-11 A e Figura 4-11 D).

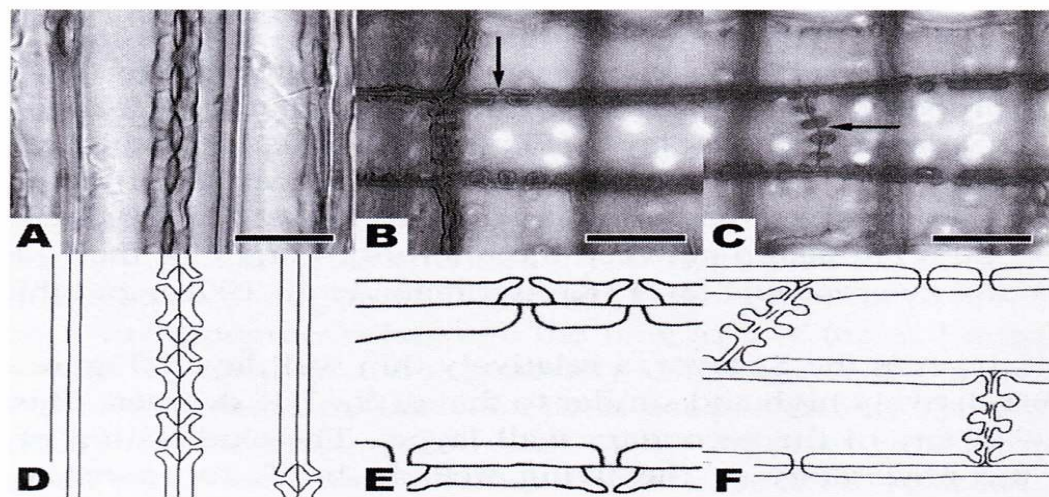
Le punteggiature areolate si creano tra le cellule con funzione di conduzione e qualche volta tra altri tipi di cellule, tipicamente tra i muri di cellula spessi ed hanno come ruolo quello di garantire una conduzione efficiente.

Le punteggiature semplici invece non hanno bordi (Figura 4-11 C e Figura 4-11 F) e sono uniformi nella dimensione e nella forma in ciascuna cellula.

Esse sono tipiche delle cellule parenchimatiche.

Le punteggiature semi-areolate si creano tra le cellule che hanno la funzione di conduzione e le cellule parenchimatiche.

In questo caso, ciascuna cellula forma il tipo di punteggiatura che è tipico per la sua natura (areolate nel caso di cellule con funzione di conduzione e semplici per le cellule parenchimatiche) e quindi mezza punteggiatura è semplice e mezza è areolata (Figura 4-11 B e Figura 4-11 E).



**Figura 4-11** Immagini ottenute dal microscopio ottico e schizzi raffiguranti i tre tipi di punteggiature.

Nella porzione (A) è raffigurata la sezione longitudinale delle punteggiature areolate di una specie di cipresso (*Xanthocyparis vietnamensis*). Le punteggiature appaiono come delle lettere V accatate verticalmente. La porzione (B) mostra punteggiature semi-areolate nell'abete di Douglas. La freccia nella parte (B) indica una punteggiatura semi-areolata. Nella porzione (C) la freccia indica una delle cinque punteggiature semplici presenti nella parete terminale

dell'abete di Douglas. La barra di scala è di 20  $\mu m$ . Nelle figure dalla (D) alla (F) sono disegnati degli schizzi delle punteggiature mostrati nelle figure (A) e (C).

## **4.13 La struttura microscopica dei legni soffici**

I legni soffici hanno una struttura basilare più semplice rispetto ai legni duri dovuta alla presenza di solo due tipi di cellule ed a una piccola variazione nella struttura all'interno di queste cellule.

Nei legni soffici, il sistema assiale o verticale è composto da tracheidi assiali mentre nel sistema radiale i raggi sono composti principalmente da cellule parenchimatiche.

### **4.13.1 Le tracheidi**

Le tracheidi sono lunghe cellule, spesso cento volte più lunghe che larghe.

Esse sono le principali componenti del legno soffice e costituiscono il 90% del volume del legno.

Esse garantiscono al legno soffice sia funzioni di conduzione sia funzioni meccaniche.

Le cellule delle conifere al microscopio appaiono dotate di una struttura a nido d'ape.

Infatti, nella sezione trasversale esse appaiono come quadrati o leggermente come rettangoli disposti in fila nella direzione radiale (Figura 4-12 A).

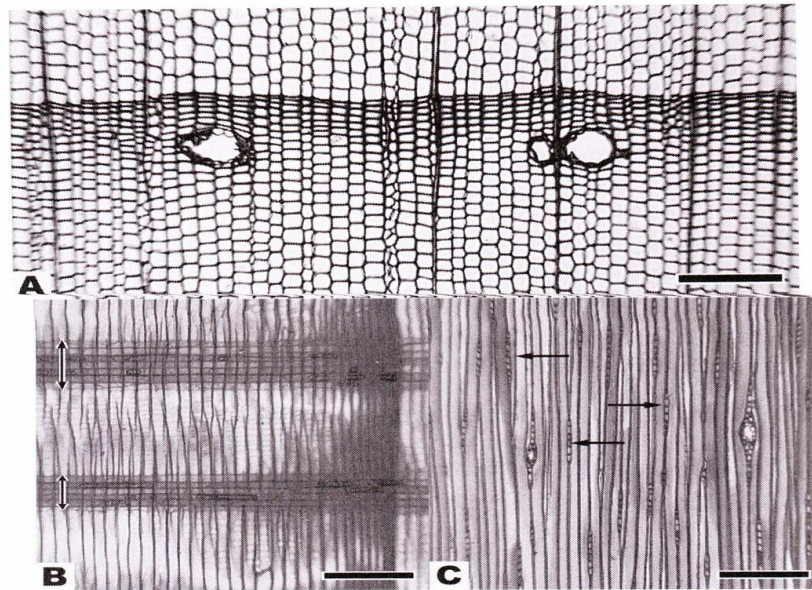
All'interno di un anello di crescita esse possono essere costituite da un muro sottile nella zona del legno primaticcio mentre possono avere un muro più spesso nel legno tardivo.

Affinchè l'acqua possa trasferirsi tra le varie tracheidi essa deve passare attraverso le punteggiature situate alle estremità delle tracheidi.

Esse si sovrappongono con le cellule adiacenti attraverso la parte superiore ed inferiore delle stesse che consiste in un 20 - 30% della loro lunghezza.

L'acqua deve quindi fare un percorso a zig-zag quando passa da una cellula a quella successiva attraverso le punteggiature le quali avendo una membrana offrono una resistenza al flusso dell'acqua.

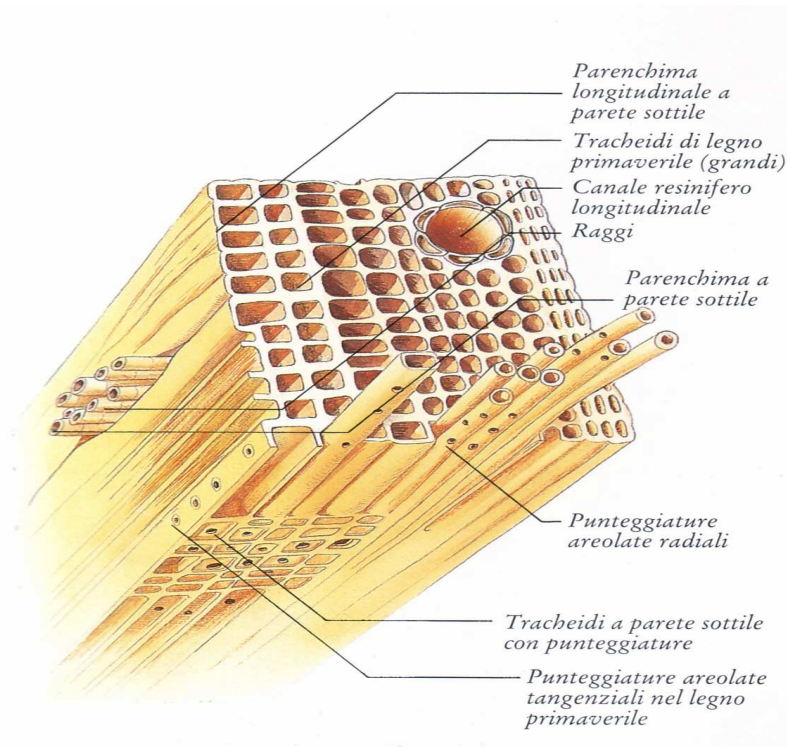
La resistenza offerta dalla membrana unita al piccolo diametro dei lumen fanno in modo che le tracheidi non siano efficienti mezzi per la conduzione dell'acqua.



**Figura 4-12** La struttura microscopica della picea glauca albertiana conica, un tipico legno soffice.

La porzione (A) raffigura la sezione trasversale nella quale si può vedere che la maggior parte del legno è composta da tracheidi aventi forma rettangolare. Le tre strutture larghe e rotondeggianti rappresentano i canali resiniferi. Le linee scure che percorrono la figura dall'alto al basso sono le cellule dei raggi. La porzione (B) mostra la sezione radiale in cui sono raffigurati due raggi (contrassegnati dalle frecce) che percorrono la figura da sinistra a destra. Ciascun blocchetto a forma rettangolare visibile nel raggio è una cellula del raggio. I raggi iniziano a sinistra nel legno primaticcio (nel quale le tracheidi hanno pareti sottili) e continuano a destra nel legno tardivo (nel quale le tracheidi hanno pareti spesse). La porzione (C) mostra la sezione tangenziale in cui si può notare la parte terminale dei raggi. Si può anche osservare che i raggi che incorporano i canali resiniferi sono allargati rispetto a quelli normali. La barra di scala è di 200  $\mu m$ .

Nella figura sottostante è raffigurata la morfologia semplificata delle conifere.



**Figura 4-13**

### **4.13.2 Le cellule assiali parenchimatiche e i canali resiniferi**

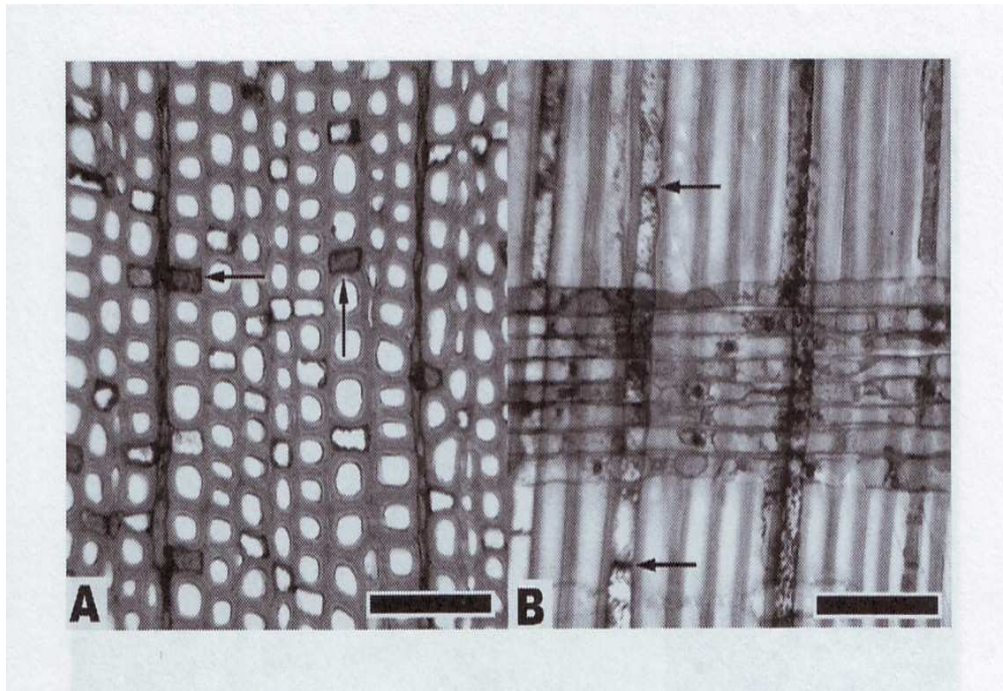
Un altro tipo di cellula che talora è presente nel legno è la cellula assiale parenchimatica.

Essa è simile sia nel diametro sia nella forma alla cellula parenchimatica che forma i raggi con la differenza che le cellule assiali parenchimatiche sono orientate nella direzione verticale e sono accatate una sopra l'altra per formare un filo parenchimatico.

Nella sezione trasversale (Figura 4-14 A) esse possono assomigliare alle tracheidi ma possono essere distinte da esse quando contengono nel lumen delle sostanze scure organiche.

Lungo la sezione radiale o tangenziale esse appaiono come lunghi fili di cellule che generalmente contengono sostanze scure (Figura 4-14 B).

Le cellule assiali parenchimatiche sono comuni nel ginepro e nel cipresso anche se al massimo costituiscono l'1% delle cellule.



**Figura 4-14** E' rappresentato il parenchima assiale nel *Podocarpus*. Nella porzione (A) la sezione trasversale mostra le cellule parenchimatiche assiali. Esse sono visibili nell'immagine come cellule rettangolari, due delle quali sono contrassegnate da frecce. La porzione (B) è una sezione radiale che mostra il parenchima assiale in una vista longitudinale. Le cellule parenchimatiche possono essere differenziate dalle tracheidi per la presenza di pareti terminali come indicato dalle frecce.

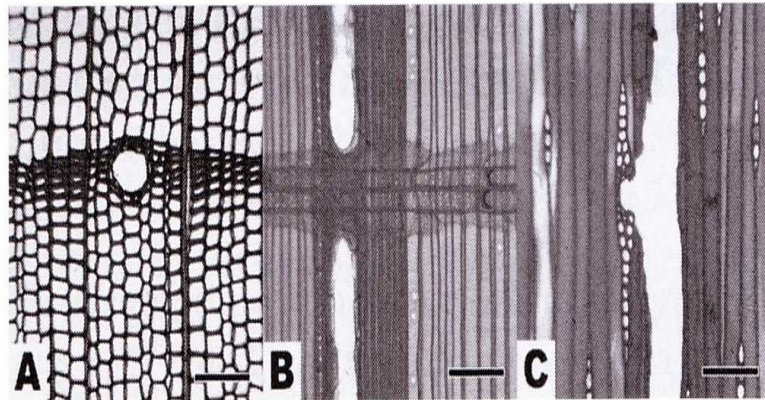
La barra di scala è di 100  $\mu m$ .

Le cellule assiali parenchimatiche invece sono assenti nel pino, nell'abete, nel larice e nella cicuta.

In alcune specie di pino, di abete e di larice sono presenti delle strutture dette canali resiniferi disposti verticalmente (Figura 4-15) ed orizzontalmente (Figura 4-15 C).

I canali resiniferi sono degli spazi vuoti nel legno i quali sono circondati da cellule parenchimatiche specializzate che hanno come scopo quello di produrre la resina.

I canali resiniferi sono assenti in alcuni legni soffici ma alcune specie possono formare canali resiniferi in seguito a dei danni.



**Figura 4-15** Complessi di canali resiniferi nell'abete di Douglas. La parte (A) è una sezione trasversale che raffigura un singolo canale resinifero. La parte (B) invece è una sezione radiale che mostra un canale resinifero incastonato nel legno tardivo. La porzione (C) è una sezione tangenziale che mostra l'anastomosi tra il canale resinifero assiale e radiale. La barra di scala è 100  $\mu m$ .

### 4.13.3 I raggi

Le altre cellule visibili in Figura 4-12 A sono le cellule parenchimatiche radiali che appaiono come linee scure che corrono dall'alto verso il basso.

Le cellule parenchimatiche radiali sono prismi rettangolari aventi come dimensioni 15  $\mu m$  in altezza e 10  $\mu m$  in larghezza con lunghezza di 150 – 250  $\mu m$  nella direzione orizzontale o radiale (Figura 4-12 B).

Queste cellule a forma di mattone formano i raggi i quali hanno come funzione principalmente la sintesi, l'immagazzinamento ed il trasporto laterale delle sostanze biochimiche e dell'acqua. Nella sezione radiale i raggi assomigliano ad un muro e a volte le cellule radiali parenchimatiche sono riempite da sostanze scure.

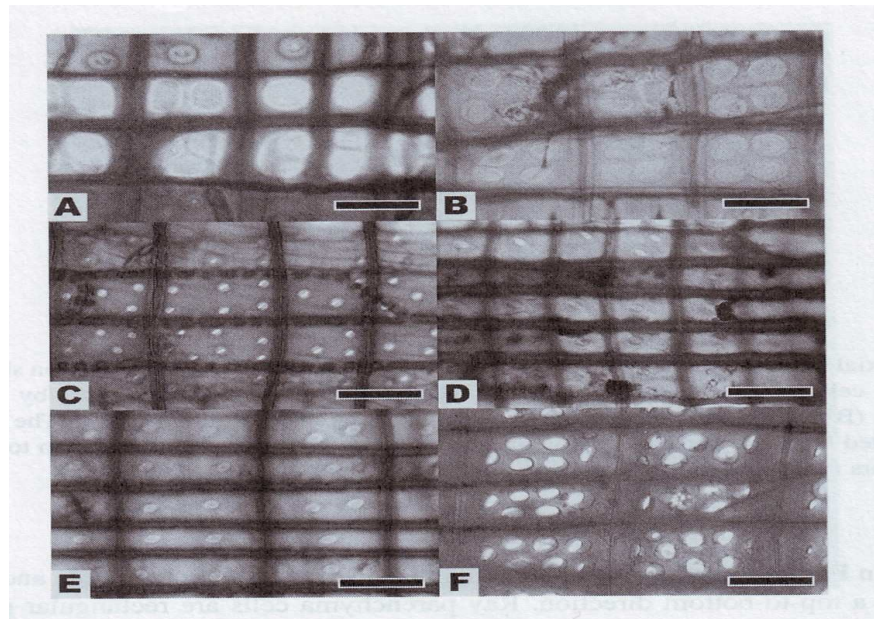
Nella sezione tangenziale invece, i raggi sono cataste di cellule radiali parenchimatiche una di sopra l'altra (Figura 4-12 C).

Quando le cellule radiali parenchimatiche si intersecano con le tracheidi si formano speciali punteggiature per collegare il sistema verticale con quello radiale.

L'area di contatto tra il muro della tracheide ed il muro delle cellule parenchimatiche è detto campo d'incrocio.

In Figura 4-16 sono rappresentate varie punteggiature del campo d'incrocio.

Alcune specie di legni che hanno i canali resiniferi hanno anche le tracheidi radiali.



**Figura 4-16** Sono rappresentate varie sezioni radiali che mostrano i vari tipi di punteggiature del campo d'incrocio. Tutte le punteggiature sono semi-areolate, ma in alcuni casi i bordi sono difficili da vedere. La barra di scala è di 30  $\mu\text{m}$ .

## 4.14 La struttura microscopica dei legni duri

La struttura di un legno duro è più complicata rispetto a quella di un legno soffice.

Il sistema assiale o verticale è composto da elementi fibrosi di vario tipo, da pori con diverse dimensioni e arrangemento e da cellule assiali parenchimatiche di varie forme.

Come nei legni soffici, il sistema orizzontale o radiale è costituito da raggi i quali sono composti da cellule radiali parenchimatiche ma contrariamente a quanto avviene nei legni soffici i raggi nei legni duri sono maggiormente diversi in forma ed in dimensione.

### 4.14.1 I vasi

L'unica caratteristica che distingue i legni duri da quelli soffici è la presenza di elementi vasali (vessels elements) che sono cellule specializzate per la conduzione (Figura 4-17 A).

Queste cellule sono infilate una sopra l'altra per formare i vasi.

Nel punto in cui le estremità degli elementi vasali entrano in contatto tra di loro si forma un buco detto placca di perforazione.



Nella sezione trasversale i vasi appaiono come grandi aperture e sono spesso denominati pori (Figura 4-4 D).

I diametri dei vasi possono essere abbastanza piccoli, cioè minori di 30  $\mu\text{m}$  o abbastanza larghi, ovvero maggiori di 300  $\mu\text{m}$ .

La loro lunghezza è più piccola delle tracheidi e varia tra 100-1200  $\mu\text{m}$ .

I vasi possono assumere varie forme.

Se i vasi hanno tutti le stesse dimensioni e sono distribuiti più o meno alla stessa maniera all'interno dell'anello di crescita, il legno si dice a porosità diffusa (Figura 4-8 D).

Se i vasi del legno primaticcio sono più grandi di quelli del legno tardivo, il legno ha una porosità anulare (Figura 4-8 F).

Alla fine dell'elemento vasale c'è un buco o placca di perforazione.

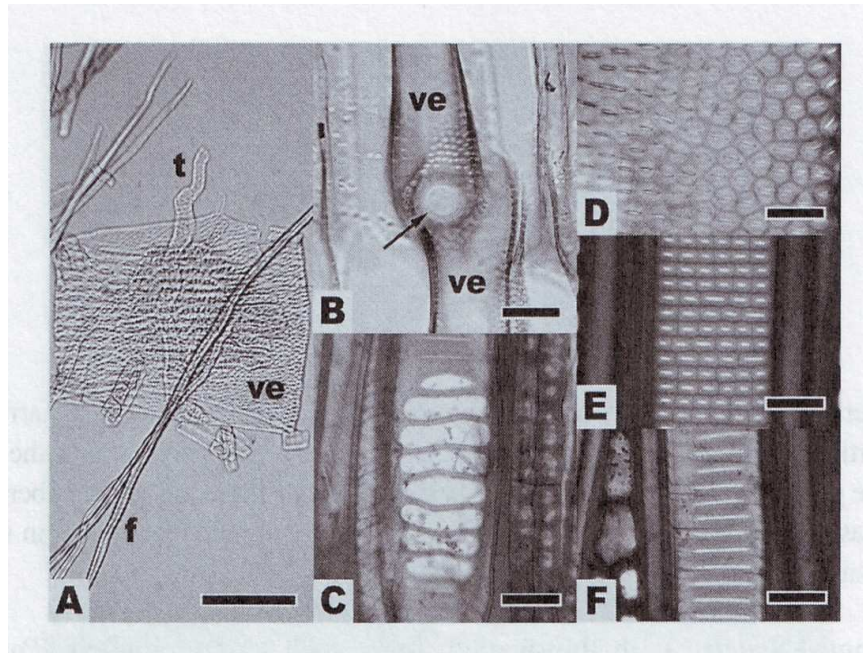
La placca di perforazione si dice semplice se in essa non ci sono ostruzioni (Figura 4-17 B) mentre se nella placca sono presenti delle barre essa viene chiamata placca di perforazione scalariforme (Figura 4-17 C).

Le punteggiature intravascolari si formano quando gli elementi vasali entrano in contatto tra di loro tangenzialmente (Figura 4-17 D, 4-17 E, 4-17 F).

Queste punteggiature hanno un'altezza tra i 2 e i 16  $\mu\text{m}$  e si organizzano nei muri dei vasi in tre semplici maniere.

L'arrangiamento più comune è quello alternato in cui le punteggiature sono più o meno sfalsate (Figura 4-17 D).

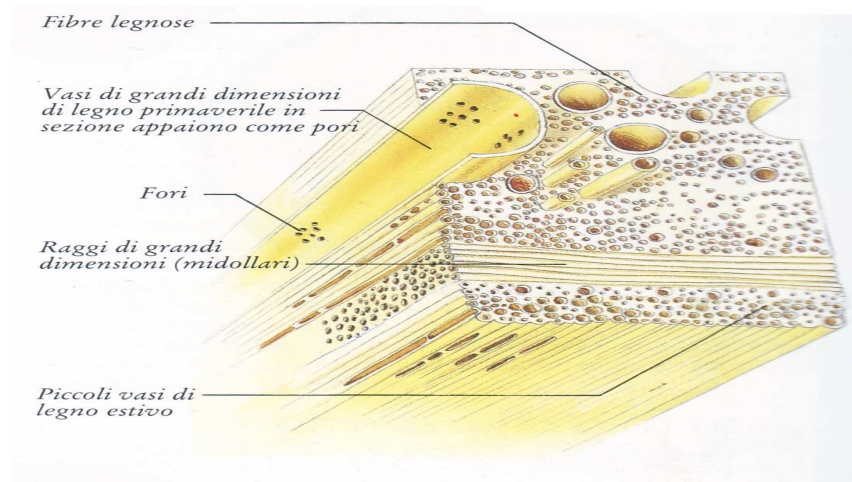
Nell'arrangiamento opposto le punteggiature sono opposte le une alle altre (Figura 4-17 E) mentre nell'arrangiamento scalariforme le punteggiature sono più larghe che alte (Figura 4-17 F).



**Figura 4-17** La parte (A) mostra le cellule della quercia rossa. Sono etichettate tre tipi di cellule: c'è un singolo elemento vasale (ve) che è più largo che alto ed è aperto ad entrambe le estremità. La fibra (f) è lunga, stretta e con parete spessa. La tracheide del legno duro (t) è più piccola rispetto ad una fibra ma più lunga di un elemento vasale ed ha una forma contorta. La barra di scala è di 200  $\mu m$ .

Nella parte (B) è raffigurata una placca di perforazione semplice in *Malouetia virescens*. Vi sono due elementi vasali (ve) e dove si sovrappongono c'è un grande buco tra le cellule, ovvero la placca di perforazione indicata dalla freccia. Quando la perforazione è completamente aperta, è detta placca di perforazione semplice. Nella porzione (C) è raffigurata la placca di perforazione scalariforme presente nel legno di magnolia. Questo tipo di placca di perforazione si distingue da quella semplice per la presenza di otto barre che la attraversano. La parte (D) mostra le punteggiature alternate in *Hevea microphylla*. Nella porzione (E) sono raffigurate punteggiature a disposizione opposta nel legno di tulipifero. Nella parte (F) sono raffigurate punteggiature a disposizione scalariforme nel legno di magnolia. La barra di scala nelle porzioni di figura dalla (B) alla (F) è di 30  $\mu m$ .

La morfologia semplificata dei legni duri è rappresentata nella figura sottostante.



**Figura 4-18**

## 4.14.2 Le fibre

Le fibre nei legni duri hanno funzione solamente di supporto.

Esse sono più corte rispetto alle tracheidi presenti nei legni soffici e mediamente hanno una larghezza che è metà rispetto a quella delle tracheidi.

Le fibre però hanno una lunghezza che è 2 o anche 10 volte maggiore rispetto agli elementi vasali.

Lo spessore del muro della cellula che costituisce la fibra caratterizza la densità e la forza.

Le specie con fibre a pareti sottili come la balsa hanno una bassa densità e robustezza, mentre le specie aventi pareti grosse come l'acero hanno una grande densità e robustezza.

Le punteggiature presenti nelle fibre sono incospicue e possono essere semplici o areolate.

## 4.14.3 Il parenchima assiale

Nei legni soffici, il parenchima assiale è assente oppure occasionalmente presente sotto forma di cellule diffuse.

Nei legni duri invece le cellule assiali parenchimatiche assumono una grande varietà di forme (Figura 4-19).

Questo tipo di cellule hanno essenzialmente la stessa forma e dimensione sia nei legni soffici che nei legni duri e funzionano alla stessa maniera.

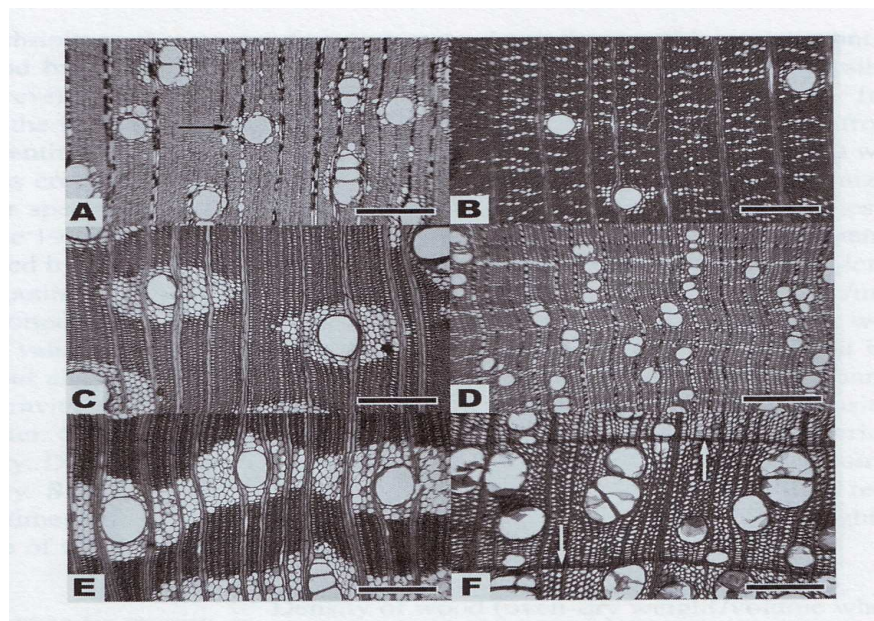
Ciò che cambia tra le due tipologie di legni è l'abbondanza delle cellule e lo specifico modello.

Nei legni duri ci sono due tipi principali di parenchima assiale: quello paratracheale è associato ai vasi mentre quello apotracheale non è associato ai vasi.

Il parenchima paratracheale è suddiviso a sua volta in vasicentrico (quando forma un anello completo attorno al vaso, Figura 4-19 A), aliforme (se ha estensioni laterali a forma di ali, Figura 4-19 C) e confluyente (ovvero quando ci sono diverse toppe di cellule paratracheali che formano una banda, Figura 4-19 E).

Il parenchima apotracheale si suddivide in diffuso, a catenelle (piccole bande, Figura 4-19 B) o a bande.

Quello a bande può trovarsi all'interno dell'anello di crescita (Figura 4-19 D) oppure all'inizio o alla fine dell'anello di crescita (Figura 4-19 F).



**Figura 4-19** Sezioni trasversali di vari legni raffiguranti vari disegni per il parenchima assiale. Le porzioni (A), (C), (E) mostrano legni con parenchima paratracheale. La parte (A) mostra il parenchima vasicentrico (indicato dalla freccia) nel legno di *Licaria excelsa*. La parte (C) mostra il parenchima aliforme nel legno Doussiè. Le cellule parenchimatiche sono chiare, con pareti sottili e sono facilmente visibili. Nella parte (E) è mostrato il parenchima confluyente nel Mogano d’Africa.

Le porzioni B, D ed F mostrano vari tipi di parenchima apotracheale. Nella porzione (B) è mostrato il parenchima in isole nel legno di Palissandro dell’Honduras. Nella parte (D) invece è raffigurato il parenchima a bande nel legno di *Micropholis guyanensis*. Nella porzione (F) è mostrato il parenchima nel Noce Canaletto. Le cellule parenchimatiche hanno il colore più scuro e delimitano gli anelli di crescita come indicato dalle frecce. La barra di scala è di 300  $\mu m$ .

#### 4.14.4 I raggi

I raggi nel legno duro sono molto diversi da quelli presenti nel legno soffice.

In alcune specie come il salice, il pioppo e l'acacia i raggi assomigliano a quelli presenti nei legni soffici e sono esclusivamente uniseriati (quando sono costituiti da una sola fila di cellule, visibile al microscopio, nelle sezioni trasversale e tangenziale).

Molte specie di legni duri hanno dei raggi la cui larghezza è più grande di quella di una singola cellula.

Nella quercia e nell'acero i raggi sono uniseriati ed hanno una larghezza equivalente all'unione di otto cellule e la loro altezza è di alcuni centimetri (Figura 4-20 A).

In molte specie i raggi hanno una dimensione pari all'unione di cinque cellule e sono alti meno di 1 mm (Figura 4-20 B).

I raggi nei legni duri sono costituiti da cellule parenchimatiche che possono essere procombenti o erette.

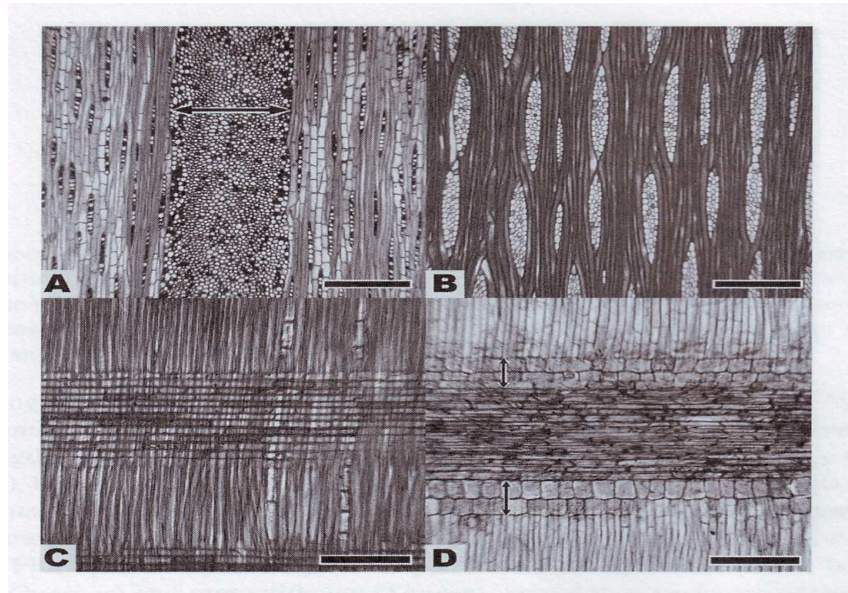
Le cellule procombenti sono orizzontali e sono simili in forma ed in dimensione alle cellule parenchimatiche radiali presenti nei legni soffici.

Le cellule radiali erette sono cellule parenchimatiche radiali che sono allungate in senso verticale.

Quest'ultime sono in genere più corte di quelle procombenti ed aventi una forma circa quadrata.

I raggi che hanno solo un tipo di cellula radiale, tipicamente solo cellule procombenti sono detti raggi omocellulari contrariamente ai raggi eterocellulari nei quali sono presenti sia cellule procombenti sia quelle erette.

Il numero di righe delle cellule radiali erette può variare tra uno e cinque.



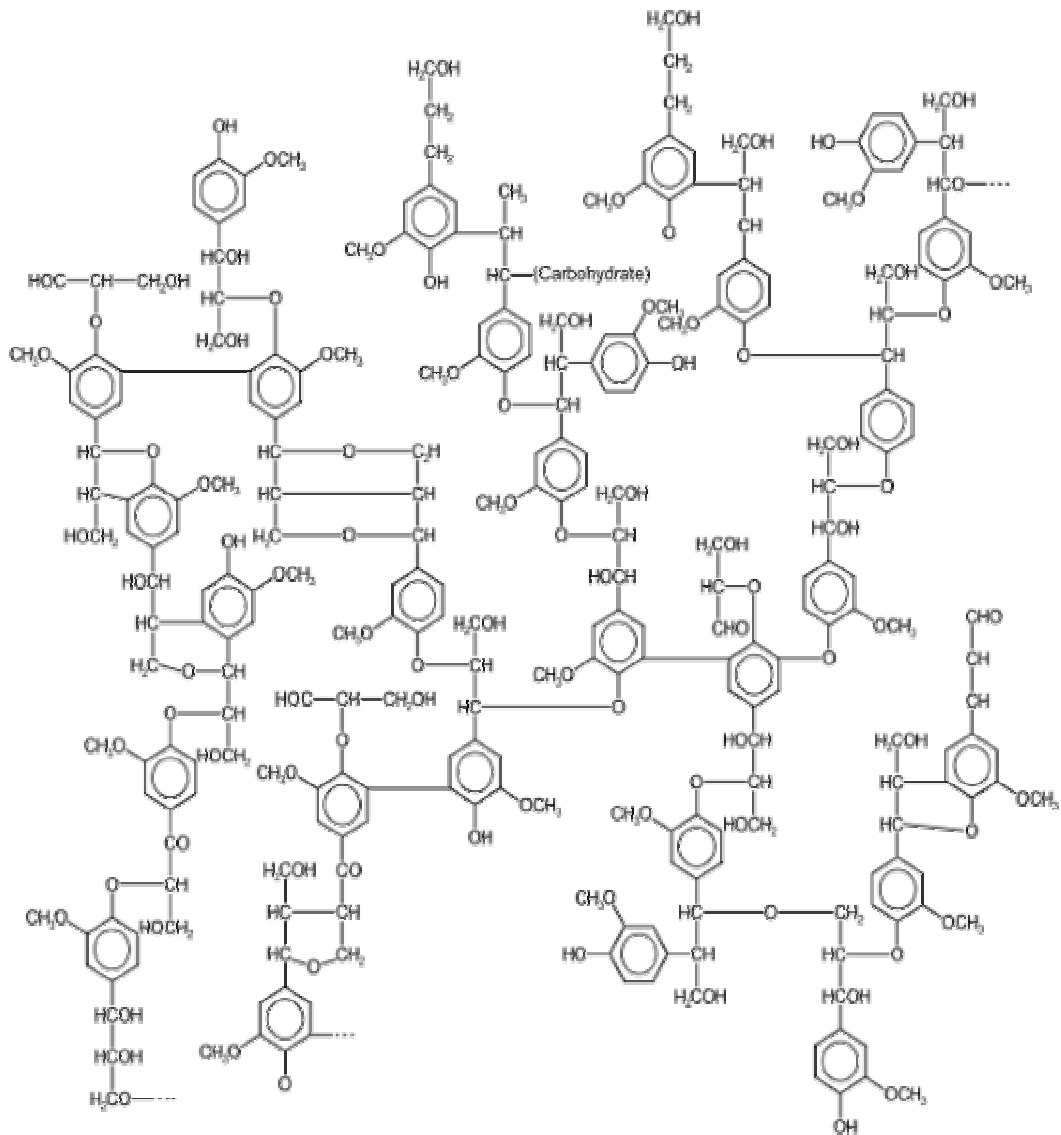
**Figura 4-20** Raggi in sezioni longitudinali. Le porzioni (A) e (B) mostrano le sezioni tangenziali con una barra di scala di 300  $\mu m$ . La parte (A) mostra una grande varietà di raggi pluriseriati indicati dalla freccia e molti raggi uniseriati. La parte (B) mostra numerosi raggi che occupano un intervallo pari alla larghezza di una o quattro cellule nel legno di una particolare specie di mogano, il *Swietenia macropylla*. In questo tipo di legno i raggi sono disposti a righe da lato a lato. Le parti (C) e (D) mostrano le sezioni radiali con una barra di scala di 200  $\mu m$ . Nella parte (C) è mostrato un raggio omocellulare nel frassino bianco. Tutte le cellule nei raggi sono cellule procombenti e radialmente sono più lunghe che alte. Nella parte (D) è raffigurato un raggio eterocellulare del mogano africano. La porzione centrale del raggio è composta da cellule procombenti ma i margini dei raggi, sia la parte superiore che quella inferiore hanno due righe di cellule erette (indicate dalle frecce) che hanno le stesse dimensioni in altezza ed in larghezza oppure sono più alte che larghe.

## 4.15 La tecnologia del legno

Le proprietà macroscopiche del legno come la densità e la durezza derivano dalle cellule che compongono il legno.

La parete della cellula è largamente fatta di cellulosa e di emicellulosa ed i gruppi idrossilici rendono la parete igroscopica.

La lignina ( Figura 4-21) che è l'agente che tiene incollate le cellule tra di loro è una molecola idrofobica quindi anche se le cellule nel legno hanno una grande affinità con l'acqua, la capacità delle cellule di accettarla è limitata.



**Figura 4-21** Esempio di una possibile struttura della lignina.

Spesso è utile conoscere quanta acqua è contenuta in un albero o in un pezzo di legno, ovvero risulta importante calcolare il contenuto d'acqua del legno (Moisture Content).

Il contenuto d'acqua è il peso dell'acqua contenuta nelle pareti delle cellule e nei lumen espressa come percentuale del peso che ha il legno anidro (oven-dry).

L'acqua nel legno esiste in due forme: acqua libera (free water) ed acqua legata (bound water).

L'acqua libera è contenuta all'interno del lumen della cellula mentre l'acqua legata è quella assorbita dalla cellulosa e dall'emicellulosa presenti nella parete cellulare.

L'acqua libera si trova all'interno del lumen solamente quando la parete cellulare è satura d'acqua, ovvero quando si raggiunge il punto di saturazione delle pareti cellulari (FSP: Fiber Saturation Point).

Tutta l'acqua che viene aggiunta al legno dopo il FSP è presente nella cellula come acqua libera.

Il legno che viene tagliato da un albero vivente è detto legno fresco ed il contenuto d'acqua di un legno fresco può superare il 100%, ovvero il peso dell'acqua supera il peso del legno secco. Nei legni soffici il contenuto d'acqua dell'alburno è più alto rispetto a quello del durame mentre nei legni duri questa differenza non è così spiccata ed in taluni casi si può notare un'inversione di tendenza.

Quando il legno viene essiccato dalla condizione di legno fresco fino a raggiungere il FSP (nel FSP il contenuto d'acqua è approssimativamente del 25-30%) solo l'acqua libera viene persa e di conseguenza non si verificano cambi di volume nelle pareti delle cellule.

Seccando il legno oltre il FSP l'acqua legata è rimossa dalle pareti cellulari ed inizia il restringimento del legno.

Parte del restringimento che avviene passando dal legno fresco al legno secco è irreversibile e quindi una successiva reidratazione non può far recuperare al legno le sue originali dimensioni. Dopo che è avvenuto il processo di restringimento irreversibile, i successivi restringimenti e rigonfiamenti avvengono in modo lineare tra lo 0% d'umidità ed il FSP.

Controllando la velocità con cui viene persa l'acqua nel legno si possono minimizzare le rotture ed i collassi.

La densità o gravità specifica (peso specifico) è una delle più importanti proprietà fisiche del legno.

La densità è definita come il peso del legno diviso per il volume ad un certo contenuto di umidità.

La sua unità di misura è tipicamente espressa in  $Kg / m^3$ .

Nelle zone del Nord America ed in Europa per densità del legno stagionato all'aria (air-dry) si assume che il legno abbia un contenuto d'acqua pari al 12% mentre nelle zone tropicali si assume che il legno nella condizione 'air-dry' abbia un contenuto d'acqua del 15%.

La gravità specifica (o peso specifico) è simile alla densità ed è definita come il rapporto tra la densità del legno e la densità dell'acqua.

La densità espressa in  $Kg / m^3$  deve essere divisa per 1000 se si vuole ottenere lo stesso risultato numerico fornito dal calcolo del peso specifico.

Il peso specifico basale (a volte detto anche densità basale) è definito dal rapporto tra il peso del legno anidro (oven-dry wood) ed il volume del legno quando è fresco.



$$peso\_specifico\_basale = \frac{densità\_del\_legno(\alpha peso\_legno\_anidro / volume\_legno\_fresco)}{densità\_dell\_acqua} \quad (4.1)$$

La gravità specifica e la densità dipendono fortemente dal peso delle pareti cellulari.

Nei legni soffici la gravità specifica aumenta in proporzione all'aumento di cellule con pareti spesse.

Nei legni soffici in cui il legno tardivo è abbondante in proporzione a quello primaticcio, la gravità specifica aumenta mentre è vero il viceversa quando nella porzione di legno esaminata si ha un'abbondanza di legno primaticcio rispetto a quello tardivo.

Nei legni duri la gravità specifica non dipende solo dallo spessore delle pareti delle fibre, ma anche dagli spazi vuoti occupati dai vasi e dal parenchima.

Nella tabella sottostante sono riportati i valori di densità di alcune specie di legni riferite ad un contenuto d'acqua del 12%.

<b>LEGNI</b>	<b>DENSITA' ( Kg / m<sup>3</sup> )</b>
Abete rosso	860 – 440
Acero di monte	830 – 660
Alloro	900 – 720
Bagolaro	960 – 720
Bosso	1070 – 990
Carpino	1050 - 800
Castagno	1000 - 570
Ciliegio	900 - 620
Cipresso	860 - 610
Faggio	1050 - 730
Frassino	960 - 750
Gelso	950 - 630
Ginepro	1020 - 600
Ippocastano	900 - 550
Leccio	1100 - 960
Noce	930 - 700
Nocciolo	920 - 650
Olivo	1120 - 920
Olmo	1000 - 650
Ontano	850 - 540
Pino domestico	850 - 620
Pino marittimo	950 - 630
Pino nero	900 - 550
Pino silvestre	880 - 550
Pioppo	800 - 360
Robinia	1050 - 750
Salice	880 - 450
Tiglio	900 - 600

**Tabella 4.1**

## **4.16 Il legno giovanile e il legno di reazione**

Il legno giovanile è il primo legno che si forma nell'albero giovane e può essere osservato negli anelli più vicini al midollo.

Il legno dei primi 5-20 anelli d'accrescimento (legno giovanile) di qualsiasi sezione trasversale di un fusto mostra proprietà diverse da quelle della parte più superficiale del fusto (legno maturo).

Pertanto il primo mostra tipicamente resistenza e rigidità minori e ritiro assiale molto maggiore rispetto al normale legno maturo.

Spesso il durame contiene tutto il legno giovanile, che è caratterizzato da qualità meccanica inferiore.

Perciò, negli alberi giovani di specie a rapido accrescimento, con alta percentuale di legno giovanile, il durame può risultare peggiore dell'alburno.

Un albero reagisce alle forze esterne agenti sul fusto formando legno di reazione.

Le conifere sviluppano legno di compressione nelle zone sottoposte a forte compressione, mentre le latifoglie formano legno di tensione nelle zone sottoposte a forte trazione.

Mentre la presenza di legno di tensione è di secondaria importanza ai fini tecnici, il legno di compressione spesso crea problemi.

Il legno di compressione appare formato da anelli più larghi e con maggiore percentuale di legno tardivo rispetto al legno normale.

Inoltre, il contrasto tra legno primaverile e tardivo è meno netto che nel legno maturo.

Il legname contenente legno di compressione è soggetto a deformazioni eccessive durante l'essiccazione.

Il legno di compressione è di norma più denso, cosicché non si hanno riduzioni delle caratteristiche meccaniche, tuttavia allo stato secco esso tende a rompersi in modo fragile.

La maggior parte delle regole di classificazione visuale secondo la resistenza pone limitazioni alla qualità di legno di compressione nelle categorie di più alta qualità.

## **4.17 Il contenuto d'acqua nel legno fresco**

Il legno è fatto per funzionare in un ambiente umido.

L'acqua nel legno vivo tiene elastica la struttura e la rende capace di sopportare stress ambientali come alti carichi dovuti al vento che incide sul tronco.

Le dimensioni del legno e le proprietà meccaniche, elastiche e termiche dipendono dal contenuto d'acqua.

Il legno è anisotropo, ovvero le sue proprietà variano secondo la direzione di crescita (longitudinale, tangenziale e radiale).

L'acqua è presente nel legno sottoforma di acqua libera nelle cavità (lumens) delle cellule e di acqua legata nelle pareti cellulari.

Il contenuto d'acqua nel legno fresco è definito come la totale quantità di acqua libera e legata presente nel legno vivo.

Esso varia da specie a specie e dipende dal peso specifico.

Il volume delle cavità diminuisce quando il peso specifico aumenta e di conseguenza il contenuto d'acqua del legno fresco diminuisce al crescere del peso specifico.

Il massimo contenuto d'acqua  $M_{\max}$  può essere calcolato come segue:

$$M_{\max} = \frac{100(1.54 - G_{bsg})}{1.54 \cdot G_{bsg}} \quad (4.2)$$

dove:

$G_{bsg}$  : è il peso specifico basale.

1.54: è il peso specifico della parete cellulare

Usando questa formula, il massimo contenuto d'acqua nel legno fresco è di 267% assumendo un peso specifico basale di 0.3 mentre il contenuto d'acqua minimo è del 44% con un peso specifico basale di 0.9.

La densità di molti legni è compresa tra 320 e 720  $Kg / m^3$ , sebbene la balsa abbia un valore di 160  $Kg / m^3$  ed alcuni legni duri abbiano una densità di 1040  $Kg / m^3$ .

## 4.18 Il punto di saturazione delle pareti cellulari (FSP)

Quando l'acqua viene espulsa dal legno fresco non si nota nessun cambiamento nel volume finché non si raggiunge il FSP (Fiber Saturation Point).

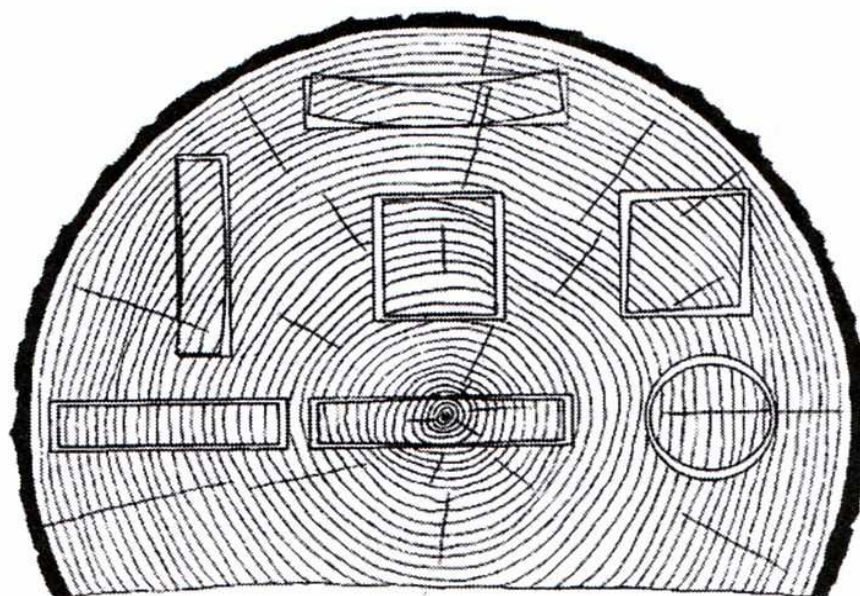
Esso è definito come il contenuto d'acqua della parete cellulare quando negli spazi non c'è acqua libera e le pareti cellulari sono saturate con acqua.

Questo punto, a seconda delle specie, è caratterizzato da un contenuto d'acqua tra il 20% ed il 50%.

Quando l'acqua viene rimossa al di sotto del FSP il volume del legno inizia a restringersi.

Il legno è anisotropo, quindi il suo restringimento è diverso a seconda delle direzioni di crescita.

In Figura 4-22 è rappresentata una sezione trasversale eseguita su un ceppo di legno che è stato seccato al di sotto del FSP.



**Figura 4-22** Ritiro e distorsione del legno durante l'essiccazione.

In essa si può notare che a seconda di dove il pezzo di legno è localizzato nel ceppo, il legno oltre a diventare più piccolo in seguito alla perdita d'acqua subisce anche una distorsione in seguito alle proprietà anisotrope.

Come si può osservare in Figura 4-22 i pezzi di legno situati nella parte centrale del ceppo e localizzati in mezzo, a sinistra e a destra del ceppo sono distorti al minimo.

Il restringimento tangenziale è circa doppio rispetto al restringimento radiale mentre il restringimento longitudinale, in molti legni, è circa zero.

Il restringimento del legno a seguito dell'essiccazione dipende da diverse variabili come il peso specifico, la velocità d'essiccazione e la larghezza del pezzo.

Per determinare il restringimento volumetrico apparente che avviene per un preciso contenuto d'acqua (maggiore del contenuto d'acqua che ha il legno quando è stato essiccato in forno e minore del FSP) si può utilizzare la seguente formula:

$$S_m = \frac{S_0 \cdot 30 - M}{30} \quad (4.3)$$

dove:

$S_m$  : è il restringimento volumetrico per un preciso contenuto d'acqua

$S_0$  : è il totale restringimento volumetrico

M: è il contenuto d'acqua del legno

Durante la perdita d'acqua, lo spessore della parete cellulare cala in proporzione alla perdita d'acqua mentre la dimensione della cavità (lumen) rimane pressochè costante.

Se questa relazione è costante, il restringimento volumetrico  $V_s$  di un legno con il peso specifico dell'acqua  $SP_w$  si può calcolare con la seguente formula:

$$V_s = M \cdot SP_w \quad (4.4)$$

oppure con:

$$M = V_s / SP_w \quad (4.5)$$

Quest'ultima formula rappresenta approssimativamente il FSP per molti legni.

## 4.19 L'umidità d'equilibrio (EMC)

Quando il legno fresco perde l'acqua, esso non cambia le sue dimensioni finchè non si raggiunge il FSP e dopo questo punto le dimensioni cambiano rispettivamente al grado di umidità relativa (RH) presente nei dintorni del legno.

Quando il legno è in equilibrio con l'umidità relativa dell'ambiente circostante, il legno si dice essere al suo contenuto d'acqua d'equilibrio (EMC: Equilibrium Moisture Content).

Il contenuto d'acqua nel legno è una proprietà dinamica nel senso che esso è in continua variazione con il cambiare del contenuto d'acqua dei dintorni.

Quando il legno sta in una umidità relativa (RH) con l'ambiente circostante per lunghi periodi di tempo, il legno raggiunge un contenuto d'acqua d'equilibrio.

I risultati provenienti da alcune misure dimostrano come per piccoli pezzi di legno mantenuti ad un'umidità relativa costante l'EMC sia raggiunto dopo 14 giorni.

Gli estrattivi e la cera contenuti nel legno possono avere un grande effetto sul tempo impiegato dal legno a raggiungere l'EMC.

## 4.20 Isotherme di assorbimento

L'isoterma di assorbimento del legno è definita come l'assorbimento dell'acqua ad una precisa temperatura.

La Figura 4-23 mostra l'isoterma di assorbimento per l'abete di Douglas a 32°C.

E' un grafico che riporta il contenuto d'acqua (M%) contro la pressione relativa del vapore ( $h =$  umidità relativa/100).

Come si può osservare in figura la curva che corrisponde alla perdita d'acqua nel legno fresco (IN DES- Initial Descending) è diversa dalle curve corrispondenti alla curva di reidratazione (ADS-adsorbing) e dalla curva di seconda disidratazione (SEC DES-secondary descending).

La differenza tra queste curve rappresenta l'isteresi di assorbimento per il legno.

La curva di assorbimento A (adsorbing) è sempre più bassa rispetto alla curva di disassorbimento (desorbing).

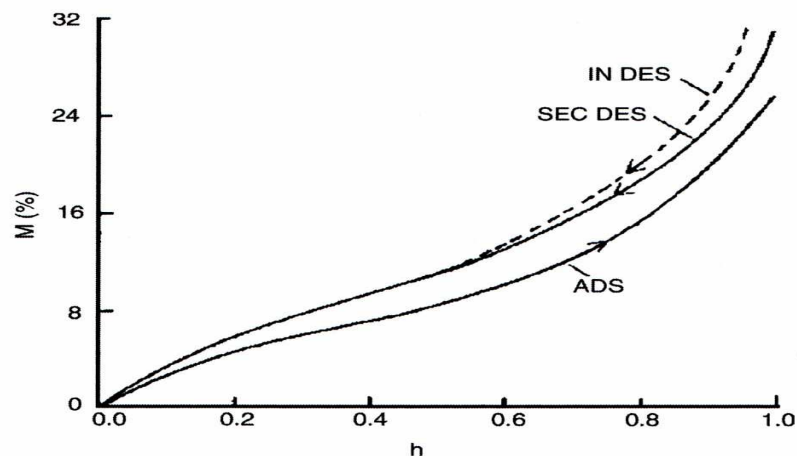
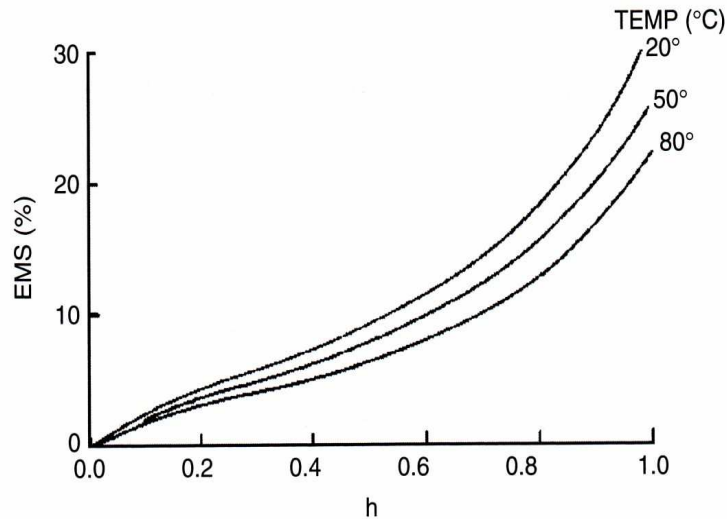


Figura 4-23 Isotherma di assorbimento del legno

### 4.20.1 Effetti della temperatura sull'assorbimento e sul disassorbimento dell'acqua

Le isoterme di assorbimento per il legno diminuiscono all'aumentare della temperatura come si può notare in Figura 4-24.



**Figura 4-24** Effetti della temperatura sull'isoterma di assorbimento

## 4.21 Rigonfiamento del legno secco in acqua

Teoricamente, è possibile ottenere un legno completamente secco, ovvero con un contenuto d'acqua nullo.

In pratica invece, quanto appena detto non sarà mai possibile.

Quando si parla di legno seccato in forno, ovvero legno anidro (seccato sopra i 100°C), il contenuto d'acqua è inferiore all'1% perchè c'è una piccola quantità d'acqua così fortemente legata al legno che risulta impossibile da rimuovere.

La quantità d'acqua nel legno secco è così piccola che il volume d'acqua è trascurabile.

Affinchè il legno si rigonfi dallo stato secco, l'acqua od altri agenti rigonfianti devono entrare nella parete cellulare per mezzo di:

- 1) Flusso di massa d'acqua o diffusione di vapore acqueo nei lumen della cellula con successiva diffusione dai lumen fino all'interno della parete cellulare.
- 2) Diffusione dell' acqua legata all'interno della parete cellulare.

In molti casi, avvengono entrambi i processi.

L'acqua all'interno del legno si muove facendo un percorso a zig-zag.

Il legno è più permeabile nella direzione longitudinale rispetto a quella radiale o tangenziale.

Inoltre esso è una risorsa igroscopica, ovvero i gruppi idrossilici delle pareti cellulari sono attratti dall'umidità presente nell'ambiente e formano legami idrogeno con quest'ultima.

L'ammontare del rigonfiamento nel legno dipende dalla densità del legno.

La percentuale di rigonfiamento volumetrico  $V$  è funzione della densità del legno secco  $d$  (g/cc) e del FSP ( $K_{fsp}$ , in cc/g) come dimostra la seguente formula:

$$V = K_{fsp} \cdot d \quad (4.6)$$

Questa equazione determina sia l'approssimato rigonfiamento volumetrico del legno che va da uno stato secco al FSP sia l'approssimato restringimento volumetrico del legno che va dal FSP allo stato secco.

Tutti i polimeri che compongono le pareti cellulari (cellulosa, emicellulosa, lignina) sono igroscopici.

In base ad una igroscopicità crescente troviamo al primo posto la lignina, poi la cellulosa ed infine l'emicellulosa.

L'assorbimento dell'acqua da parte di ciascun tipo di parete dipende non solo dalla sua natura idrofilica ma anche dall'accessibilità dell'acqua a venire in contatto con i gruppi idrossilici del polimero.

Molti, se non tutti, dei gruppi idrossilici presenti nell'emicellulosa sono accessibili all'acqua.

Quanto appena detto si verifica anche per la lignina.

La parte non cristallina della cellulosa (circa il 40%) è accessibile all'acqua, mentre per la parte cristallina questo non accade.

## 4.22 La distribuzione dell'acqua

L'acqua viene aggiunta ai polimeri delle pareti cellulari in monostrati.

Questo significa che quando l'acqua o il vapore acqueo entra in contatto con il legno essa non si concentra in un punto ma all'equilibrio si sparge su tutta la struttura della parete cellulare.

## 4.23 La misura del rigonfiamento

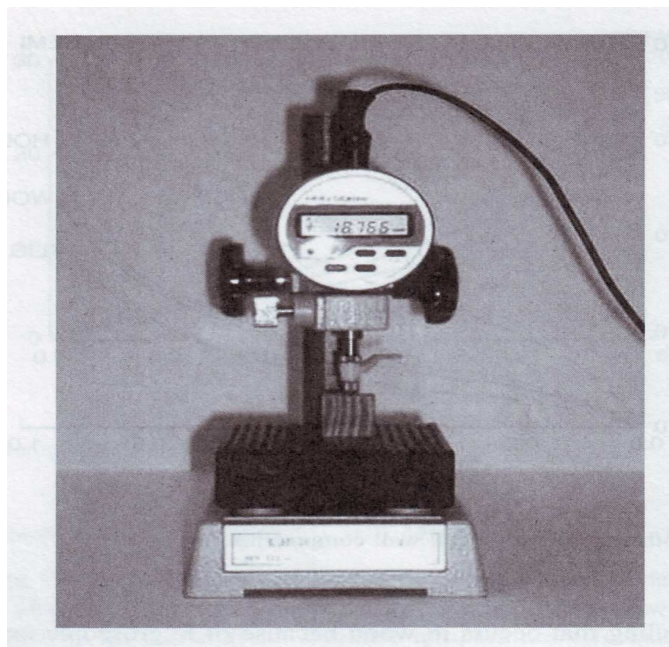
Vi sono diversi metodi per misurare il rigonfiamento che deriva dall'interazione dell'acqua o di altri solventi nel legno.

Alcuni riportano solo il rigonfiamento volumetrico che è una combinazione tra il rigonfiamento radiale, tangenziale e longitudinale ed altri riportano solo il rigonfiamento tangenziale.

Il rigonfiamento tangenziale è circa due volte rispetto a quello radiale.



Per misurare la velocità e l'estensione del rigonfiamento nel legno si usa il micrometro (flat-bed micrometer) in cui è bene tagliare finemente i pezzi di legno lungo la direzione longitudinale in modo da avere una veloce penetrazione dell'acqua nel legno (Figura 4-25).



**Figura 4-25** Misura del rigonfiamento nel legno con il micrometro

#### **4.24 La velocità di assorbimento dell'acqua e l'energia di attivazione**

Poichè la velocità di assorbimento dipende dalla dimensione del pezzo di legno, la velocità di assorbimento è più alta per un campione sottile nella direzione longitudinale.

L'assorbimento tangenziale è definito come segue:

$$\text{Assorbimento}_{\text{tangenziale}} = \frac{(\text{dimensione}_{\text{legno}_{\text{rigonfiato}}} - \text{dimensione}_{\text{legno}_{\text{anidro}}})}{\text{dimensione}_{\text{legno}_{\text{anidro}}}} \quad (4.7)$$

La velocità di assorbimento dell'acqua o di altri solventi nel legno dipende da molti fattori, per esempio dall'abilità di creare legami idrogeno, dalla dimensione della molecola del reagente, dal contenuto di estrattivi nel legno, dalla temperatura e dalla dimensione del campione.

Nel caso dell'acqua, c'è un periodo iniziale in cui l'acqua diffonde dentro la parete cellulare e successivamente l'acqua penetra nei capillari della parete cellulare muovendosi di lumen in lumen lungo la direzione della fibra.

La costante di velocità di assorbimento  $k$  si può ricavare dalla pendenza del grafico che riporta  $k$  in funzione di  $1/T$  dove  $T$  è la temperatura assoluta.

L'energia di attivazione  $E_a$  può essere calcolata dall'equazione di Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-E_a / RT} \quad (4.8)$$

dove:

$A$ : è una costante.

$R$  = costante del gas

$T$  = temperatura (in Kelvin)

La presenza degli estrattivi ha un grande effetto sulla velocità di assorbimento dell'acqua o di altri solventi nel legno.

Essi possono essere rimossi mettendo dentro l'acqua un 80% di etanolo e lasciando il campione a bagno per due ore a temperatura ambiente.

In genere la velocità di assorbimento aumenta rimuovendo gli estrattivi.

## 4.25 Gli effetti dei cicli di umidità

La velocità di rigonfiamento e l'estensione dello stesso vengono aumentate seccando e reidratando il campione di legno più volte.

I cicli che consistono nel bagnare, seccare e ribagnare il campione comportano una degradazione ed estrazione dell'emicellulosa e degli estrattivi rendendo più accessibile il percorso dell'acqua dentro la parete cellulare.

Questo è particolarmente evidente estraendo acqua bollente dal legno dove una grande quantità di pareti cellulari possono essere perse.

Un effetto simile si ha nel legno che è esposto a cicli ripetuti con alta umidità relativa.

## 4.26 Gli effetti sulle proprietà biologiche

La capacità dei microrganismi di intaccare il legno dipende dal contenuto d'acqua della parete cellulare.

Alcune specie di funghi richiedono un grosso quantitativo d'acqua per intaccare il legno, altre ne richiedono meno.

## 4.27 Gli effetti sulle proprietà meccaniche del legno

I cambiamenti del contenuto d'acqua all'interno della parete cellulare al di sotto del FSP sono quelli che hanno il maggiore effetto sulle proprietà meccaniche del legno.

Le proprietà meccaniche cambiano molto poco quando ci si trova al di sopra del FSP.

## 4.28 Il rigonfiamento del legno in altri liquidi diversi dall'acqua

Il massimo rigonfiamento del legno in vari solventi è influenzata da tre proprietà: la basicità del solvente, la dimensione molecolare e la capacità del liquido di formare legami idrogeno.

Il rigonfiamento dipende anche dal contenuto di estrattivi, dalla temperatura e dalla dimensione del campione.

Un aumento nella larghezza della molecola fa calare la velocità di rigonfiamento.

Alcuni liquidi organici rigonfiano il legno meglio dell'acqua e questo si pensa sia dovuto al parziale rammollimento e solubilizzazione della lignina.

La Tabella 4.2 per esempio mostra il massimo rigonfiamento tangenziale di tre tipi di legni *Sitka spruce*, *Douglas fir* e *Sugar Maple* tenuti per 100 giorni in diversi tipi di solvente alla temperatura di 23°C.

Solvent	Sitka Spruce	Douglas Fir	Sugar Maple
Water	8.4	8.8	10.6
<i>n</i> -Butylamine	14.5	16.4	19.3
Dimethyl sulfoxide	13.9	13.7	14.5
Pyridine	12.2	11.4	13.3
Dimethyl formamide	11.8	11.5	13.2
Formamide	11.2	9.6	16.8
2-Methylpyridine	10.8	11.6	11.9
Diethylamine	10.1	10.4	11.0
Ethylene glycol	9.5	9.1	10.4
Acetic acid	8.7	7.6	10.2
Methyl alcohol	8.2	7.3	8.7
Pyrrrole	7.6	6.9	12.0
Butyrolacetone	7.2	7.5	9.6
Ethyl alcohol	7.0	6.3	6.9
Propionic acid	6.4	6.3	10.0
Acetone	5.0	4.6	7.1
Dioxane	5.7	7.5	8.4
Furfural	5.5	5.4	7.6
Methyl acetate	5.0	4.7	5.6
Propyl alcohol	4.9	5.1	5.3
Nitromethane	4.5	4.0	5.4
2-Butanone	4.3	4.1	5.1
Benzyl alcohol	2.9	2.6	8.9
Ethyl acetate	2.6	2.7	3.7
Propyl acetate	2.2	1.4	3.1
Ethylene dichloride	2.1	2.1	4.6
Toluene	1.6	1.5	1.5
Isopropyl ether	1.5	1.3	1.0
Chloroform	1.4	1.5	3.9
Dibutylamine	1.3	1.0	0.8
2,6-Dimethyl pyridine	1.3	1.0	6.3
Carbon tetrachloride	1.2	1.3	1.1
Benzaldehyde	1.0	0.9	2.1
Benzyl benzoate	1.0	0.9	1.0
Piperidine	0.9	0.2	4.3
Octane	0.9	0.7	0.6
Butylaldehyde	0.7	0.7	1.2
Nitrobenzene	0.5	0.4	0.7
Quinoline	0.4	0.3	0.6

Tabella 4.2

## 4.29 La chimica della parete cellulare

In termini chimici, il legno è composto da una rete interconnessa di cellulosa, emicellulosa e lignina con piccole quantità di estrattivi e composti inorganici.

Il maggiore componente chimico di un albero vivente è l'acqua, ma una volta seccato il legno, tutte le pareti cellulari sono composte da polimeri a base di zuccheri (carboidrati, 65-75%) che sono combinati con la lignina (18-35%).

Complessivamente, il legno secco ha una composizione elementare di circa il 50% di carbonio, il 6% di idrogeno, il 44% di ossigeno e tracce di composti inorganici.

In generale, i legni soffici hanno un più alto contenuto di cellulosa (40-45%) e di lignina (26-34%) ed un più basso contenuto di pentosani (7-14%) se confrontati con i contenuti delle suddette sostanze nei legni duri (cellulosa 38-49%, lignina 23-30% e pentosani 19-26%).

### 4.29.1 L' olocellulosa

La maggior parte dei carboidrati presenti nel legno è costituita da polimeri a base di cellulosa ed emicellulosa con piccole quantità di altri polimeri a base di zucchero come l'amido e la pectina.

La combinazione tra cellulosa (40-45%) e l'emicellulosa (15-25%) è detta olocellulosa e di solito rappresenta il 65-70% del peso del legno secco.

Questi polimeri sono fatti da zuccheri semplici e principalmente da D-glucosio, D-mannosio, D-galattosio, D-xilosio, L-arabinosio, acido D-glucoronico e minori quantità di altri zuccheri come L-ramnosio e D-fucosio.

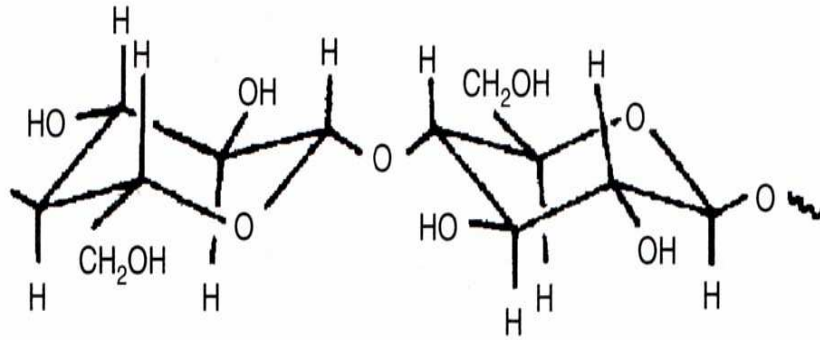
Questi polimeri sono ricchi di gruppi funzionali idrofili (ad es. idrossili) che sono responsabili dell'assorbimento di acqua attraverso i legami idrogeno.

### 4.29.2 La cellulosa

La cellulosa è il più abbondante prodotto chimico organico presente sulla faccia della terra.

Questo polimero è formato da unità di D-glucosio legate insieme da legami  $\beta$  glicosidici.

La *cellulosa* è idrolizzata, in particolari condizioni, nel disaccaride cellobiosio (Figura 4-26) che successivamente è idrolizzato a glucosio.

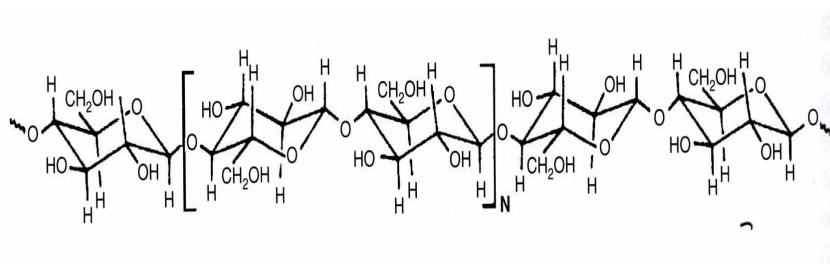


**Figura 4-26** Struttura chimica del cellobiosio.

Il numero di unità di glucosio in una molecola di cellulosa è riferito al grado di polimerizzazione (DP).

La cellulosa ha un grado medio di polimerizzazione di almeno 9000-10000 fino ad arrivare a 15000.

In figura 4-27 è mostrata la struttura parziale della cellulosa.



**Figura 4-27** Struttura parziale della cellulosa

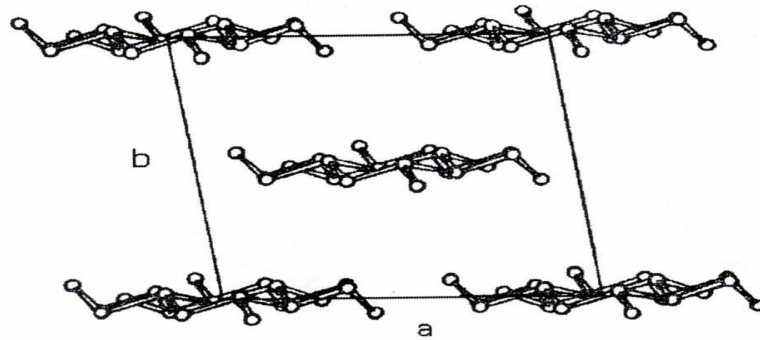
Le molecole della cellulosa sono orientate casualmente ed hanno una tendenza a formare legami idrogeno intermolecolari.

Quando la densità di impacchettamento della cellulosa aumenta, si vengono a formare regioni cristalline.

Molta cellulosa ricavata dal legno è altamente cristallina e può contenere il 65% di regioni cristalline.

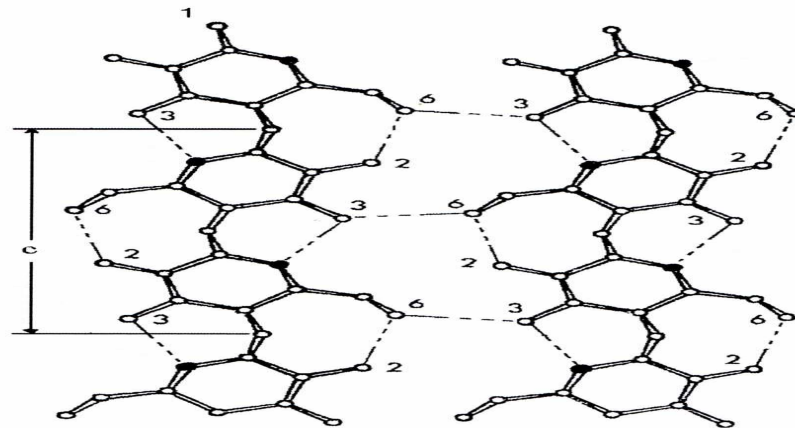
La rimanente porzione ha una densità di impacchettamento più bassa e si riferisce a cellulosa amorfa.

Le misure di diffrazione a raggi X indicano che la cellulosa cristallina possiede una cella unitaria avente dimensioni  $a=16.34 \text{ \AA}$  e  $b=15.72 \text{ \AA}$  (Figura 4-28).



**Figura 4-28** Proiezione assiale della struttura cristallina della cellulosa 1.

La distanza di un'unità ripetitiva è  $c=10.38 \text{ \AA}$  come illustrato in Figura 4-29.



**Figura 4-29** Proiezione planare di due catene di cellulosa che mostrano alcuni dei legami idrogeno tra le catene di cellulosa e all'interno di una singola catena di cellulosa.

Le bande di catene molecolari in strati sono tenute insieme dalle deboli forze di van der Waals. Gli strati consistono di catene parallele formate da unità di glucopiranosio anidro e le catene sono tenute insieme da legami idrogeno intermolecolari.

Ci sono anche legami idrogeno intermolecolari tra gli atomi adiacenti dei residui di glucosio.

La struttura è riferita a cellulosa 1 detta anche *cellulosa nativa*.

Ci sono molti tipi di cellulosa nel legno: cristallina e non cristallina ed accessibile e non accessibile.

Accessibile e non accessibile si riferiscono all'accessibilità della cellulosa all'acqua, ai microrganismi, ecc.

La superficie della cellulosa cristallina è accessibile all'acqua ma il resto della cellulosa cristallina non è accessibile.

Molta della cellulosa non cristallina è accessibile ma parte della cellulosa non cristallina è ricoperta con emicellulosa e lignina e quindi diventa inaccessibile.

La cellulosa 2 è un altro importante tipo di cellulosa usata per fare i derivati della cellulosa.

Essa non si trova in natura.

Questo tipo di cellulosa si ottiene dalla mercerizzazione e dal rigenerare la cellulosa 1.

La mercerizzazione è il trattamento della cellulosa 1 con forti alcali.

La rigenerazione invece è un trattamento con disolfuro di carbonio per formare un derivato solubile (xantato).

La cella unitaria della cellulosa 2 ha dimensioni  $a=8.01 \text{ \AA}$ ,  $b=9.04 \text{ \AA}$  e  $c=10.36 \text{ \AA}$ .

La cellulosa 1 è insolubile in molti solventi tra cui forti alcali.

Gli alcali rigonfiano la cellulosa ma non la dissolvono, mentre si dissolve in acidi forti.

In acido solforico si dissolve per il 72%, in acido cloridrico per il 41% mentre in acido fosforico per l'85%.

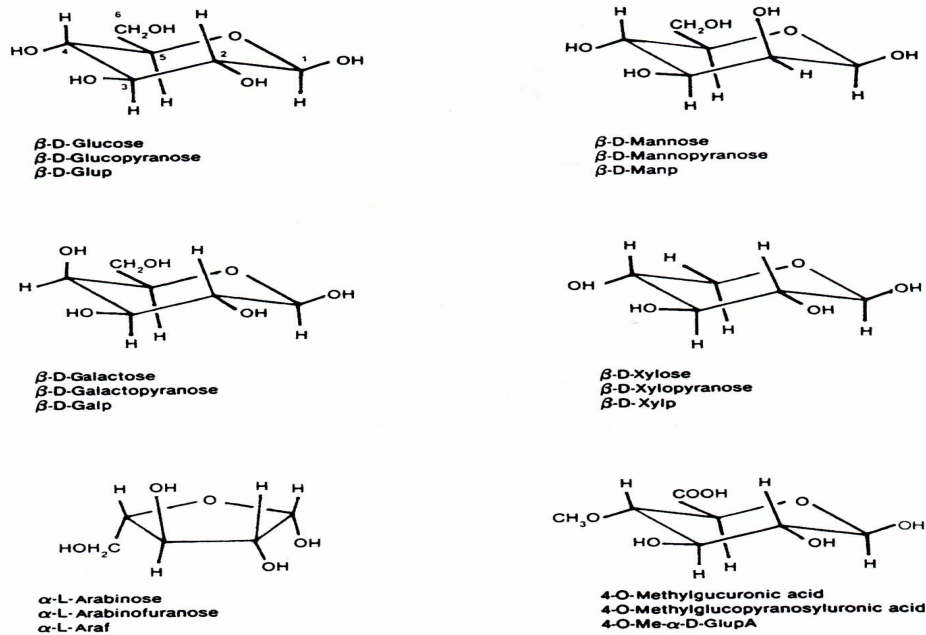
E' difficile isolare la cellulosa dal legno in modo puro perché essa è associata alla lignina e all'emicellulosa.

### **4.29.3 L' emicellulosa**

In generale, la frazione di emicellulosa del legno consiste in una collezione di polisaccaridi con un più basso grado di polimerizzazione rispetto alla cellulosa i quali contengono principalmente gli zuccheri D-xilopiranosio, D-glucopiranosio, D-galattopiranosio, L-arabinofuranosio, D-mannopiranosio, acido D-glucopiranosiluronico ed acido D-galattopiranosiluronico.

La struttura dell'emicellulosa può essere capita considerando la conformazione dei monomeri.

In Figura 4-30 si possono vedere le componenti costituenti i monomeri di zucchero.



**Figura 4-30** Componenti del monomero di zucchero dell'emicellulosa nel legno.

Sotto ogni monomero ci sono tre scritte ed in ogni scritta le lettere D ed L si riferiscono alle configurazioni standard degli isomeri di gliceraldeide, il più semplice carboidrato e designano la conformazione dei gruppi idrossilici legati al carbonio 4 (C-4) per i pentosi e C-5 per esosi. Le lettere greche  $\alpha$  e  $\beta$  si riferiscono alla configurazione dei gruppi idrossilici in C-1.

Le due configurazioni sono chiamate anomeri.

Il primo nome dato per ciascuna struttura è l'abbreviazione del nome dello zucchero.

Il secondo nome dato per ciascuna struttura indica la struttura ad anello: furanosio indica la presenza di un anello a cinque lati, mentre piranosio si riferisce ad un anello a sei lati.

Il terzo nome dato per ciascuna struttura è un'abbreviazione comunemente usata per il residuo di zucchero nel polisaccaride.

L'emicellulosa è intimamente associata con la cellulosa e contribuisce alle componenti strutturali dell'albero.

Alcune emicellulose sono presenti in grandi quantità quando l'albero è sotto stress.

Le emicellulose di solito contengono più di un tipo di unità di zucchero, e contengono gruppi sostituiti con gruppi acetile e metile.

Le emicellulose sono solubili negli alcali e sono facilmente idrolizzate dagli acidi.

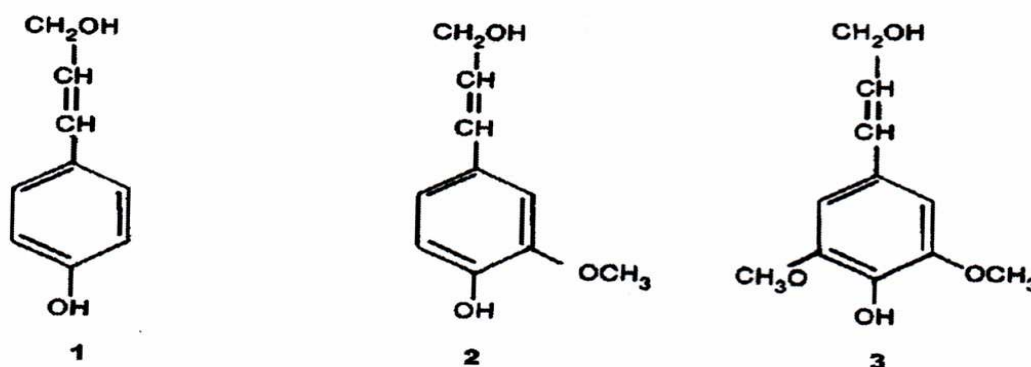


## 4.29.4 La lignina

La lignina è amorfa ed altamente complessa.

Essa è principalmente un polimero aromatico di unità fenil-propen-olo legate attraverso legami C-O-C e C-C.

I precursori della biosintesi della lignina sono gli alcoli p-cumarilico (Figura 4-31, struttura 1), coniferilico (Figura 4-31, struttura 2) e sinapilico (Figura 4-31, struttura 3).



**Figura 4-31** Strutture chimiche dei precursori della lignina

La struttura 1 è presente in piccola quantità sia nella lignina dei legni soffici che di quelli duri, mentre la struttura 2 è il precursore predominante della lignina nei legni soffici; le strutture 2 e 3 possono essere identificate come i precursori della lignina nei legni duri.

La lignina dei legni soffici ha contenuto di gruppi metossidici del 15-16% mentre quella dei legni duri del 21%.

La lignina consiste in un arrangiamento complesso di unità fenoliche sostituite.

Il contenuto di lignina nei legni duri è tra il 18 ed il 25% mentre nei legni soffici il contenuto è tra il 25 ed il 35%.

La lignina è distribuita attraverso il muro secondario della parete cellulare e la più alta concentrazione è nella lamella mediana.

## 4.29.5 Gli estrattivi

Gli estrattivi sono prodotti chimici nel legno che possono essere estratti usando dei solventi.

In alcuni casi, gli estrattivi vengono classificati in base al solvente usato per estrarli.

Gli estrattivi come la pece ricavata dal pino e le resine sono state usate per secoli al fine di rendere impermeabili le barche di legno.

Essi trovano anche applicazione in ambito medico e cosmetico.

Alcuni estrattivi sono precursori di altri prodotti chimici, altri si formano in risposta a delle ferite ed altri nascono come meccanismo difensivo.

Gli estrattivi sono un gruppo di prodotti chimici della parete cellulare principalmente costituiti da grassi, acidi grassi, fenolo, terpeni, steroidi, resine acide, resine, cere ed altri componenti organici minori.

Questi prodotti chimici esistono come monomeri, dimeri e polimeri.

In generale, i legni soffici hanno un alto contenuto di estrattivi rispetto ai legni duri.

Molti degli estrattivi contenuti nei legni soffici ed in quelli duri sono localizzati nel durame e sono responsabili dell'odore, del colore e della durata del legno.

Le resine ed i grassi sono fatti rispettivamente da resine acide e da acidi grassi.

Gli acidi grassi sono esteri del glicerolo e sono localizzati principalmente nell'alburno.

Gli acidi contenuti nella resina possiedono gruppi carbossilici liberi e si trovano principalmente nel legno duro.

#### **4.29.6 I composti inorganici**

Il contenuto di sostanze inorganiche del legno è di solito riferito come al suo contenuto di cenere il quale è una misura approssimata dei sali minerali ed altra materia inorganica nella fibra dopo la combustione alla temperatura di  $575 \pm 25$  °C.

Il contenuto inorganico può essere abbastanza alto nei legni che contengono grandi quantità di silice.

Comunque, il contenuto inorganico in molti casi è meno dello 0.5%.

Questa piccola quantità di materiale inorganico contiene una grande varietà di elementi.

Ca, Mg e K costituiscono l'80% della cenere nel legno.

Questi elementi probabilmente esistono nel legno come ossalati, carbonati e solfati oppure legati a gruppi carbossilici.

Altri elementi che sono presenti sono Na, Si, B, Mn, Fe, Mo, Cu, Zn, Ag, Al, Ba, Co, Cr, Ni, Pb, Rb, Sr, Ti, Au, Ga, In; La; Li, Sn, V e Zr.

Alcuni di questi sono essenziali per la crescita del legno.

Gli ioni inorganici sono assorbiti nell'albero attraverso le radici e trasportati attraverso l'albero.

Il contenuto inorganico varia a seconda delle condizioni ambientali in cui l'albero vive.

## 4.30 Ispezione sulle proprietà superficiali

Le proprietà superficiali del legno giocano un ruolo importante quando il legno è lavorato per diverse destinazioni come fare i binari di raccordo, i prodotti di falegnameria, i prodotti tessili, la carta, i mezzi di assorbimento e composti del legno.

Quindi, la qualità e la durata dei rivestimenti del legno dipendono dalle proprietà superficiali del legno e dei rivestimenti.

Le proprietà superficiali del legno possono essere divise in proprietà chimiche e fisiche.

Le proprietà fisiche includono la morfologia, la ruvidità, l'area superficiale specifica e la permeabilità.

Le proprietà chimiche invece riguardano la composizione degli elementi e delle molecole.

Le proprietà fisiche e chimiche determinano le caratteristiche termodinamiche della superficie del legno ovvero energia libera superficiale, e caratteristiche acido-base.

I metodi per caratterizzare le proprietà superficiali del legno si suddividono in tre grandi gruppi: microscopici, spettroscopici e termodinamici.

I primi forniscono informazioni riguardanti la morfologia della superficie, i secondi invece danno informazioni chimiche della superficie mentre i metodi termodinamici forniscono informazioni sull'energia superficiale.

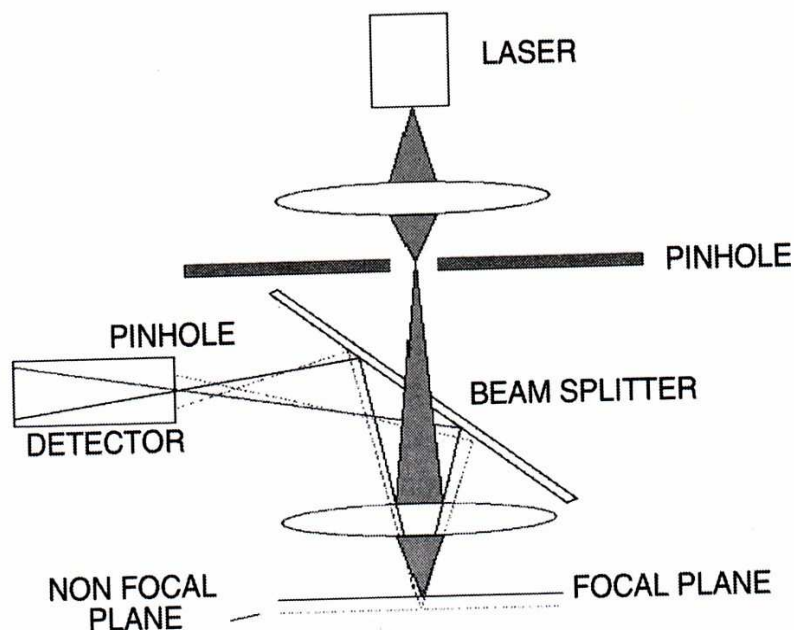
## 4.31 Metodi microscopici per caratterizzare le proprietà superficiali

Per caratterizzare le proprietà fisiche dei vari materiali si possono usare molti tipi di metodi microscopici, ma per studiare le proprietà fisiche della superficie del legno vengono di solito usati i seguenti metodi: microscopio confocale a scansione laser (CLSM), microscopio a scansione elettronica (SEM) e microscopio a forza atomica (AFM).

### 4.31.1 Microscopio confocale a scansione laser (CLSM)

Un tipico microscopio confocale a scansione laser, il CLSM, il cui acronimo è *confocal laser scanning microscopy* è costituito da componenti presenti anche nel microscopio ottico che utilizzano meccanismi di scansione, una sorgente laser (elio/neon, kripton ed argon) ed un sistema computerizzato dotato di software per il controllo degli strumenti, per la ricostruzione di immagini tridimensionali, per processare le immagini ed analizzarle.

Il principio di funzionamento del CLSM è illustrato schematicamente in Figura 4-32.



**Figura 4-32** Principi del CLSM. Il fascio di luce fuori fuoco proveniente dal piano non focale è escluso dal rilevatore per mezzo dell'apertura confocale.

Un fascio laser collimato e polarizzato attraverso un'apertura è riflesso da un beam splitter nella parte posteriore della lente obiettivo e focalizzato sul campione.

La radiazione fluorescente che ritorna dal campione passa attraverso la stessa lente.

Il fascio di luce è focalizzato dal beam splitter in un piccolo pinhole (apertura confocale) in modo da eliminare i punti che risultano fuori fuoco causati da quelle parti del campione che risultano sopra o sotto al piano focale.

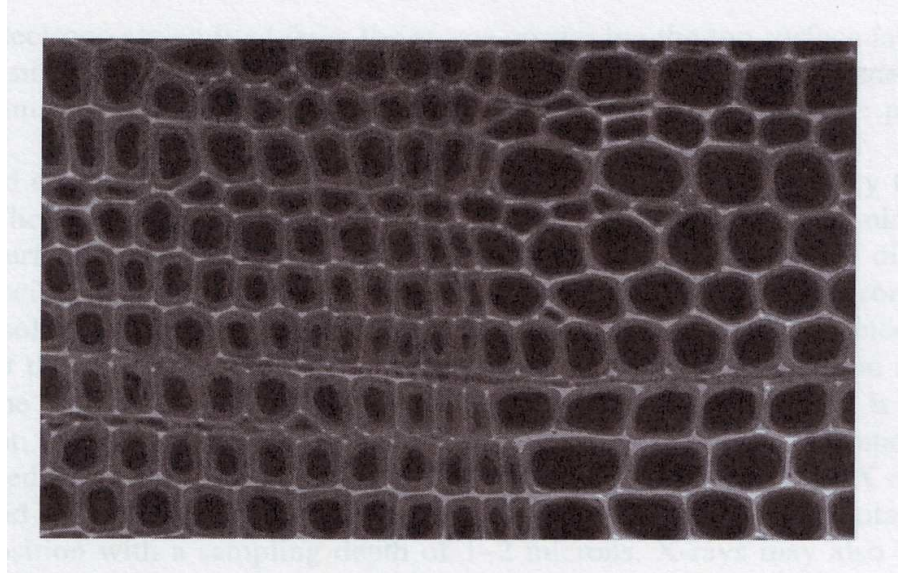
Un fotomoltiplicatore, posizionato dietro l'apertura confocale, converte la luce rivelata da ciascun punto del campione in un segnale di uscita analogico il quale viene memorizzato nel computer in forma digitale.

Un'immagine digitale punto punto è ottenuta dalla scansione del fascio sul piano XY.

La lunghezza dell'immagine del piano XY lungo la direzione z dipende dal diametro del pinhole addetto alla rilevazione del fascio: più grande è l'apertura del pinhole, più lunga risulterà l'immagine del piano XY lungo la direzione z.

Il vantaggio di usare il CLSM rispetto ad altri microscopi ottici è che esso permette di ottenere immagini tridimensionali di campioni, come le superfici del legno, senza fisicamente tagliare i campioni in sezioni.

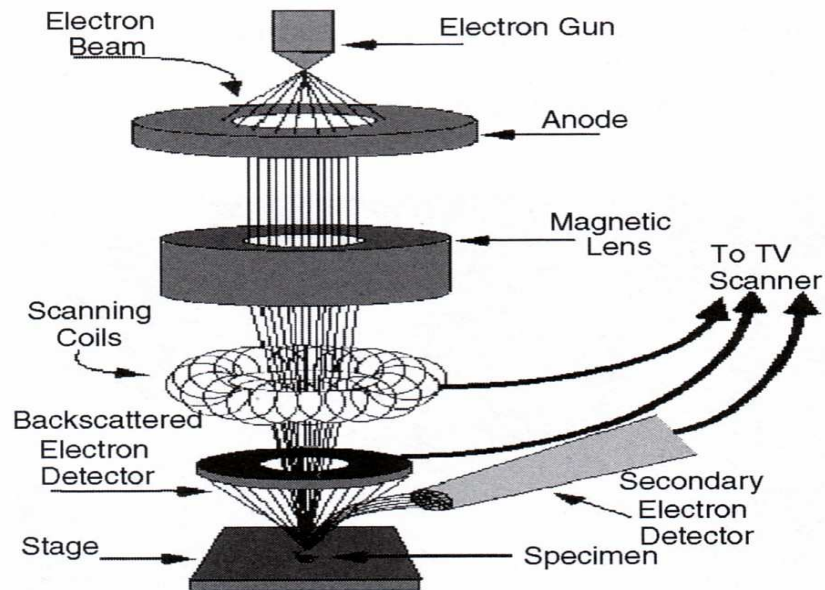
La figura sottostante mostra la sezione trasversale ottenuta mediante microscopio confocale in cui si possono vedere le sottili pareti che compongono il legno primaticcio in contrapposizione alle cellule con pareti spesse che contraddistinguono il legno tardivo.



**Figura 4-33** Sezione trasversale ottenuta con CLSM che mostra a sinistra le cellule delle tracheidi con pareti spesse caratteristiche del legno tardivo e a destra le cellule a pareti sottili del legno primaticcio.

#### **4.31.2 Microscopio a scansione elettronica (SEM)**

Il principio di base del funzionamento del microscopio a scansione elettronica è illustrato in Figura 4-34.



**Figura 4-34** Principi del SEM. Il fascio primario di elettroni prodotto alla sommità del microscopio riscaldando un filamento metallico è focalizzato e scannerizzato attraverso la superficie del campione per mezzo dell'uso di spire che producono un campo elettromagnetico. Gli elettroni secondari e backscatterati espulsi dalla superficie sono raccolti nel rivelatore che li converte in un segnale il quale verrà elaborato in un'immagine.

Il fascio di elettroni primario che è prodotto in alto vuoto alla sommità del microscopio riscaldando un pezzo metallico è scannerizzato attraverso la superficie del campione.

Quando gli elettroni colpiscono il campione vengono generati una grande varietà di segnali ed è proprio la rilevazione di specifici segnali che produce un'immagine della superficie del campione e che fornisce la sua composizione elementare.

I tre segnali che forniscono le maggiori informazioni usando la tecnica SEM sono gli elettroni secondari, gli elettroni backscatterati ed i raggi X.

Gli elettroni secondari sono emessi dagli atomi presenti nella sommità dello strato superficiale del campione i quali forniscono un'immagine della superficie.

Il contrasto dell'immagine è determinato dalla morfologia della superficie.

Un'immagine ad alta risoluzione può essere ottenuta grazie al piccolo diametro del fascio primario di elettroni.

Gli elettroni backscatterati sono gli elettroni del fascio primario che sono riflessi dagli atomi presenti negli strati superficiali.

Il contrasto nell'immagine prodotta con gli elettroni backscatterati è determinato dal numero atomico degli elementi presenti negli strati della superficie.

Gli elettroni backscatterati sono emessi in una profondità del campione maggiore di quella che si verifica con gli elettroni secondari, quindi la risoluzione dell'immagine è peggiore rispetto a quando si usano gli elettroni secondari.

L'interazione del fascio primario con gli atomi del campione causa transizioni degli elettroni tra i vari livelli di energia causando l'emissione di raggi X.

L'energia dei raggi X emessi è caratteristica degli elementi che si vanno ad analizzare.

La rilevazione e la misura dell'energia dei raggi X permette analisi elementari come nella spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (EDX: Energy Dispersive X-ray analysis).

I raggi X permettono di ottenere la distribuzione degli elementi della superficie del campione.

Una tra le ultime innovazioni del SEM è il microscopio elettronico a scansione ambientale (ESEM: Environmental Scanning Electron Microscopy).

Esso differisce dal SEM per due aspetti: come primo aspetto nell'ESEM si può inserire un ambiente gassoso nella camera del campione sebbene il cannone elettronico sia mantenuto in alto vuoto come nel caso del SEM e quindi questo dà la possibilità di analizzare campioni idratati.

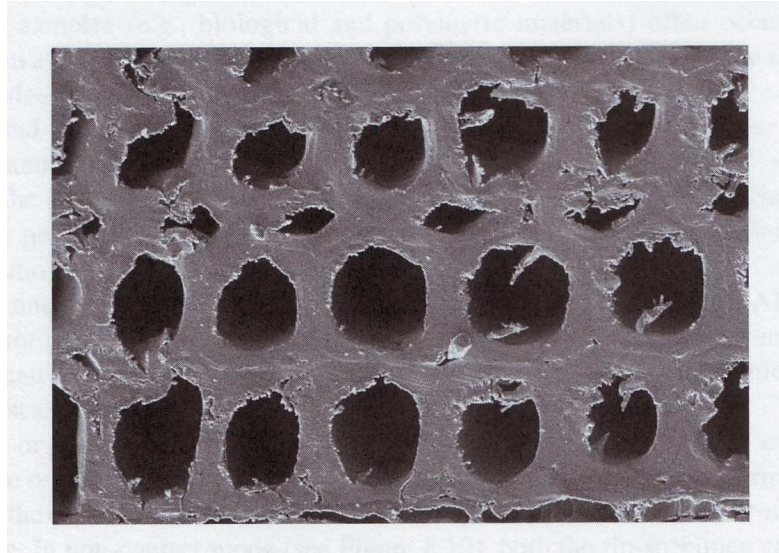
Un secondo aspetto è che i campioni non hanno bisogno di essere rivestiti con uno strato metallico come avviene con il SEM convenzionale.

Questa seconda affermazione è spiegabile con il fatto che gli elettroni secondari diretti verso il rivelatore collidono con le molecole di gas.

Ogni collisione porta alla generazione di elettroni addizionali e quindi al rivelatore arriva una cascata di elettroni.

In questo processo, sono prodotti anche ioni positivi che scivolano verso il basso attraverso il campione e questo serve a compensare la crescita della carica sulle superfici di campioni non conduttivi come il legno.

Nella figura sottostante (4-35) è mostrata un'immagine della sezione trasversale di un pino ricavata nel legno tardivo attraverso l'ESEM.



**Figura 4-35** Immagine del *Pinus taeda* ottenuta con l'ESEM che mostra la sezione trasversale delle tracheidi aventi pareti cellulari spesse nel legno tardivo. Nell'ultima riga delle tracheidi è visibile un raggio uniseriato.

### 4.31.3 Microscopio a forza atomica (AFM)

Nella microscopia a forza atomica (AFM: Atomic Force Microscopy) una sonda con punta appuntita localizzata verso la fine di una microleva (cantilever) effettua la scansione della superficie usando degli scanner piezoelettrici.

I cambiamenti delle interazioni tra il campione e la punta sono monitorati usando un sistema di rilevamento elettronico in cui il laser è riflesso dalla microleva verso una matrice di fotodiodi.

Se la superficie del campione fosse esplorata con la punta ad altezza costante, si correrebbe il rischio che essa possa collidere con la superficie, danneggiandola.

Di conseguenza, nella maggior parte dei casi viene utilizzato un meccanismo di retroazione per regolare la distanza tra la punta e il campione al fine di mantenere costante la forza che agisce tra loro.

In base alla modalità di interazione della punta con la superficie del campione gli AFM possono essere usati in diverse modalità: modalità *contact* (se la punta tocca il campione, ovvero se la distanza tra la punta ed il campione è inferiore alla dimensione media di un raggio atomico), modalità *no-contact* (quando la punta, pur essendo prossima alla superficie del campione non lo tocca) e modalità *tapping* (quando la punta esplora il campione in modo da



avere un contatto discontinuo determinato da una successione regolare di movimenti oscillatori, cioè quando si passa continuamente dalla condizione *contact* a quella *no-contact*).

Nell'AFM tipologie differenti di forze che si stabiliscono tra campione e punta possono essere impiegate per produrre immagini.

Nella modalità *no contact* (con distanze tra punta e campione superiori a 1 nm) le immagini sono prodotte dalle forze di van der Waals, o da forze elettrostatiche, magnetiche e capillari.

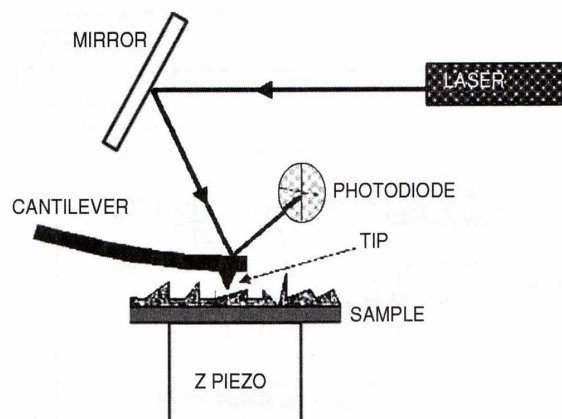
Nella modalità *contact* prevalgono le forze di repulsione ionica.

Oltre a tali forze particolarmente importante ai fini di un'analisi completa e dettagliata del campione è la forza di attrito che agisce tra la punta e la superficie.

Oltre ad essere un indicatore delle proprietà del campione, l'attrito o "forza laterale" o "deflessione laterale" fornisce informazioni circa le modalità di interazione tra punta e superficie.

- Modalità *contact*

La modalità *contact* è rappresentata in Figura 4-36.



**Figura 4-36** Diagramma schematico dell'AFM in modalità *contact*. La punta entra in contatto con il campione attraverso movimenti soffici. La rilevazione ottica della posizione della microleva permette di ottenere una mappa topografica della superficie del campione.

Essa è la modalità di impiego più comunemente utilizzata.

Le forze elettrostatiche che agiscono sulla punta sono di tipo repulsivo ed hanno un valore medio di  $10^{-9}$ .

In modalità *contact* la punta poggia sul campione in seguito all'azione esercitata dal sistema piezoelettrico sulla leva che alloggia la punta.

La deflessione della microleva è misurata e confrontata con il valore atteso.

Se la deflessione misurata è diversa dal valore atteso il sistema di servocontrollo esercita una tensione sul sistema piezoelettrico in modo che, allontanando o avvicinando la punta dalla superficie, si ripristina il valore atteso della deflessione.

La tensione applicata al sistema piezoelettrico è una misura del profilo della superficie del campione.

L'immagine finale si ottiene esprimendo questa tensione in funzione della posizione relativa del campione (immagine in deflessione).

Solo un piccolo numero di AFM lavora in ultravacuo.

La maggior parte lavora in atmosfera ambiente o con il sistema punta/campione immerso in un liquido con il grande vantaggio di poter osservare i campioni senza necessità di pretrattamenti.

I problemi di attrito possono essere solo parzialmente eliminati riducendo il più possibile l'accoppiamento "meccanico" tra punta e campione.

Il controllo di tali problemi è fortemente limitato in conseguenza della natura delle forze coinvolte.

Nel caso di osservazioni effettuate in condizioni di atmosfera ambiente, la superficie del campione è coperta da uno strato di gas assorbito spesso tra 10 e 30 atomi e costituito di vapor acqueo e azoto.

Quando la punta tocca questo strato, si forma un menisco che, per effetto della tensione superficiale, schiaccia la punta sulla superficie del campione.

La forza complessiva risultante dipende dalla geometria della configurazione sperimentale ma, tipicamente, essa è dell'ordine di 100 nN.

Inoltre, un'ampia classe di materiali, tra cui i semiconduttori e gli isolanti, può intrappolare carica elettrostatica che contribuisce ad incrementare la forza attrattiva tra punta e campione.

La combinazione di tali forze crea l'effetto di attrito che influenza il moto della punta sul campione e limita il controllo dell'interazione tra punta e campione.

La forza di attrito sembra sia la causa principale dei danni che possono prodursi durante la misura sia sul campione sia sugli strumenti di misura (punta e barretta).

Essa inoltre realizza degli artefatti, in termini di distorsione dei dati misurati.

Le forze di menisco e altre forze attrattive possono essere neutralizzate operando con il sistema punta/campione immerso in un liquido.

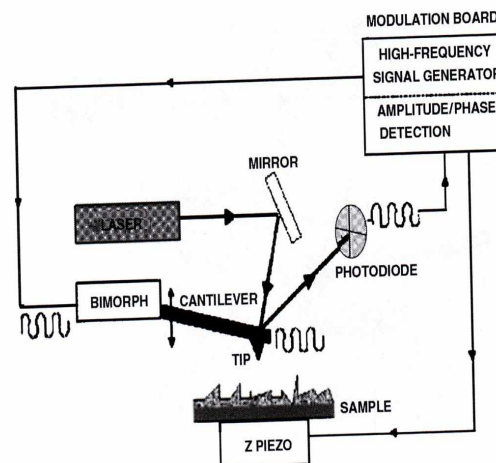
Questa configurazione consente di eliminare le forze di capillarità e di ridurre le forze di van der Waals.

Essa, inoltre, consente l'impiego dell'AFM nello studio dei processi che avvengono all'interfaccia solido/liquido.

I limiti d'uso principali di questa configurazione risiedono nella possibile reazione tra liquido e campioni da osservare.

- Modalità *no-contact*

Questo tipo di modalità è rappresentato in Figura 4-37.



**Figura 4-37** Diagramma schematico dell'AFM in modalità *no-contact*. La microleva è fatta vibrare vicino alla superficie del campione. I cambiamenti nella frequenza di risonanza o dell'ampiezza di vibrazione della microleva quando la punta entra in contatto con la superficie sono usati per misurare i cambiamenti della topografia della superficie del campione.

La modalità *no-contact* prevede che tra punta e superficie del campione rimanga sempre una distanza compresa tra 5 e 15 nm.

Le forze di van der Waals che agiscono tra la punta ed il campione sono valutate quantitativamente e in base a tale misura viene prodotta un'immagine microtopografica del campione.

Le forze misurate in questa modalità sono sostanzialmente più deboli di quelle misurate in modalità *contact*.

Per questo motivo alla punta viene applicata una piccola oscillazione e le deboli forze in gioco vengono misurate analizzando i cambiamenti in ampiezza, fase e frequenza delle oscillazioni della punta.

In generale, la produzione di immagini mediante la modalità *no-contact* può risultare inadeguata sia in conseguenza dello spessore del fluido che avvolge la superficie dei campioni, più esteso della regione spaziale di efficacia delle forze che devono essere misurate, sia nel caso in cui ci si allontana dalla superficie del campione ad una distanza tale da non essere più nella sfera di azione delle forze di van der Waals.

- Modalità *tapping*

La modalità *tapping* rappresenta un perfezionamento della modalità *no-contact* in cui viene affinata l'oscillazione applicata alla microleva che sostiene la punta.

Questa modalità consente di produrre immagini microtopografiche di elevata risoluzione anche di campioni le cui superfici possono essere facilmente danneggiate o non analizzabili con le modalità discusse in precedenza.

La modalità *tapping* supera i problemi relativi alle forze di attrito, di adesione ed elettrostatiche che si stabiliscono tra punta e superficie.

La modalità *tapping* viene normalmente impiegata in atmosfera ambiente applicando alla microleva un'oscillazione prossima a quella di risonanza mediante un sistema piezoelettrico.

L'ampiezza della oscillazione della punta, in questo modo, è di circa 20 nm.

La frequenza con cui la punta si muove durante la scansione della superficie del campione varia tra 50 e 500 kHz.

La misura inizia con la punta non in contatto con il campione.

Una volta posta in oscillazione la punta si avvicina progressivamente alla superficie fino a quando non inizia il contatto ciclico.

Da tale momento in poi la misura delle variazioni di oscillazione, indotte dalle proprietà della superficie del campione, consente di produrre l'immagine della superficie.

Durante la misura l'ampiezza di oscillazione della microleva è mantenuta costante da un sistema di servocontrollo.

La frequenza di oscillazione ottimale viene selezionata mediante una appropriata procedura di calcolo in funzione della tipologia del campione e della configurazione di misura.

## 4.32 Metodi spettroscopici per caratterizzare le proprietà superficiali: la spettroscopia elettronica

La spettroscopia elettronica si basa sull'analisi dell'energia di elettroni a bassa energia (generalmente nel range tra 20 - 2000 eV) che vengono liberati dalla superficie di un campione quando è irradiato con raggi X soffici o quando viene bombardato da un fascio di elettroni.

Ci sono due metodi di spettroscopia elettronica:

- XPS (X-ray photoelectron spectroscopy): spettroscopia di emissione fotoelettronica a raggi X
- AES (Auger electron spectroscopy): spettroscopia Auger

Nella spettroscopia XPS, la superficie del campione è mantenuta in alto vuoto ( $10^{-6}$  -  $10^{-11}$  torr) e irradiata con i raggi X emessi di solito da un anodo di magnesio o alluminio.

I fotoni nel caso del magnesio vengono emessi con energia pari a 1253.6 eV mentre nel caso dell'alluminio l'energia dei fotoni risulta di 1486.6 eV.

Gli elettroni sono espulsi dai livelli di core degli atomi della superficie e le loro energie di legame sono determinate dall'energia cinetica degli elettroni espulsi e dall'energia del fascio di raggi X incidente.

L'energia cinetica dell'elettrone  $E_k$  è misurata quantitativamente dallo spettrometro.

L'energia di legame dell'elettrone  $E_B$  è legata all'energia cinetica  $E_k$  (misurata sperimentalmente) dalla seguente relazione:

$$E_B = h\nu - E_k - W \quad (4.9)$$

dove:

$h\nu$ : è l'energia incidente del fotone.

$W$ : è la funzione lavoro dello spettrometro.

L'energia cinetica degli elettroni espulsi dalla superficie di un campione è determinata attraverso l'uso di un analizzatore che fornisce lo spettro dei fotoelettroni.

Lo spettro dei fotoelettroni fornisce un'accurata rappresentazione della struttura elettronica dell'elemento, così tutti gli elettroni con un'energia di legame minore dell'energia del fotone incidente vengono rappresentati nello spettro.

L'energia di legame caratteristica di un dato atomo dipende anche dalla composizione chimica di tutto quello che circonda l'atomo.

Questo permette di assegnare un dato atomo ad un particolare gruppo funzionale chimico della superficie.

La profondità di campionamento della spettroscopia XPS è di 5-10 nm.

Per quanto riguarda la spettroscopia Auger o AES, essa è una delle tecniche spettroscopiche di analisi di superficie che valutano la composizione chimica superficiale.

Essa fornisce la composizione elementare di una superficie utilizzando un fascio elettronico ad alta energia per sondare la superficie più esterna (20-30 Å) del campione in analisi (aree dell'ordine del  $\mu\text{m}$ ).

La AES può essere sintetizzata in 3 passaggi: ionizzazione atomica, emissione dell'elettrone (Effetto Auger), analisi degli elettroni Auger emessi.

Quando un atomo viene colpito da un elettrone (o da un'altra particella) con energia tra i 2 keV e i 50 keV, un elettrone del livello di core può venire espulso, creando una lacuna in un orbitale interno (ad esempio l'orbitale 1s).

Di conseguenza l'atomo rimane in uno stato eccitato, e la lacuna di core viene riempita da un elettrone degli orbitali esterni.

In questa situazione l'atomo possiede energia in eccesso, che può essere liberata sotto forma di raggi X (ovvero fotoni) oppure emettendo un elettrone degli orbitali più esterni, detto elettrone Auger.

Gli elettroni Auger sono emessi con energie cinetiche che dipendono dagli elementi presenti sul campione e questo permette il riconoscimento delle specie atomiche presenti con un limite di precisione dello 0,1%.

Tutti gli elementi della tavola periodica, tranne idrogeno ed elio, possono essere rivelati e la profondità di analisi è di 1-3 nm.

Inoltre, poiché l'energia cinetica degli elettroni Auger dipende dal legame chimico che l'atomo eccitato forma con gli atomi vicini si può determinare lo stato chimico dell'atomo eccitato.

L'analisi Auger può essere inoltre compiuta in profondità nel campione mediante l'erosione degli strati atomici superficiali (sputtering) usando ioni di gas rari (come  $\text{Ar}^+$ ) di diverse energie (0,5-5 keV).

In questo modo si possono rimuovere strati ultrasottili.

Poiché il fascio di elettroni incidente può essere focalizzato su un'area anche inferiore a 15 nm, le misure Auger possono essere compiute con un'altissima risoluzione spaziale.

Il campione da analizzare con l'AES è irradiato con un fascio di elettroni primari, come risultato si ottiene l'emissione di elettroni Auger, secondari e retrodiffusi che possono essere rilevati e analizzati.

Gli elettroni retrodiffusi e secondari sono utilizzati per creare un'immagine.

Gli elettroni Auger, invece, sono emessi a energie caratteristiche degli elementi presenti sulla superficie del campione.

La spettroscopia Auger può essere condotta utilizzando le moderne strumentazioni SEM (Scanning Electron Microscopy) e rappresenta una metodica analitica molto veloce e molto accurata perché lo spettro Auger di ogni elemento chimico è molto specifico.

Per esempio, la posizione dei picchi dello spettro, dopo essere stata analizzata in funzione dell'energia, viene usata per identificare gli elementi e gli stati chimici presenti.

Una limitazione consiste nel fatto che gli atomi degli elementi più pesanti tendono ad emettere raggi X piuttosto che seguire l'emissione Auger e ciò influenza il campo di applicabilità di questa tecnica.

L'esperimento è condotto in un ambiente in ultra alto vuoto (UHV).

L'AES è generalmente utilizzata per la caratterizzazione qualitativa e quantitativa accurata delle specie chimiche presenti in un materiale, con possibilità di risoluzione spaziale laterale fino a poche decine di nm.

Essa permette anche di valutare l'intorno chimico e lo stato di ossidazione, la geometria atomica di superficie, la possibilità di profili di composizione in profondità quando accoppiata con bombardamento ionico e la banda di valenza di materiali solidi.

### **4.33 La spettrometria di massa**

La spettrometria di massa consiste nel misurare la massa degli ioni secondari che sono espulsi dalla superficie di un campione quando un fascio primario di particelle energetiche lo colpisce.

Questo processo prende il nome di sputtering.

Gli ioni secondari forniscono informazioni sulla composizione chimica della superficie dalla quale sono originati.

Di conseguenza, la spettrometria di massa e la spettrometria elettronica si complementano.

Nella spettrometria di massa vengono usati tre principali metodi:

- spettrometria di massa di ioni secondari (SIMS: secondary ion mass spectrometry)

- spettrometria di massa con ionizzazione laser (LIMA: laser ionization mass spectrometry)
- spettrometria di massa dei neutri secondari (SNMS: sputtered neutral mass spectrometry)

La tecnica SIMS risulta quella più usata.

Essa è generalmente una tecnica distruttiva, poiché interagisce con il campione alterandolo.

A seconda dell'intensità del processo di erosione viene fatta però una distinzione tra SIMS dinamico (DSIMS) e SIMS statico (SSIMS).

Nel SIMS statico si usa un lieve bombardamento il quale fornisce informazioni sulla chimica della faccia superiore del campione.

Questo modo di operare fa sì che la superficie del campione sia di poco alterata.

Il SIMS dinamico invece opera con un duro bombardamento e quindi permette di ricavare informazioni sulla chimica della superficie per profondità che vanno da alcuni nanometri ad alcuni micrometri.

Nel SIMS a scansione si usa un fascio di ioni altamente focalizzato in modo da ottenere dettagli chimici delle immagini con una risoluzione spaziale paragonabile a quella del SEM (meno di 100 nm).

Nel SIMS statico la superficie del campione è mantenuta in alto vuoto ( $10^{-6}$  –  $10^{-11}$  torr) e viene bombardata con degli ioni ( $Ar^+$ ,  $Xe^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ga^+$ ) a ben definite energie nell'intervallo tra 1-4 KeV.

Gli ioni secondari espulsi dalla superficie sono rilevati dallo spettrometro di massa.

Per mantenere lo svuotamento della superficie al minimo, la corrente primaria è mantenuta approssimativamente pari a  $1 \text{ nA/cm}^2$ .

Sotto queste condizioni, solo una piccola frazione (circa l'1%) dello strato più superficiale del campione è consumato.

Il basso flusso di ioni secondari è tipicamente analizzato dallo spettrometro di massa del tempo di volo (TOFMS).

Il TOFMS ha un'alta sensibilità, un esteso range ed un'alta risoluzione.



## **4.34 Misura dell'umidità del legno (Moisture Content) con misure di rilassometria NMR**

Il legno è un materiale igroscopico la cui proprietà di assorbire o non assorbire l'acqua dipende dalla temperatura e dall'umidità relativa dell'ambiente circostante.

Inoltre, le proprietà fisiche e meccaniche del legno dipendono dall'umidità presente nel legno quindi nell'usare il legno come materiale da costruzione è spesso essenziale determinare il suo contenuto di umidità.

Infatti, le proprietà macroscopiche della cellulosa e di altri polimeri simili dipendono profondamente dalla presenza dell'acqua.

Comprendere l'interazione dell'acqua con il legno è necessario per spiegare adeguatamente l'influenza dell'umidità sulle proprietà del legno.

Le tecniche usate per determinare l'umidità del legno dovrebbero essere veloci, facili da eseguire, non ambigue, precise e non distruttive.

Inoltre, esse dovrebbero essere applicabili su un largo intervallo di contenuti di umidità che vanno dal legno fresco al legno anidro e dovrebbero essere indipendenti dalla temperatura dell'ambiente, dalla specie di legno, dalla direzione della fibratura e dalla storia del campione di legno analizzato.

Alcune tecniche non soddisfano tutti questi criteri.

In particolare, c'è un grande bisogno nelle ricerche forestali di una tecnica non distruttiva capace di misurare l'umidità di un campione di legno nella sua interezza al di sopra del FSP.

La tecnica NMR riesce a soddisfare molti dei criteri citati poche righe sopra rendendola un utile strumento per determinare il contenuto di umidità del legno.

Infatti, il segnale NMR è direttamente proporzionale al numero di molecole d'acqua che possono essere rimosse dal legno attraverso l'essiccazione.

Per questa ragione il segnale è indipendente dall'orientazione della fibratura e dalla storia del campione di legno.

Inoltre, non vi sono limiti teorici o pratici all'uso della tecnica NMR anche per alti valori di MC.

I risultati di MC ottenuti con la tecnica NMR non sono ambigui poiché l'ampiezza del segnale è funzione solamente del valore di MC presente nel campione e sono anche molto accurati.

La tecnica NMR quindi essendo sensibile all'ambiente microscopico ed alla dinamica delle molecole è adatta ad esaminare le interazioni tra l'acqua ed il legno.

In corrispondenza del punto di saturazione delle fibre (FSP) il contenuto d'acqua (umidità del legno) può variare tra il 28% ed il 40%, ma nella maggior parte dei casi pratici è tipicamente del 30%.

L'umidità del legno (MC) è espressa dal rapporto percentuale tra il peso dell'acqua contenuta in un pezzo di legno ed il peso del legno anidro, ovvero:

$$MC = \frac{(\text{peso\_legno\_umido} - \text{peso\_legno\_anidro})}{\text{peso\_legno\_anidro}} \cdot 100 \quad (4.10)$$

L'umidità di alcuni legni allo stato fresco con la definizione data sopra può superare il 100% il che equivale a dire che nel campione di legno analizzato c'è una prevalenza di acqua rispetto alla sostanza secca.

Nell'industria cartaria si usa talvolta riferire l'umidità al peso umido anzichè al peso anidro.

Con questa definizione l'umidità del legno non può mai superare il 100%.

Essa però è una definizione poco usata.

Per misurare l'umidità del legno esistono vari metodi tra cui il metodo gravimetrico detto anche per doppia pesata.

L'attrezzatura necessaria per applicare il metodo gravimetrico è la seguente:

- una stufa ventilata e termostata a  $103 \pm 2^\circ\text{C}$ .

La ventilazione è necessaria per asportare il vapore liberato dal pezzo di legno.

La temperatura invece consente di trasformare tutta l'acqua in vapore ( a pressione normale) senza tuttavia dar luogo a distillazione di estrattivi del legno oppure al degradamento termico di certi costituenti della parete cellulare (essi devono rimanere intatti affinché le pesate non risultino falsate).

- una bilancia tecnica o analitica, a seconda dei casi, avente una risoluzione tale da consentire la determinazione dei pesi con una accuratezza minima dello 0.2%.

In pratica si effettua una prima pesata del pezzo di legno e si determina il peso del legno umido. Poi si mette il campione di legno in stufa per 48 ore in modo che possa perdere gran parte dell'umidità.

Si effettua quindi una seconda pesata, annotando la misura e si mette di nuovo il provino in stufa per altre 6 ore.

Si ripete la pesata e si confronta l'ultimo dato con la registrazione precedente: se la variazione di peso avvenuta nelle sei ore è trascurabile (meno dello 0.5%), si considera raggiunto lo stato

di peso costante e di conseguenza si assume che tutto il vapore, l'acqua libera e quella di saturazione siano stati eliminati dal pezzo di legno che risulterà perfettamente anidro.

Se invece la pesata rivela una differenza non trascurabile, si rimette il pezzo di legno in stufa per altre sei ore e si ripete la procedura fino al raggiungimento di un valore di peso costante tra le due ultime letture.

In questo modo si è determinato il peso del legno anidro.

Questo metodo può fornire risultati con tre cifre significative ma non è esente da errori che risultano in parte evitabili ed in parte no.

Per essiccare il legno si può sostituire la stufa con altri sistemi che consentano l'essiccazione quali il sottovuoto, la termobilancia ed il riscaldamento a microonde.

L'umidità del legno si può calcolare anche con la tecnica NMR.

In questo caso, per misurare l'umidità del legno (MC) senza usare un campione di riferimento standard, si deve calcolare la densità dei protoni del legno e dell'acqua.

Poiché il segnale NMR è proporzionale alla densità dei protoni, l'umidità del legno può essere ottenuta dalla seguente equazione dopo aver eseguito una misura del FID sul campione:

$$MC = \frac{M(0)}{S(0) - M(0)} \cdot \frac{\rho_H(\text{legno})}{\rho_H(\text{acqua})} \quad (4.11)$$

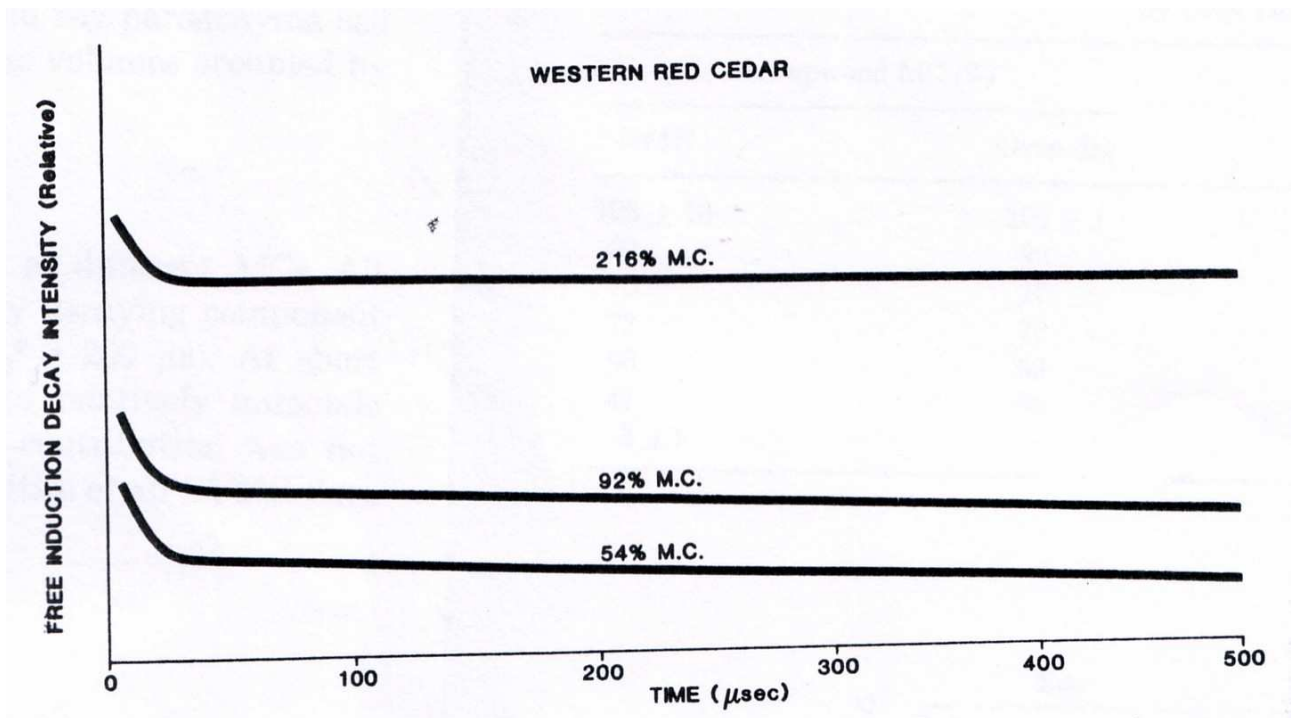
dove:

$M(0)$ : è l'intercetta al tempo zero della componente mobile del segnale

$S(0)$ : è l'intercetta al tempo zero della componente totale del segnale

$\rho_H$  : è la densità di protoni (n° di protoni per grammo)

I FID che si ottengono per diversi valori di MC sono caratterizzati da una prima parte in cui si ha un decadimento veloce e da una parte più lenta come si può vedere nella figura sottostante.



**Figura 4-38** Serie di FID ottenuti da un campione di legno ricavato dall'alburno del cedro rosso per tre valori di MC (216, 92, 54 %).

Il decadimento rapido visibile nel FID corrisponde agli atomi di idrogeno della matrice solida (cellulosa, lignina, ecc.) e probabilmente anche di alcune molecole di acqua che formano forti legami idrogeno all'interno delle pareti cellulari e che non possono essere rimosse attraverso l'essiccazione.

Il fitting del decadimento dei protoni del legno è di tipo Gaussiano.

Si ricorda che in un fitting Gaussiano il tempo di rilassamento trasversale  $T_2$  è dato dal tempo impiegato dal segnale a decadere fino a metà rispetto al suo valore iniziale.

Il  $T_2$  dei protoni del legno è circa sulla decina di microsecondi ed aumenta leggermente a seconda del valore di MC.

La parte più lenta del FID invece è originata dai protoni mobili dell'acqua, ovvero da quell'acqua che può essere rimossa con l'essiccazione e può assumere valori di  $T_2$  sui millisecondi.

Per valori di MC più bassi del 30%, il  $T_2$  della parte più lenta del FID (associato all'acqua mobile) comincia a diminuire (indice che è determinato dalle interazioni spin-spin) e continua a calare al diminuire del contenuto di umidità nel legno.

Analisi dettagliate dimostrano che il moto delle molecole d'acqua all'interno del legno diventa sempre più ristretto al diminuire dei valori di MC (M. T. Riggan, A. R. Sharp, R. Kaiser,

Schneider, “Transverse NMR Relaxation of Water in Wood”, Journal of Applied Polymer Science”, vol. 23, 3147, (1979)).

Riggin et al in un loro lavoro osservarono che nel caso della *Picea Glauca Albertiana Conica* la parte più lenta del FID dovuta all’acqua ha un comportamento circa monoesponenziale quando l’umidità del legno è al di sotto all’incirca del 30%, mentre quando il valore di MC supera all’incirca il 33% si può osservare un comportamento dato dalla sovrapposizione di almeno due esponenziali.

Nella formula, in termini di densità di protoni, si è supposto di considerare il legno fatto solamente di cellulosa e lignina, quindi in  $\rho_H$  si deve usare un valore appropriato per la cellulosa e la lignina riferito al campione che si va ad analizzare.

Il valore di  $\rho_H$  per il legno si può trovare tabulato in letteratura oppure può essere ricavato sperimentalmente andando a misurare l’intensità iniziale del FID per il tempo  $t = 0$  di un campione di legno anidro e dividendo l’intensità del segnale per il peso del legno anidro analizzato.

Per misurare  $\rho_H$  dell’acqua si va a misurare l’ampiezza iniziale del FID per il tempo  $t = 0$  e la si divide per il peso del contenuto d’acqua che è stato inserito all’interno della provetta di vetro al fine dell’analisi NMR.

L’umidità del legno ricavata con la tecnica NMR è paragonabile a quella misurata per mezzo dell’essiccazione in stufa (vedi articolo di Menon et al.).

Per l’esattezza, è stato osservato da *Hartley et al* che per campioni in cui c’è stato assorbimento di umidità da fase liquida e in cui l’MC è vicino al FSP, l’MC trovato con l’NMR ( $M_{NMR}$ ) è più alto rispetto a quello misurato con il metodo gravimetrico ( $M_{grav}$ ).

*Hartley et al* danno due spiegazioni possibili a questo fenomeno:

- 1) Lo scambio di magnetizzazione (dovuto allo scambio chimico) tra i gruppi OH dei costituenti del legno ed i protoni delle molecole d’acqua fa sì che la magnetizzazione misurata per i protoni dell’acqua ( $M(0)$ ) sia più alta rispetto al suo vero valore.

Allo stesso tempo la magnetizzazione misurata per i protoni del legno ( $S(0) - M(0)$ ) potrebbe essere più piccola del suo vero valore.

Di conseguenza, l’  $M_{NMR}$  risulta più grande di  $M_{grav}$ .

- 2) Al cambiare del contenuto di umidità si hanno dei cambiamenti nella struttura del legno e nella dinamica dei protoni della matrice.

Quando l’MC è nullo tutti i protoni del legno sono essenzialmente immobili.

Aggiungendo invece progressivamente dell'acqua al di sotto del FSP l'acqua occupa dei siti all'interno della parete cellulare.

Queste molecole di acqua formano legami idrogeno tra le catene adiacenti di cellulosa rompendo l'interazione diretta (legami idrogeno tra gruppi ossidrilici) tra queste catene.

Questo tipo di fenomeno produce il rigonfiamento e l'incremento della mobilità delle molecole della cellulosa e delle macromolecole di altre componenti.

In particolare, è ragionevole aspettarsi che i gruppi idrossilici acquistino maggiore mobilità.

Di conseguenza, il  $T_2$  di questi gruppi idrossilici ed il  $T_2$  dei protoni di altre macromolecole aumenta.

Si può arrivare quindi a trovare un  $T_2$  fino a centinaia di microsecondi.

Quindi, per bassi valori di MC al di sotto del FSP il  $T_2$  dei protoni delle macromolecole più mobili ed il  $T_2$  dei protoni dell'acqua sono troppo simili al fine di differenziare le corrispondenti componenti di magnetizzazione.

Considerando quest'ultimo aspetto aggiunto al fatto che la frazione di magnetizzazione corrispondente alle macromolecole più mobili è piccola rispetto alla frazione di magnetizzazione dell'acqua, si ottiene che il segnale dell'acqua è più grande di quello del legno e di conseguenza  $M_{NMR} > M_{grav}$ .

L'NMR quindi risulta una tecnica semplice, veloce e non distruttiva per misurare l'umidità del legno a tutti i livelli di idratazione.

### **4.35 La struttura del legno modificato termicamente studiata attraverso misure NMR**

L'uso del legno in molte applicazioni è limitato dalla decomposizione, dalla formazione di muffa o dai cambiamenti dimensionali conseguenti alla variazione dell'umidità nel legno (MC). Questi effetti indesiderati sono contrastati trattando il legno chimicamente.

Tuttavia, gli agenti chimici usati in questo processo, oltre ad essere costosi sono nocivi alle persone sia durante che dopo il trattamento.

Questo aspetto limita perciò l'uso del legno trattato chimicamente.

Il trattamento termico del legno invece è un procedimento ad alto contenuto tecnologico, applicabile a qualsiasi specie legnosa, che consiste nel riscaldare il legno a temperature comprese tra 180°C e 230°C per modificarne le caratteristiche chimico-meccaniche.

Si ottiene così un materiale nuovo, con una elasticità ridotta e dal colore modulabile a seconda del gusto del cliente ai fini dell'arredamento.

Con questo processo infatti anche le specie meno durevoli acquisiscono le stesse caratteristiche tecniche di specie più pregiate come, ad esempio, il Teak.

Attraverso il trattamento termico nel legno viene aumentata la stabilità dimensionale che riscontra molto interesse nell'uso del legno come materiale da costruzione.

Inoltre, con questo tipo di trattamento l'EMC del legno diventa più basso.

Ecologico al 100%, non igroscopico, stabile, resistente alle variazioni climatiche e all'attacco di insetti, muffe e funghi senza dover utilizzare prodotti chimici o effettuare laboriose manutenzioni: il legno termo trattato è l'ideale per gli usi esterni quali rivestimenti, telai e finestre, arredamenti da giardino, arredo urbano, decking e pavimentazioni, particolari nautici, arredo bagno, vasche, bordi piscine, saune ecc.

La parete cellulare del legno consiste in una rete di fibre rigonfiate d'acqua con pori che hanno dimensioni dei nanometri.

I costituenti del legno ed i cambiamenti nella struttura cellulare del legno sono importanti quando si considerano le proprietà macroscopiche e gli effetti del trattamento.

Quando si usano le misure di rilassometria per misurare le dimensioni dei pori in materiali eterogenei, si deve considerare l'interazione tra le molecole dell'acqua libera ('bulk') e quelle vicino alla superficie.

*S.Hietala et al* hanno condotto degli studi NMR (tecniche di rilassometria e di diffusione) per studiare la struttura del legno ed i suoi cambiamenti a seguito di trattamenti termici ed inoltre per vedere l'effetto dei trattamenti termici sulla dimensione della cellula.

Le misure di rilassometria da loro condotte sono state eseguite con il deuterio anziché valutando il protone poiché gli spin del deuterio posseggono un momento quadrupolare.

Questo permette di ottenere informazioni più dirette sul moto molecolare rendendo più facile relazionare i tempi di rilassamento alla dimensione dei pori.

Il trattamento termico del legno a 115°C provoca una leggera diminuzione dei tempi di rilassamento se confrontati con i tempi di rilassamento ottenuti dopo aver essiccato a 70°C i campioni.

Quindi, trattando termicamente il legno a 115°C si ha un leggero aumento del rapporto superficie su volume del poro.

Qualitativamente, questo può essere interpretato con il restringimento dei pori della parete cellulare durante il trattamento.

I trattamenti termici invece che vengono eseguiti a temperature più alte come a 180°C e a 230°C chiaramente aumentano i tempi di rilassamento , ovvero il rapporto S/V del poro diminuisce ed aumenta la dimensione del poro.

Per quanto riguarda le distribuzioni dei tempi di rilassamento longitudinali ottenuti con il programma CONTIN *S.Hietala et all* hanno notato che il trattamento a 115°C non modifica in modo marcato la distribuzione dei  $T_1$  mentre il trattamento a temperature più alte comporta un allargamento della distribuzione dei tempi di rilassamento.

L'aumento dei tempi di rilassamento ed i cambiamenti nelle dimensione dei pori a seguito dei trattamenti termici molto probabilmente sono causati dalla rimozione del materiale di cui è composto il legno dalla parete cellulare sebbene l'esatta natura di questo processo debba ancora essere scoperta.

Le tecniche di diffusione ( PFG – NMR) mostrano differenze nel valore del coefficiente di diffusione apparente misurato lungo la direzione longitudinale o lungo la direzione trasversale. Questo fatto è ragionevole considerando che le tracheidi nel pino (legno usato da *S.Hietala et all*) nella direzione longitudinale sono lunghe centinaia di  $\mu m$  mentre nella direzione trasversale la loro dimensione è sulle decine di  $\mu m$ .

Il trattamento termico aumenta il coefficiente di diffusione lungo la direzione longitudinale rispetto a quello misurato nei campioni di legno non trattato.

Questo fenomeno è spiegabile probabilmente con la degradazione del materiale di cui è composto il legno.

Il coefficiente di diffusione misurato invece in direzione trasversale non cambia significativamente rispetto a quello che si misura nel legno non trattato.



## CAPITOLO 5

# PARTE SPERIMENTALE: I MATERIALI CERAMICI E I VETRI

### 5.1 Composizione dei materiali ceramici

I materiali analizzati sono delle ceramiche macroporose di tipo cellulare.

Esse sono state preparate mediante un processo che permette di ottenere un buon controllo sui seguenti parametri:

- dimensione della cella (pore cell)
- dimensione delle finestre attraverso cui comunicano i pori (pore throats)
- livello di porosità nel materiale
- grado di interconnessione dei pori

I materiali sono stati preparati usando un polimero preceramico (polisilossano) come precursore del materiale e microsfere di poli-metilmetacrilato (PMMA) in qualità di filler sacrificale.

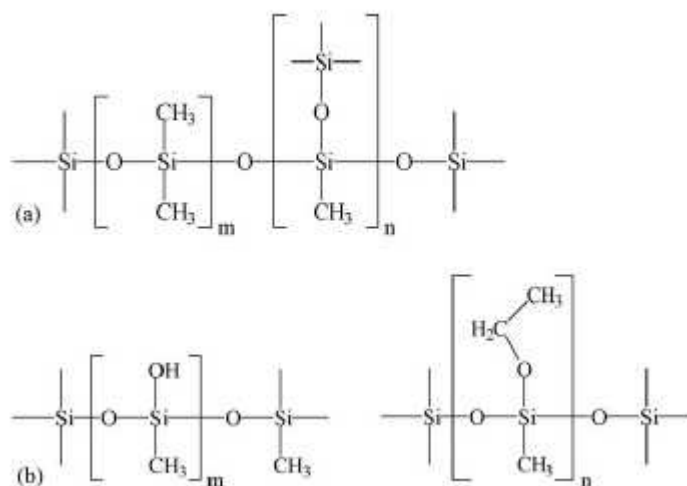
Il polisilossano usato è prodotto dalla Wacker Chemie GmbH con il nome commerciale di Wacker-Bensil PMS MK (polimero MK), si presenta in forma di polvere e possiede un'unità ripetitiva del tipo  $[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}]_n$ .

Questo prodotto ha un intervallo di rammollimento tra i 45° C ed i 60° C ('softening range').

Il polimero MK ha una buona solubilità in solventi organici e la sua struttura è illustrata in figura 5-1.

In Figura 5-1 (a) si possono notare le unità lineari e quelle crosslinkate (ovvero legate ad un'altra catena attraverso ramificazioni).

Nella parte (b) di Figura 5-1 si possono notare le unità strutturali contenenti i gruppi funzionali ossidrilici (-OH) ed etossido (-OEt).



**Figura 5-1**

I campioni sono stati preparati usando delle microsferette di poli-metilmetacrilato (PMMA) di diversi diametri nominali e, come si vedrà in seguito, il polimero MK [Colombo 2004; Biasetto 2007].

I materiali preparati utilizzando sferette di diametro 10, 25, 50, 100  $\mu\text{m}$  sono stati denominati campioni S10, S25, S50, S100.

Le polveri di MK e di PMMA sono state mescolate per un'ora in una macina di forma cilindrica mantenendo un rapporto di peso costante (20 % in peso di MK, 80 % in peso di PMMA).

Il tutto è stato quindi sottoposto ad una pressione di 20 MPa ed una temperatura nell'intervallo i 120°-180°C (Warm pressing temperature). Un eccessivo riscaldamento durante questa fase può comportare un grado di condensazione del polimero MK troppo elevato, causando possibili fratture durante la successiva pirolisi delle sferette di PMMA.

Il prodotto preceramico così ottenuto (green sample) è stato trattato in aria a 300° C per due ore con una rampa di riscaldamento di 0.5° C/min allo scopo di bruciare le sferette di PMMA e consentire un ulteriore crosslinking del polimero preceramico.

Alla temperatura di 300° C, il materiale derivante dal silossano MK è ancora un polimero, mentre la parte PMMA risulta bruciata.

I passi più critici di questo processo risultano la fase di 'Warm pressing temperature' e la fase di pirolisi delle sferette di PMMA.

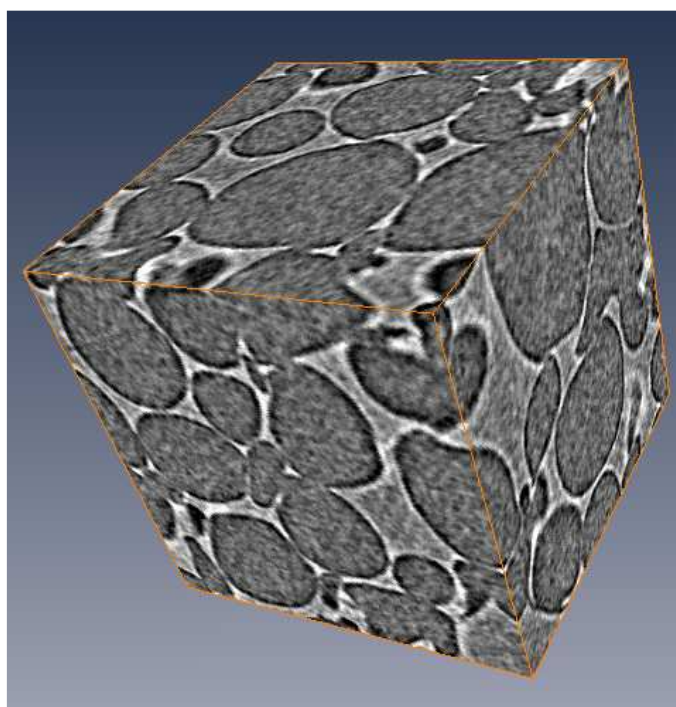
Le schiume di silicone sono state successivamente trattate per due ore sotto un flusso di idrogeno alla temperatura di 1200° C con una rampa di riscaldamento di 2° C/min.

Durante quest'ultima fase i campioni, inizialmente costituiti da polimero preceramico, sono soggetti ad una notevole riduzione del loro volume (circa 50 %) che accompagna la trasformazione da polimero preceramico a prodotto finale ceramico (SiOC), con eliminazione parziale della parte organica derivante dal polimero MK.

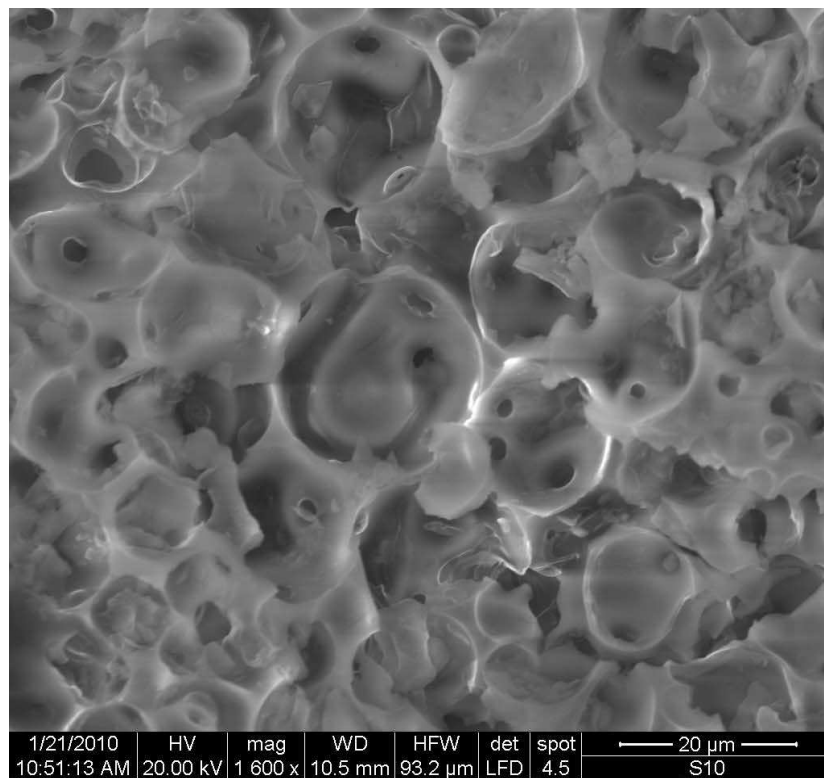
Campione	$P_0$ (MIP) %	$\rho$ (g / cm <sup>3</sup> )	$\rho_{rel}$ ( $\rho / \rho^*$ )	$P_t$ %
S10	81.2	0.390±0.022	0.174±0.014	82.6
S25	78.4	0.260±0.013	0.116±0.008	88.4
S50	67.1	0.341±0.024	0.152±0.015	84.8
S100	91.8	0.284±0.026	0.127±0.016	87.3

**Tabella 5.1**  $P_0$  è la porosità aperta trovata dal porosimetro a mercurio (MIP),  $\rho$  è la densità bulk misurata dopo la pirolisi a 1200°C,  $\rho^*$  è la densità del campione SiOC pirolizzato a 1200°C, e  $P_t$  è la porosità totale ricavata dall'espressione  $P_t = 1 - \rho_{rel}$ .

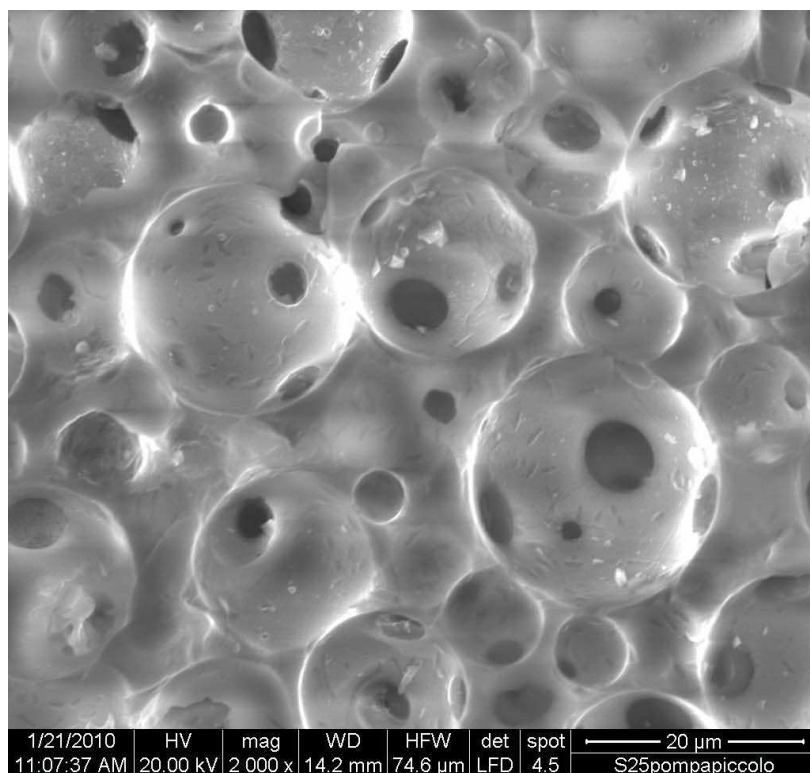
Nelle figure sottostanti sono state riportate un'immagine 3D del campione S50 ottenuta dalla tomografia a Raggi X (Figura 5-2) e delle immagini 2D dei campioni S10, S25, S50, S100 ottenute con l' ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy, Figure 5-3, 5-4, 5-5, 5-6).



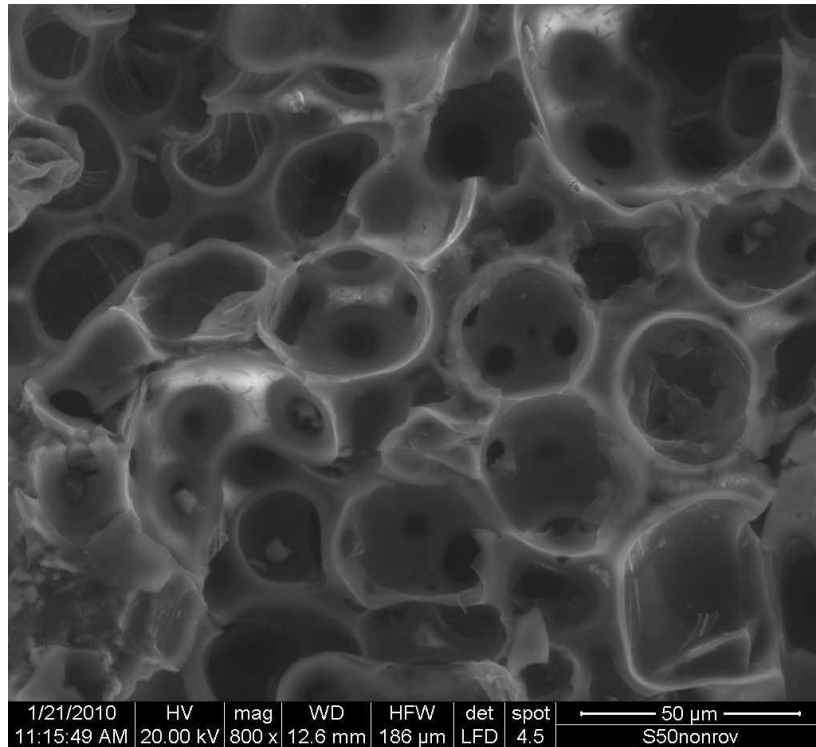
**Figura 5-2** Tomografia computerizzata (CT) del campione S50.



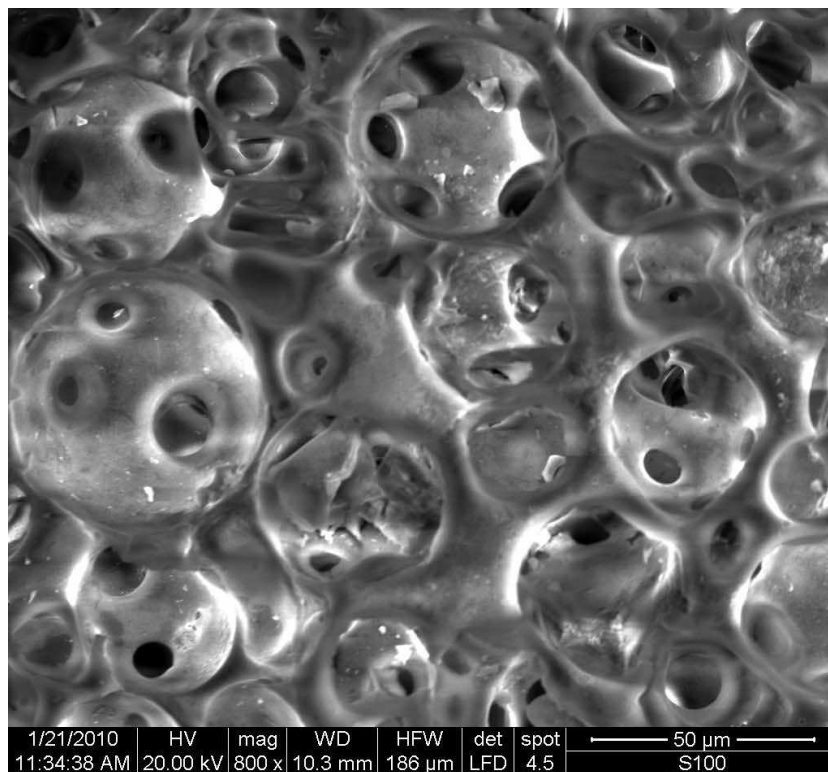
**Figura 5-3** Immagine ESEM relativa al campione S10.



**Figura 5-4** Immagine ESEM relativa al campione S25.



**Figura 5-5** Immagine ESEM relativa al campione S50.



**Figura 5-6** Immagine ESEM relativa al campione S100.

## 5.2 Preparazione dei campioni per l'analisi NMR

Ogni pezzo di materiale poroso (S10, S25, S50, S100) è stato ritagliato a forma di cilindro in modo da avere un diametro tale da entrare perfettamente in una provetta di vetro a fondo piatto del diametro interno di 8 mm.

L'altezza del cilindro di campione è stata scelta di 10 mm per fare in modo che, una volta posizionato all'interno del probe, il materiale rientri nella zona più omogenea del campo magnetico costante.

I campioni da analizzare sono stati introdotti ciascuno in un contenitore in plastica contenente acqua microfiltrata.

I campioni sono stati poi lasciati in acqua per almeno una settimana al fine di ottenere una completa impregnazione.

Per facilitare l'ingresso dell'acqua in tutti i pori, è consigliabile bollire i campioni in un baker ed estrarre i campioni solo quando essi toccano il fondo del contenitore.

Prima di eseguire la misura, ogni campione è stato appoggiato su della carta assorbente in modo da togliere l'eccesso d'acqua dalla superficie.

Dopodichè il campione è stato inserito in una provetta di vetro che è stata chiusa con una bacchetta cilindrica di teflon, materiale che non possiede segnale protonico.

L'uso della bacchetta di teflon si è rivelato utile in quanto rallenta l'evaporazione dell'acqua contenuta all'interno del materiale.

L'evaporazione è causata dal gradiente termico che sussiste tra la zona della provetta dov'è inserito il campione, che è termostata a 25° C, e l'estremità della stessa che si trova alla temperatura dello strumento, ovvero a 40° C.

Dopo aver sistemato i campioni, è stata preparata una provetta contenente 10 mm di acqua microfiltrata a cui è stato aggiunto del solfato di rame come agente di rilassamento della magnetizzazione.

Prima di cominciare le misure, è stata ottimizzata la posizione in altezza della provetta contenente il campione all'interno del probe, in modo da avere l'intensità massima del segnale.

A questo scopo, si è utilizzata la provetta contenente l'acqua con il rilassante per velocizzare le misure: l'acqua contenente il solfato di rame infatti, a differenza dell'acqua microfiltrata, richiede un RD più basso.

Una volta inserita la provetta all'interno dello strumento, si è aperta l'applicazione FID.app.

Si sono poi eseguiti vari FID, ognuno ad altezze diverse, in modo da individuare la posizione alla quale si ottiene la massima ampiezza del segnale.

Trovata la posizione ottimale, si inserisce sulla provetta un anello di gomma che serve a tener ferma la provetta nella posizione opportuna.

### **5.3 Procedura per misurare il coefficiente di diffusione con la tecnica PFGSTE**

Al fine di misurare il coefficiente di diffusione con la tecnica PFGSTE, si deve operare come segue:

- 1) Si inserisce la provetta di vetro contenente l'acqua con il solfato di rame all'interno del probe dello strumento
- 2) Si esegue l' 'Update Settings' con la provetta d'acqua contenente il rilassante in modo da ottimizzare i parametri dello strumento
- 3) Si carica l'applicazione PFGSTE.app
- 4) Si preme il pulsante 'Calibrate' per avviare la procedura di calibrazione alla fine della quale lo strumento troverà le intensità dei gradienti in T/m che corrispondono alle ampiezze dei gradienti tra lo 0 ed il 99% fornite come parametro dall'utente.

Dopo aver premuto il pulsante per avviare la calibrazione si apre quindi una prima tabella in cui bisogna fornire i seguenti parametri:

- $\delta$ : larghezza dell'impulso di gradiente (Gradient pulse duration).
- $\Delta$ : distanza tra i due impulsi di gradiente, ovvero il tempo di diffusione (Gradient pulse separation).
- $\tau$ : tempo che intercorre tra il terzo impulso a RF di  $90^\circ$  ed il tempo in cui avviene il segnale di Echo (Echo time, vedi Appendice A).
- $D_0$ : coefficiente di diffusione del solvente usato per rigonfiare i campioni (Self diffusion coefficient: nel caso dell'acqua a  $25^\circ\text{C}$  è  $2.295 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$ ).
- $\gamma$ : rapporto giromagnetico del protone di idrogeno (Gamma:  $2.675 \cdot 10^8 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

Nell'impostare i valori di  $\delta$  e di  $\Delta$  si devono rispettare le condizioni di 'Narrow Pulse Approximation'.

Si cerca quindi di impostare un  $\delta \ll \Delta$ .

Inoltre, devono essere soddisfatte le condizioni:  $\sqrt{D\delta} < 1/\gamma\delta g$  e  $\sqrt{D\delta} \ll d$  ( $d$  = diametro del poro,  $\gamma$  = rapporto giromagnetico del nucleo,  $g$  = ampiezza del gradiente).

Dopo questa prima tabella, si apre una seconda tabella in cui si devono inserire i seguenti parametri:

- Ampiezza del gradiente (Upper limit of gradient amplitude: < 99).
- Numero di ampiezze per le quali si desidera venga trovata l'intensità corrispettiva del gradiente in T/m (Number of gradient steps).
- Valore del Balance iniziale (Starting value of balance: -100....100)

5) Terminata la calibrazione si avvia la misura premendo il tasto 'Measure' andando a verificare che il coefficiente di diffusione misurato per l'acqua sia uguale a quello teorico alla temperatura voluta.

L'applicazione misura l'ampiezza del segnale in assenza di gradiente e poi valuta il segnale di Echo in corrispondenza al numero di ampiezze di gradiente inserite come parametro nel punto 4) di questo paragrafo.

Alla conclusione di queste misurazioni, il coefficiente di diffusione viene calcolato dallo strumento come interpolazione lineare dei punti che rappresentano le ampiezze del segnale di Echo in funzione dell'intensità del gradiente.

Se il coefficiente di diffusione misurato nel caso dell'acqua non fosse simile a quello teorico, si deve procedere ad una nuova calibrazione ripetendo il punto 4) e poi andando a misurare di nuovo il coefficiente di diffusione finchè si ottiene per esso il valore corretto.

6) Terminata la misura del coefficiente di diffusione dell'acqua, si procede a misurare il coefficiente di diffusione sui vari campioni inserendo un opportuno numero di scansioni (NS), il recycle delay (RD) e l'opportuno valore di RG.

Il numero di scansioni (NS) va scelto come compromesso tra l'aver un buon rapporto segnale – rumore e l'evitare il più possibile che l'acqua condensi sulle pareti.



## 5.4 Risultati delle misure di diffusione con la tecnica PFGSTE

I coefficienti di diffusione sui vari materiali sono stati misurati dopo aver eseguito la calibrazione dell'acqua per il tempo di diffusione pari a  $\Delta = 12$  ms.

In tutti i campioni analizzati, i pori (cells) sono delle sfere in cui compaiono dei buchi (cell windows).

Poichè le molecole d'acqua sperimentano una diffusione ristretta in tre dimensioni, nella formula (3.62) che correla il coefficiente di diffusione all'S/V del poro si è adottato  $d = 3$ .

Per quanto riguarda invece il passaggio dall'S/V al diametro della sfera si è usata la nota formula per pori sferici:

$$\frac{S}{V} = \frac{6}{d} \quad (5.1)$$

dove:

d: diametro della sfera

Le dimensioni dei pori (cell size) e quella dei buchi (cell window) fornita dall'analisi delle immagini sono (vedi "Gas Permeability of Microcellular Ceramic Foams", "Characterization of the morphology of cellular ceramics by 3D image processing of X-ray tomography", "Novel Microcellular Ceramics from a Silicone Resin", tesi di dottorato di Lisa Biasetto):

CAMPIONI	CELL SIZE ( $\mu\text{m}$ )	CELL WINDOW ( $\mu\text{m}$ )
S10	7.8	1.5
S25	22.4	2.4
S50	34.2	6.4
S100	59.4	10.6

**Tabella 5.2** Per quanto riguarda le cell window ed il campione S100, i valori riportati in tabella sono stati ricavati dalle immagini ESEM.

Per il campione S10, i valori del coefficiente di diffusione e le corrispondenti dimensioni di cella trovate sono riportati nella seguente tabella:

RG	$\Delta$ (ms)	$D_0$ ( $10^{-9} \cdot m^2 / s$ )	D ( $10^{-9} \cdot m^2 / s$ )	D/ $D_0$	Dimensione Cella ( $\mu m$ )	Media ( $\mu m$ )
74	12	2.295	1.09704	0.47801	15.1	15.1
74	12	2.295	1.08999	0.47494	15.0	15.1

**Tabella 5.3**

Confrontando i dati forniti dal SEM con la PFGSTE si ottiene:

TECNICHE	DIMENSIONE CELLA ( $\mu m$ )
SEM	7.8
PFGSTE	15.1

**Tabella 5.4**

Per il campione S25, i valori del coefficiente di diffusione e le corrispondenti dimensioni di cella trovate sono riportati nella seguente tabella:

RG	$\Delta$ (ms)	$D_0$ ( $10^{-9} \cdot m^2 / s$ )	D ( $10^{-9} \cdot m^2 / s$ )	D/ $D_0$	Dimensione Cella ( $\mu m$ )	Media ( $\mu m$ )
77	12	2.295	1.39298	0.60696	20.1	21.3
77	12	2.295	1.49870	0.65303	22.8	21.3
77	12	2.295	1.43359	0.62466	21.0	21.3

**Tabella 5.5**

Confrontando i dati forniti dal SEM con la PFGSTE si ottiene:

TECNICHE	DIMENSIONE CELLA ( $\mu m$ )
SEM	22.4
PFGSTE	21.3

**Tabella 5.6**

Per il campione S50, i valori del coefficiente di diffusione e le corrispondenti dimensioni di cella trovate sono riportati nella seguente tabella:

RG	$\Delta$ (ms)	$D_0$ ( $10^{-9} \cdot m^2 / s$ )	D ( $10^{-9} \cdot m^2 / s$ )	D/ $D_0$	Dimensione Cella ( $\mu m$ )	Media ( $\mu m$ )
74	12	2.295	1.74845	0.76185	33.2	33.2
74	12	2.295	1.74985	0.76246	33.2	33.2

**Tabella 5.7**

Confrontando i dati forniti dal SEM con la PFGSTE si ottiene:

TECNICHE	DIMENSIONE CELLA ( $\mu m$ )
SEM	34.2
PFGSTE	33.2

**Tabella 5.8**

Per il campione S100, i valori del coefficiente di diffusione e le corrispondenti dimensioni di cella trovate sono riportati nella seguente tabella:

RG	$\Delta$ (ms)	$D_0$ ( $10^{-9} \cdot m^2 / s$ )	D ( $10^{-9} \cdot m^2 / s$ )	D/ $D_0$	Dimensione Cella ( $\mu m$ )	Media ( $\mu m$ )
71	12	2.295	1.96834	0.85766	55.5	57.3
71	12	2.295	1.98889	0.86662	59.2	57.3
71	12	2.295	1.97819	0.86196	57.2	57.3

**Tabella 5.9**

Confrontando i dati forniti dall' ESEM con la PFGSTE si ottiene:

TECNICHE	DIMENSIONE CELLA ( $\mu m$ )
ESEM	59.4
PFGSTE	57.3

**Tabella 5.10**

Infine, si riassumono nella tabella sottostante i valori della dimensione media delle celle ricavati con la tecnica PFGSTE riportando per ciascun campione lo scarto percentuale rispetto al valore SEM.

CAMPIONI	DIM. ANALISI IMMAGINI ( $\mu m$ )	DIM. PFGSTE ( $\mu m$ )	Scarto % PFGSTE
S10	7.8	15.1	93.6%
S25	22.4	21.3	4.9%
S50	34.2	33.2	2.9%
S100	59.4	57.3	3.5%

**Tabella 5.11**

La dimensione media ricavata attraverso la diffusione è simile a quella ricavata dall'analisi delle immagini, tranne per il campione S10 in cui c'è uno scarto % molto grande.

Questo probabilmente è dovuto al fatto che per il campione S10 non è soddisfatta la condizione di Narrow Pulse Approximation.

## 5.4 Distribuzioni dei $T_2$

Per ogni campione ceramico sono state eseguite delle misure CPMG in modo da ricavare i tempi di rilassamento trasversale che caratterizzano i campioni.

Prima di eseguire le CPMG ogni campione è stato caratterizzato mediante la tecnica 'Inversion Recovery' al fine di determinare i valori di  $T_1$ .

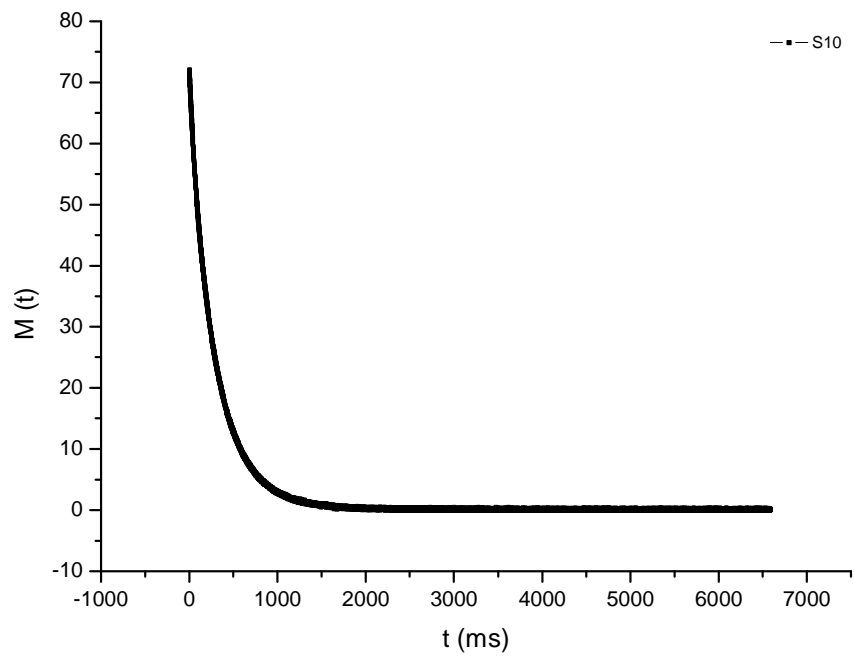
Si ricorda che il valore di RD da inserire nelle CPMG deve essere almeno pari a cinque volte il  $T_1$ .

I parametri sperimentali adottati nell'esecuzione delle misure CPMG per i campioni S10, S25, S50 ed S100 sono riportati nella seguente tabella.

CAMPIONI	RG	RD (s)	NS	$\tau$ ( $\mu s$ )	Number of points
S10	77	7	64	100	32000
S25	79	9	64	120	32000
S50	76	7	64	200	32000
S100	76	15	64	300	32000

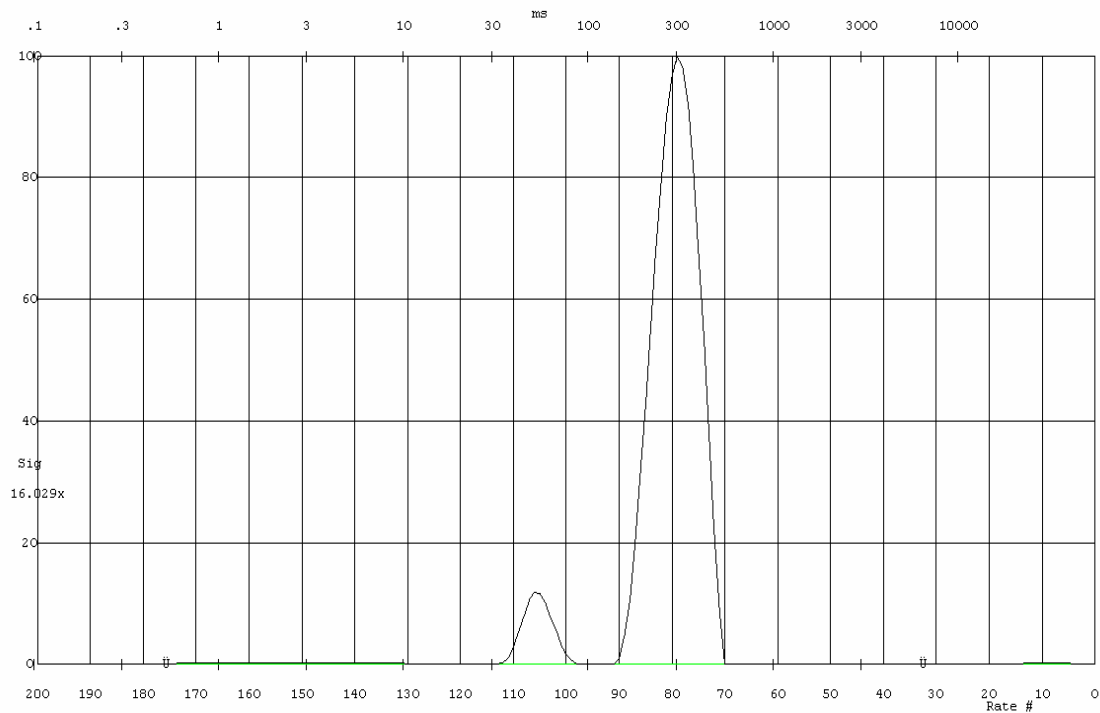
**Tabella 5.12**

Il decadimento della magnetizzazione CPMG registrato per il campione S10 è riportato in figura 5-7.



**Figura 5-7**

Applicando il programma UPEN al segnale ottenuto con la CPMG si è ottenuto la distribuzione dei  $T_2$ :



**Figura 5-8**

Riportando in un'unica tabella i tempi di rilassamento trasversale ottenuti con Origin e con UPEN si ottengono i seguenti valori:

PROGRAMMI	T1 (ms)	A1	T2 (ms)	A2
ORIGIN	50.1	5.3 (7.4%)	305.3	66.2 (92.6%)
UPEN ( $T_2$ picco)	52.1		303.2	
UPEN ( $T_2$ medio)	44	7.6%	295	91.8%

**Tabella 5.13**

La distribuzione UPEN ricavata per il campione S10 è caratterizzata da due campane: quella a tempo maggiore è stata associata al rilassamento dell'acqua presente nelle celle del materiale.

La campana contraddistinta dal tempo più corto invece può essere associata verosimilmente al rilassamento dell'acqua confinata nelle cell window.

Infatti, osservando le immagini SEM di questi materiali, si nota che le sfere hanno uno spessore di parete (cell wall) non nullo, e risulta quindi possibile pensare alle cell window come cavità di forma cilindrica avente la base corrispondente alla cell window ed altezza pari allo spessore del cell wall. L'acqua confinata all'interno di questo cilindro rilassa con un tempo inferiore a quello delle celle.

Prendendo il tempo di 295 ms e correggendolo del fattore bulk si ottiene un tempo di rilassamento pari a  $T_2 = 328.4$  ms.

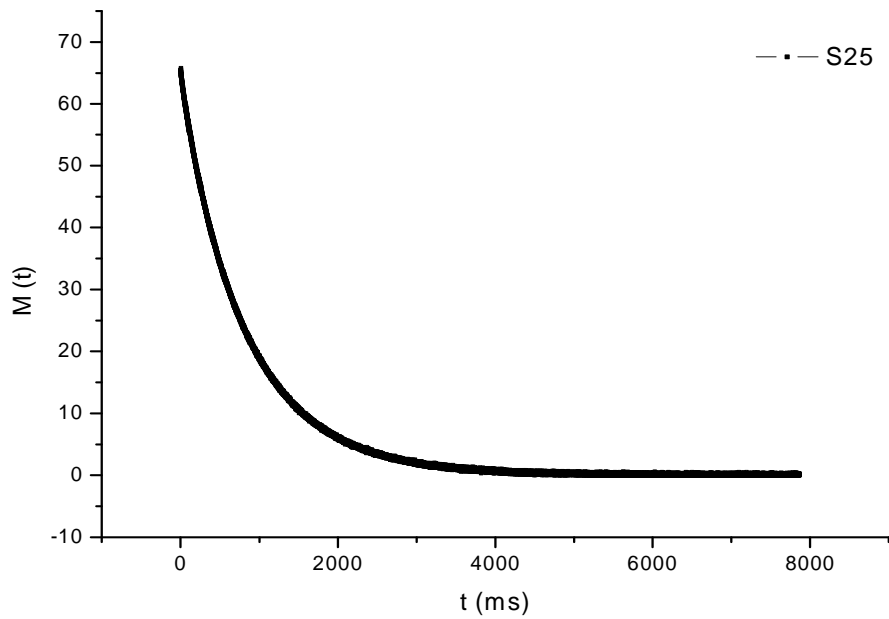
Usando il tempo di 328.4 ms ed il valore del diametro della cella ricavato con il SEM di  $7.8 \mu\text{m}$  si ottiene per il coefficiente di rilassività  $\rho$  un valore pari a  $3.96 \mu\text{m/s}$ .

La prima campana, caratterizzata dal tempo di rilassamento pari a 44 ms, è stata attribuita al rilassamento dell'acqua contenuta all'interno delle cell window.

Ipotizzando che le cell window abbiano una forma cilindrica ed utilizzando la rilassività di  $3.96 \mu\text{m/s}$  per trasformare il tempo di rilassamento della prima campana nella corrispettiva dimensione di pori si ottiene un diametro di finestra pari a  $0.7 \mu\text{m}$ .

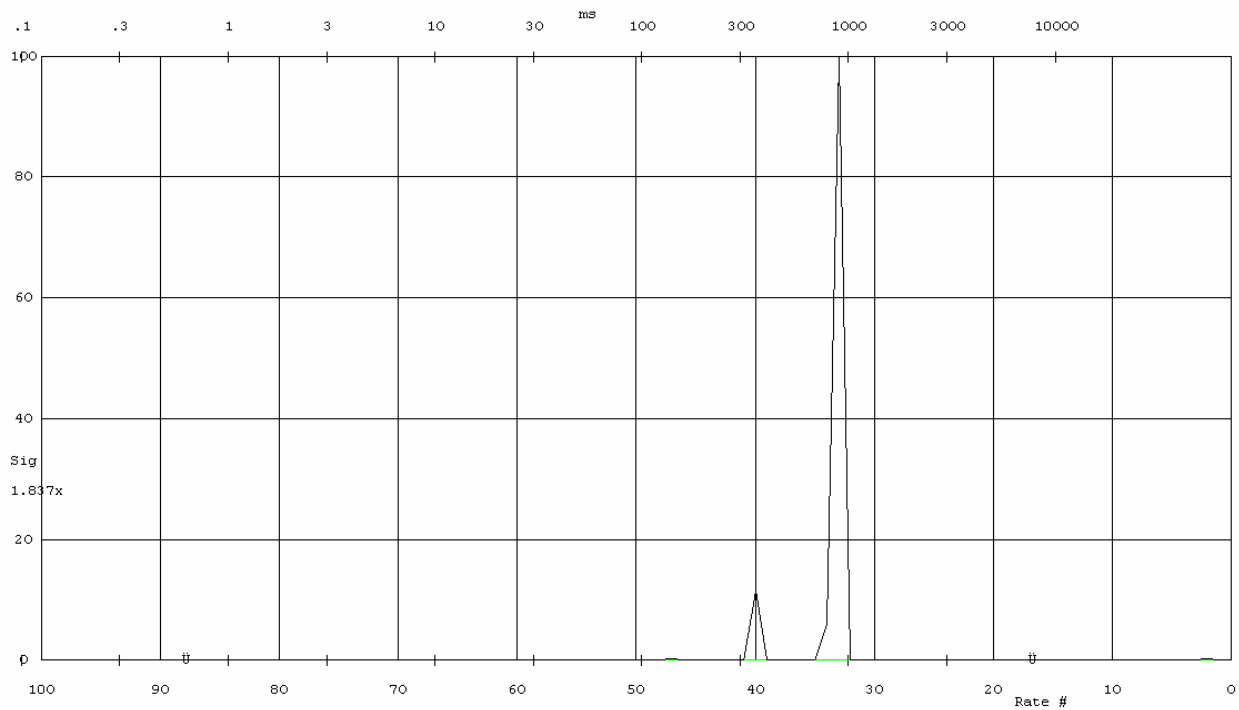
La dimensione delle Cell Window pari a  $0.7 \mu\text{m}$  trovata con il Minispec è dello stesso ordine di grandezza rispetto al dato fornito dalle immagini ESEM che risulta di  $1.5 \mu\text{m}$ .

Per il campione S25, il decadimento della magnetizzazione ottenuto con la CPMG è il seguente:



**Figura 5-9**

Applicando il programma UPEN al segnale ottenuto con la CPMG si è ottenuta la distribuzione dei  $T_2$ :



**Figura 5-10**

Riportando in un'unica tabella i tempi di rilassamento trasversale ottenuti con Origin e con UPEN si ottengono i seguenti valori:

PROGRAMMI	T1 (ms)	A1	T2 (ms)	A2
ORIGIN	267.3	5.7 (8.8%)	871.1	59.0 (91.2%)
UPEN ( $T_2$ picco)	350		883.1	
UPEN ( $T_2$ medio)	243	11.6%	878.0	88.1%

**Tabella 5.14**

Nel campione S25 si notano due campane di cui quella caratterizzata dal tempo più lungo è associata al rilassamento dell'acqua contenuta nelle celle presenti nel campione mentre la campana con il tempo più corto è dovuta presumibilmente al rilassamento dell'acqua confinata nelle cell window come già spiegato a proposito del campione S10.

Prendendo il tempo di 878 ms ed il valore del diametro della cella ricavato con il SEM di 22.4  $\mu\text{m}$  si ottiene per il coefficiente di rilassività  $\rho$  il valore di 4.25  $\mu\text{m/s}$ .

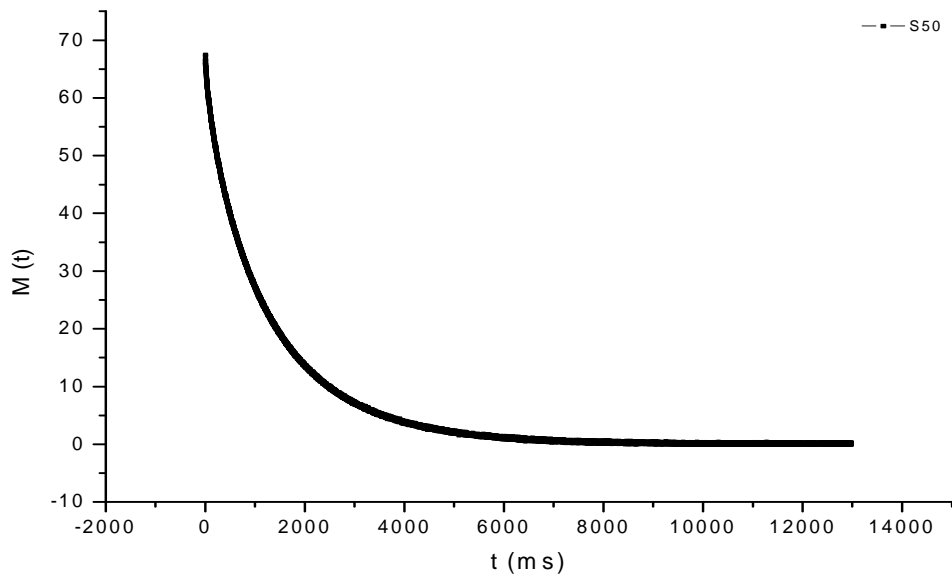
La prima campana, caratterizzata dal tempo di rilassamento di 243 ms, è stata attribuita al rilassamento dell'acqua contenuta all'interno delle cell window.

Ipotizzando che le cell window abbiano una forma cilindrica ed utilizzando la rilassività di 4.25  $\mu\text{m/s}$  per trasformare il tempo di rilassamento della prima campana nella corrispettiva dimensione di pori si ottiene un diametro di cella pari a 4.5  $\mu\text{m}$ .

La dimensione delle Cell Window pari a 4.5  $\mu\text{m}$  trovata con il Minispec è dello stesso ordine di grandezza rispetto al dato fornito dalle immagini ESEM che risulta di 2.4  $\mu\text{m}$ .

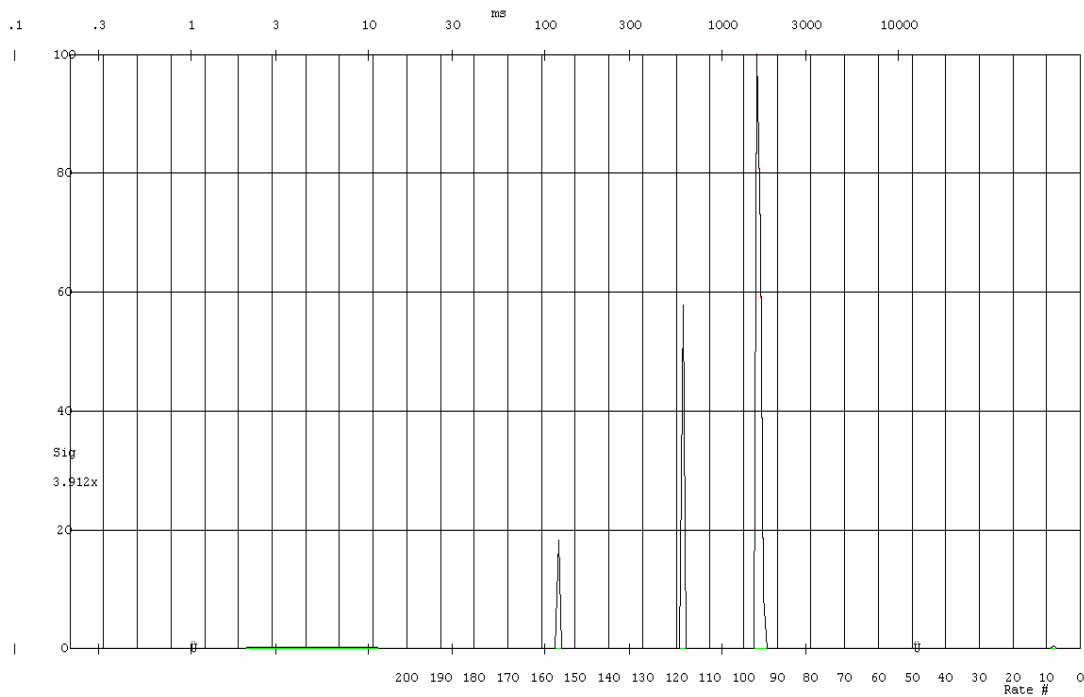


Per il campione S50, il decadimento della magnetizzazione ottenuto con la CPMG è il seguente:



**Figura 5-11**

Applicando il programma UPEN al segnale ottenuto con la CPMG si è ottenuto la distribuzione dei  $T_2$ :



**Figura 5-12**

Riportando in un'unica tabella i tempi di rilassamento trasversale ottenuti con Origin e con UPEN si ottengono i seguenti valori:

PROGRAMMI	T1 (ms)	A1	T2 (ms)	A2	T3 (ms)	A3
ORIGIN	83.9	5.2 (7.9%)	567.8	15 (22.7%)	1599.9	45.9 (69.4%)
UPEN ( $T_2$ picco)	117.9		597.7		1588	
UPEN ( $T_2$ medio)	64.7	9.6%	598	21.7%	1600	66.8%

**Tabella 5.15**

Nel campione S50 si notano tre campane di cui quella caratterizzata dal tempo più lungo è associata al rilassamento dell'acqua contenuta nelle celle presenti nel campione mentre le campane con il tempo più corto sono dovute presumibilmente al rilassamento dell'acqua confinata nelle cell window come già spiegato a proposito del campione S10.

Prendendo il tempo di 1600 ms ed il valore del diametro della cella ricavato con il SEM di 34.2  $\mu\text{m}$  si ottiene per il coefficiente di rilassività  $\rho$  il valore di 3.56  $\mu\text{m/s}$ .

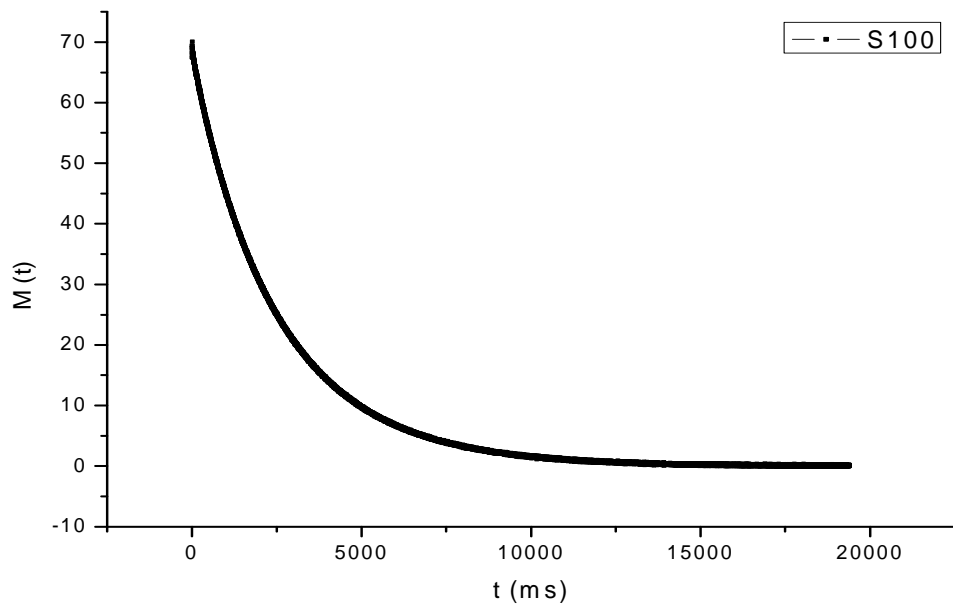
Ipotizzando che le cell window abbiano una forma cilindrica ed utilizzando la rilassività di 3.56  $\mu\text{m/s}$  per trasformare il tempo di rilassamento della seconda campana (598 ms) nella corrispettiva dimensione di finestra si ottiene un diametro di finestra pari a 10.7  $\mu\text{m}$ .

Trasformando invece il tempo di rilassamento della prima campana (64.7 ms) in una dimensione di finestra si ottiene il valore di 0.9  $\mu\text{m}$ .

Facendo la media pesata (in base alle corrispettive intensità delle componenti di rilassamento) tra le due dimensioni di cell window individuate (0.9  $\mu\text{m}$  ; 10.7  $\mu\text{m}$ ), si ottiene il valore di 7.7  $\mu\text{m}$ .

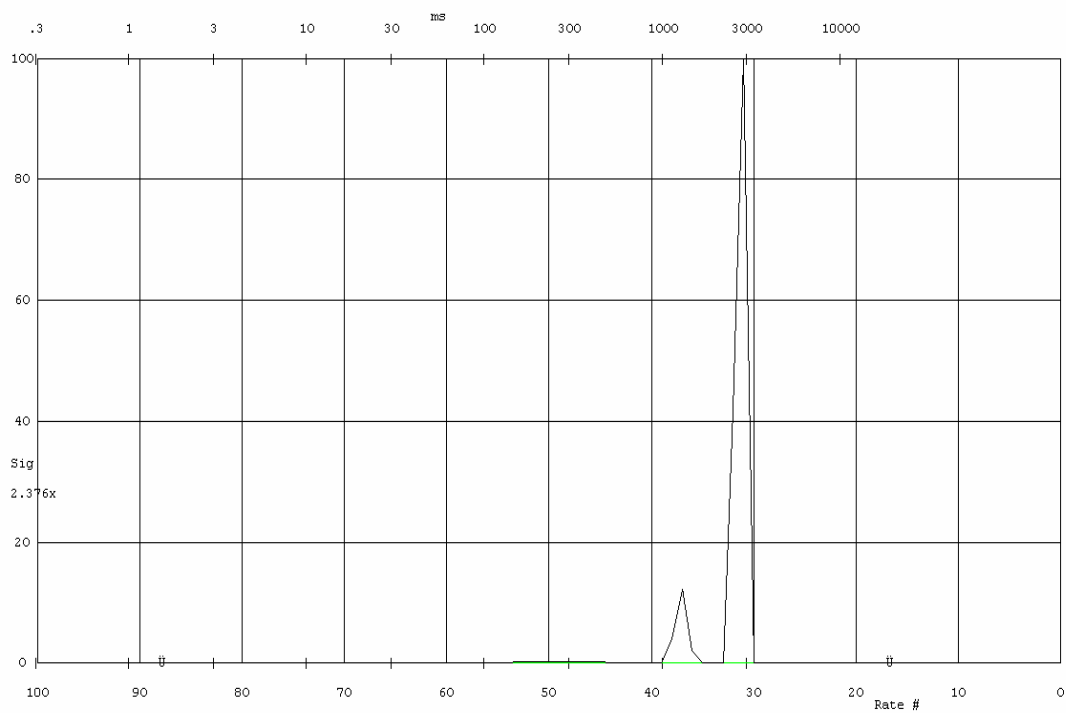
La dimensione delle Cell Window pari a 7.7  $\mu\text{m}$  trovata con il Minispec è dello stesso ordine di grandezza rispetto al dato fornito dalle immagini ESEM che risulta di 6.4  $\mu\text{m}$ .

Per il campione S100, il decadimento della magnetizzazione ottenuto con la CPMG è il seguente:



**Figura 5-13**

Applicando il programma UPEN al segnale CPMG ottenuto si è ottenuto la distribuzione dei  $T_2$ :



**Figura 5-14**

Riportando in un'unica tabella i tempi di rilassamento trasversale ottenuti con Origin e con UPEN si ottengono i seguenti valori:

PROGRAMMI	T1 (ms)	A1	T2 (ms)	A2
ORIGIN	953.9	6.6 (9.7%)	2705.6	61.7 (90.3%)
UPEN ( $T_2$ picco)	1273		2790	
UPEN ( $T_2$ medio)	990	12.8%	2730	86.1%

**Tabella 5.16**

Nel campione S100 si notano due campane di cui quella caratterizzata dal tempo più lungo è associata al rilassamento dell'acqua contenuta nelle celle presenti nel campione, mentre la campana con il tempo più corto è dovuta presumibilmente al rilassamento dell'acqua confinata all'interno delle cell window, come già spiegato per il campione S10.

Prendendo il tempo di 2730 ms ed assumendo per buono il valore del diametro di cella ricavato con l'ESEM (59.4  $\mu\text{m}$ ), si ottiene per il coefficiente di rilassività  $\rho$  il valore di 3.63  $\mu\text{m/s}$ .

Ipotizzando che le cell window abbiano una forma cilindrica ed utilizzando la rilassività di 3.63  $\mu\text{m/s}$  per trasformare il tempo di rilassamento della prima campana nella corrispettiva dimensione di pori si ottiene un diametro di finestra pari a 14.4  $\mu\text{m}$ .

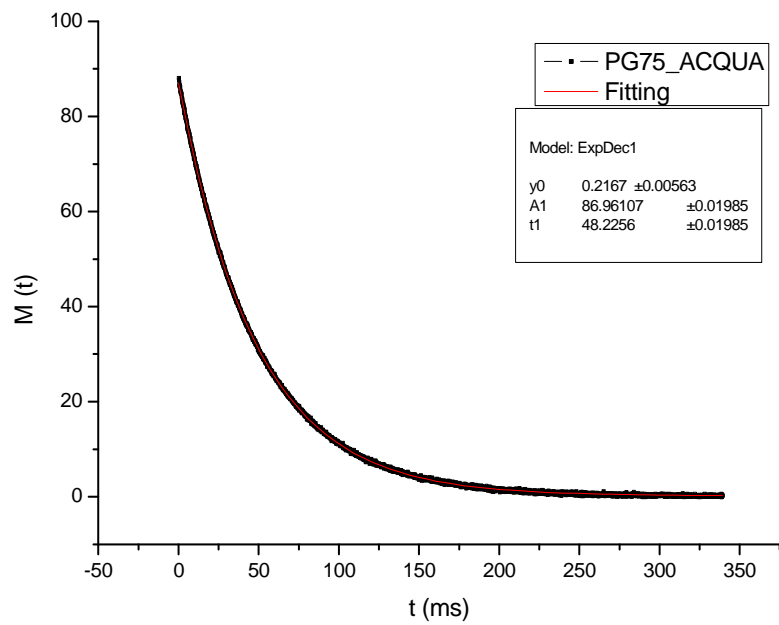
La dimensione delle Cell Window pari a 14.4  $\mu\text{m}$  trovata con il Minispec è dello stesso ordine di grandezza rispetto al dato fornito dalle immagini ESEM che risulta di 10.6  $\mu\text{m}$ .

## 5.5 Analisi di vetri porosi

Sono stati analizzati due campioni di vetro poroso ( $\text{SiO}_2$  96%) aventi una dimensione dei pori ben definita: essi sono denominati PG120 e PG75 (Fluka) e sono contraddistinti da una dimensione media di pori rispettivamente di 12.7 nm e 8.1 nm.

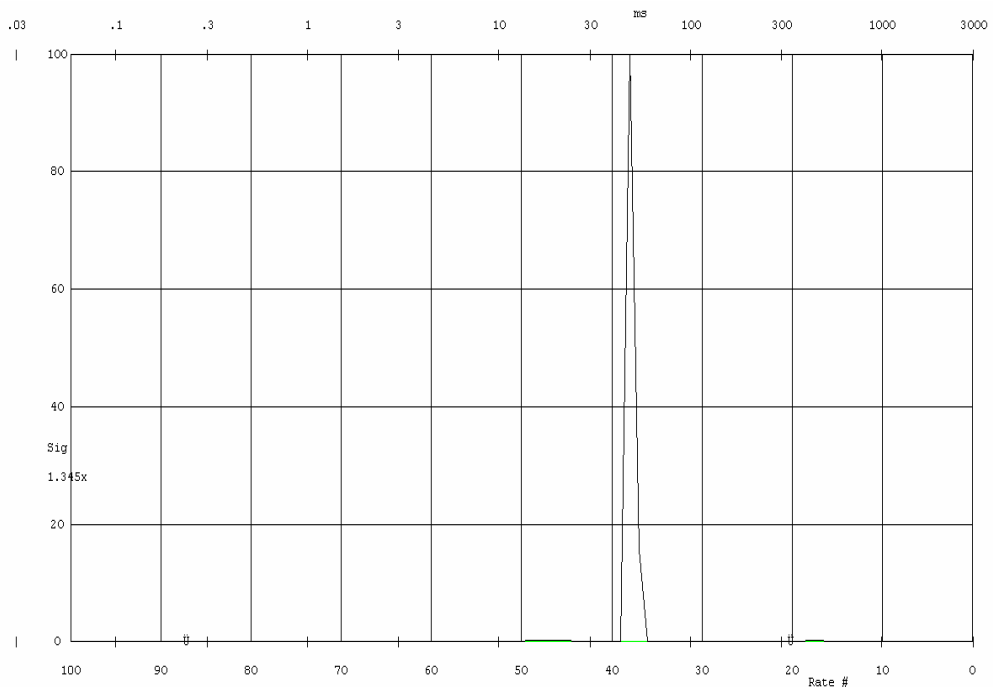
Scopo di questa analisi è stato verificare i valori dei tempi di rilassamento trasversale ottenuti con la CPMG in presenza di tre solventi quali l'acqua, il toluene e il THF.

Il decadimento della magnetizzazione ottenuto con la CPMG per il PG120 in presenza di acqua è il seguente:



**Figura 5-15**

La distribuzione dei  $T_2$  ottenuta con UPEN per il PG120 è rappresentata nella figura sottostante:

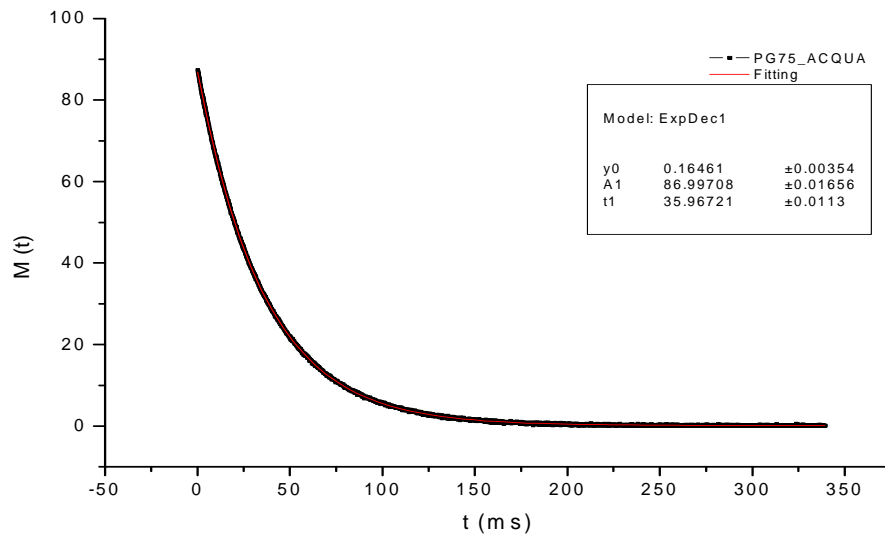


**Figura 5-16**

Il tempo ricavato con UPEN per il picco della campana è pari a 48.06 ms.

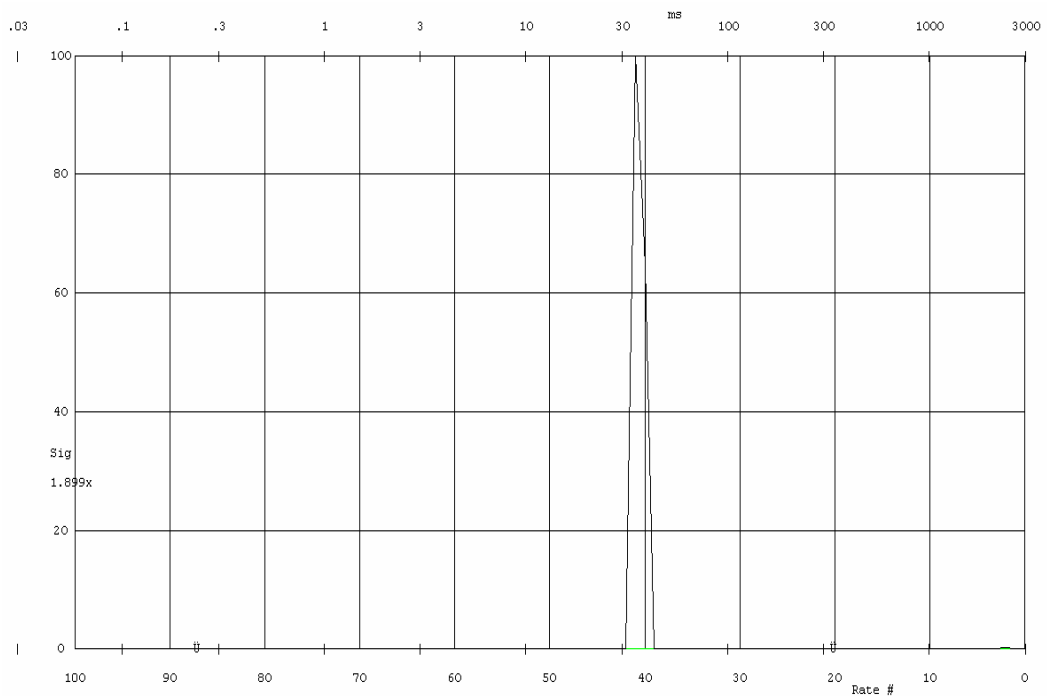
Questa campana rappresenta l'acqua che si trova in pori di dimensione nanometrica all'interno del campione.

Il decadimento della magnetizzazione ottenuto con la CPMG per il PG75 in presenza di acqua è il seguente:



**Figura 5-17**

La distribuzione dei  $T_2$  ottenuta con UPEN per il PG75 è rappresentata nella figura sottostante:



**Figura 5-18**

Il tempo ricavato con UPEN per il massimo della campana è pari a 35.46 ms, corrispondente ad acqua che si trova in pori di dimensione nanometrica all'interno del campione.

Nella tabella sottostante vengono riportati i valori dei tempi di rilassamento trovati con Origin e con UPEN sui campioni PG120 e PG75

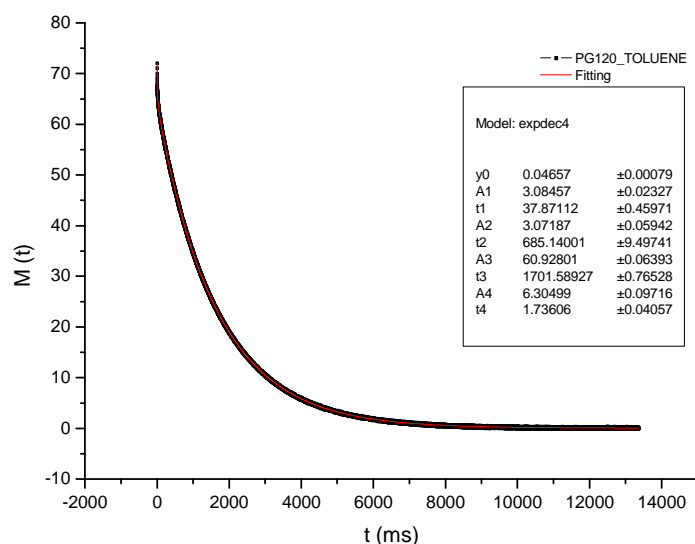
Inoltre è riportato il rapporto tra il tempo trovato con Origin (o UPEN) sul PG120 e quello trovato sul PG75. Questo valore deve essere confrontato con il rapporto tra la dimensione media dei pori del PG120 e quella del PG75 fornita dal costruttore (Fluka).

CAMPIONI	$T_{ORIGIN}$ (ms)	$T_{UPEN}$ (ms)	Dimensione ( FLUKA) (nm)
PG120	48.23	48.06	12.7
PG75	35.97	35.46	8.1
RAPPORTO	1.34	1.36	1.57

**Tabella 5.17**

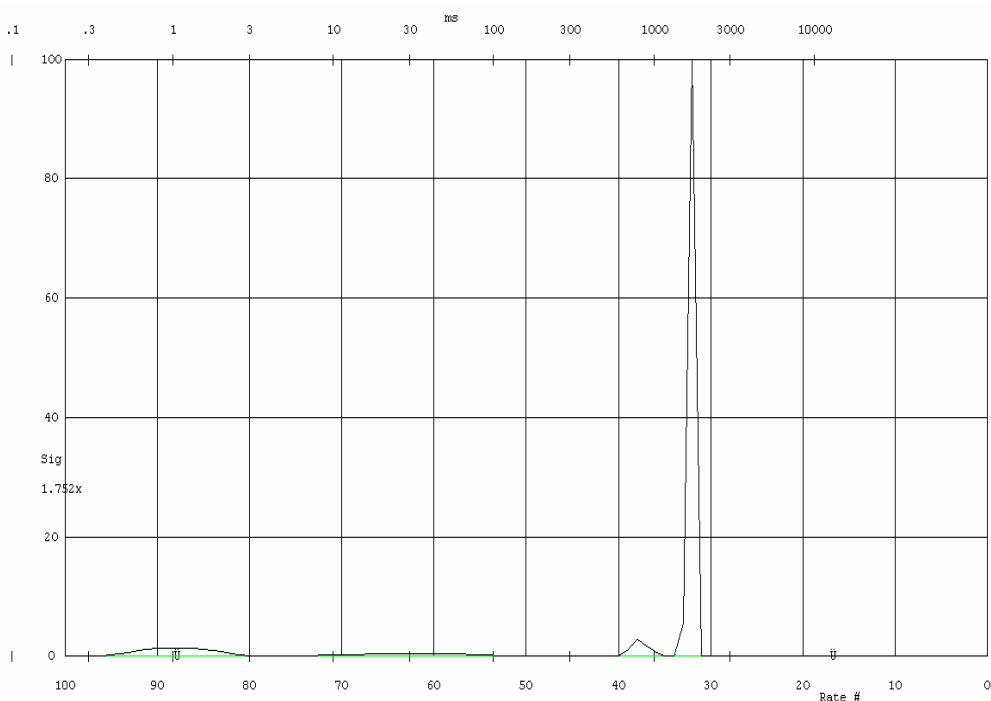
Come si nota in tabella, il rapporto ottenuto considerando i tempi forniti da Origin e da UPEN non è molto diverso da quello fornito dal costruttore.

Il decadimento della magnetizzazione ottenuto con la CPMG per il PG120 in presenza di toluene è il seguente:



**Figura 5-19**

La distribuzione dei  $T_2$  ottenuta con UPEN per il PG120 è rappresentata nella figura sottostante:



**Figura 5-20**

I valori dei tempi di rilassamento ricavati con UPEN dalla precedente distribuzione sono:

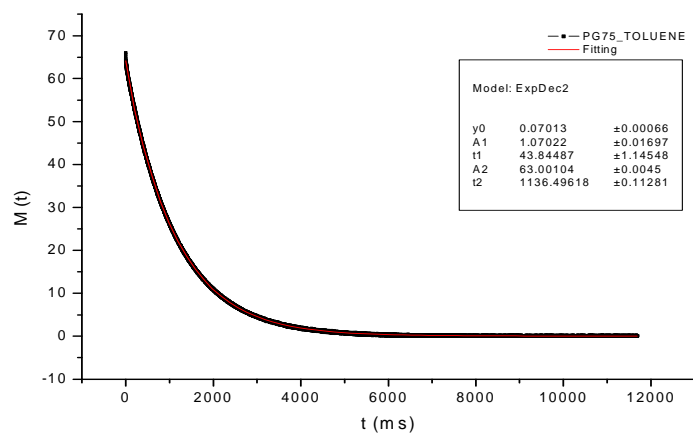
PROGRAMMI	T1 (ms)	A1	T2 (ms)	A2	T3 (ms)	A3	T4 (ms)	A4
UPEN ( $T_2$ picco)	1.1	-	36.9	-	788.4	-	1715	-
UPEN ( $T_2$ medio)	1.1	10.7%	30.1	4.9%	769	4.7%	1710	79.6%

**Tabella 5.18**

La campana UPEN con massima intensità è stata attribuita alle molecole di liquido in pori di dimensione nanometrica.

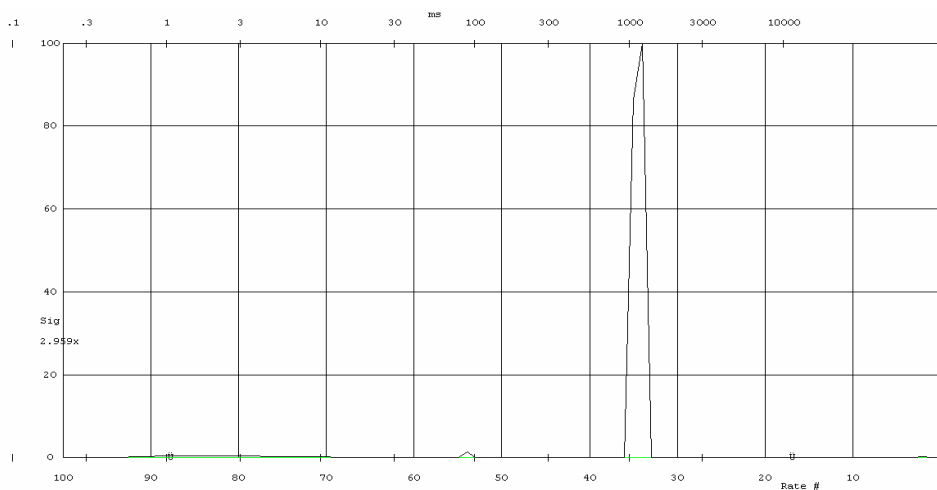


Il decadimento della magnetizzazione ottenuto con la CPMG per il PG75 in presenza di toluene è il seguente:



**Figura 5-21**

La distribuzione dei  $T_2$  ottenuta con UPEN per il PG75 è rappresentata nella figura sottostante:



**Figura 5-22**

I valori dei tempi di rilassamento ricavati con UPEN dalla precedente distribuzione sono:

PROGRAMMI	T1 (ms)	A1	T2 (ms)	A2	T3 (ms)	A3
UPEN ( $T_2$ picco)	1.4	-	87.3	-	1147	-
UPEN ( $T_2$ medio)	-	-	15.7	1.9%	1130	95.2%

**Tabella 5.19**

Anche per il PG75, come per il PG120, la campana con la più alta intensità è stata associata ai pori.

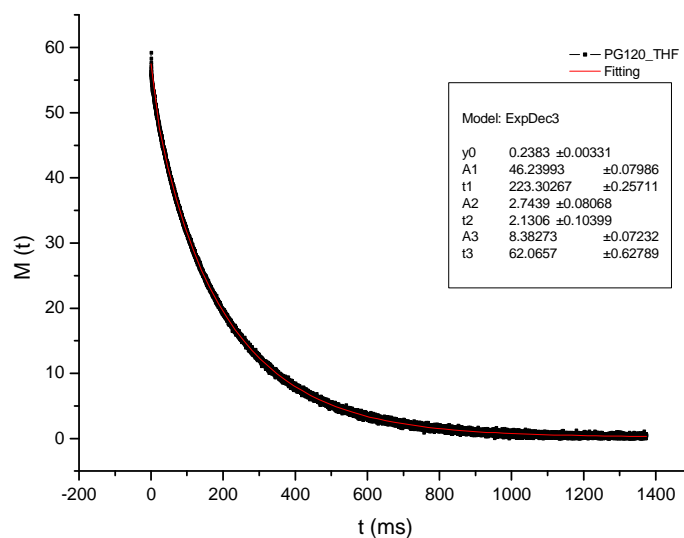
Nella tabella sottostante vengono riportati i valori dei tempi di rilassamento trovati con Origin e con UPEN sui campioni PG120 e PG75.

Per l'UPEN, oltre ad aver riportato i valori dei tempi corrispondenti al picco della campana, è stato riportato anche il valore del tempo di rilassamento medio corrispondente alla campana con la più alta intensità.

CAMPIONI	$T_{ORIGIN}$ (ms)	$T_{UPEN\_PICCO}$ (ms)	$T_{UPEN\_MEDIO}$ (ms)	Dimensione (FLUKA) (nm)
PG120	1701.6	1715	1710	12.7
PG75	1136.5	1147	1130	8.1
RAPPORTO	1.50	1.50	1.51	1.57

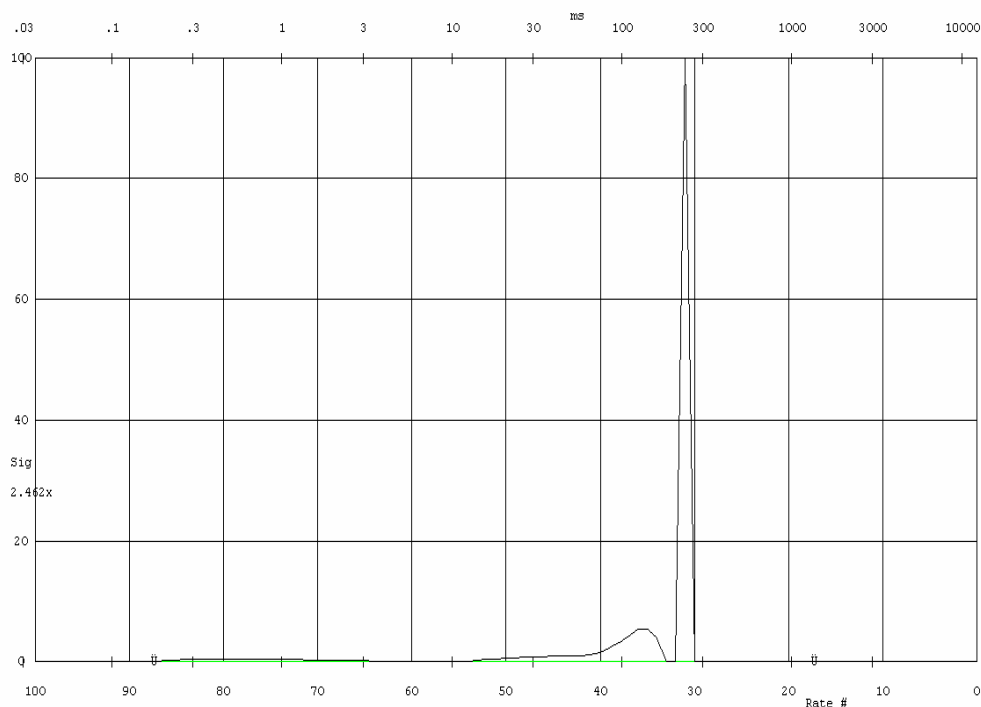
**Tabella 5.20**

Il decadimento della magnetizzazione ottenuto con la CPMG per il PG120 in presenza di THF è il seguente:



**Figura 5-23**

La distribuzione dei  $T_2$  ottenuta con UPEN per il PG120 è rappresentata nella figura sottostante:



**Figura 5-24**

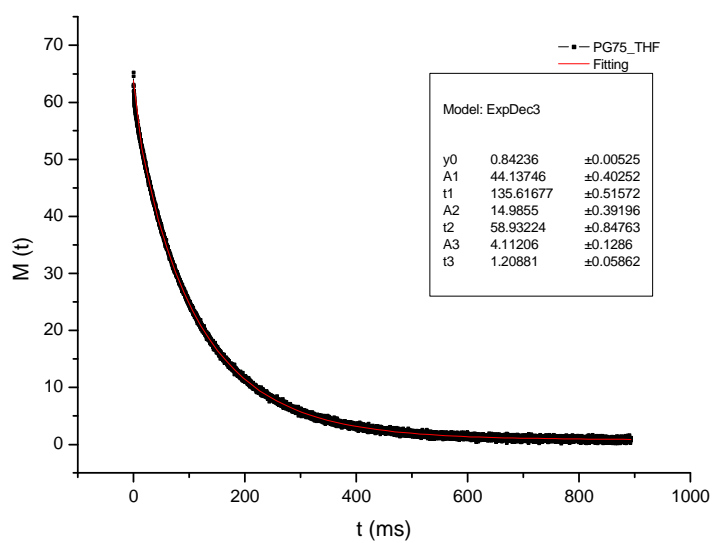
I valori dei tempi di rilassamento ricavati con UPEN dalla precedente distribuzione sono:

PROGRAMMI	T1 (ms)	A1	T2 (ms)	A2	T3 (ms)	A3
UPEN ( $T_2$ picco)	0.4	-	132.5	-	233.1	-
UPEN ( $T_2$ medio)	0.7	5.4%	81.7	25%	233	69.3%

**Tabella 5.21**

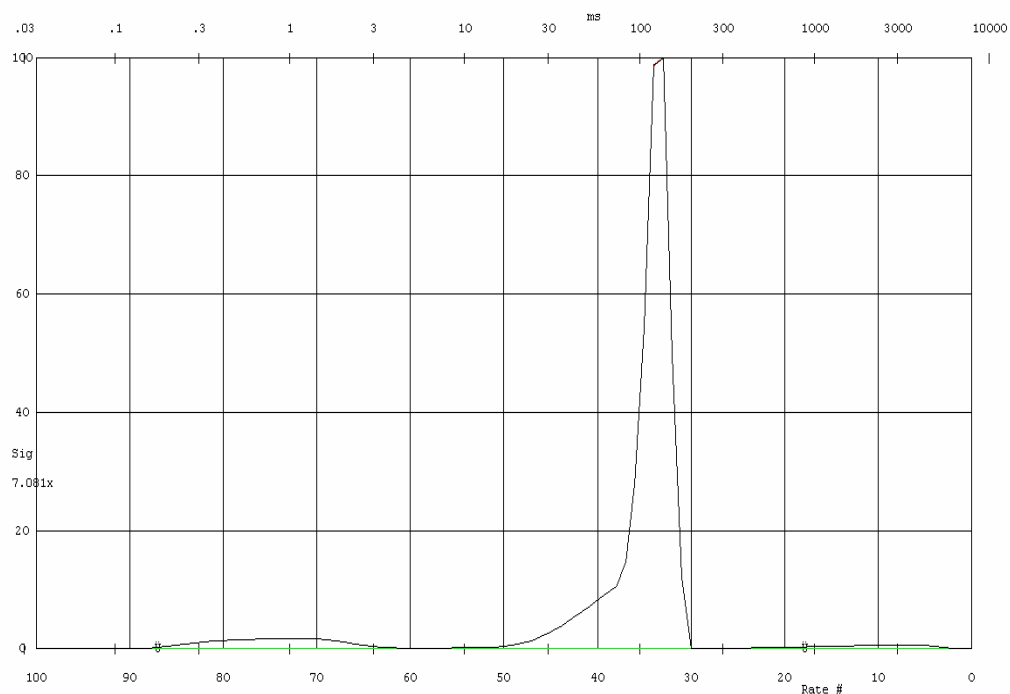
Anche per il PG120 in presenza di THF come era stato visto utilizzando il toluene, la campana presente nella distribuzione dei  $T_2$  avente la massima intensità è rappresentativa dei pori di dimensione nanometrica presenti nel campione.

Il decadimento invece della magnetizzazione ottenuto con la CPMG per il PG75 in presenza di THF è il seguente:



**Figura 5-25**

La distribuzione dei  $T_2$  ottenuta con UPEN per il PG75 è rappresentata nella figura sottostante:



**Figura 5-26**

I valori dei tempi di rilassamento ricavati con UPEN dalla precedente distribuzione sono:

PROGRAMMI	T1 (ms)	A1	T2 (ms)	A2	T3 (ms)	A3
UPEN ( $T_2$ picco)	1.1	-	127.2	-	3032	-
UPEN ( $T_2$ medio)	0.8	6.5%	108	91.9%	-	-

**Tabella 5.22**

Anche per questo campione, la campana caratterizzata dall'intensità più alta rispecchia le dimensioni dei pori.

Come per gli altri campioni in presenza di acqua e di toluene, viene riportata una tabella riassuntiva dei tempi di rilassamento trovati con Origin e con UPEN per la campana caratterizzata dal tempo più lungo.

CAMPIONI	$T_{ORIGIN}$ (ms)	$T_{UPEN\_PICCO}$ (ms)	$T_{UPEN\_MEDIO}$ (ms)	Dimensione (FLUKA) (nm)
PG120	223.3	233.1	233	12.7
PG75	135.62	127.2	108	8.1
RAPPORTO	1.65	1.83	2.16	1.57

**Tabella 5.23**

Concludendo, si può osservare che per ciascun solvente, il rapporto tra il tempo di rilassamento riscontrato per il vetro PG120 e quello trovato per il PG75 è simile al rapporto tra la rispettiva dimensione media dei pori fornita dal costruttore.

Il rapporto più vicino a quello dato dal costruttore (1.57) è stato trovato impiegando come solvente il toluene (1.50).



# CAPITOLO 6

## PARTE SPERIMENTALE: ANALISI DELLE PROPRIETÀ DI ALCUNI LEGNI SOFFICI E DURI

### 6.1 Legni studiati

I legni studiati in questo lavoro di tesi sono diciotto ed appartengono a due specie diverse.

Da un lato come legni soffici sono stati analizzati il pino, il pino giallo, il larice, l'abete e la douglasia mentre come legni duri sono stati presi in considerazione il ramino, il faggio, il noce, la balsa, il tulipifero, il midollino, l'olmo, il frassino, il ciliegio, il rovere, il mogano, il pioppo e la gazia.

In tutti i legni soffici ed in alcuni legni duri (ramino, faggio, noce, balsa, tulipifero, midollino, pioppo) sono state eseguite delle misure di diffusione per tempi di diffusione brevi al fine di caratterizzare la dimensione media delle cellule che li compongono.

Inoltre in questi campioni sono state fatte delle CPMG in modo da deconvolverle con l'UPEN per ottenere le distribuzioni dei tempi di rilassamento trasversali.

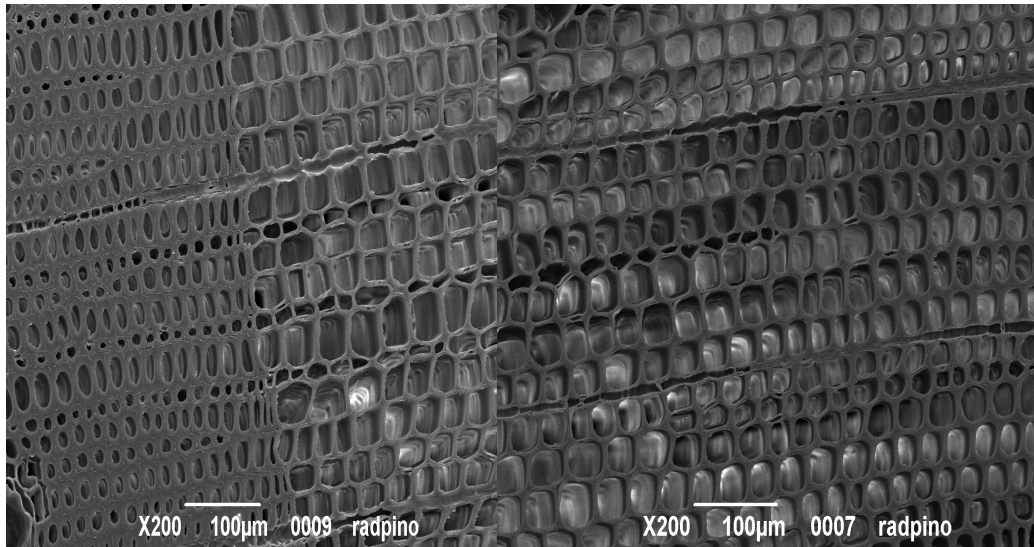
Sui legni duri come l'olmo, il frassino, il ciliegio, il rovere ed il mogano sono stati eseguiti dei FID al variare del loro contenuto di umidità al fine di caratterizzarli dal punto di vista del *Moisture Content*.

Inoltre, sui campioni di pino, tulipifero e gazia sono state ricavate da grossi pezzi di legno varie sezioni (trasversale e radiale per il pino, solo trasversale per il tulipifero e la gazia) in modo da fare misure anche con il Mouse e confrontare i risultati ottenuti con quelli ricavati al Minispec.

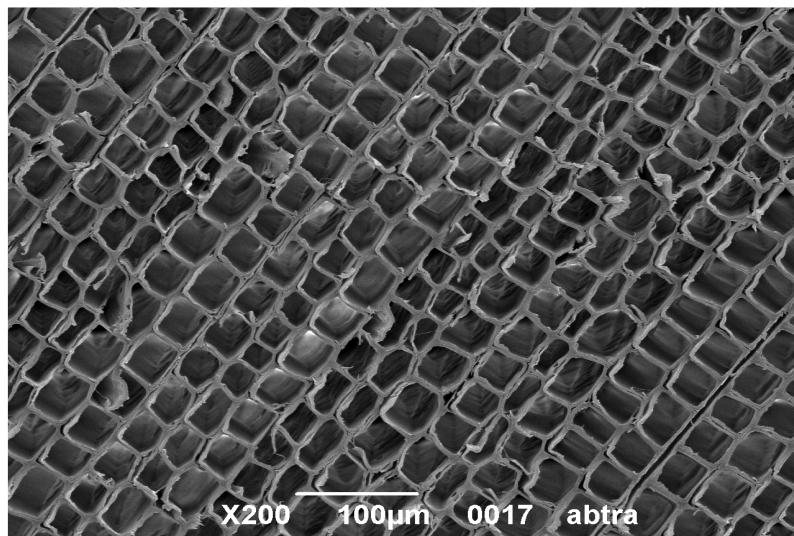
Inoltre si è applicata la PCA (Principal Components Analysis), ovvero un'utile tecnica statistica al campione di pino, larice e ramino.

Al fine di confrontare la dimensione media delle cavità delle cellule misurata con le tecniche di diffusione nonché di interpretare in modo corretto le distribuzioni dei  $T_2$  si sono analizzati vari legni con le immagini ottenute dal SEM o con l'uso del microscopio ottico.

Le immagini della sezione trasversale del campione di pino, abete, balsa, ramino e midollino ottenute con il SEM sono rispettivamente le seguenti:

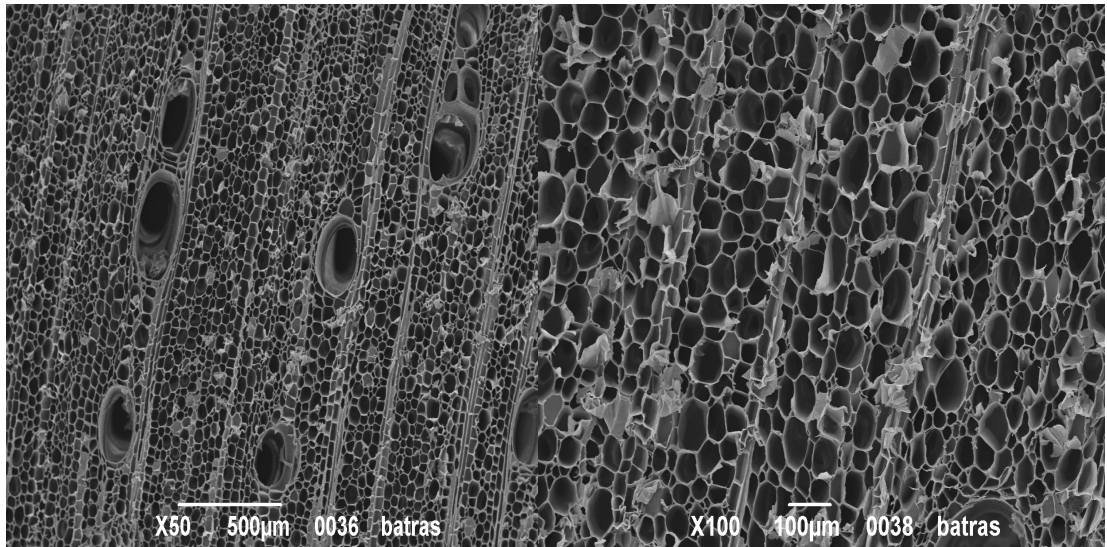


**Figura 6-1** A sinistra la sezione trasversale del pino in cui si può notare la differenza tra le pareti sottili che costituiscono la cellula nel legno primaticcio (parte destra della figura) e le pareti spesse della cellula nel legno tardivo (parte sinistra della figura). A destra invece è raffigurata la sezione trasversale di solo legno primaticcio.

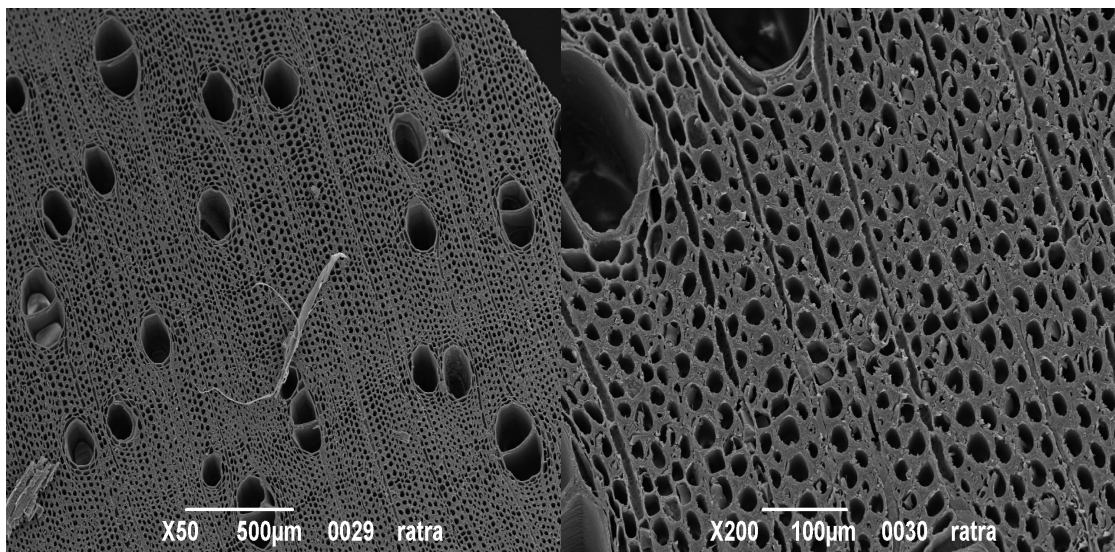


**Figura 6-2** Sezione trasversale dell'abete.

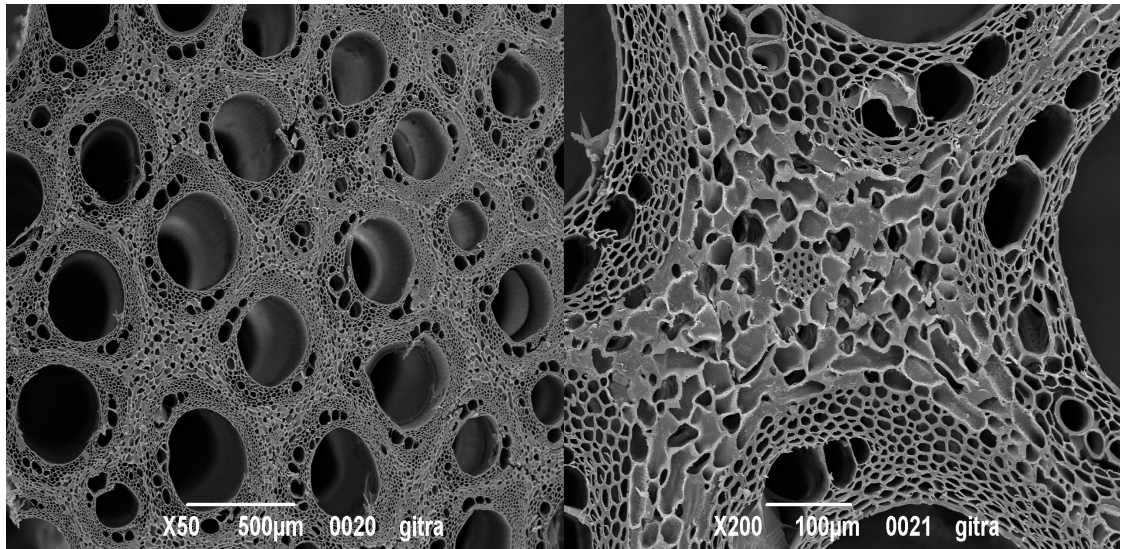




**Figura 6-3** Sezione trasversale della balsa in cui si possono notare a sinistra i pori grandi corrispondenti agli elementi vasali mentre i pori più piccoli rappresentano il tessuto fibroso. A destra invece viene fornita un'immagine ingrandita del tessuto fibroso.

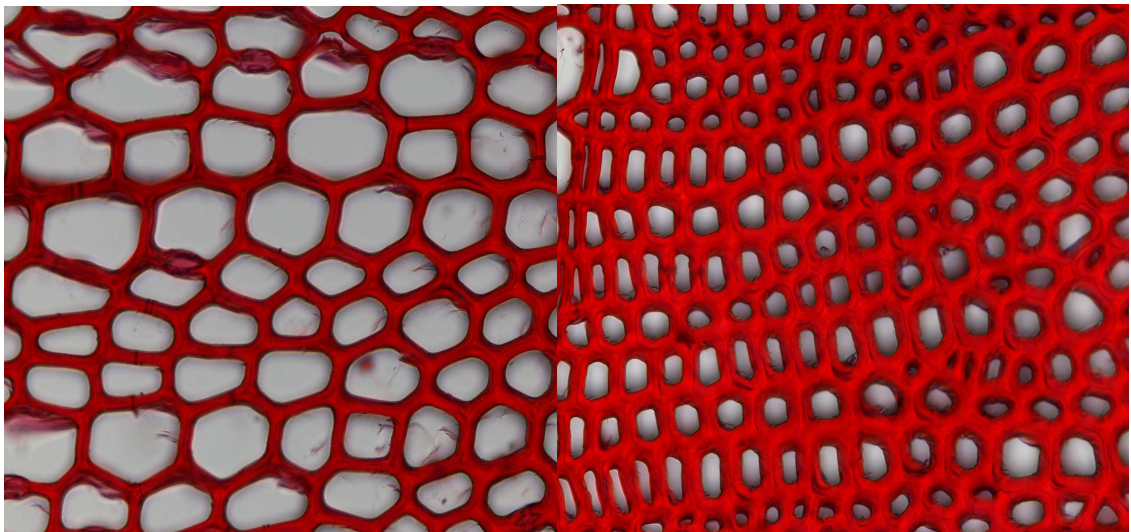


**Figura 6-4** Sezione trasversale del ramino in cui si possono notare a sinistra i pori grandi corrispondenti agli elementi vasali mentre i pori più piccoli rappresentano il tessuto fibroso. A destra invece viene fornita un'immagine ingrandita del tessuto fibroso.

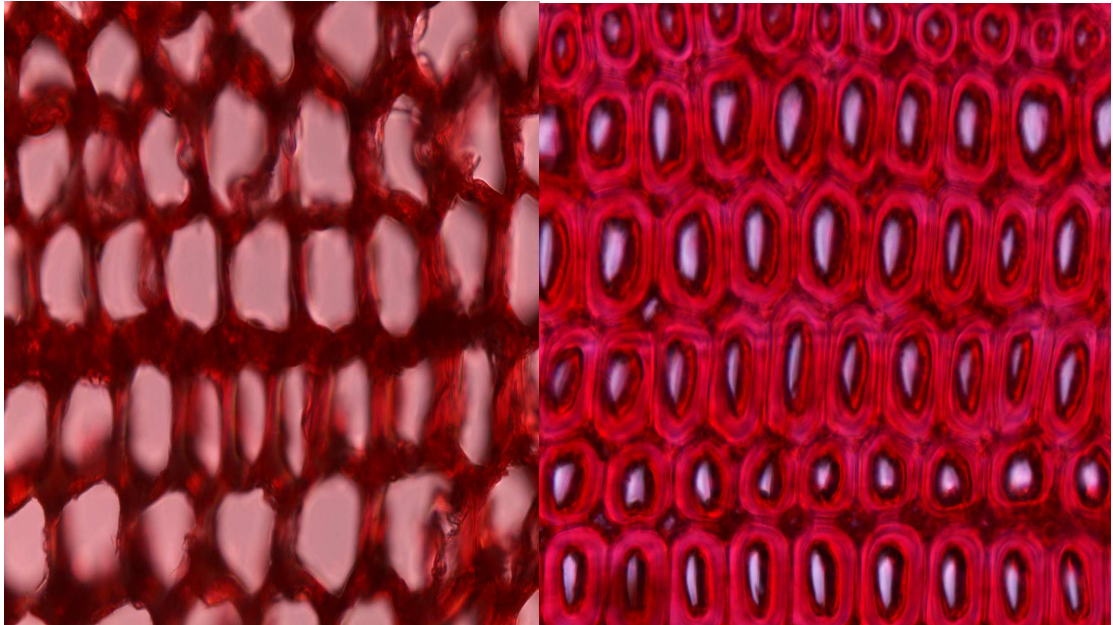


**Figura 6-5** Sezione trasversale del midollino. A destra un'immagine ingrandita della sezione trasversale.

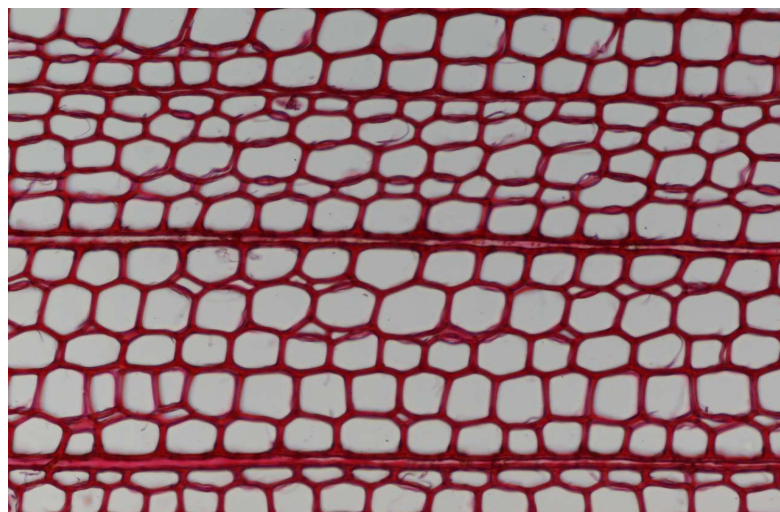
Le immagini invece della sezione trasversale ottenute con il microscopio ottico per il campione di larice, pino giallo, douglasia, faggio, noce sono rispettivamente le seguenti:



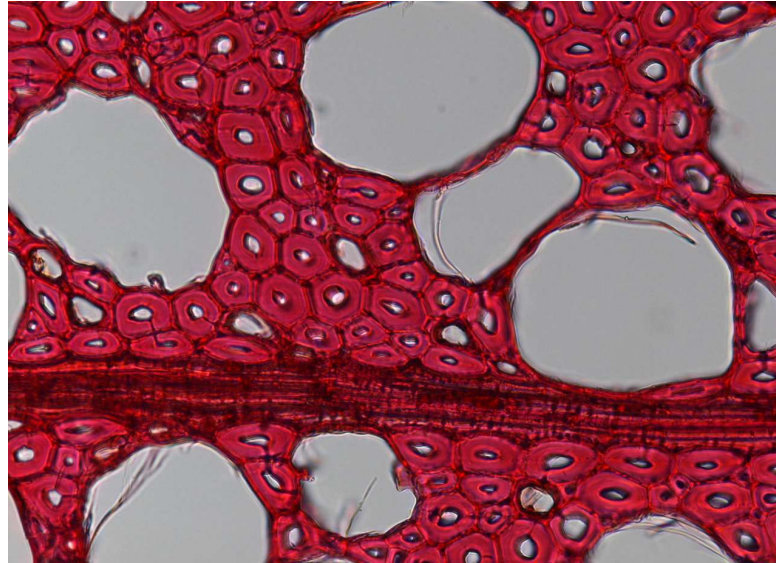
**Figura 6-6** A sinistra la sezione trasversale del legno primaticcio mentre a destra la sezione trasversale di legno tardivo del campione di larice.



**Figura 6-7** Sezione trasversale del pino giallo in cui a sinistra si notano le cellule del legno primaticcio mentre a destra si possono osservare le cellule del legno tardivo.

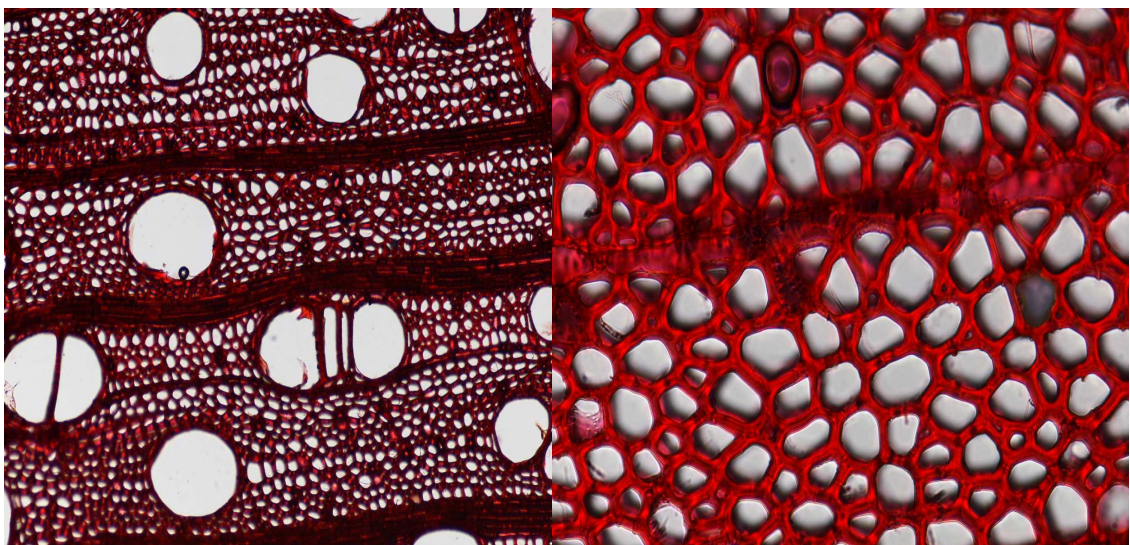


**Figura 6-8** Sezione trasversale di douglasia in cui si è scelto appositamente un campione che non contenesse cellule di legno tardivo.



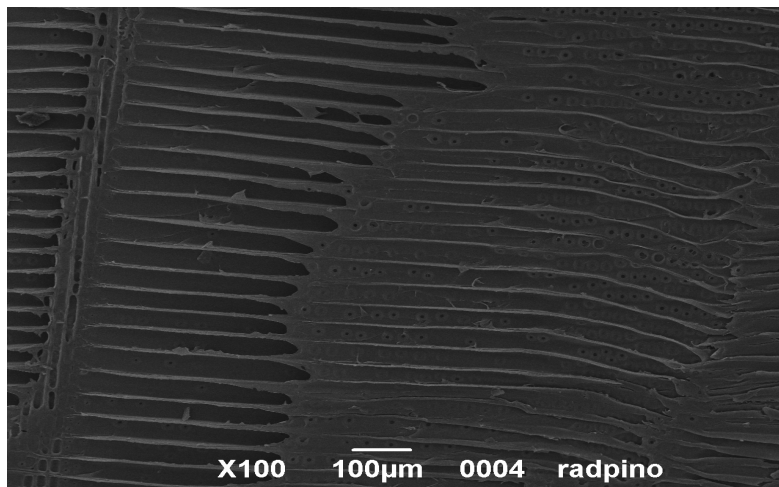
**Figura 6-9** Sezione trasversale del faggio in cui si notano i pori più grandi corrispondenti agli elementi vasali, i pori più piccoli corrispondenti alle fibre e quelli leggermente più grandi che rappresentano il parenchima assiale.

Inoltre, si possono osservare i raggi che percorrono la figura orizzontalmente.

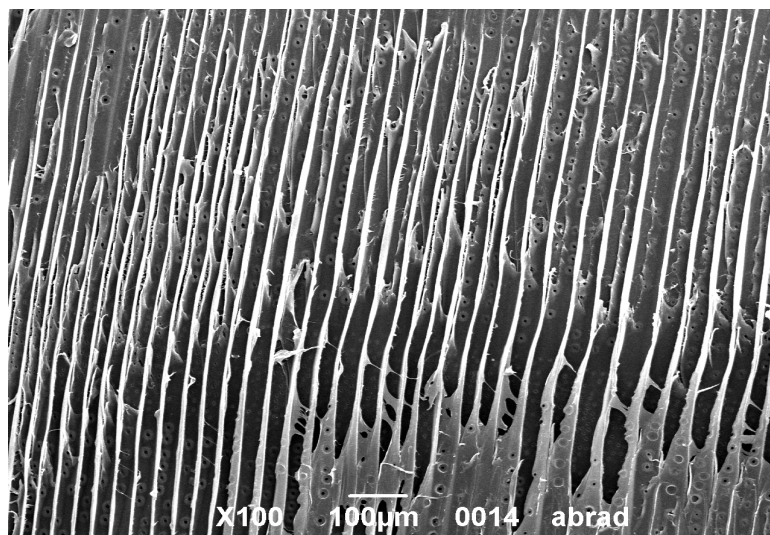


**Figura 6-10** Sezione trasversale del noce in cui a sinistra si notano gli elementi vasali, le fibre ed i raggi mentre a destra si ha un ingrandimento del tessuto fibroso.

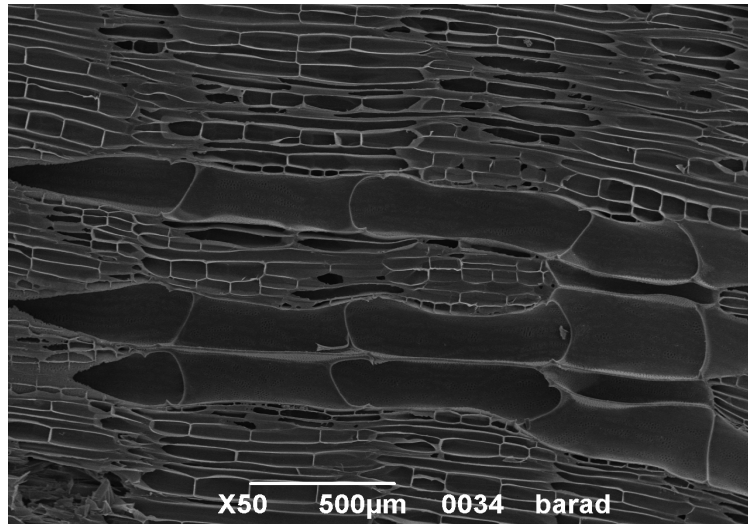
Le immagini della sezione radiale del campione di pino, abete, balsa, ramino ottenute con il SEM sono rispettivamente le seguenti:



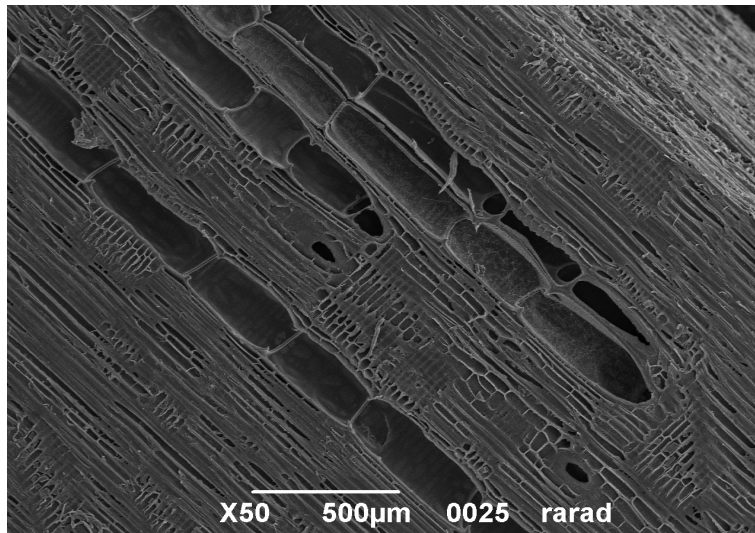
**Figura 6-11** Sezione radiale del pino in cui si possono notare le punteggiature.



**Figura 6-12** Sezione radiale dell'abete.

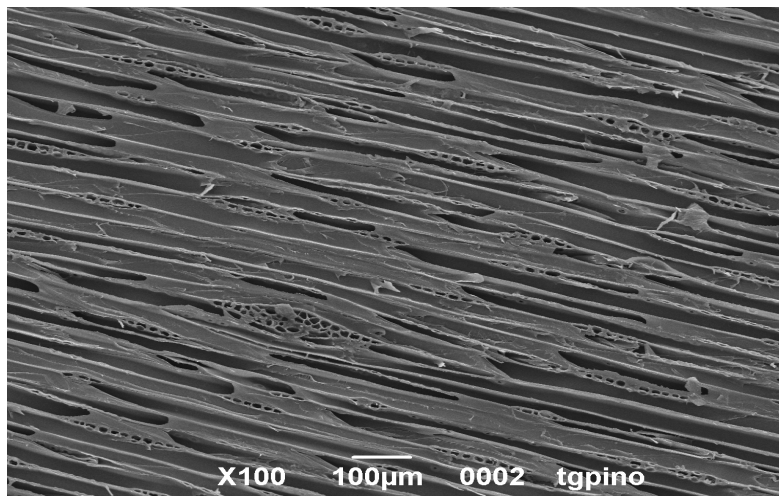


**Figura 6-13** Sezione radiale della balsa.

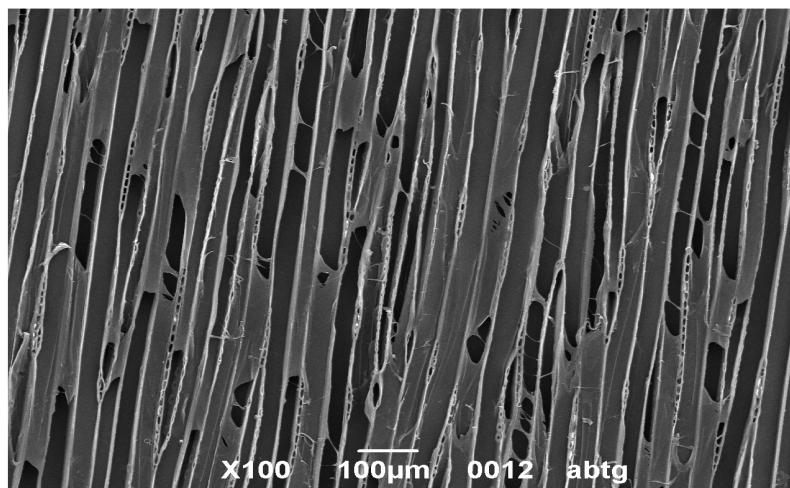


**Figura 6-14** Sezione radiale del ramino in cui si vedono gli elementi vasali che si sviluppano nella loro lunghezza assiale mentre i raggi sono disposti ad angolo retto rispetto agli elementi vasali.

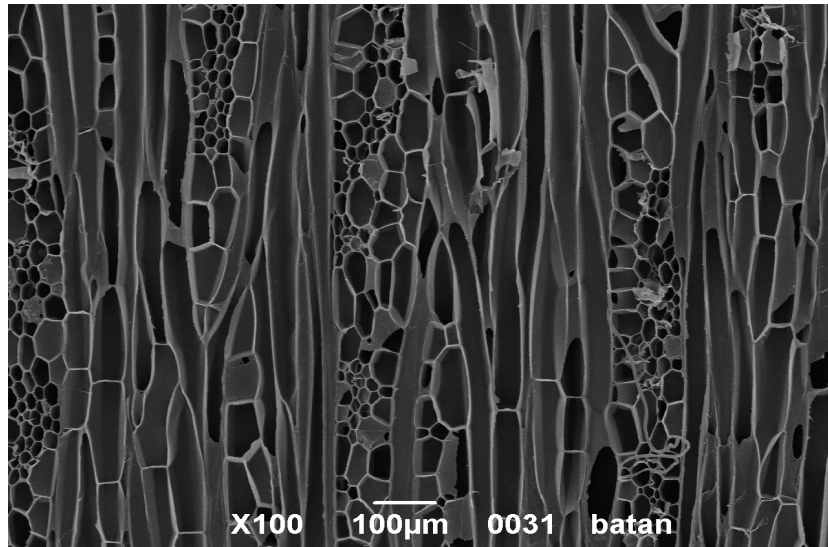
Le immagini della sezione tangenziale del campione di pino, abete, balsa, ramino e midollino ottenute con il SEM sono rispettivamente le seguenti:



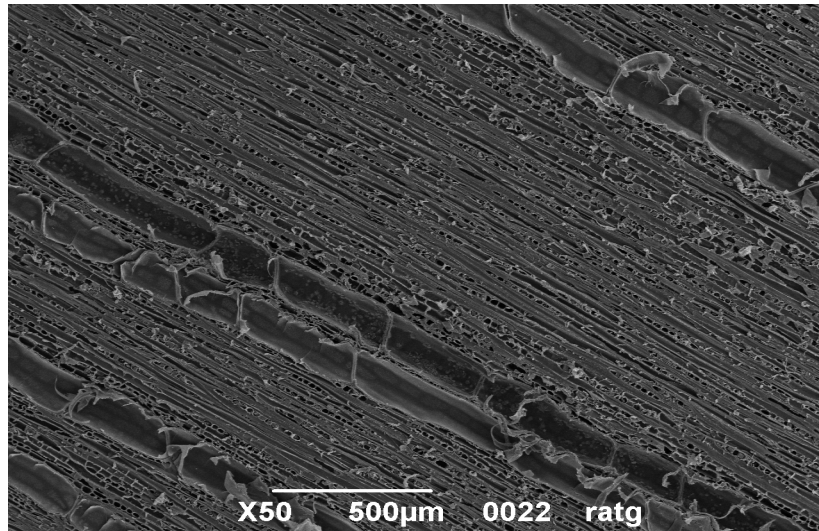
**Figura 6-15** Sezione tangenziale del pino in cui si può notare la lunghezza in direzione assiale delle tracheidi e le terminazioni dei raggi.



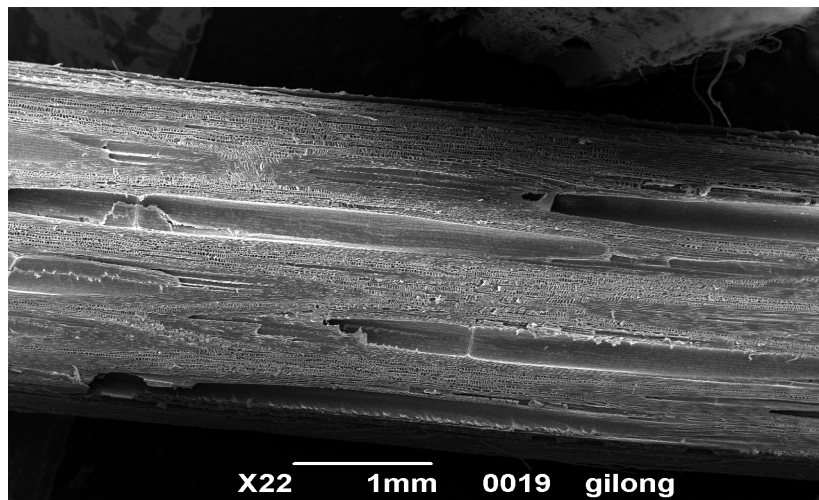
**Figura 6-16** Sezione tangenziale dell'abete.



**Figura 6-17** Sezione tangenziale della balsa.



**Figura 6-18** Sezione tangenziale del ramino.



**Figura 6-19** Sezione tangenziale del midollino.



## 6.2 Preparazione dei campioni di legno per le misure NMR

I diciotto campioni di legno sono stati ricavati tagliando da un grosso pezzo di legno, per mezzo di una sega, dei cilindri aventi il diametro di 6 mm e l'altezza di 10 mm.

L'altezza del cilindro del campione di legno si sviluppa lungo la direzione longitudinale delle fibre.

Il diametro è stato scelto di 6 mm in modo che i campioni di legno, anche dopo il loro rigonfiamento in acqua, riuscissero ad entrare nella provetta di vetro per il Minispec la quale ha un diametro interno di 8 mm.

L'altezza di 10 mm del campione di legno è stata fatta appositamente per fare in modo che tutto il campione di legno si trovasse nella zona di omogeneità del campo magnetico fisso durante l'esecuzione della misura.

Per l'analisi dei pezzi di legno con il Mouse invece si sono ricavate da grossi pezzi di legno delle tavolette di forma rettangolare aventi uno spessore di 10 mm, una lunghezza di 60 mm ed una larghezza di 40 mm.

I valori di lunghezza e di larghezza delle tavolette sono stati scelti in modo che il pezzo di legno fosse a contatto con l'intera superficie del magnete.

Per lo spessore bastano 10 mm o anche meno perché il Mouse ha uno spessore di penetrazione di 1 mm.

Le tavolette sono state tagliate da grossi pezzi di legno in modo che per qualche campione di legno si possano appoggiare sul magnete del Mouse sezioni diverse corrispondenti alla faccia radiale e trasversale.

I campioni di legno, sia per l'analisi attraverso il Minispec sia per le misure con il Mouse sono stati fatti bollire in un recipiente di vetro contenente acqua microfiltrata posto su una piastra.

La bollitura ha permesso nell'arco al massimo di mezz'ora di fare in modo che l'acqua entrasse in tutti le cavità costituenti il legno permettendo al campione di legno di toccare il fondo del recipiente.

Per i legni da analizzare con il Mouse invece l'operazione sopra indicata ha richiesto alcune ore.

Si è notato che il tempo maggiore per la bollitura è stato riscontrato nei legni soffici.

Mettendo invece semplicemente i campioni in acqua il tempo impiegato da alcuni legni duri per andare a fondo è stato superiore ad un mese, operazione troppo dispendiosa in termini di tempo considerando la necessità di fare in breve tempo le misure sui campioni.

Dopo averli bolliti, i campioni cilindrici dei vari legni sono stati messi ciascuno in un piccolo vasetto di plastica contenente acqua microfiltrata a temperatura ambiente.

Prima di eseguire le misure di diffusione e di rilassamento sono trascorse almeno tre ore dalla bollitura.

Innanzitutto, si sono eseguiti diversi FID sull'acqua contenente il solfato di rame per diverse altezze della provetta di vetro all'interno del probe in modo da individuare la zona corrispondente all'ottenimento del segnale NMR di massima intensità.

Dopo aver individuato la zona corrispondente alla ricezione del massimo segnale NMR è stato fatto un 'Update Settings' utilizzando la provetta d'acqua con rilassante (RD = 2 s) al fine di ottimizzare i parametri dello strumento.

Poi, per ciascun legno, sono state fatte delle misure del tempo di rilassamento longitudinale  $T_1$  attraverso l'applicazione t1\_ir\_mb.app al fine di capire, per ciascun campione di legno, il valore di RD da usare nelle successive misure di CPMG e PFG.

Si ricorda che il valore di RD da inserire tra i parametri di misura deve essere almeno pari a cinque volte il  $T_1$ .

Prima di eseguire le tecniche PFG e le CPMG, i campioni sono stati tolti dal vasetto di plastica, avvolti in un pezzo di carta in modo da togliere l'eccesso d'acqua presente sulla superficie del campione e messi nella provetta di vetro.

La provetta di vetro è stata chiusa con una bacchetta cilindrica di teflon prima di iniziare la misura.

Qualora prima della misura si fosse condensata dell'acqua lungo le pareti della provetta si è provveduto ad asciugare le pareti della stessa.

Si ricorda che per le tecniche di diffusione è necessario usare il probe assoluto caratterizzato da un tempo morto intorno ai 17  $\mu s$  mentre per le CPMG si può usare sia il probe assoluto, sia il probe relativo.

Per le misure riguardanti la determinazione del valore di MC si deve usare il probe relativo, avente un tempo morto di 6  $\mu s$ , il quale, avendo un tempo morto minore rispetto al probe assoluto permette di ottenere il primo punto di campionamento della magnetizzazione per tempi più bassi.

Per le analisi dell' MC (Moisture Content) si sono eseguiti vari FID sullo stesso campione di legno al variare dell' MC.

Il primo FID sul campione è stato eseguito con il contenuto massimo di umidità appena tolto il campione dal vasetto contenente l'acqua microfiltrata e dopo averlo asciugato sulla carta.

Le altre tre misure di FID con MC sempre più bassi sono state realizzate nel seguente modo: si sono messi i campioni di legno in stufa a 70° C per 25 minuti in modo da togliere parte dell'acqua che essi contenevano.

Una volta tolti i campioni dalla stufa sono stati messi all'interno della provetta provvedendo a chiudere la provetta con dei tappi.

Prima di eseguire il FID sui campioni, essi sono stati lasciati ad equilibrare per un giorno.

L'indomani, una volta eseguito il FID, i campioni sono stati pesati appena tolti dalla provetta prima di procedere all'ulteriore essiccazione.

La misura sui legni secchi necessaria per determinare il MC è stata fatta essiccando in stufa i campioni di legno a 103°C per 48 ore.

Appena tolti dalla stufa, i campioni sono stati messi nelle provette di vetro le quali sono state chiuse con dei tappi e sigillate con il parafilm.

Dopo aver aspettato un giorno, sono stati eseguiti i FID sui campioni di legno anidro e al termine della misura si è provveduto a misurare il peso dei campioni di legno secco attraverso una bilancia a cinque cifre decimali.

Per calcolare il valore di MC, si è dovuto conoscere anche il numero di protoni per grammo di acqua.

A questo fine si è aggiunto in una provetta un quantitativo d'acqua in modo che operando con lo stesso RG (Receiver Gain) usato per il FID del legno anidro l'ampiezza del segnale fosse intorno al 90%.

Dopo aver misurato i grammi di acqua inseriti nella provetta, quest'ultima è stata chiusa con un tappo e si è eseguita la misura del FID sulla stessa.

Poiché il quantitativo d'acqua inserito era un po' meno di mezzo centimetro, si è dovuto procedere ad ottimizzare l'altezza della provetta all'interno del probe in modo da ottenere la massima intensità del segnale NMR.

### **6.3 Misura del contenuto di umidità del legno (MC)**

Le valutazioni del contenuto di umidità sono state fatte sui campioni di olmo, frassino, ciliegio, rovere e mogano eseguendo dei FID.

L'aspetto della superficie esteriore dei vari legni analizzati per la determinazione del MC è raffigurato nella figura sottostante:



**Figura 6-20**

Per ogni campione, si sono eseguiti vari FID per valori diversi del contenuto di umidità (MC) presente nel campione secondo le modalità indicate nel paragrafo 6.2.

La prima misura è stata fatta con il valore di MC più alto mentre le successive misure sono state eseguite con valori di MC decrescenti.

I parametri inseriti nella tabella 'Acquisition Parameter Table' dell'applicazione FID.app per la misura 1), 3) e 4) sono:

RG = 79

NS = 64

RD = 15 s

Detection Mode = magnitud ; offset compensation

Bandwidth (banda del filtro analogico) = Broad

Per la misura 2) si sono utilizzati gli stessi parametri fatto eccezione per il RG per cui è stato adottato un valore di 80.

Per la misura del FID sui campioni di legno anidro si sono adottati i seguenti parametri:

RG = 89

NS = 256

RD = 5 s

Detection Mode = magnitud ; offset compensation

Bandwidth (banda del filtro analogico) = Broad

Anche per il FID sul campione d'acqua si sono usati gli stessi parametri adottati per il legno anidro salvo per il numero di scansioni e per il recycle delay dove sono stati adottati rispettivamente i valori di NS = 64 e RD = 15 s.

E' importante sottolineare che per calcolare il valore di RSD da inserire nella formula (4.11) al fine di determinare il contenuto di umidità del legno (MC) attraverso la tecnica NMR il FID misurato sul legno anidro e quello misurato sull'acqua devono essere fatti usando uno stesso valore di RG (per entrambi è stato adottato un valore di RG pari a 89).

Per determinare il valore di  $\rho_H(\text{legno})$ , ovvero la densità dei protoni del legno si deve determinare il valore che assume il segnale NMR ottenuto con il FID all'istante  $t = 0$ .

Poiché il primo punto campionato con il FID si ha in corrispondenza del tempo  $10.6 \mu\text{s}$ , dai dati forniti dallo strumento si perde il valore della magnetizzazione all'istante zero.

Tuttavia, facendo un Fitting Gaussiano sui valori della magnetizzazione in funzione del tempo ricavati con il FID sul campione di legno anidro, attraverso l'intercetta fornita dal Fitting si ricava il valore della magnetizzazione per  $t = 0$  ( $M_0$ ).

Il valore di  $M_0$  così trovato viene poi diviso per i grammi del legno anidro in modo da calcolare  $\rho_H(\text{legno})$ .

Dai dati ottenuti, è stato possibile verificare che per avere una buona corrispondenza tra l'MC calcolato con l'NMR e quello trovato con il metodo gravimetrico, il Fitting Gaussiano è stato eseguito nel caso dell'olmo fittando i primi dodici punti (ovvero considerando i punti tra  $10.6 \mu\text{s}$  e  $31 \mu\text{s}$ ) mentre per gli altri legni si sono fittati i primi tredici punti (ovvero considerando i punti tra  $10.6 \mu\text{s}$  e  $32.7 \mu\text{s}$ ).

Per calcolare il valore di  $\rho_H(\text{acqua})$ , ovvero la densità dei protoni dell'acqua, si deve determinare come nel legno anidro il valore di  $M_0$  dopo aver misurato un FID sulla provetta d'acqua.

Per trovare il valore di  $M_0$ , si è eseguito un Fitting lineare sui punti compresi tra 10.6  $\mu s$  e 31  $\mu s$ , ovvero considerando i primi dodici punti ed eguagliando il valore di  $M_0$  al valore dell'intercetta trovato nel Fitting.

Il valore di  $M_0$  è stato diviso per i grammi d'acqua contenuti nella provetta di vetro in modo da ricavare  $\rho_H(\text{acqua})$ .

A questo punto, è stato possibile valutare per ogni campione di legno il valore di RSD dato dal rapporto tra  $\rho_H(\text{legno})$  e  $\rho_H(\text{acqua})$ .

I valori di RSD sono tabulati nelle tabelle sottostanti (Tabella 6.1, 6.2, 6.3, 6.4 e 6.5).

Dopo aver calcolato il valore di RSD, per la determinazione del valore di MC occorre calcolare anche il valore di  $S(0)$ , cioè l'intercetta al tempo zero della componente totale del segnale ed il valore di  $M(0)$ , ovvero l'intercetta al tempo zero della componente mobile del segnale.

I valori di  $S(0)$  e di  $M(0)$  per ciascun campione sono stati ricavati dalle quattro misure di FID sui campioni di legno umidi al variare del valore di MC.

Per i campioni di olmo, ciliegio, rovere e mogano  $S(0)$  è stato ricavato facendo un Fitting lineare (Fit Linear usando il programma Origin) sui primi tre punti di campionamento del FID corrispondenti ai tempi 10.6  $\mu s$ , 12.5  $\mu s$  e 14.2  $\mu s$  ed uguagliando il valore di  $S(0)$  all'intercetta fornita dal Fitting.

Nel caso del frassino, il Fitting lineare è stato fatto considerando i primi quattro punti, ovvero per i tempi 10.6  $\mu s$ , 12.5  $\mu s$ , 14.2  $\mu s$  e 15.9  $\mu s$ .

Per ogni campione, la valutazione di  $M(0)$  nelle prime tre misure è stata fatta per mezzo di un Fitting lineare nell'intervallo dei punti forniti dal FID compreso tra 150  $\mu s$  e 400  $\mu s$ .

Nella quarta misura in ciascun campione la valutazione di  $M(0)$  è stata fatta considerando l'intervallo di punti tra 100  $\mu s$  e 330  $\mu s$ .

Questa scelta è stata suggerita dal fatto che per valori di MC intorno al 10% il tempo di rilassamento trasversale dell'acqua mobile si abbassa rispetto alle misure con valori di MC più alti, quindi per ottenere una buona determinazione del contenuto di umidità con la tecnica NMR la valutazione di  $M(0)$  deve essere fatta per tempi più piccoli.

Quanto appena detto è chiaramente evidente anche nelle Figure 6-21, 6-23, 6-25, 6-27, 6-29.

Nelle tabelle sottostanti sono stati riportati per l'olmo, il frassino, il ciliegio, il rovere ed il mogano quattro misure ottenute ciascuna eseguendo un FID al variare del MC.

Per ogni misura quindi, oltre ad aver riportato il valore di MC calcolato tramite il metodo gravimetrico ( $M_{grav}$ ) è stato riportato anche quello trovato con la tecnica NMR ( $M_{NMR}$ ).

Per quest'ultimo, si sono riportati in tabella anche i valori di RSD, S(0), M(0) che hanno reso possibile la sua determinazione.

Inoltre, nell'ultima colonna è stato calcolato lo scarto percentuale inteso come scostamento percentuale del valore di MC trovato con l'NMR da quello trovato con il metodo gravimetrico.

Si ricorda che per la valutazione di  $M_{grav}$  è stata usata una bilancia avente una sensibilità di cinque cifre decimali.

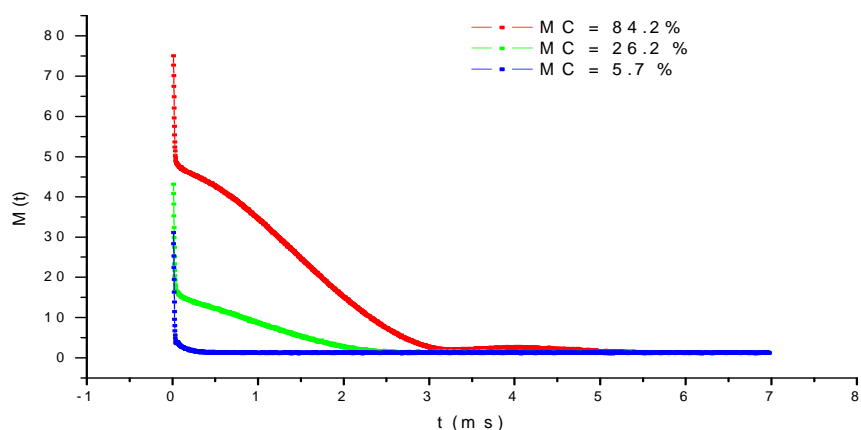
Nel caso di ciascun campione sono stati riportati qui di seguito oltre alla tabella riassuntiva dei parametri discussi in precedenza (Tabella 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5), anche delle figure (Figure 6-21, 6-23, 6-25, 6-27, 6-29) che mostrano i FID ottenuti sui campioni di legno umido riguardanti le misure 1), 3) e 4).

Le Figure 6-22, 6-24, 6-26, 6-28, 6-30 mostrano invece i FID ottenuti dalle misure 2).

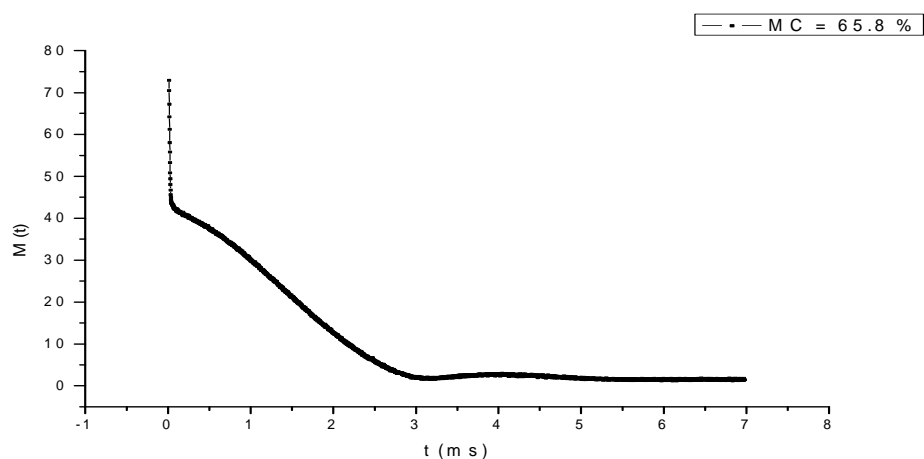
Per il campione di olmo la tabella riassuntiva dei valori trovati ed i grafici dei FID ottenuti al variare del valore di MC sono riportati qui di seguito:

Misure	Peso secco (g)	Peso umido (g)	$MC_{grav}$ (%)	RSD	S(0)	M(0)	$MC_{NMR}$ (%)	Scarto %
Misura 1	0.14285	0.26310	84.2	0.740	90.63	48.10	83.7	0.59
Misura 2	0.14285	0.23680	65.8	0.740	91.44	42.99	65.7	0.15
Misura 3	0.14285	0.18033	26.2	0.740	59.15	15.78	26.9	2.67
Misura 4	0.14285	0.15105	5.7	0.740	49.71	3.24	5.2	8.77

**Tabella 6.1** Dati riguardanti l'olmo.



**Figura 6-21** FID ottenuti per il campione di olmo per valori di MC pari a 84.2, 26.2, 5.7 %.



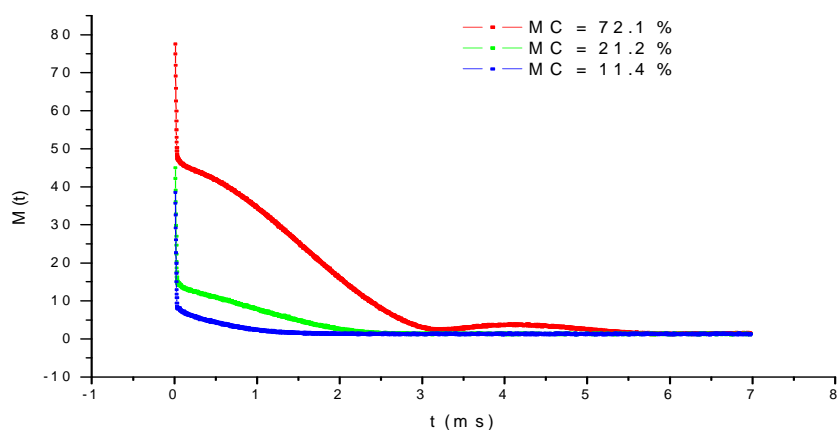
**Figura 6-22** FID ottenuto per il campione di olmo per il valore di MC di 65.8 %.

Per il campione di frassino la tabella riassuntiva dei valori trovati ed i grafici dei FID ottenuti al variare del valore di MC sono riportati qui di seguito:

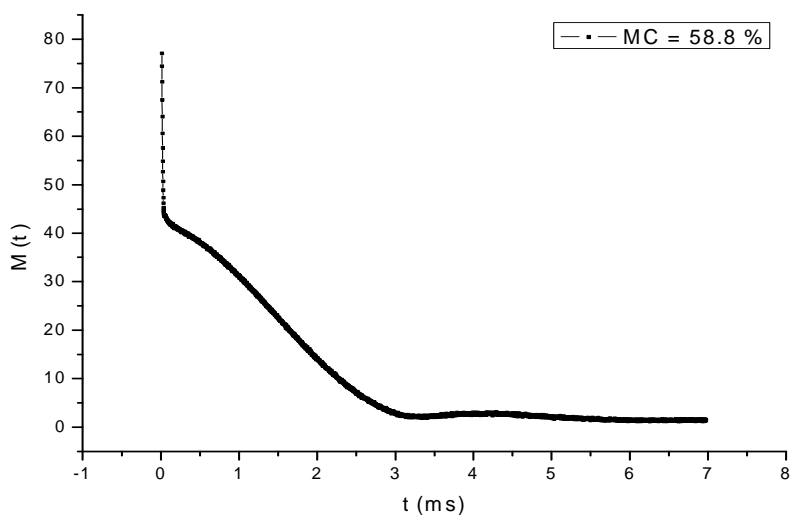
Misure	Peso secco (g)	Peso umido (g)	$MC_{grav}$ (%)	RSD	S(0)	M(0)	$MC_{NMR}$ (%)	Scarto %
Misura 1	0.16319	0.28080	72.1	0.763	95.88	46.62	72.2	0.14
Misura 2	0.16319	0.25913	58.8	0.763	98.03	42.95	59.5	1.19
Misura 3	0.16319	0.19774	21.2	0.763	64.52	14.03	21.2	0
Misura 4	0.16319	0.18184	11.4	0.763	58.88	7.89	11.8	3.51

**Tabella 6.2** Dati riguardanti il frassino.





**Figura 6-23** FID ottenuti per il campione di frassino per valori di MC pari a 72.1, 21.2, 11.4 %.

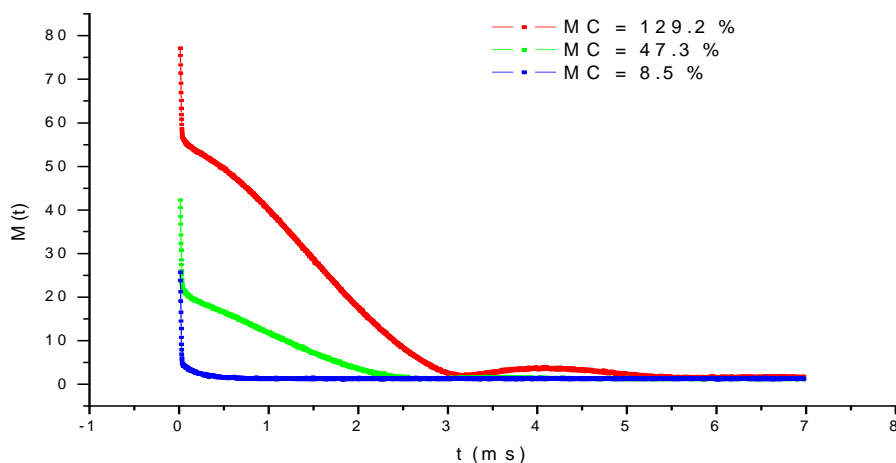


**Figura 6-24** FID ottenuto per il campione di frassino per il valore di MC di 58.8 %.

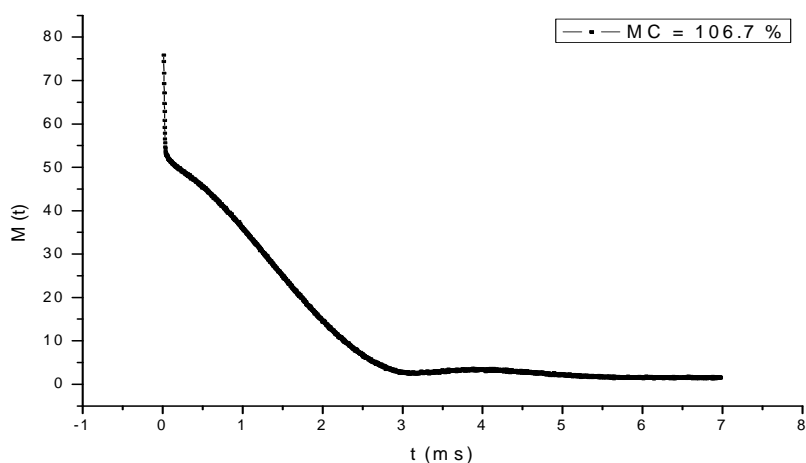
Per il campione di ciliegio la tabella riassuntiva dei valori trovati ed i grafici dei FID ottenuti al variare del valore di MC sono riportati qui di seguito:

Misure	Peso secco (g)	Peso umido (g)	$MC_{grav}$ (%)	RSD	S(0)	M(0)	$MC_{NMR}$ (%)	Scarto %
Misura 1	0.10849	0.24870	129.2	0.761	89.67	56.06	126.9	1.78
Misura 2	0.10849	0.22427	106.7	0.761	89.73	52.47	107.2	0.47
Misura 3	0.10849	0.15978	47.3	0.761	54.83	20.96	47.1	0.42
Misura 4	0.10849	0.11766	8.5	0.761	40.44	4.07	8.5	0

**Tabella 6.3** Dati riguardanti il ciliegio.



**Figura 6-25** FID ottenuti per il campione di ciliegio per valori di MC pari a 129.2, 47.3, 8.5 %.

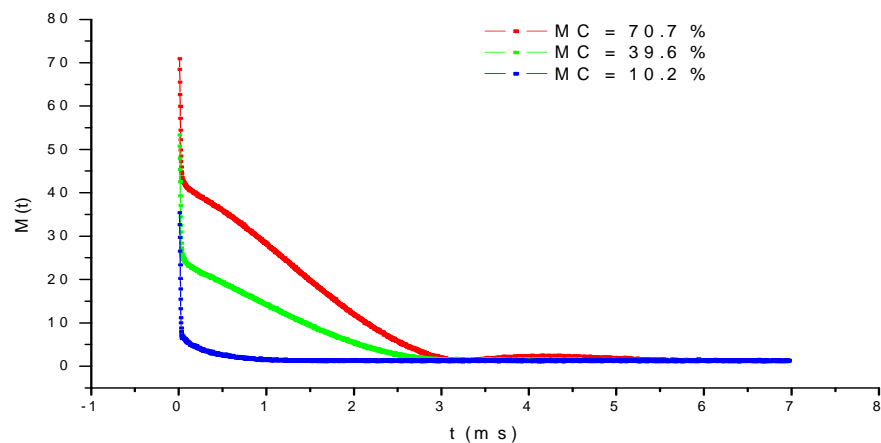


**Figura 6-26** FID ottenuto per il campione di ciliegio per il valore di MC di 106.7 %.

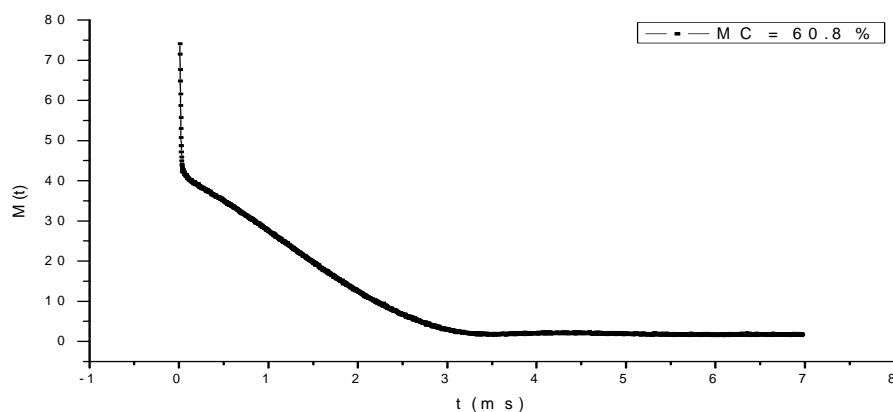
Per il campione di rovere la tabella riassuntiva dei valori trovati ed i grafici dei FID ottenuti al variare del valore di MC sono riportati qui di seguito:

Misure	Peso secco (g)	Peso umido (g)	$MC_{grav}$ (%)	RSD	S(0)	M(0)	$MC_{NMR}$ (%)	Scarto %
Misura 1	0.15159	0.25870	70.7	0.753	88.50	42.29	68.9	2.55
Misura 2	0.15159	0.24380	60.8	0.753	94.94	41.79	59.2	2.63
Misura 3	0.15159	0.21156	39.6	0.753	70.58	24.29	39.5	0.25
Misura 4	0.15159	0.16702	10.2	0.753	53.99	6.31	10.0	1.96

**Tabella 6.4** Dati riguardanti il rovere.



**Figura 6-27** FID ottenuti per il campione di rovere per valori di MC pari a 70.7, 39.6, 10.2 %.

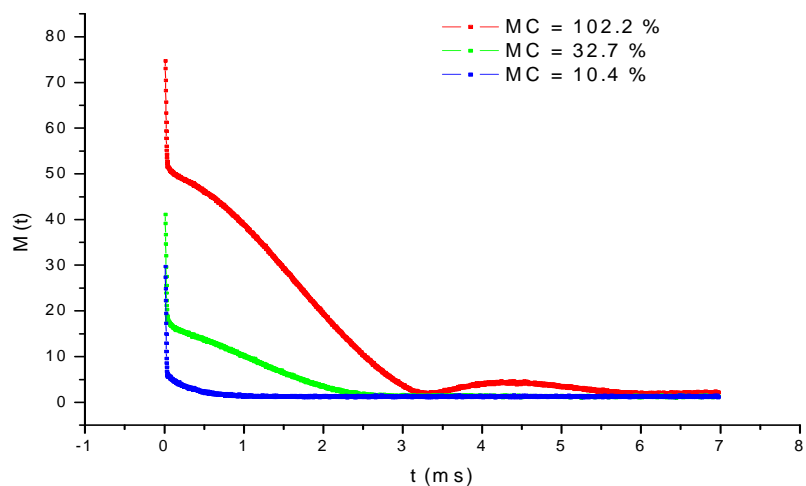


**Figura 6-28** FID ottenuto per il campione di rovere per il valore di MC di 60.8 %.

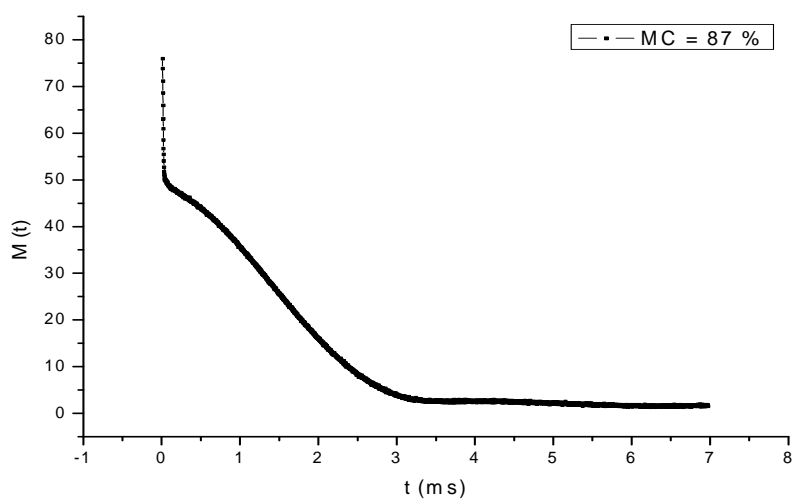
Per il campione di mogano la tabella riassuntiva dei valori trovati ed i grafici dei FID ottenuti al variare del valore di MC sono riportati qui di seguito:

Misure	Peso secco (g)	Peso umido (g)	$MC_{grav}$ (%)	RSD	S(0)	M(0)	$MC_{NMR}$ (%)	Scarto %
Misura 1	0.12492	0.25264	102.2	0.762	88.66	51.07	103.5	1.27
Misura 2	0.12492	0.23364	87.0	0.762	91.51	49.62	90.3	3.79
Misura 3	0.12492	0.16579	32.7	0.762	55.34	17.09	34	3.98
Misura 4	0.12492	0.13786	10.4	0.762	45.54	5.67	10.8	3.85

**Tabella 6.5** Dati riguardanti il mogano.



**Figura 6-29** FID ottenuti per il campione di mogano per valori di MC pari a 102.2, 32.7, 10.4 %.



**Figura 6-30** FID ottenuto per il campione di mogano per il valore di MC di 87 %.

Concludendo questo paragrafo, si può affermare che a parte una misura nel campione di olmo in cui lo scarto % tra il valore ricavato con l’NMR e quello gravimetrico è stato del 8.77 %, per tutte le altre misure, sia nell’olmo che negli altri quattro legni lo scarto % è stato compreso tra lo 0 ed il 4 %.

## 6.4 Procedura di esecuzione della tecnica PFGSE

Mentre la procedura per l'esecuzione della tecnica PFGSTE è stata descritta nel capitolo 5, nelle righe qui di seguito verranno spiegati i passi da seguire al fine di calibrare la tecnica PFGSE per misurare il coefficiente di diffusione:

- 1) Si inserisce il campione d'acqua contenente il rilassante nel Minispec.
- 2) Si carica l'applicazione Diffusio.app.
- 3) A questo punto, si deve creare la retta di calibrazione premendo sul pulsante 'Sample Calibration' del software del Minispec.

Come prima cosa, si apre una tabella in cui bisogna specificare la larghezza dell'impulso di gradiente ( $\delta$ ), la distanza tra l'impulso di RF a  $90^\circ$  e quello a  $180^\circ$  ( $\tau$ ), la distanza tra i due impulsi di gradiente ( $\Delta$ ) e la distanza tra l'impulso a  $90^\circ$  e il primo impulso di gradiente (dur).

Nell'impostare i valori, bisogna sceglierli in modo che siano soddisfatte le condizioni di Narrow Pulse Approximation.

Per costruire la retta di calibrazione, servirà inserire almeno tre ampiezze di gradiente.

Questa procedura serve per calibrare gli impulsi di gradiente in modo che l'area del primo impulso di gradiente sia uguale a quella del secondo e perciò l'Echo avvenga al tempo  $2\tau$ .

Per informazioni più dettagliate, vedere il Capitolo 2.

- 4) Finita la procedura di calibrazione, si avvia la misura per andare a misurare il coefficiente  $D_0$  dell'acqua utilizzando un  $RD = 2$  s.
- 5) Si misura il coefficiente di diffusione  $D(t)$  nel campione da analizzare, impostando un  $RD \geq 5T_1$ .
- 6) Si calcola il rapporto  $D(t)/D_0$ .
- 7) Si ripete la sequenza di punti 3), 4), 5), 6) incrementando di volta in volta i valori del tempo di osservazione  $\Delta$ .
- 8) Si arriverà ad un valore di  $\Delta$  tale per cui, pur avendo aumentato l'RG (Receiver Gain), non si riesce più a calibrare i gradienti perché il segnale è ormai decaduto.

Per l'acqua con il rilassante questo avviene utilizzando un  $\Delta \sim 12$  ms.

A questo punto, per costruire la curva  $D(t)/D_0$ , bisogna allungare i tempi utilizzando anziché l'acqua con il rilassante, la provetta contenente solo acqua microfiltrata.

- 9) Le misure a tempi lunghi si effettuano fissando un  $\Delta$ , andando a calibrare i gradienti con l'acqua, misurando il coefficiente  $D_0$  ed infine misurando il coefficiente  $D(t)$  nel campione. Dopodichè si ripete il punto 9) di volta in volta aumentando il valore di  $\Delta$  fino ad arrivare al massimo consentito, tale per cui non si nota più segnale di Echo.

La calibrazione della tecnica per tempi di osservazione brevi si esegue con l'acqua contenente il rilassante, mentre qualora si fosse interessati a calcolare il coefficiente di diffusione per lunghi tempi si deve eseguire la calibrazione con l'acqua senza l'aggiunta di rilassante.

E' fondamentale che in ogni misura del coefficiente di diffusione nel campione poroso non vi sia dell'acqua condensata lungo le pareti della provetta: la sua presenza comporta che il coefficiente  $D(t)$  misurato sia leggermente più alto di quello riferibile alla struttura porosa, facendo in questo modo sovrastimare il rapporto  $D(t)/D_0$ .

In presenza di acqua condensata sulle pareti, si deve provvedere ad asciugare la provetta prima di fare la misura sul campione.

Da notare che all'aumentare del tempo di osservazione ( $\Delta$ ), il segnale decade sempre di più e di conseguenza all'ampiezza del segnale di Echo è sovrapposto molto rumore.

Il rumore sulla cresta del segnale falsa la misura in quanto quest'ultimo viene campionato ad un'altezza più bassa o più alta di quella reale.

Per ovviare a questo inconveniente, più ci si spinge a lunghi  $\Delta$ , più si deve incrementare il numero di scansioni (NS).

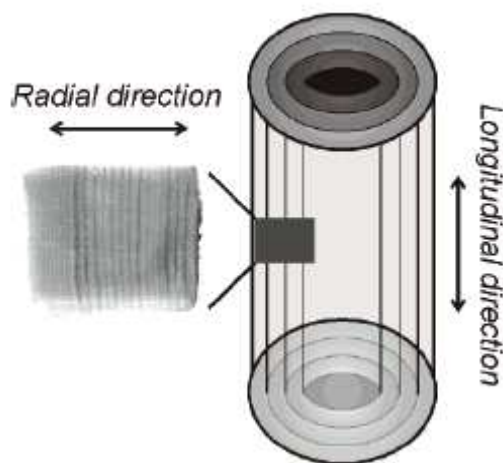
Inoltre, sempre per il fatto che per lunghi  $\Delta$  il segnale decade in fretta e diventa molto debole, si deve aumentare l'RG (Receiver gain) dello strumento in modo da riuscire più facilmente a bilanciare l'ampiezza dei gradienti.

Poiché aumentando l'RG, aumenta anche il livello di rumore, un numero di scansioni sempre più elevato è indispensabile per una buona misura in modo da aumentare il rapporto segnale/rumore.

## **6.5 Valori del coefficiente di diffusione ottenuti dalle tecniche PFG e determinazione delle dimensioni medie delle cellule nei legni**

Come detto nel paragrafo 6.2, i campioni di legno analizzati sono dei cilindri del diametro di 6 mm ed altezza di 10 mm.

L'altezza del cilindro del campione di legno si sviluppa lungo la direzione longitudinale delle fibre come è mostrato in Figura 6-31.



**Figura 6-31**

In ogni campione, si è deciso di adottare un numero di scansioni pari a  $NS = 16$ .

Impostare per il parametro NS il valore 16 nell' 'Application Configuration Table' significa che l'applicazione per la misura del coefficiente di diffusione, sia essa la PFGSE o la PFGSTE, esegue un numero di scansioni pari a 16 in assenza di gradiente e altre 16 scansioni in presenza di gradiente per un totale di 32 scansioni prima di fornire il coefficiente di diffusione.

L'aver scelto  $NS = 16$  è stato dettato dal fatto che si è voluto garantire un buon rapporto segnale / rumore minimizzando l'evaporazione dell'acqua dal campione con la successiva condensa della stessa lungo le pareti della provetta nel corso della misura.

Mentre per l'applicazione PFGSE è obbligatorio per la validità della calibrazione inserire tre ampiezze di gradiente durante la calibrazione, per la tecnica PFGSTE si è fatta la calibrazione con una sola ampiezza di gradiente inserendo come parametro il valore uno nella seconda tabella richiesta durante la calibrazione (vedi paragrafo 5.3).

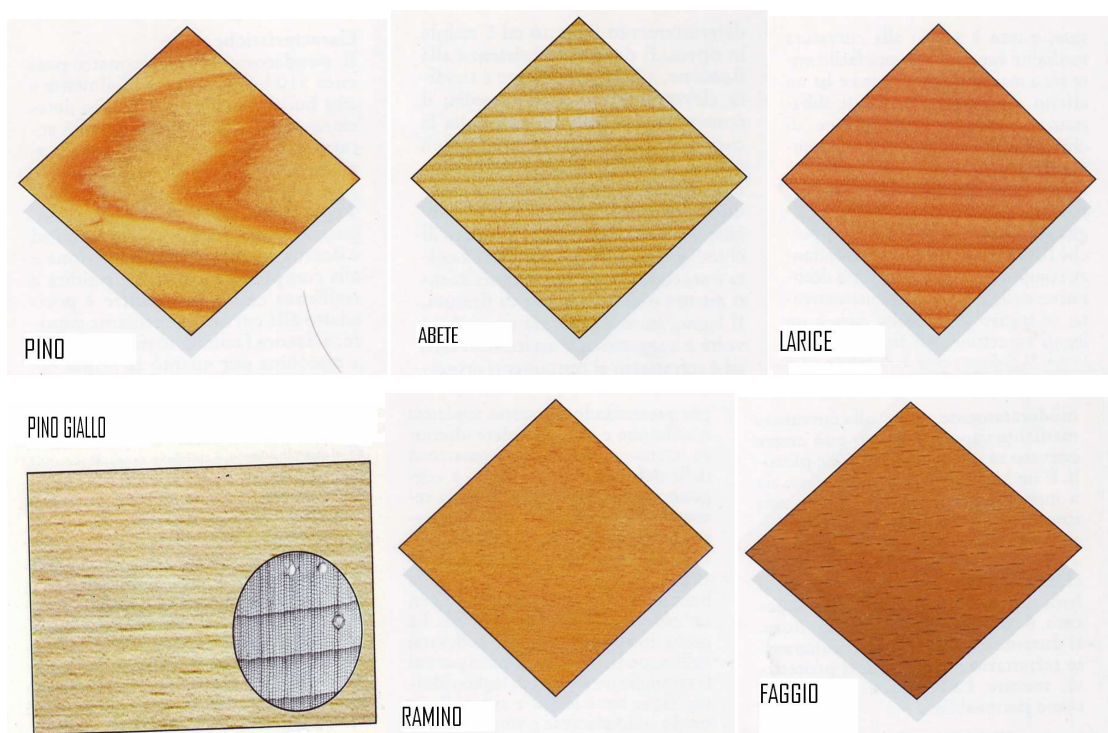
I valori di Recycle Delay (RD) adottati durante le misure di diffusione sui vari campioni di legno sono riportati nella seguente tabella:

CAMPIONI	RD (s)
PINO	3
ABETE	3

LARICE	4
PINO GIALLO	3
DOUGLASIA	5
RAMINO	10
FAGGIO	5
NOCE	14
BALSA	13
TULIPIFERO	8
MIDOLLINO	6
PIOPPO	11

**Tabella 6.6**

La superficie esterna dei vari legni è raffigurata nella figura sottostante:







**Figura 6-32**

La scelta del Receiver Gain (RG) è stata fatta per ogni campione in modo che il segnale misurato in assenza di gradiente fosse compreso tra il 70 % e l' 80 %.

Per la tecnica PFGSTE si sono adottati come parametri da inserire nella prima tabella richiesta durante la calibrazione il valore di 0.5 ms per  $\delta$  mentre per il  $\tau$  è stato scelto il valore di 1.5 ms. Nella seconda tabella visualizzata durante la calibrazione come ampiezza di gradiente è stato scelto il valore di 99 richiedendo di calcolare l'intensità del gradiente in T/m per una sola ampiezza.

Ai fini del calcolo del rapporto S/V dalle misure di diffusione a tempi brevi si è deciso di eseguire per tutti i campioni con l'eccezione della douglasia, del pioppo e del midollino, delle misure del coefficiente di diffusione per gli istanti di tempo pari a  $\Delta = 10, 12, 14$  ms.

Per i campioni di douglasia e di pioppo la tecnica PFGSTE è stata eseguita solo per il tempo pari a  $\Delta = 12$  ms mentre per il midollino si è adottato il tempo di diffusione  $\Delta = 14$  ms.

Considerando valori di  $\Delta$  maggiori o uguali a 10 ms, si riesce a soddisfare una delle condizioni ( $\delta \ll \Delta$ ) per cui è valida l'approssimazione di lavorare con un impulso di gradiente stretto (Narrow Pulse Approximation).

Usando la tecnica PFGSE, il rapporto S/V è stato ricavato dalla misura del coefficiente di diffusione per l'istante pari a  $\Delta = 4$  ms.

Per i campioni di douglasia e di pioppo la tecnica PFGSE non è stata eseguita.

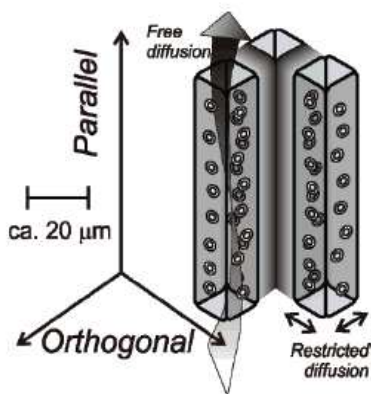
Nella tabella richiesta nell'applicazione PFGSE sono stati usati come parametri il valore  $\delta = 0.2$  ms,  $\tau = 4$  ms e  $D_{ur} = 0.4$  ms mentre come ampiezze del gradiente durante la calibrazione sono state calcolate le intensità per  $A = 40, 50, 60$ .

I valori del coefficiente di diffusione  $D_0$  misurato con la tecnica PFGSTE sulla provetta d'acqua al termine della calibrazione per valori di  $\Delta$  pari a 10, 12 e 14 ms sono rispettivamente i seguenti:  $2.29925 \cdot 10^{-9}$ ,  $2.29849 \cdot 10^{-9}$ ,  $2.29363 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s.

Il valore del coefficiente di diffusione  $D_0$  misurato invece con la tecnica PFGSE sulla provetta d'acqua per il tempo di diffusione  $\Delta$  pari a 4 ms risulta di  $2.29920 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s.

Prima di aver eseguito le misure di diffusione sui vari campioni di legno, è stato necessario capire la direzione in cui è diretto il gradiente all'interno del campione poiché la diffusione all'interno del campione di legno è anisotropa, ossia il coefficiente di diffusione misurato dipende dall'inclinazione tra la direzione in cui viene applicato il gradiente e l'asse longitudinale delle cellule.

Infatti, se il gradiente è diretto trasversalmente rispetto alla lunghezza delle cellule, le molecole d'acqua sperimentano una diffusione ristretta dovuta alle pareti delle tracheidi, mentre quando il gradiente è diretto parallelamente alla lunghezza della cellule la diffusione è libera come mostrato nella Figura 6-33.



**Figura 6-33** In questa figura le tracheidi sono raffigurate come prismi a base quadrata.

Inoltre, ammesso di lavorare in direzione trasversale rispetto alla lunghezza delle tracheidi, il coefficiente di diffusione varia nel caso di cellule a forma pressoché quadrata (come nei legni soffici) a seconda che il gradiente nella direzione radiale sia perpendicolare alla parete della cellula o sia diretto lungo la diagonale del quadrato.

Mentre nei legni duri gli elementi vasali ed i pori del tessuto fibroso hanno forma cilindrica e quindi è possibile orientare le pareti del vaso in qualsiasi orientazione rispetto alla direzione del

gradiente, nei legni soffici si deve prestare particolare attenzione nell'orientare le pareti della cellula, supposta a sezione quadrata, in direzione perpendicolare al gradiente.

Nel nostro strumento, il gradiente è diretto in una sola direzione, quindi le molecole che risentono di una diffusione ristretta lungo questa direzione, supposta perpendicolare alle pareti della cellula sono solamente quelle che incontrano due facce laterali del prisma a base quadrata. La diffusione ristretta si sviluppa quindi in una sola direzione e non in due dimensioni poichè le molecole risentono del confinamento lungo la direzione del gradiente solo per due facce laterali del prisma e non per tutte e quattro.

Inoltre, è scorretto dire che la diffusione è ristretta in tre dimensioni.

Infatti, nella direzione parallela alla lunghezza delle cellule, la diffusione è libera poichè le dimensioni longitudinali delle tracheidi (qualche mm) sono lunghe se confrontate con la lunghezza di diffusione tipica di un esperimento PFG.

Quindi, per i legni soffici, per calcolare l'S/V dalla formula (3.62) si è usato il valore  $d = 1$ .

Per i legni duri invece, avendo gli elementi vasali ed i pori delle fibre forma cilindrica, le molecole lungo la direzione del gradiente riescono a sperimentare tutta la superficie laterale del cilindro poichè la superficie laterale è curva.

Nei legni duri quindi, la diffusione è ristretta in due dimensioni, e per calcolare l'S/V dalla formula (3.62) si è usato il valore  $d = 2$ .

Per quanto riguarda il calcolo dell'S/V nei legni soffici, poichè le molecole sperimentano la diffusione ristretta solamente in due delle quattro facce laterali del prisma, si è utilizzata la seguente formula:

$$\frac{S}{V} = \frac{2}{a} \quad (6.1)$$

dove:

a: è il lato del quadrato (in questo studio è la dimensione del lumen della cellula).

Nei legni duri invece, si è utilizzata la formula che relaziona l'S/V ad un poro cilindrico:

$$\frac{S}{V} = \frac{4}{a} \quad (6.2)$$

dove:

a: diametro del cilindro (dimensione dell'elemento vasale o del poro della fibra).

Visto la fondamentale importanza della conoscenza della direzione del gradiente, non essendo questa fornita dal costruttore si è dovuto renderla nota operando nel modo seguente: si è infilato nella provetta un pezzo di midollino disposto con il suo asse longitudinale parallelamente al fondo della provetta.

Dopodichè, sono state fatte delle misure di diffusione cambiando l'orientazione del pezzo di midollino all'interno del probe in modo da vedere in quale direzione il coefficiente di diffusione sperimentava una diffusione più ristretta.

Come ci aspettavamo, con una particolare orientazione del pezzo di midollino il coefficiente di diffusione è venuto più grande rispetto ad altre orientazioni, indice del fatto che l'asse longitudinale della cellula del midollino era disposto parallelamente rispetto alla direzione del gradiente.

Con un'orientazione a 90° rispetto alla precedente, si è ottenuto invece il coefficiente di diffusione più piccolo, a conferma del fatto che la direzione del gradiente in questo caso è ortogonale all'asse longitudinale delle tracheidi.

Con un'orientazione invece a 45° rispetto alla direzione del gradiente il coefficiente di diffusione trovato è risultato intermedio rispetto ai due casi citati poche righe più sopra.

I valori del coefficiente di diffusione nel caso del midollino che hanno permesso di fare le valutazioni precedenti sono stati trovati usando la tecnica PFGSTE con un intervallo di separazione tra i gradienti pari a  $\Delta = 14$  ms e sono stati riportati nella tabella sottostante:

Orientazione asse longitudinale della cellula rispetto al gradiente	RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione poro ( $\mu\text{m}$ )
Parallela	95	14	1.40265	0.61154	-
Perpendicolare	95	14	0.87887	0.38318	13.8
Parallela	95	14	1.44729	0.631	-
Obliqua	95	14	1.16328	0.50718	-

**Tabella 6.7**

Usando invece la tecnica PFGSE con un  $\Delta$  pari a 4 ms si sono ottenuti i seguenti valori:

Orientazione asse longitudinale della cellula rispetto al gradiente	RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione poro ( $\mu\text{m}$ )
Parallela	79	4	2.09758	0.91231	-
Perpendicolare	79	4	1.73568	0.75491	18.6

**Tabella 6.8**

Confrontando invece i dati ricavati analizzando le immagini SEM del midollino (Figura 6-5) e quelli ottenuti con il microscopio ottico con i dati ricavati dalle tecniche PFGSTE e PFGSE si ottiene la seguente tabella:

TECNICHE	VASI ( $\mu\text{m}$ )	FIBRE ( $\mu\text{m}$ )	FIBRE E PARENCHIMA ( $\mu\text{m}$ )	DIMENSIONE PORI ( $\mu\text{m}$ )
SEM	288.4	-	12.6	-
OTTICO	Larghezza: 240.6 Altezza: 303.8 Media: 265	Larghezza: 6 Altezza: 7.7 Media: 6.9	-	Larghezza: 8 Altezza: 10.1 Media: 9.1
PFGSTE	-	-	-	13.8
PFGSE	-	-	-	18.6

**Tabella 6.9**

Dai dati misurati si è dedotto quindi che la direzione del gradiente è nella direzione parallela allo sguardo dell'utente quando egli guarda lo strumento frontalmente (per intendersi dalla parte delle due luci spia situate nella parte anteriore dello strumento).

I valori del coefficiente di diffusione misurati con la tecnica PFGSTE per il campione di pino per i tempi di diffusione pari a  $\Delta = 10, 12, 14$  ms sono riportati rispettivamente nelle Tabelle 6.10, 6.11, 6.12.

In ogni tabella sono riportati anche i valori della dimensione calcolata per la cavità (lumen) della cellula.

Orientazione anelli rispetto al gradiente	RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione Lumen ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )
Parallela	80	10	1.39290	0.60581	18.3	18.8
Perpendicolare	80	10	1.46769	0.63833	19.9	18.8
Perpendicolare	80	10	1.39359	0.60611	18.3	18.8

**Tabella 6.10**

Orientazione anelli rispetto al gradiente	RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione Lumen ( $\mu\text{m}$ )	Media senza direzione obliqua ( $\mu\text{m}$ )
Perpendicolare	79	12	1.43446	0.62409	21	19.9
Parallela	79	12	1.38147	0.60103	19.8	19.9
Perpendicolare	79	12	1.39343	0.60624	20.1	19.9
Parallela	79	12	1.32402	0.57604	18.6	19.9
Obliqua	79	12	1.41906	0.61739	20.7	-
Obliqua	79	12	1.44323	0.6279	21.2	-

**Tabella 6.11**

Orientazione anelli rispetto al gradiente	RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione Lumen ( $\mu\text{m}$ )	Media senza direzione obliqua ( $\mu\text{m}$ )
Perpendicolare	79	14	1.29407	0.5642	19.6	18.6
Parallela	79	14	1.2334	0.53775	18.4	18.6
Perpendicolare	79	14	1.22914	0.53589	18.4	18.6
Parallela	79	14	1.19808	0.52235	17.8	18.6
Obliqua	79	14	1.29998	0.56678	19.7	-
Obliqua	79	14	1.37345	0.59881	21.3	-

**Tabella 6.12**

Usando invece la tecnica PFGSE per il tempo di diffusione pari a  $\Delta = 4$  ms si sono ottenuti i seguenti risultati:

Orientazione anelli rispetto al gradiente	RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione Lumen ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )
Perpendicolare	73	4	1.83984	0.80021	22.8	22.8
Perpendicolare	73	4	1.88393	0.81939	25.3	22.8
Parallela	73	4	1.84707	0.80335	23.2	22.8
Parallela	73	4	1.77145	0.77046	19.9	22.8

### Tabella 6.13

Confrontando invece i dati ricavati analizzando le immagini SEM del pino (Figura 6-1) e quelli ottenuti con il microscopio ottico con i dati ricavati dalle tecniche PFGSTE e PFGSE si ottiene la seguente tabella:

TECNI CHE	LUMEN PRIMATICCIO DIREZIONE RADIALE (* ( $\mu\text{m}$ )	LUMEN TARDIVO DIREZIONE RADIALE (** ( $\mu\text{m}$ )	LUMEN PRIMATICCIO DIREZIONE TANGENZIALE (* ( $\mu\text{m}$ )	LUMEN TARDIVO DIREZIONE TANGENZIALE (** ( $\mu\text{m}$ )	MEDIA PESATA LUMEN ( $\mu\text{m}$ )
SEM	21.7	11.7	-	-	19.2
OTTICO	23.2	9.8	31.7	13.8	RAD: 19.9 TAN: 27.2 Media: 23.6
PFG STE	-	-	-	-	19.1
PFG SE	-	-	-	-	22.8

**Tabella 6.14** (\*) La percentuale di legno primaticcio nel campione di pino è del 75%.

(\*\*) La percentuale di legno tardivo nel campione di pino è del 25%.

I valori del coefficiente di diffusione misurati con la tecnica PFGSTE per il campione di abete per i tempi di diffusione pari a  $\Delta = 10, 12, 14$  ms sono riportati rispettivamente nelle Tabelle 6.15, 6.16, 6.17 assieme alle dimensioni delle cavità cellulari.

Orientazione anelli rispetto al gradiente	RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione Lumen ( $\mu\text{m}$ )	Media senza direzione obliqua ( $\mu\text{m}$ )
Parallela	76	10	1.39925	0.60857	18.4	17.8
Perpendicolare	77	10	1.35548	0.58953	17.6	17.8
Parallela	77	10	1.31981	0.57402	16.9	17.8
Perpendicolare	77	10	1.39085	0.60491	18.3	17.8
Obliqua	77	10	1.47687	0.64233	20.2	-
Obliqua	77	10	1.47463	0.64135	20.1	-
Obliqua	77	10	1.43393	0.62365	19.2	-

**Tabella 6.15**

Orientazione anelli rispetto al gradiente	RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione Lumen ( $\mu\text{m}$ )	Media senza direzione obliqua ( $\mu\text{m}$ )
Parallela	76	12	1.39428	0.60661	20.1	22.1
Perpendicolare	76	12	1.56201	0.67958	24.7	22.1
Parallela	76	12	1.49897	0.65215	22.7	22.1
Perpendicolare	76	12	1.43437	0.62405	21.0	22.1
Obliqua	76	12	1.46575	0.6377	21.8	-
Obliqua	76	12	1.54861	0.67375	24.2	-

**Tabella 6.16**

Orientazione anelli rispetto al gradiente	RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione Lumen ( $\mu\text{m}$ )	Media senza direzione obliqua ( $\mu\text{m}$ )
Parallela	76	14	1.32023	0.57561	20.1	20.4
Perpendicolare	76	14	1.35867	0.59237	20.9	20.4
Parallela	76	14	1.33361	0.58144	20.4	20.4
Perpendicolare	76	14	1.32815	0.57906	20.3	20.4
Obliqua	76	14	1.30429	0.56866	19.8	-
Obliqua	76	14	1.34303	0.58555	20.6	-

**Tabella 6.17**



Usando invece la tecnica PFGSE per il tempo di diffusione pari a  $\Delta = 4$  ms si sono ottenuti i seguenti risultati:

Orientazione anelli rispetto al gradiente	RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione Lumen ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )
Parallela	71	4	1.77854	0.77355	20.1	22.2
Perpendicolare	71	4	1.86911	0.81294	24.4	22.2
Parallela	71	4	1.75988	0.76543	19.5	22.2
Perpendicolare	71	4	1.87408	0.8151	24.7	22.2

**Tabella 6.18**

Confrontando invece i dati ricavati analizzando le immagini SEM dell'abete (Figura 6-2) e quelli ottenuti con il microscopio ottico con i dati ricavati dalle tecniche PFGSTE e PFGSE si ottiene la seguente tabella:

TECNICHE	LUMEN PRIMATICO DIREZIONE RADIALE (*) ( $\mu\text{m}$ )	LUMEN TARDIVO DIREZIONE RADIALE (**) ( $\mu\text{m}$ )	LUMEN PRIMATICO DIREZIONE TANGENZIALE (*) ( $\mu\text{m}$ )	LUMEN TARDIVO DIREZIONE TANGENZIALE (**) ( $\mu\text{m}$ )	MEDIA PESATA LUMEN ( $\mu\text{m}$ )
SEM	31.9	23.1	21.6	21.4	RAD: 30.8 TAN: 21.6 Media: 26.2
OTTICO	40.9	10.2	30.9	16.1	RAD: 37.1 TAN: 29.1 Media: 33.1
PFGSTE	-	-	-	-	20.1
PFGSE	-	-	-	-	22.2

**Tabella 6.19** (\*) La percentuale di legno primaticcio nel campione di abete è dell' 87.5%.

(\*\*) La percentuale di legno tardivo nel campione di abete è del 12.5%.

I valori del coefficiente di diffusione misurati con la tecnica PFGSTE per il campione di larice per i tempi di diffusione pari a  $\Delta = 10, 12, 14$  ms sono riportati rispettivamente nelle Tabelle 6.20, 6.21, 6.22 assieme alle dimensioni delle cavità cellulari.

Orientazione anelli rispetto al gradiente	RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione Lumen ( $\mu\text{m}$ )	Media senza direzione obliqua ( $\mu\text{m}$ )
Parallela	80	10	1.15157	0.50085	14.5	15.3
Parallela	80	10	1.11686	0.48575	14.0	15.3
Perpendicolare	80	10	1.22685	0.53359	15.5	15.3
Perpendicolare	80	10	1.325	0.57627	17.0	15.3
Obliqua	80	10	1.2437	0.54092	15.7	-
Obliqua	80	10	1.21461	0.52826	15.3	-

**Tabella 6.20**

Orientazione anelli rispetto al gradiente	RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione Lumen ( $\mu\text{m}$ )	Media senza direzione obliqua ( $\mu\text{m}$ )
Perpendicolare	80	12	1.42704	0.62086	20.8	20.5
Parallela	80	12	1.20933	0.52614	16.7	20.5
Perpendicolare	80	12	1.52047	0.66151	23.3	20.5
Parallela	80	12	1.25384	0.54551	17.4	20.5
Obliqua	80	12	1.30083	0.56595	18.2	-
Obliqua	80	12	1.3012	0.56611	18.2	-
Perpendicolare	80	12	1.51218	0.6579	23.1	20.5
Perpendicolare	80	12	1.45055	0.63109	21.4	20.5

**Tabella 6.21**

Orientazione anelli rispetto al gradiente	RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione Lumen ( $\mu\text{m}$ )	Media senza direzione obliqua ( $\mu\text{m}$ )
Perpendicolare	80	14	1.2414	0.54124	18.6	17.4
Perpendicolare	80	14	1.25528	0.54729	18.8	17.4
Parallela	80	14	1.07803	0.47001	16.1	17.4
Parallela	80	14	1.08599	0.47348	16.2	17.4
Obliqua	80	14	1.19065	0.51911	17.7	-
Obliqua	80	14	1.1857	0.51695	17.6	-

**Tabella 6.22**

Usando invece la tecnica PFGSE per il tempo di diffusione pari a  $\Delta = 4$  ms si sono ottenuti i seguenti risultati:

Orientazione anelli rispetto al gradiente	RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione Lumen ( $\mu\text{m}$ )	Media senza direzione obliqua ( $\mu\text{m}$ )
Perpendicolare	74	4	1.79999	0.78288	21.0	19.9
Parallela	74	4	1.74276	0.75799	18.9	19.9
Parallela	74	4	1.77213	0.77076	19.9	19.9

**Tabella 6.23**

Confrontando i valori ottenuti analizzando le immagini con il microscopio ottico con quelli ricavati dalle tecniche PFGSTE e PFGSE si sono ottenuti i seguenti risultati:

TEC NI CHE	LUMEN PRIMATICCIO DIREZIONE RADIALE (* ( $\mu\text{m}$ )	LUMEN TARDIVO DIREZIONE RADIALE (** ( $\mu\text{m}$ )	LUMEN PRIMATICCIO DIREZIONE TANGENZIALE (* ( $\mu\text{m}$ )	LUMEN TARDIVO DIREZIONE TANGENZIALE (** ( $\mu\text{m}$ )	MEDIA PESATA LUMEN ( $\mu\text{m}$ )
OTTI CO	42.6	12	19.8	13.1	RAD: 35.3 TAN: 18.2 Media: 26.8
PFG STE	-	-	-	-	17.7
PFG SE	-	-	-	-	19.9

**Tabella 6.24** (\*) La percentuale di legno primaticcio nel campione di larice è del 76.2%.

(\*\*) La percentuale di legno tardivo nel campione di larice è del 23.8%.

I valori del coefficiente di diffusione misurati con la tecnica PFGSTE per il campione di pino giallo per i tempi di diffusione pari a  $\Delta = 10, 12, 14$  ms sono riportati rispettivamente nelle Tabelle 6.25, 6.26, 6.27 assieme alle dimensioni delle cavità cellulari.

Orientazione anelli rispetto al gradiente	RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione Lumen ( $\mu\text{m}$ )	Media senza direzione obliqua ( $\mu\text{m}$ )
Parallela	80	10	1.3486	0.58654	17.4	18.9
Parallela	80	10	1.45045	0.63084	19.5	18.9
Perpendicolare	80	10	1.47288	0.64059	20.1	18.9
Perpendicolare	80	10	1.40983	0.61317	18.6	18.9
Obliqua	80	10	1.44201	0.62717	19.3	-
Obliqua	80	10	1.4918	0.64882	20.5	-

**Tabella 6.25**

Orientazione anelli rispetto al gradiente	RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione Lumen ( $\mu\text{m}$ )	Media senza direzione obliqua ( $\mu\text{m}$ )
Parallela	80	12	1.48253	0.645	22.3	24.6
Perpendicolare	80	12	1.50387	0.65429	22.9	24.6
Parallela	80	12	1.57839	0.68671	25.2	24.6
Perpendicolare	80	12	1.6511	0.71834	28.1	24.6
Obliqua	80	12	1.57714	0.68616	25.2	-
Obliqua	80	12	1.60258	0.69723	26.1	-
Obliqua	80	12	1.61132	0.70103	26.4	-

**Tabella 6.26**

Orientazione anelli rispetto al gradiente	RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione Lumen ( $\mu\text{m}$ )	Media senza direzione obliqua ( $\mu\text{m}$ )
Perpendicolare	80	14	1.355	0.59077	20.8	21.3
Parallela	80	14	1.35833	0.59222	20.9	21.3
Parallela	80	14	1.36691	0.59596	21.1	21.3
Perpendicolare	80	14	1.42033	0.61925	22.4	21.3
Obliqua	80	14	1.4092	0.6144	22.1	-
Obliqua	80	14	1.41904	0.61869	22.4	-
Obliqua	80	14	1.39028	0.60615	21.6	-

**Tabella 6.27**

Usando invece la tecnica PFGSE per il tempo di diffusione pari a  $\Delta = 4$  ms si sono ottenuti i seguenti risultati:

Orientazione anelli rispetto al gradiente	RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione Lumen ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )
Parallela	74	4	1.94363	0.84535	29.5	31.7
Perpendicolare	74	4	1.8981	0.82555	26.2	31.7
Perpendicolare	74	4	2.00304	0.87119	35.4	31.7
Parallela	74	4	2.00578	0.87238	35.8	31.7

**Tabella 6.28**

Confrontando i valori ottenuti analizzando le immagini con il microscopio ottico con quelli ricavati dalle tecniche PFGSTE e PFGSE si sono ottenuti i seguenti risultati:

TECNI CHE	LUMEN PRIMATICCIO DIREZIONE RADIALE (*) ( $\mu\text{m}$ )	LUMEN TARDIVO DIREZIONE RADIALE (**) ( $\mu\text{m}$ )	LUMEN PRIMATICCIO DIREZIONE TANGENZIALE (*) ( $\mu\text{m}$ )	LUMEN TARDIVO DIREZIONE TANGENZIALE (**) ( $\mu\text{m}$ )	MEDIA PESATA LUMEN ( $\mu\text{m}$ )
OTTICO	27.1	5.3	32.4	12.7	RAD: 18.2 TAN: 24.4 Media: 21.3
PFGSTE	-	-	-	-	21.6
PFGSE	-	-	-	-	31.7

**Tabella 6.29** (\*) La percentuale di legno primaticcio nel campione di pino giallo è del 59.3%.

(\*\*) La percentuale di legno tardivo nel campione di pino giallo è del 40.7%.

I valori del coefficiente di diffusione misurati con la tecnica PFGSTE per il campione di ramino per i tempi di diffusione pari a  $\Delta = 10, 12, 14$  ms sono riportati rispettivamente nelle Tabelle 6.30, 6.31, 6.32 assieme alle dimensioni delle cavità cellulari.

Per il ramino, come per gli altri legni duri analizzati, non verranno riportati come nei legni precedenti l'orientazione delle fibre rispetto al gradiente poiché in questi campioni non compaiono gli anelli.

RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione pori ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )
78	10	1.02685	0.4466	13.0	13.3
78	10	0.9626	0.41866	12.4	13.3
78	10	1.0316	0.44867	13.1	13.3
78	10	1.15118	0.50068	14.4	13.3
78	10	1.07274	0.46656	13.5	13.3
78	10	1.05043	0.45686	13.3	13.3

**Tabella 6.30**

RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione pori ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )
79	12	1.18243	0.51444	16.3	15.8
79	12	1.01965	0.44362	14.2	15.8
79	12	1.1999	0.52204	16.5	15.8
79	12	1.13922	0.49564	15.7	15.8
79	12	1.13148	0.49227	15.6	15.8
79	12	1.18001	0.51338	16.2	15.8

**Tabella 6.31**

RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione pori ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )
79	14	0.92755	0.4044	14.3	14.6
79	14	0.98481	0.42937	14.9	14.6
79	14	0.99731	0.43482	15.1	14.6
79	14	0.8448	0.36832	13.5	14.6
79	14	0.97555	0.42533	14.8	14.6
79	14	0.95901	0.41812	14.7	14.6

**Tabella 6.32**

Usando invece la tecnica PFGSE per il tempo di diffusione pari a  $\Delta = 4$  ms si sono ottenuti i seguenti risultati:

RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione pori ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )
74	4	1.45849	0.63435	12.5	14.2
74	4	1.67645	0.72914	16.8	14.2
74	4	1.46591	0.63757	12.6	14.2
74	4	1.57319	0.68423	14.4	14.2
74	4	1.51913	0.66072	13.4	14.2
74	4	1.61109	0.70072	15.2	14.2

**Tabella 6.33**

Confrontando invece i dati ricavati analizzando le immagini SEM del ramino (Figura 6-4) e quelli ottenuti con il microscopio ottico con i dati ricavati dalle tecniche PFGSTE e PFGSE si ottiene la seguente tabella:

TECNICHE	VASI ( $\mu\text{m}$ )	RAGGI ( $\mu\text{m}$ )	FIBRE ( $\mu\text{m}$ )	DIMENSIONE PORI ( $\mu\text{m}$ )
SEM	134.8	-	15.6	-
OTTICO	Larghezza: 155 Altezza: 159.5 Media: 157.3	Lunghezza: 73.2 Larghezza: 8.1	Larghezza: 16.2 Altezza: 12.7 Media: 14.5	Larghezza: 16.5 Altezza: 16.6 Media: 16.6
PFGSTE	-	-	-	14.6
PFGSE	-	-	-	14.2

**Tabella 6.34**



I valori del coefficiente di diffusione misurati con la tecnica PFGSTE per il campione di faggio per i tempi di diffusione pari a  $\Delta = 10, 12, 14$  ms sono riportati rispettivamente nelle Tabelle 6.35, 6.36, 6.37 assieme alle dimensioni delle cavità cellulari.

RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione pori ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )
79	10	1.42629	0.62033	19.0	17.2
79	10	1.41064	0.61352	18.7	17.2
80	10	1.2805	0.55692	16.3	17.2
80	10	1.21845	0.52993	15.3	17.2
80	10	1.37795	0.5993	18.0	17.2
80	10	1.26842	0.55167	16.1	17.2

**Tabella 6.35**

RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione pori ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )
80	12	1.3779	0.59948	19.7	20.1
80	12	1.53327	0.66708	23.7	20.1
80	12	1.29283	0.56247	18.1	20.1
80	12	1.47261	0.64069	22.0	20.1
80	12	1.32989	0.57859	18.8	20.1
80	12	1.27829	0.55614	17.8	20.1
80	12	1.42731	0.62098	20.8	20.1

**Tabella 6.36**

RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione pori ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )
79	14	1.17333	0.51156	17.5	16.7
79	14	1.13886	0.49653	16.9	16.7
79	14	1.1232	0.4897	16.7	16.7
79	14	1.16346	0.50726	17.3	16.7
79	14	1.01305	0.44168	15.3	16.7
79	14	1.10898	0.4835	16.5	16.7

**Tabella 6.37**

Usando invece la tecnica PFGSE per il tempo di diffusione pari a  $\Delta = 4$  ms si sono ottenuti i seguenti risultati:

RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione pori ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )
75	4	1.69923	0.73905	17.5	15.2
75	4	1.63967	0.71315	15.9	15.2
75	4	1.61233	0.70126	15.3	15.2
75	4	1.5189	0.66062	13.4	15.2
75	4	1.54782	0.6732	14.0	15.2
75	4	1.6157	0.70272	15.3	15.2

**Tabella 6.38**

Confrontando i valori ottenuti analizzando le immagini con il microscopio ottico con quelli ricavati dalle tecniche PFGSTE e PFGSE si sono ottenuti i seguenti risultati:

TEC NI CHE	VASI ( $\mu\text{m}$ )	PARENCHIMA ( $\mu\text{m}$ )	FIBRE ( $\mu\text{m}$ )	RAGGI ( $\mu\text{m}$ )	DIMENSIONE PORI ( $\mu\text{m}$ )
OTTI CO	Larghezza: 60.1 Altezza: 45.6 Media: 52.9	Larghezza: 8 Altezza: 8.7 Media: 8.4	Larghezza fibre: 3.8 Altezza fibre: 3 Media: 3.4	Lunghezza: 52.5 Larghezza: 3.7	Larghezza: 5.1 Altezza: 4.3 Media: 4.7
PFG STE	-	-	-	-	18
PFGSE	-	-	-	-	15.2

**Tabella 6.39**

I valori del coefficiente di diffusione misurati con la tecnica PFGSTE per il campione di noce per i tempi di diffusione pari a  $\Delta = 10, 12, 14$  ms sono riportati rispettivamente nelle Tabelle 6.40, 6.41, 6.42 assieme alle dimensioni delle cavità cellulari.

RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione pori ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )
80	10	1.10176	0.47918	13.9	14.7
80	10	1.21874	0.53006	15.4	14.7
80	10	1.03251	0.44906	13.1	14.7
80	10	1.08972	0.47395	13.7	14.7
80	10	1.2995	0.56518	16.6	14.7
80	10	1.22917	0.5346	15.5	14.7

**Tabella 6.40**

RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione pori ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )
81	12	1.04464	0.45449	14.5	15.8
81	12	1.26401	0.54993	17.6	15.8
81	12	1.03699	0.45116	14.4	15.8
81	12	1.08646	0.47268	15.0	15.8
81	12	1.17945	0.51314	16.2	15.8
81	12	1.24351	0.54101	17.2	15.8

**Tabella 6.41**

RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione pori ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )
82	14	0.97834	0.42655	14.9	13.8
82	14	0.85958	0.37477	13.6	13.8
82	14	0.83118	0.36239	13.4	13.8
82	14	0.82556	0.35994	13.3	13.8
82	14	0.94689	0.41283	14.5	13.8
82	14	0.76522	0.33363	12.8	13.8

**Tabella 6.42**

Usando invece la tecnica PFGSE per il tempo di diffusione pari a  $\Delta = 4$  ms si sono ottenuti i seguenti risultati:

RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione pori ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )
75	4	1.5737	0.68446	14.5	13.0
75	4	1.43528	0.62425	12.1	13.0
75	4	1.51873	0.66055	13.4	13.0
75	4	1.40231	0.60991	11.7	13.0
75	4	1.58656	0.69005	14.7	13.0
75	4	1.40351	0.61043	11.7	13.0

**Tabella 6.43**

Confrontando i valori ottenuti analizzando le immagini con il microscopio ottico con quelli ricavati dalle tecniche PFGSTE e PFGSE si sono ottenuti i seguenti risultati:

TECNICHE	VASI ( $\mu\text{m}$ )	FIBRE ( $\mu\text{m}$ )	PARENCHIMA ( $\mu\text{m}$ )	RAGGI ( $\mu\text{m}$ )	DIMENSIONE PORI ( $\mu\text{m}$ )
OTTICO	Larghezza: 109.8 Altezza: 142.7 Media: 126.3	Larghezza: 2.4 Altezza: 1.5 Media: 2	Larghezza: 17.6 Altezza: 12.8 Media: 15.2	Lunghezza: 45.5 Larghezza: 7.4	Larghezza: 12.5 Altezza: 12.8 Media: 12.7
PFGSTE	-				14.8
PFGSE	-				13

**Tabella 6.44**

I valori del coefficiente di diffusione misurati con la tecnica PFGSTE per il campione di balsa per i tempi di diffusione pari a  $\Delta = 10, 12, 14$  ms sono riportati rispettivamente nelle Tabelle 6.45, 6.46, 6.47 assieme alle dimensioni delle cavità cellulari.

RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione pori ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )
73	10	1.56426	0.68033	22.6	25.5
73	10	1.69858	0.73875	27.6	25.5
73	10	1.55469	0.67617	22.3	25.5
73	10	1.70799	0.74285	28.1	25.5
73	10	1.61395	0.70195	24.2	25.5
73	10	1.70661	0.74225	28.0	25.5

**Tabella 6.45**

RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione pori ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )
73	12	1.69104	0.73572	29.9	29.3
73	12	1.76213	0.76665	33.9	29.3
73	12	1.59931	0.69581	26.0	29.3
73	12	1.60359	0.69767	26.1	29.3
73	12	1.62075	0.70514	26.8	29.3
73	12	1.74912	0.76099	33.1	29.3

**Tabella 6.46**

RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione pori ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )
76	14	1.42721	0.62225	22.6	23.1
76	14	1.41082	0.6151	22.2	23.1
76	14	1.53715	0.67018	25.8	23.1
76	14	1.31212	0.57207	19.9	23.1
76	14	1.54538	0.67377	26.1	23.1
76	14	1.4057	0.61287	22.0	23.1

**Tabella 6.47**

Usando invece la tecnica PFGSE per il tempo di diffusione pari a  $\Delta = 4$  ms si sono ottenuti i seguenti risultati:

RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione pori ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )
68	4	1.73767	0.75577	18.7	24.1
68	4	1.76033	0.76563	19.5	24.1
68	4	1.84194	0.80112	22.9	24.1
68	4	1.85213	0.80555	23.5	24.1
68	4	1.89359	0.82359	25.9	24.1
68	4	1.98954	0.86532	33.9	24.1

**Tabella 6.48**

Confrontando invece i dati ricavati analizzando le immagini SEM della balsa (Figura 6-3) e quelli ottenuti con il microscopio ottico con i dati ricavati dalle tecniche PFGSTE e PFGSE si ottiene la seguente tabella:

TECNICHE	VASI ( $\mu\text{m}$ )	RAGGI ( $\mu\text{m}$ )	FIBRE E PARENCHIMA ( $\mu\text{m}$ )	DIMENSIONE PORI ( $\mu\text{m}$ )
SEM	210.4	-	27.2	-
OTTICO	Larghezza: 215.8 Altezza: 215.5 Media: 215.7	Lunghezza: 84 Larghezza: 12.7	Larghezza: 27.3 Altezza: 28.8 Media: 28.1	Larghezza: 22.2 Altezza: 24.7 Media: 23.5
PFGSTE	-		-	26
PFGSE	-		-	24.1

**Tabella 6.49**

I valori del coefficiente di diffusione misurati con la tecnica PFGSTE per il campione di tulipifero per i tempi di diffusione pari a  $\Delta = 10, 12, 14$  ms sono riportati rispettivamente nelle Tabelle 6.50, 6.51, 6.52 assieme alle dimensioni delle cavità cellulari.

RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione pori ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )
78	10	1.29474	0.56311	16.5	18.9
78	10	1.5316	0.66613	21.6	18.9
78	10	1.60624	0.69859	23.9	18.9
78	10	1.26129	0.54857	16.0	18.9
78	10	1.37867	0.59962	18.0	18.9
78	10	1.33165	0.57917	17.1	18.9

**Tabella 6.50**

RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione pori ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )
78	12	1.50706	0.65567	22.9	22.7
78	12	1.41321	0.61484	20.5	22.7
78	12	1.57288	0.68431	25.0	22.7
78	12	1.37905	0.59998	19.8	22.7
78	12	1.5806	0.68767	25.3	22.7
78	12	1.49739	0.65147	22.7	22.7

**Tabella 6.51**

RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione pori ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )
79	14	1.16496	0.50791	17.3	18.8
79	14	1.33182	0.58066	20.3	18.8
79	14	1.29897	0.56634	19.7	18.8
79	14	1.13857	0.49641	16.9	18.8
79	14	1.25605	0.54763	18.8	18.8
79	14	1.29631	0.56518	19.6	18.8

**Tabella 6.52**

Usando invece la tecnica PFGSE per il tempo di diffusione pari a  $\Delta = 4$  ms si sono ottenuti i seguenti risultati:

RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione pori ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )
73	4	1.95536	0.85045	30.5	23.1
73	4	1.67647	0.72915	16.8	23.1
73	4	1.91735	0.83392	27.5	23.1
73	4	1.86767	0.81231	24.3	23.1
73	4	1.73054	0.75267	18.4	23.1
73	4	1.80707	0.78596	21.3	23.1

**Tabella 6.53**

Dalle tecniche PFGSTE e PFGSE si sono ottenuti quindi i seguenti risultati:

TECNICHE	DIMENSIONE PORI ( $\mu\text{m}$ )
PFGSTE	20.1
PFGSE	23.1

**Tabella 6.54**

I valori del coefficiente di diffusione misurati con la tecnica PFGSTE per il campione di pioppo per il tempo di diffusione pari a  $\Delta = 12$  ms sono riportati nella Tabella 6.55 assieme alle dimensioni delle cavità cellulari.

RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione pori ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )
81	12	1.25642	0.54746	17.5	17.4
82	12	1.27807	0.55689	17.8	17.4
82	12	1.25783	0.54807	17.5	17.4
82	12	1.20383	0.52454	16.6	17.4

**Tabella 6.55**

Confrontando i valori ottenuti con il microscopio ottico con quelli ricavati dalla tecnica PFGSTE si ottiene la seguente tabella:

TECNICHE	VASI ( $\mu\text{m}$ )	FIBRE E PARENCHIMA ( $\mu\text{m}$ )	RAGGI ( $\mu\text{m}$ )	DIMENSIONE PORI ( $\mu\text{m}$ )
OTTICO	Larghezza: 146.8 Altezza: 121.3 Media: 134.1	Larghezza: 17.9 Altezza: 17.9 Media: 17.9	Lunghezza: 121.2 Larghezza: 7.7	Larghezza: 20.3 Altezza: 19.8 Media: 20.1
PFGSTE	-	-	-	17.4

**Tabella 6.56**



I valori del coefficiente di diffusione misurati con la tecnica PFGSTE per il campione di douglasia per il tempo di diffusione pari a  $\Delta = 12$  ms sono riportati nella Tabella 6.57.

Orientazione raggi rispetto al gradiente	RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	Dimensione Lumen ( $\mu\text{m}$ )	Media senza direzione obliqua ( $\mu\text{m}$ )
Parallela	78	12	1.66818	0.72688	28.9	23.7
Perpendicolare	78	12	1.31705	0.57388	18.5	23.7
Obliqua	78	12	1.48688	0.64788	22.4	-
Obliqua	78	12	1.50727	0.65676	23	-

**Tabella 6.57**

Confrontando i valori ottenuti con il microscopio ottico con quelli ricavati dalla tecnica PFGSTE si ottiene la seguente tabella:

TECNICHE	RAGGI ( $\mu\text{m}$ )	DIMENSIONE LUMEN ( $\mu\text{m}$ )
OTTICO	Lunghezza: 79.8 Larghezza: 7.1	Larghezza: 31.1 Altezza: 21.1 Media: 26.1
PFGSTE	-	23.7

**Tabella 6.58**

Nella tabella sottostante sono elencati per i diversi campioni di legno la dimensione media ricavata con il microscopio ottico e quella ricavata dalle tecniche PFGSTE e PFGSE, ed infine lo scarto % tra i valori ricavati con queste due tecniche e quelli misurati al microscopio ottico.

CAMPIONI	DIM. OTTICO ( $\mu m$ )	DIM. PFGSTE ( $\mu m$ )	Scarto % PFGSTE	DIM. PFGSE ( $\mu m$ )	Scarto % PFGSE
PINO	23.6	19.1	19.1%	22.8	3.4%
ABETE	33.1	20.1	39.3%	22.2	32.9%
LARICE	26.8	17.7	33.9%	19.9	25.7%
PINO GIALLO	21.3	21.6	1.4%	31.7	48.8%
DOUGLASIA	26.1	23.7	9.2%	-	-
RAMINO	16.6	14.6	12%	14.2	14.5%
FAGGIO	4.7	18	282.9%	15.2	223.4%
NOCE	12.7	14.8	16.5%	13	2.4%
BALSA	23.5	26	10.6%	24.1	2.6%
PIOPPA	20.1	17.4	13.4%	-	-

**Tabella 6.59**

Come si vede nella tabella, per molti campioni c'è una buona corrispondenza tra la dimensione media delle cellule ricavata con le tecniche PGF e quella fornita dal microscopio ottico.

Lo scarto % maggiore lo si riscontra nel campione di faggio per il quale ipotizziamo che non sia più rispettata la seconda condizione di Narrow Pulse Approximation (vedi paragrafo 3.4.3).

## 6.6 CPMG eseguite sui campioni di legno

Come detto nel paragrafo 6.2, prima di aver eseguito le CPMG sui campioni si sono effettuate per ogni campione delle misure di  $T_1$  in modo da capire il valore di RD da inserire nelle CPMG.

Le CPMG sui vari campioni sono state eseguite con il probe relativo.

I parametri inseriti nella tabella 'Acquisition Parameter Table' e nella tabella 'Application Configuration Table' dell'applicazione t2\_cp\_mb sono stati riassunti per ciascun campione nella seguente tabella:

CAMPIONI	NS	RD (s)	RG	$\tau$ $\mu s$	Number of points
PINO	64	3	77	200	4000
ABETE	64	3	75	200	4000
LARICE	64	4	77	200	4000

PINO GIALLO	64	3	76	200	4000
DOUGLASIA	64	5	79	200	5000
RAMINO	64	10	78	200	8000
FAGGIO	64	5	80	200	8000
NOCE	64	14	80	200	10000
BALSA	64	13	74	200	10000
TULIPIFERO	64	8	76	200	8000
PIOPPO	64	11	81	200	11000

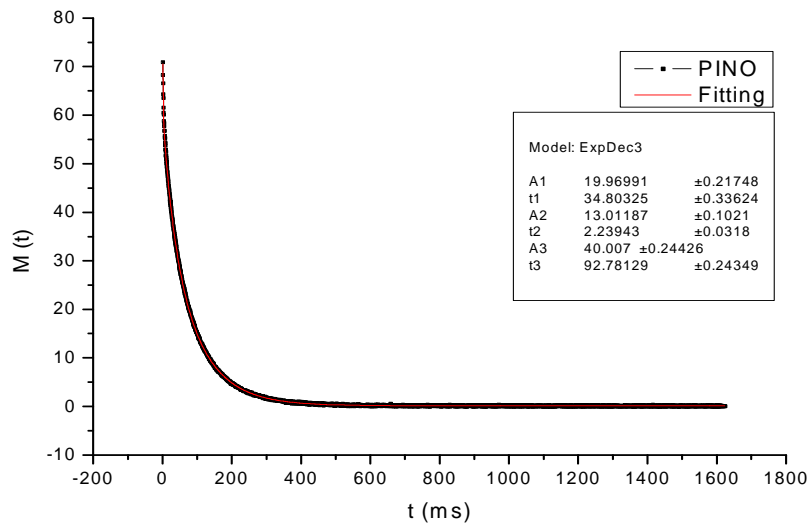
**Tabella 6.60**

Il valore di  $\tau$  usato nelle CPMG è di 200  $\mu s$  in modo che nei valori di magnetizzazione campionati con la CPMG non rientri il contributo dei protoni della matrice solida.

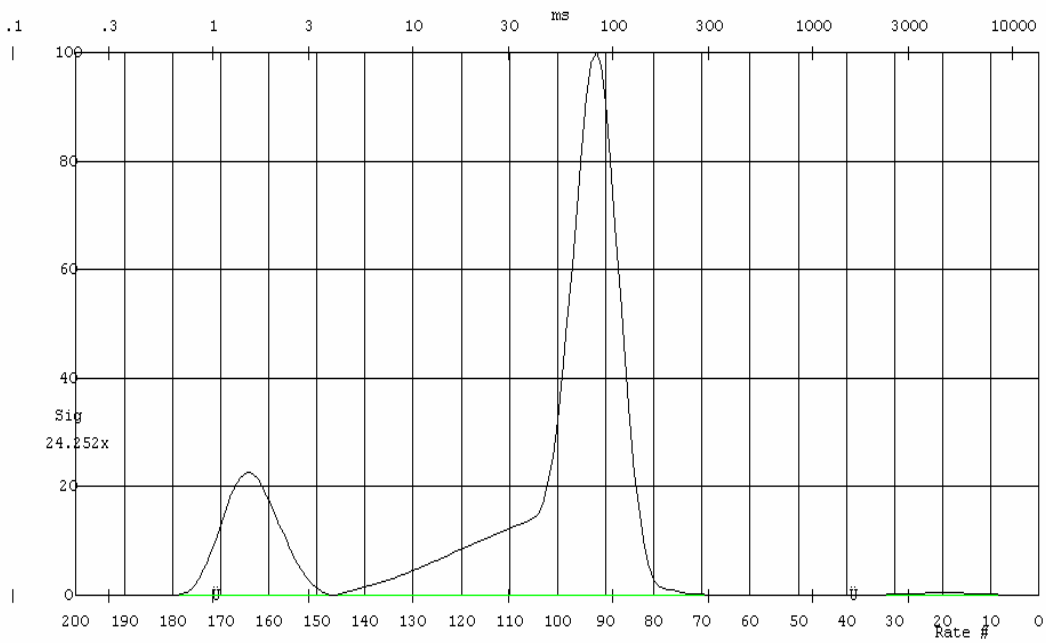
Nelle Figure 6-34, 6-36, 6-38, 6-40, 6-42, 6-44, 6-46, 6-48, 6-50, 6-52, 6-54 sono rappresentate rispettivamente per il campione di pino, abete, larice, pino giallo, douglasia, ramino, faggio, noce, balsa, tulipifero e pioppo il decadimento della magnetizzazione ottenuto tramite le CPMG.

Nelle Figure 6-35, 6-37, 6-39, 6-41, 6-43, 6-45, 6-47, 6-49, 6-51, 6-53, 6-55 invece sono rappresentate rispettivamente per il campione di pino, abete, larice, pino giallo, douglasia, ramino, faggio, noce, balsa, tulipifero e pioppo le distribuzioni dei tempi di rilassamento trasversali ottenute con il programma UPEN.

Nelle tabelle 6.61, 6.62, 6.63, 6.64, 6.65, 6.66, 6.67, 6.68, 6.69, 6.70, 6.71 vengono riportati i valori delle componenti di rilassamento trasversale e le rispettive ampiezze trovate eseguendo il Fitting (tri-esponenziale per i campioni di pino, abete, larice, pino giallo, douglasia, balsa e tulipifero; tetra-esponenziale per il campione di ramino, faggio, noce e pioppo) sui dati ottenuti con la CPMG attraverso il programma Origin e confrontandoli con quelli ottenuti dal programma UPEN.



**Figura 6-34** CPMG eseguita sul campione di pino.



**Figura 6-35** UPEN eseguito sul campione di pino.

PROGRAMMA	$T_1$ (ms)	$A_1$	$T_2$ (ms)	$A_2$	$T_3$ (ms)	$A_3$
ORIGIN	2.2	13.0 (17.8%)	34.8	19.9 (27.3%)	92.8	40 (54.9%)
UPEN ( $T_2$ picco)	1.5	-	81.2	-	-	-

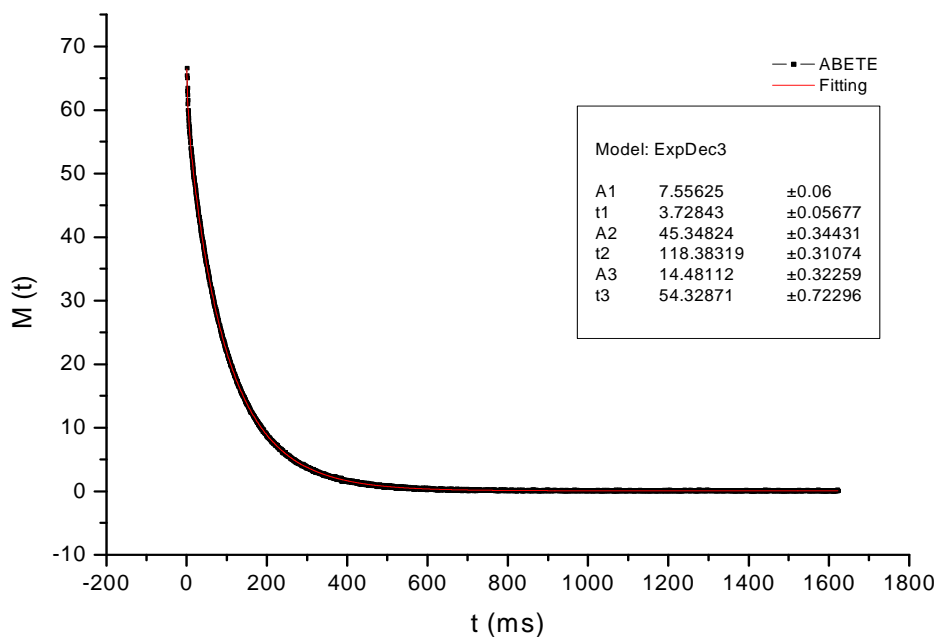
**Tabella 6.61**

La prima campana corrispondente al  $T_2 = 2.2$  ms rappresenta l'acqua legata, mentre la seconda e la terza componente trovate con Origin corrispondono rispettivamente al tempo di rilassamento dell'acqua contenuta nelle cellule del legno tardivo e di quello primaticcio.

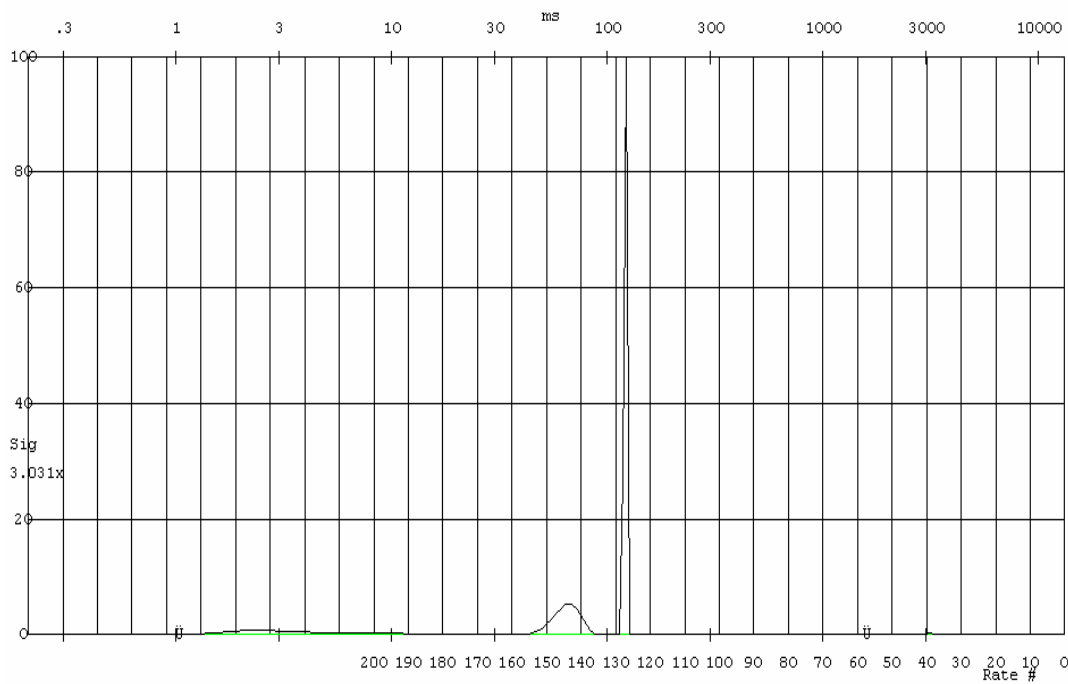
Togliendo alla terza componente ottenuta con Origin il contributo 'bulk' si ottiene un  $T_2$  pari a 95.9 ms.

Associando a questo tempo di rilassamento la dimensione media delle cellule del legno primaticcio ottenuta con il microscopio ottico ( $27.5 \mu\text{m}$ ) e assumendo come forma del poro quella di un prisma a base quadrata si ottiene un valore di relassività superficiale pari a  $\rho = 71.7 \mu\text{m} / \text{s}$ .

Scalando questo valore di relassività per la seconda componente di  $T_2$  corretta del fattore 'bulk' si ottiene una dimensione di cellula per il legno tardivo pari a  $10.1 \mu\text{m}$ , mentre con il microscopio ottico si è trovato  $11.8 \mu\text{m}$ .



**Figura 6-36** CPMG eseguita sul campione di abete.



**Figura 6-37** UPEN eseguito sul campione di abete.

PROGRAMMA	$T_1$ (ms)	$A_1$	$T_2$ (ms)	$A_2$	$T_3$ (ms)	$A_3$
ORIGIN	3.7	7.6 (11.3%)	54.3	14.5 (21.5%)	118.4	45.3 (67.2%)
UPEN	3.7	(13.1%)	62.1	(25.2%)	120	(61.5%)

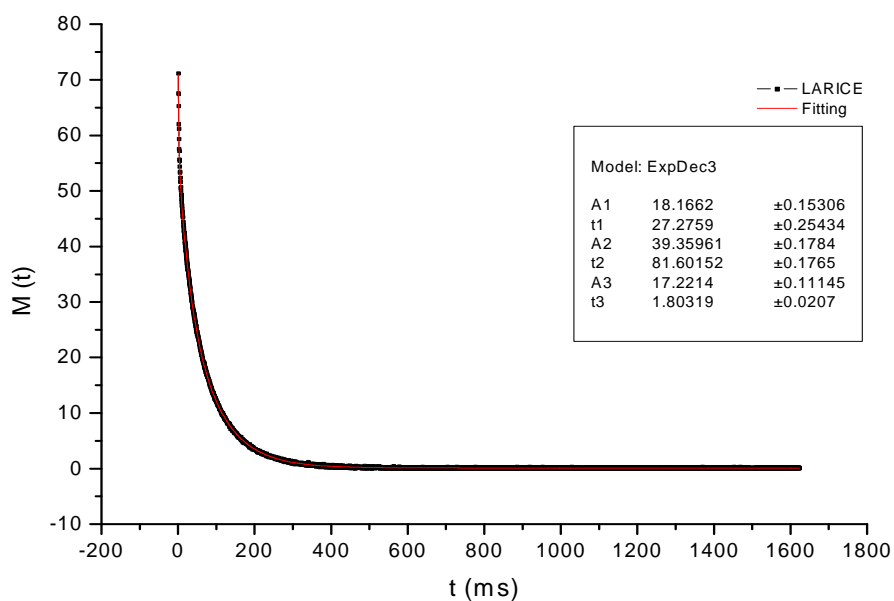
**Tabella 6.62**

La prima campana corrispondente al  $T_2 = 3.7$  ms rappresenta l'acqua legata, mentre la seconda e la terza campana corrispondono rispettivamente al tempo di rilassamento dell'acqua contenuta nelle cellule del legno tardivo e di quello primaticcio.

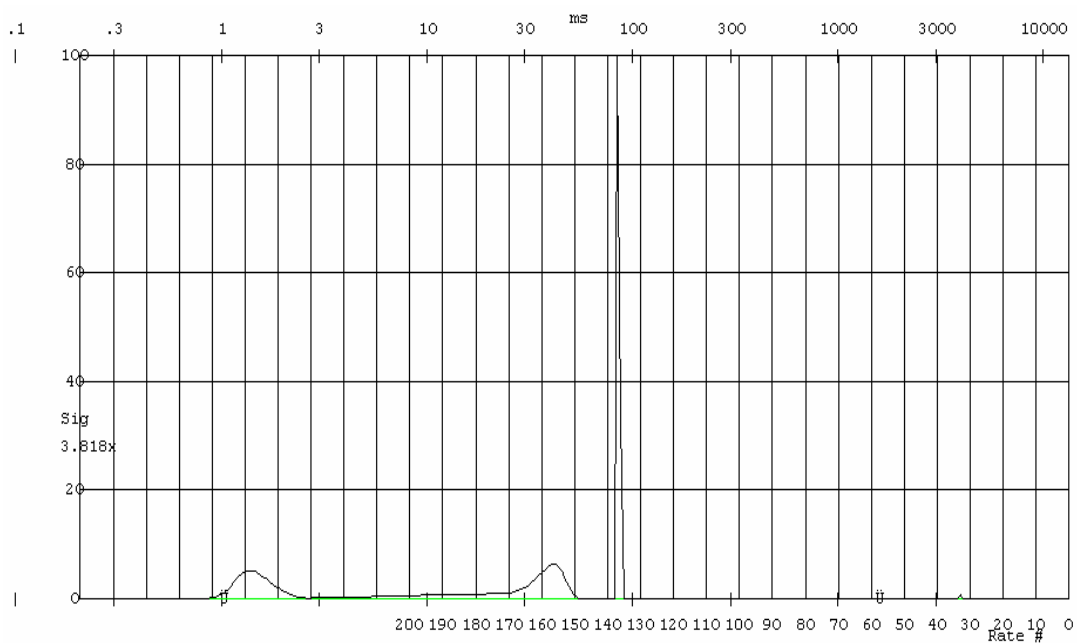
Togliendo alla terza componente ottenuta con Origin il contributo 'bulk' si ottiene un  $T_2$  pari a 123.4 ms.

Associando a questo tempo di rilassamento la dimensione media delle cellule del legno primaticcio ottenuta con il microscopio ottico (35.9  $\mu\text{m}$ ) e assumendo come forma del poro quella di un prisma a base quadrata si ottiene un valore di relassività superficiale pari a  $\rho = 72.7 \mu\text{m} / \text{s}$ .

Scalando questo valore di relassività per la seconda componente di  $T_2$  corretta del fattore 'bulk' si ottiene una dimensione di cellula per il legno tardivo pari a 16.1  $\mu\text{m}$ , mentre con il microscopio ottico si è trovato 13.2  $\mu\text{m}$ .



**Figura 6-38** CPMG eseguita sul campione di larice.



**Figura 6-39** UPEN eseguito sul campione di larice.

PROGRAMMA	$T_1$ (ms)	$A_1$	$T_2$ (ms)	$A_2$	$T_3$ (ms)	$A_3$
ORIGIN	1.8	17.2 (23%)	27.3	18.2 (24.3%)	81.6	39.4 (52.7%)
UPEN	1.4	22.1%	27.5	32.2%	84.4	45.5%

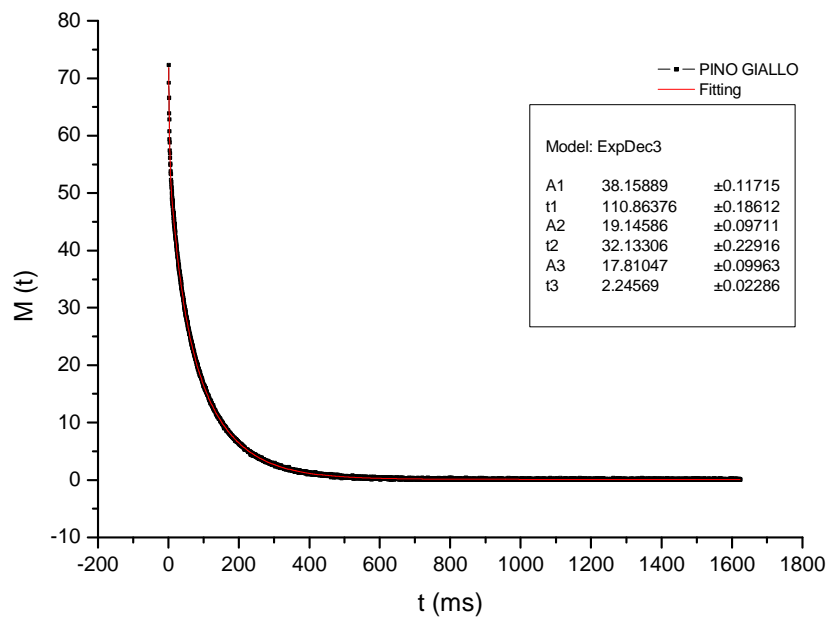
**Tabella 6.63**

La prima campana corrispondente al  $T_2 = 1.8$  ms rappresenta l'acqua legata, mentre la seconda e la terza campana corrispondono rispettivamente al tempo di rilassamento dell'acqua contenuta nelle cellule del legno tardivo e di quello primaticcio.

Togliendo alla terza componente ottenuta con Origin il contributo 'bulk' si ottiene un  $T_2$  pari a 83.9 ms.

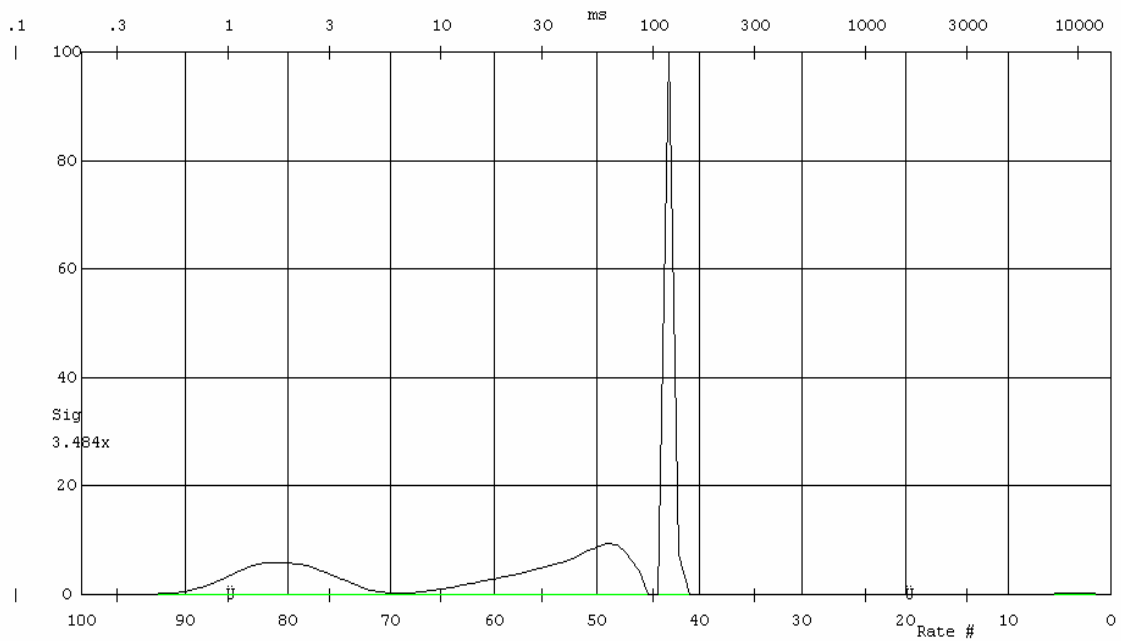
Associando a questo tempo di rilassamento la dimensione media delle cellule del legno primaticcio ottenuta con il microscopio ottico (31.2  $\mu\text{m}$ ) e assumendo come forma del poro quella di un prisma a base quadrata si ottiene un valore di relassività superficiale pari a  $\rho = 92.9 \mu\text{m}/\text{s}$ .

Scalando questo valore di relassività per la seconda componente di  $T_2$  corretta del fattore 'bulk' si ottiene una dimensione di cellula per il legno tardivo pari a 10.2  $\mu\text{m}$ , mentre con il microscopio ottico si è trovato 12.6  $\mu\text{m}$ .



**Figura 6-40** CPMG eseguita sul campione di pino giallo.





**Figura 6-41** UPEN eseguito sul campione di pino giallo.

PROGRAMMA	$T_1$ (ms)	$A_1$	$T_2$ (ms)	$A_2$	$T_3$ (ms)	$A_3$
ORIGIN	2.2	17.8 (23.7%)	32.1	19.1 (25.4%)	110.9	38.2 (50.9%)
UPEN	1.8	24.4%	38.8	35.7%	118	39.7%

**Tabella 6.64**

La prima campana corrispondente al  $T_2 = 2.2$  ms rappresenta l'acqua legata, mentre la seconda e la terza campana corrispondono rispettivamente al tempo di rilassamento dell'acqua contenuta nelle cellule del legno tardivo e di quello primaticcio.

Togliendo alla terza componente ottenuta con Origin il contributo 'bulk' si ottiene un  $T_2$  pari a 115.3 ms.

Associando a questo tempo di rilassamento la dimensione media delle cellule del legno primaticcio ottenuta con il microscopio ottico ( 29.8  $\mu\text{m}$ ) e assumendo come forma del poro quella di un prisma a base quadrata si ottiene un valore di relassività superficiale pari a  $\rho = 64.6 \mu\text{m} / \text{s}$ .

Scalando questo valore di relassività per la seconda componente di  $T_2$  corretta del fattore 'bulk' si ottiene una dimensione di cellula per il legno tardivo pari a 8.4  $\mu\text{m}$ , mentre con il microscopio ottico si è trovato 9  $\mu\text{m}$ .

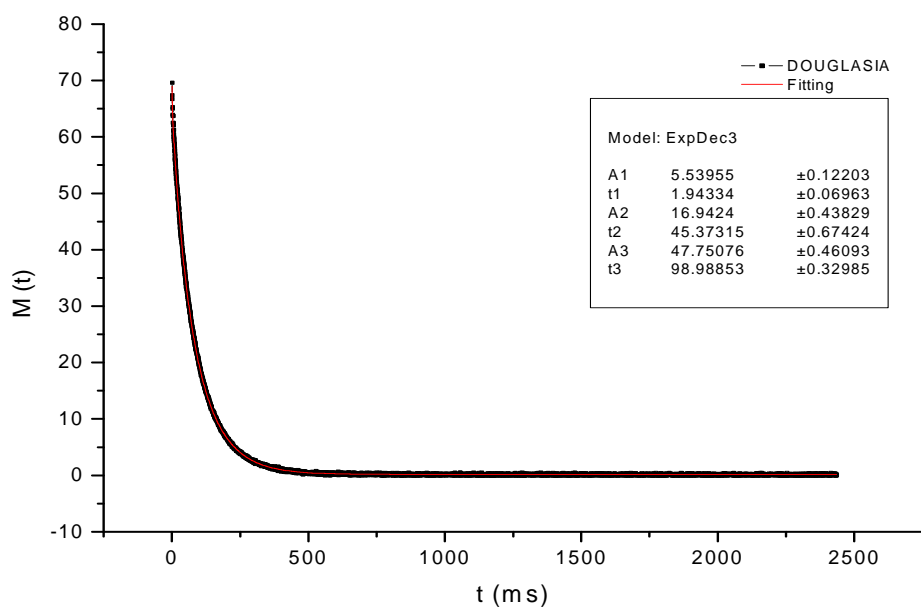


Figura 6-42 CPMG eseguita sul campione di douglasia.

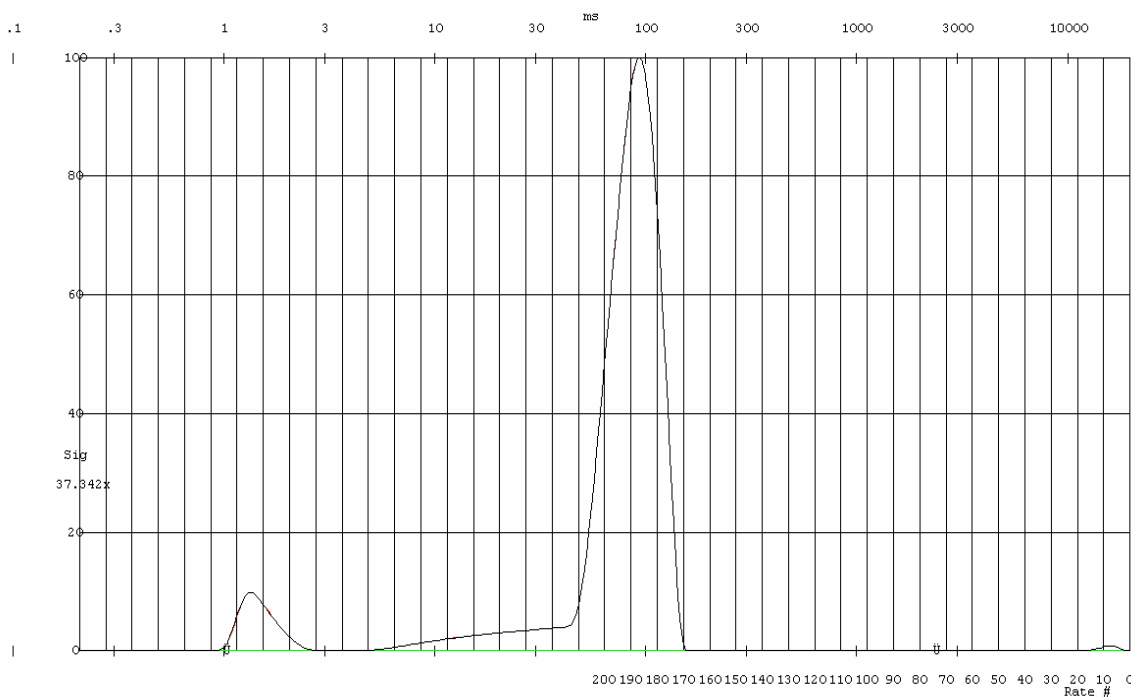


Figura 6-43 UPEN eseguito sul campione di douglasia.

PROGRAMMA	$T_1$ (ms)	$A_1$	$T_2$ (ms)	$A_2$	$T_3$ (ms)	$A_3$
ORIGIN	1.9	5.5 (7.8%)	45.4	16.9 (24.1%)	99.0	47.8 (68.1%)
UPEN ( $T_2$ medio)	1.4	6.1%	77.5	93.6%	-	-

Tabella 6.65

La prima campana corrispondente al  $T_2 = 1.9$  ms rappresenta l'acqua legata mentre la terza campana rispecchia il tempo di rilassamento dell'acqua contenuta nelle tracheidi.

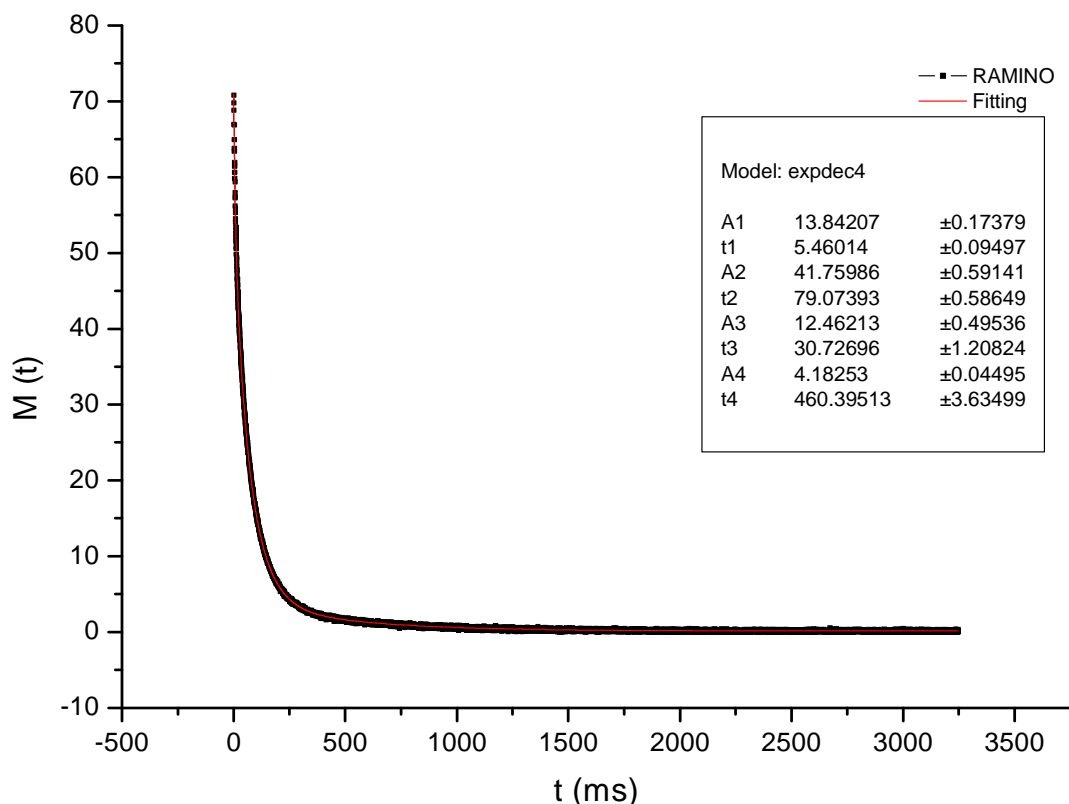
La componente intermedia probabilmente rappresenta il tempo di rilassamento dell'acqua confinata nei raggi.

Togliendo alla terza componente ottenuta con Origin il contributo 'bulk' si ottiene un  $T_2$  pari a 102.5 ms.

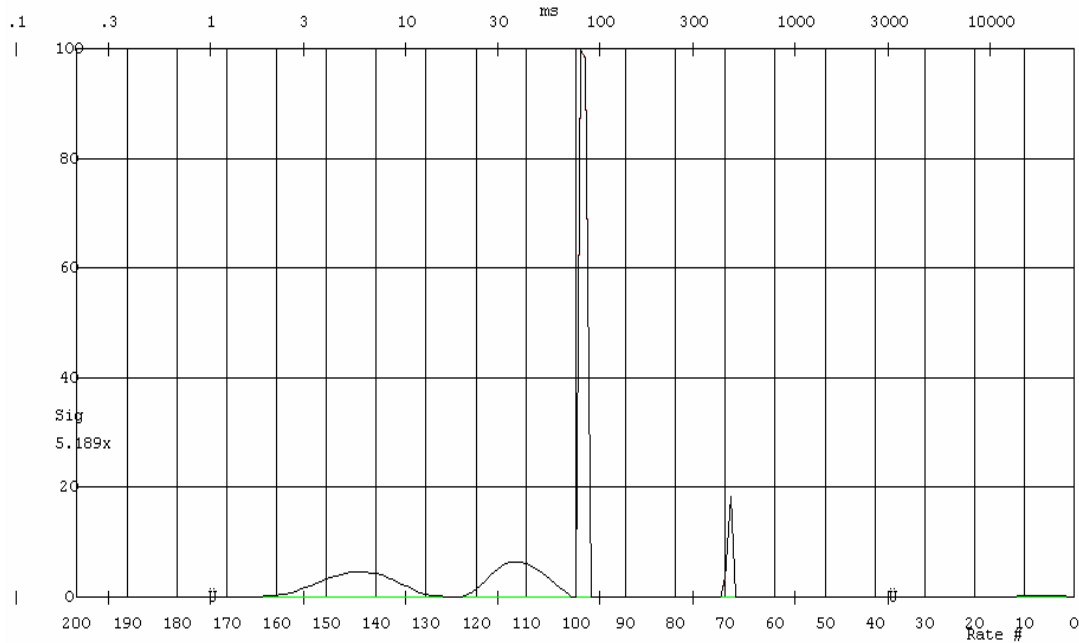
Associando a questo tempo di rilassamento la dimensione media delle cellule delle tracheidi ottenuta con il microscopio ottico (26.1  $\mu\text{m}$ ) e assumendo come forma del poro quella di un prisma a base quadrata si ottiene un valore di relassività superficiale pari a  $\rho = 63.7 \mu\text{m} / \text{s}$ .

Scalando questo valore di relassività per la seconda componente di  $T_2$  corretta del fattore 'bulk' si ottiene una dimensione di cellula pari a 11.8  $\mu\text{m}$ .

Probabilmente la seconda componente è da attribuire al rilassamento dell'acqua nei raggi la cui dimensione, misurata con il microscopio ottico, è di 7.1  $\mu\text{m}$ .



**Figura 6-44** CPMG eseguita sul campione di ramino.



**Figura 6-45** UPEN eseguito sul campione di ramino.

PROGRAMMA	$T_1$ (ms)	$A_1$	$T_2$ (ms)	$A_2$	$T_3$ (ms)	$A_3$	$T_4$ (ms)	$A_4$
ORIGIN	5.5	13.8 (19.1%)	30.7	12.5 (17.3%)	79.1	41.8 (57.8%)	460.4	4.2 (5.8%)
UPEN	5.6	20.9%	37.4	20.8%	80.8	52.5%	456	5.7%

**Tabella 6.66**

La prima campana, il cui tempo di rilassamento trasversale è pari a 5.5 ms rappresenta l'acqua legata mentre il tempo di rilassamento corrispondente alla quarta campana rappresenta l'acqua contenuta negli elementi vasali.

Togliendo alla quarta componente ottenuta con Origin il contributo 'bulk' si ottiene un  $T_2$  pari a 547 ms.

Associando a questo tempo di rilassamento la dimensione media degli elementi vasali ottenuta con il microscopio ottico (157.3  $\mu\text{m}$ ) e assumendo come forma del poro quella di un cilindro si ottiene un valore di relassività superficiale pari a  $\rho = 71.9 \mu\text{m} / \text{s}$ .

Scalando questo valore di relassività per la terza componente di  $T_2$  corretta del fattore 'bulk' si ottiene una dimensione di cellula pari a 23.4  $\mu\text{m}$  mentre alla seconda componente corrisponde un valore di cellula pari a 8.9  $\mu\text{m}$ .

La dimensione media dei pori delle fibre trovata con il microscopio ottico è di 14.5  $\mu\text{m}$ , però osservando i dati raccolti attraverso l'analisi delle immagini con il programma WinCell si può

osservare che ci sono fibre più grandi le cui dimensioni possono assumere anche valori di 22,23,34 e 25  $\mu\text{m}$  e fibre più piccole che assumono valori anche di 5,6 e 7  $\mu\text{m}$ .

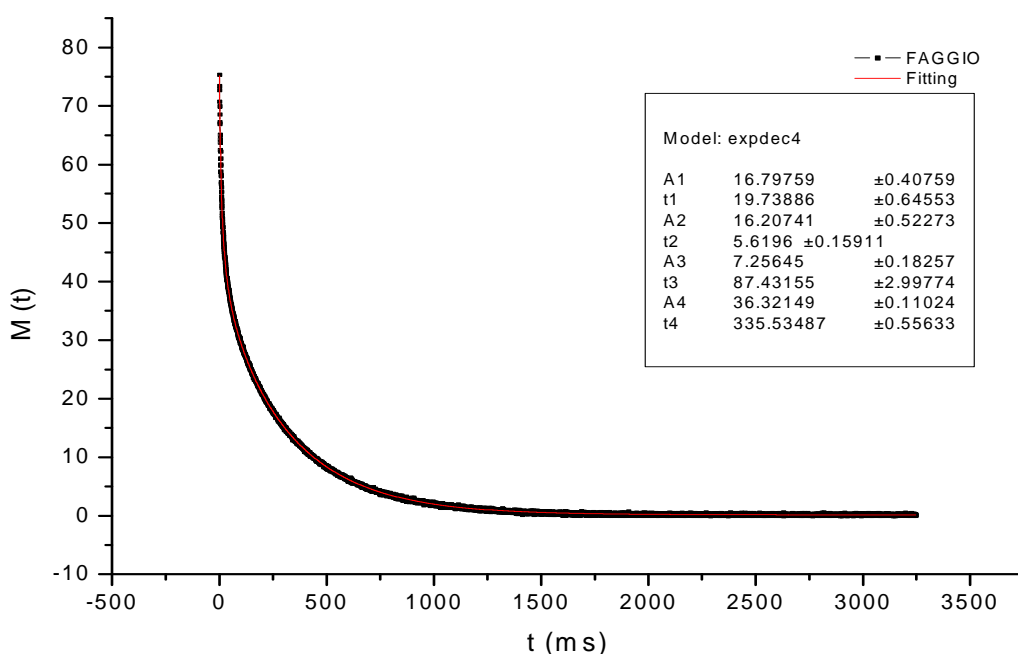
In mezzo a questi due estremi dimensionali vi sono fibre che assumono dei valori intermedi tra i due limiti sopra indicati.

Anche le immagini ottenute sia al microscopio ottico sia con il SEM mostrano visibilmente che nel campione di ramino è presente una classe di fibre più piccola e con dimensione circa la metà rispetto a quelle più grandi.

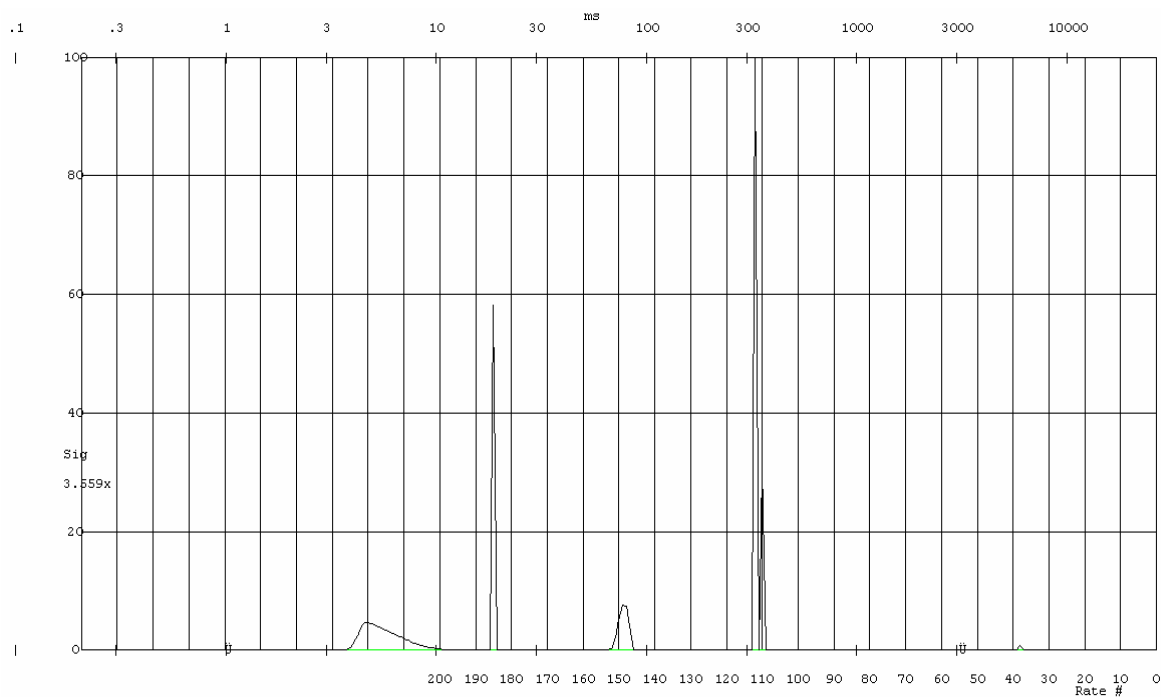
La terza campana quindi rispecchia il tempo di rilassamento dell'acqua confinata nella classe di fibre più grande con pori dell'ordine del 20  $\mu\text{m}$  mentre la seconda campana rappresenta il tempo di rilassamento dell'acqua nelle fibre più piccole che hanno dimensioni sui 10  $\mu\text{m}$ .

La seconda campana, oltre a rappresentare le fibre più piccole, rispecchia anche il tempo di rilassamento dell'acqua all'interno dei raggi.

Infatti, la larghezza dei raggi misurata con il microscopio ottico è di: 8.1  $\mu\text{m}$ .



**Figura 6-46** CPMG eseguita sul campione di faggio.



**Figura 6-47** UPEN eseguito sul campione di faggio.

PROGRAMMA	$T_1$ (ms)	$A_1$	$T_2$ (ms)	$A_2$	$T_3$ (ms)	$A_3$	$T_4$ (ms)	$A_4$
ORIGIN	5.6	16.2 (21.1%)	19.7	16.8 (21.9%)	87.4	7.3 (9.5%)	335.5	36.3 (47.5%)
UPEN	5.5	20.9%	18.5	21.2%	76.7	9.7%	331.4	47.8%

**Tabella 6.67**

La prima campana, il cui tempo di rilassamento trasversale è pari a 5.6 ms rappresenta l'acqua legata mentre il tempo di rilassamento corrispondente alla quarta campana rispecchia l'acqua contenuta negli elementi vasali.

Togliendo alla quarta componente ottenuta con Origin il contributo 'bulk' si ottiene un  $T_2$  pari a 379.4 ms.

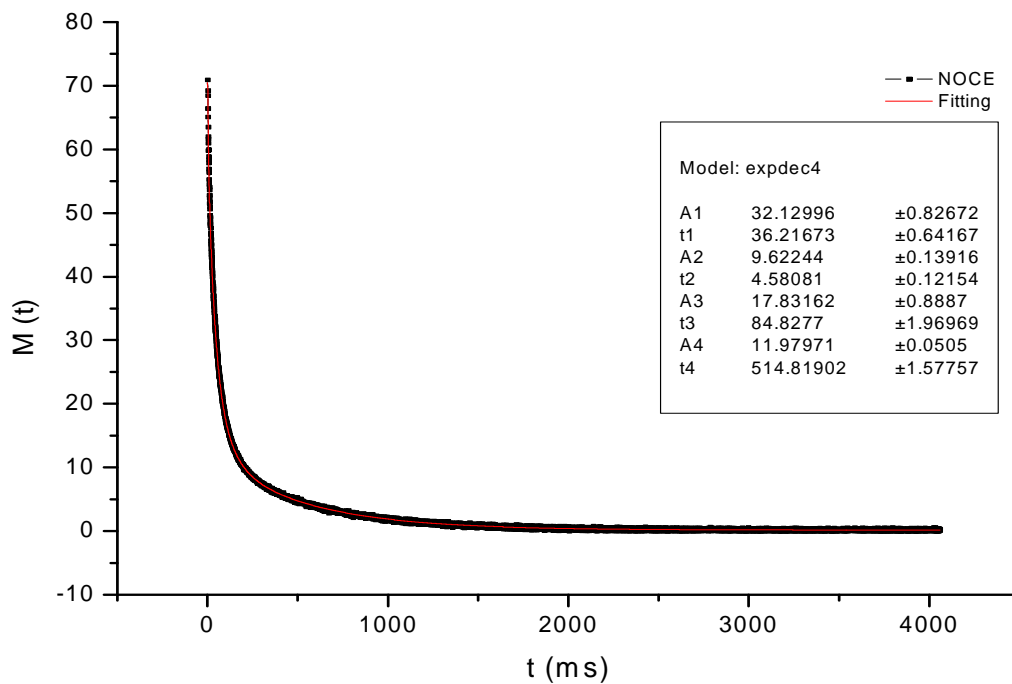
Associando a questo tempo di rilassamento la dimensione media degli elementi vasali ottenuta con il microscopio ottico (52.9  $\mu\text{m}$ ) e assumendo come forma del poro quella di un cilindro si ottiene un valore di relassività superficiale pari a  $\rho = 34.9 \mu\text{m} / \text{s}$ .

Scalando questo valore di relassività per la terza componente di  $T_2$  corretta del fattore 'bulk' si ottiene una dimensione di cellula pari a 12.6  $\mu\text{m}$  mentre alla seconda componente corrisponde un valore di cellula pari a 2.8  $\mu\text{m}$ .

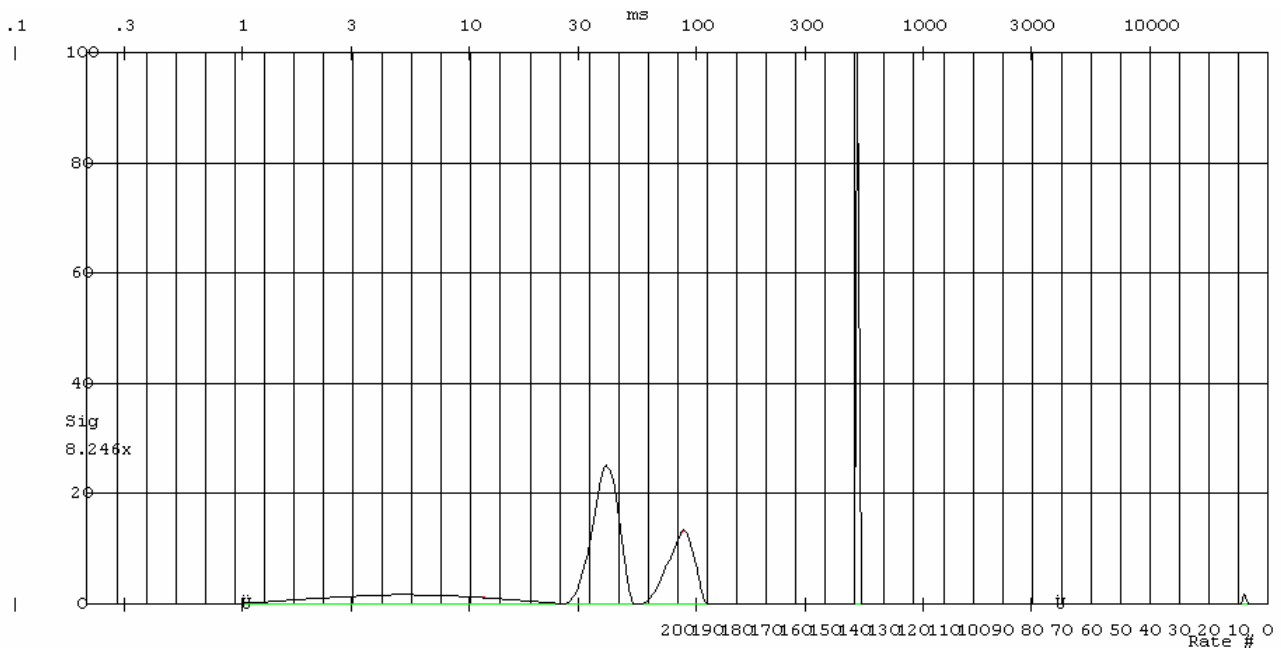
La terza campana rappresenta quindi il tempo di rilassamento dell'acqua all'interno delle cellule del parenchima assiale la cui dimensione, misurata con il microscopio ottico, è di 8.4  $\mu\text{m}$ .

La seconda campana rispecchia il tempo di rilassamento dell'acqua contenuta nelle fibre e probabilmente anche nei raggi.

Infatti, la larghezza media dei raggi trovata con il microscopio ottico è di 3.7  $\mu\text{m}$  mentre la dimensione media delle fibre è di 3.4  $\mu\text{m}$ .



**Figura 6-48** CPMG eseguita sul campione di noce.



**Figura 6-49** UPEN eseguito sul campione di noce.

PROGRAMMA	$T_1$ (ms)	$A_1$	$T_2$ (ms)	$A_2$	$T_3$ (ms)	$A_3$	$T_4$ (ms)	$A_4$
ORIGIN	4.6	9.6 (13.4%)	36.2	32.1 (44.9%)	84.8	17.8 (24.9%)	514.8	12 (16.8%)
UPEN	5.1	16.4%	38.8	43.9%	83.1	22.7%	507	16.8%

**Tabella 6.68**

La prima campana, il cui tempo di rilassamento trasversale è pari a 4.6 ms rappresenta l'acqua legata mentre il tempo di rilassamento corrispondente alla quarta campana rispecchia l'acqua confinata negli elementi vasali.

Togliendo alla quarta componente ottenuta con Origin il contributo 'bulk' si ottiene un  $T_2$  pari a 625.9 ms.

Associando a questo tempo di rilassamento la dimensione media degli elementi vasali ottenuta con il microscopio ottico (126.3  $\mu\text{m}$ ) e assumendo come forma del poro quella di un cilindro si ottiene un valore di relassività superficiale pari a  $\rho = 50.4 \mu\text{m} / \text{s}$ .

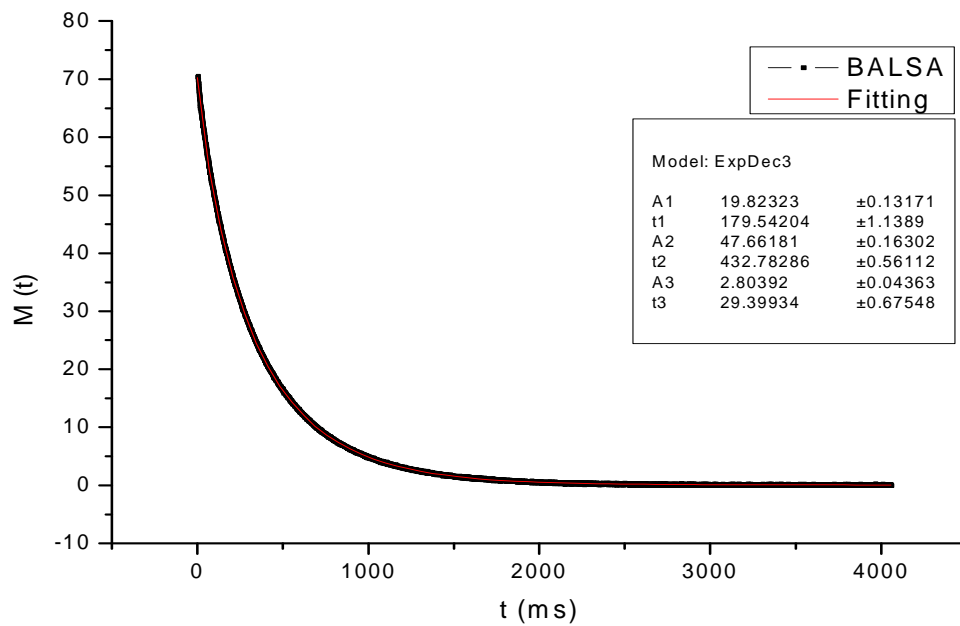
Scalando questo valore di relassività per la terza componente di  $T_2$  corretta del fattore 'bulk' si ottiene una dimensione di cellula pari a 17.6  $\mu\text{m}$  mentre alla seconda componente corrisponde un valore di cellula pari a 7.4  $\mu\text{m}$ .

La terza campana rappresenta quindi il tempo di rilassamento dell'acqua nelle cellule del parenchima assiale la cui dimensione, misurata con il microscopio ottico, è di 15.2  $\mu\text{m}$ .

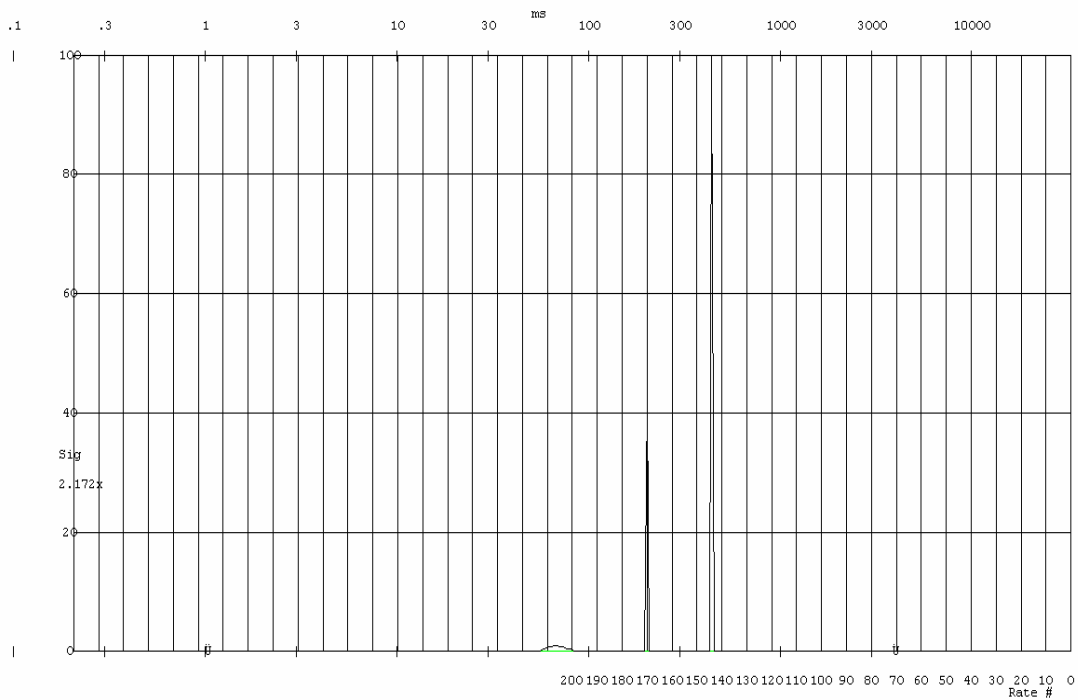


La seconda campana rispecchia il tempo di rilassamento dell'acqua contenuta nei raggi e nei pori delle fibre.

Si ricorda che la larghezza media dei raggi trovata con il microscopio ottico è di  $7.4 \mu\text{m}$  mentre la dimensione media dei pori delle fibre è di  $2 \mu\text{m}$ .



**Figura 6-50** CPMG eseguita sul campione di balsa.



**Figura 6-51** UPEN eseguito sul campione di balsa.

PROGRAMMA	$T_1$ (ms)	$A_1$	$T_2$ (ms)	$A_2$	$T_3$ (ms)	$A_3$
ORIGIN	29.4	2.8 (4%)	179.5	19.8 (28.2%)	432.8	47.7 (67.8%)
UPEN	35.4	7.4%	200	27.4%	436	64.8%

**Tabella 6.69**

Compare un picco per il tempo di 5ms da attribuirsi all'acqua legata la cui ampiezza è molto esigua.

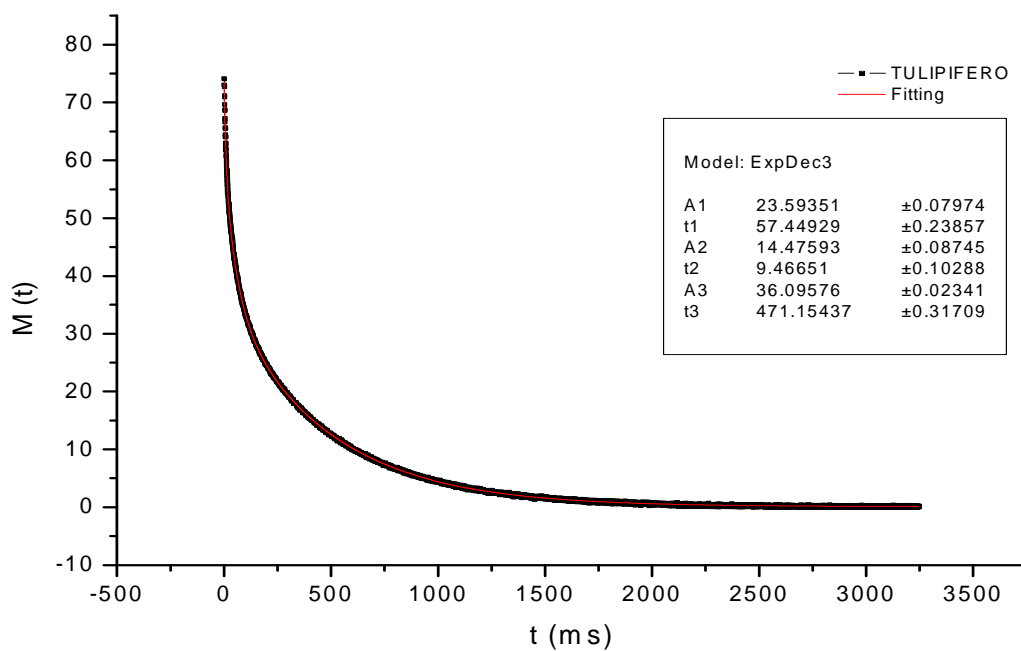
La terza campana visibile in figura 6-51 rispecchia il tempo di rilassamento dell'acqua negli elementi vasali.

Togliendo alla terza componente ottenuta con Origin il contributo 'bulk' si ottiene un  $T_2$  pari a 508.7 ms.

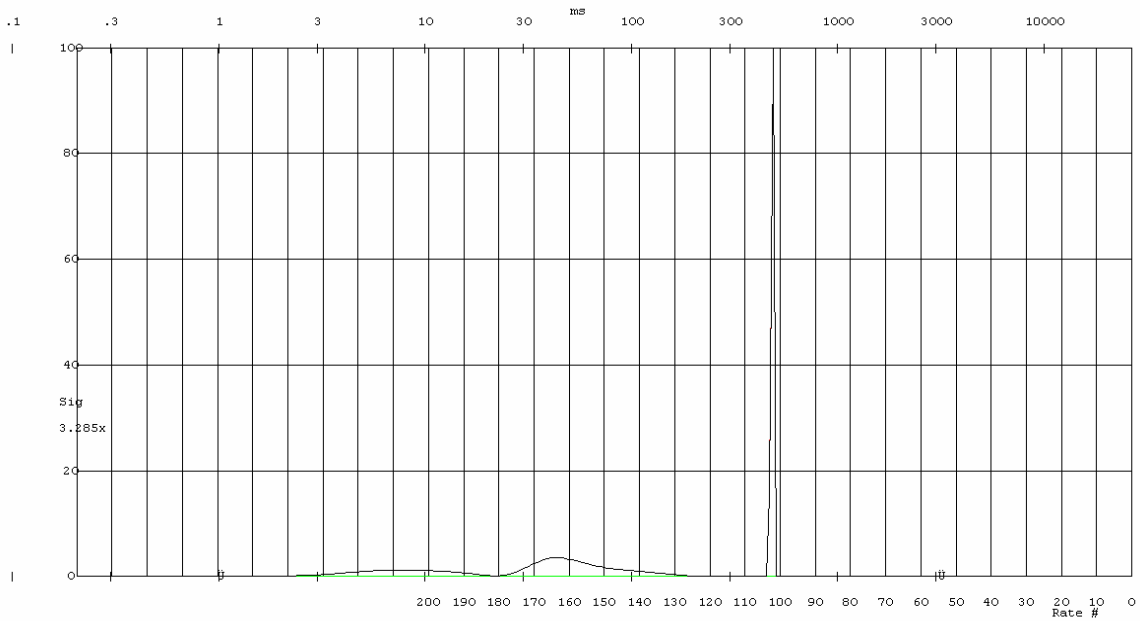
Associando a questo tempo di rilassamento la dimensione media degli elementi vasali ottenuta con il microscopio ottico (215.7  $\mu\text{m}$ ) e assumendo come forma del poro quella di un cilindro si ottiene un valore di relassività superficiale pari a  $\rho = 106 \mu\text{m} / \text{s}$ .

Scalando questo valore di rilassività per la seconda componente di  $T_2$  corretta del fattore 'bulk' si ottiene una dimensione di cellula pari a 81.1  $\mu\text{m}$  mentre alla prima componente corrisponde un valore di cellula pari a 12.6  $\mu\text{m}$ .

La prima componente è da attribuirsi al rilassamento dell'acqua all'interno dei raggi e verosimilmente anche al rilassamento dell'acqua contenuta nelle fibre e nel parenchima assiale. La seconda campana invece rappresenta un'altra classe di cellule non identificata dalle immagini eseguite con il microscopio ottico.



**Figura 6-52** CPMG eseguita sul campione di tulipifero.



**Figura 6-53** UPEN eseguito sul campione di tulipifero.

PROGRAMMA	$T_1$ (ms)	$A_1$	$T_2$ (ms)	$A_2$	$T_3$ (ms)	$A_3$
ORIGIN	9.5	14.5 (19.5%)	57.4	23.6 (31.8%)	471.2	36.1 (48.7%)
UPEN	7.3	17.6%	54.1	35.7%	479	46.6%

**Tabella 6.70**

La prima campana corrispondente al  $T_2 = 9.5$  ms rappresenta l'acqua legata mentre la terza campana probabilmente rispecchia il tempo di rilassamento dell'acqua all'interno degli elementi vasali.

La seconda invece potrebbe rispecchiare il tempo di rilassamento dell'acqua contenuta nelle fibre.

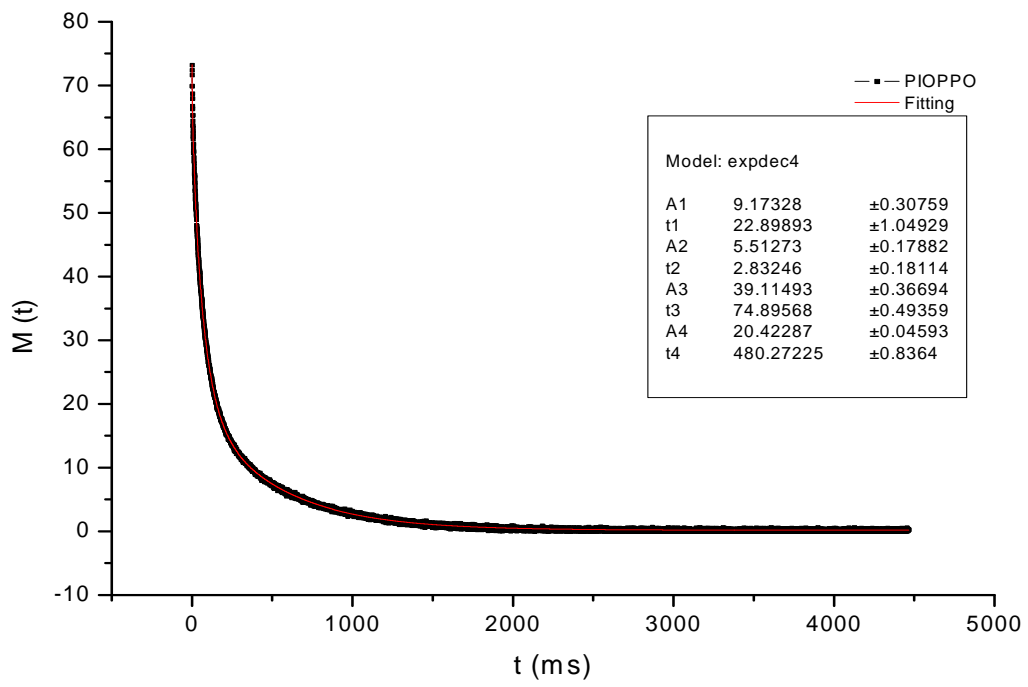


Figura 6-54

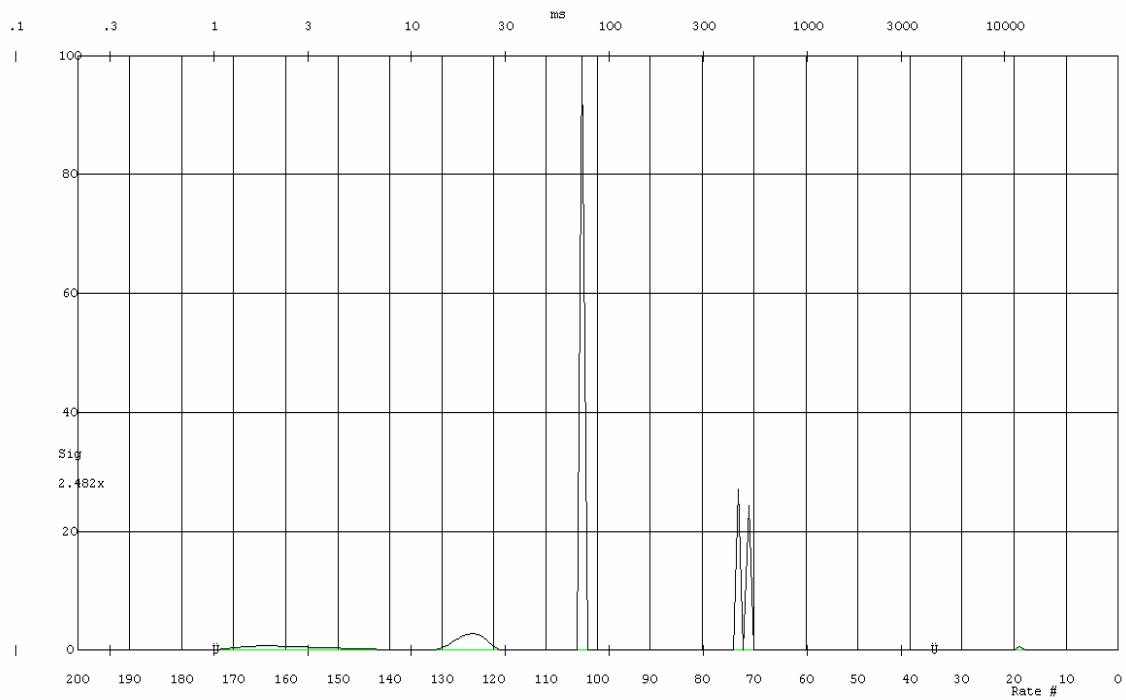


Figura 6-55

PROGRAMMA	$T_1$ (ms)	$A_1$	$T_2$ (ms)	$A_2$	$T_3$ (ms)	$A_3$	$T_4$ (ms)	$A_4$
ORIGIN	2.8	5.5 (7.4%)	22.9	9.2 (12.4%)	74.9	39.1 (52.7%)	480.3	20.4 (27.5%)
UPEN (medio)	2.4	7.7%	19.1	10.6%	72.4	53.7%	472.5	27.6%

**Tabella 6.71**

La prima campana, il cui tempo di rilassamento trasversale è pari a 2.8 ms rappresenta l'acqua legata mentre il tempo di rilassamento corrispondente alla quarta campana rispecchia l'acqua contenuta negli elementi vasali.

Togliendo alla quarta componente ottenuta con Origin il contributo 'bulk' si ottiene un  $T_2$  pari a 575.6 ms.

Associando a questo tempo di rilassamento la dimensione media degli elementi vasali ottenuta con il microscopio ottico (134.1  $\mu\text{m}$ ) e assumendo come forma del poro quella di un cilindro si ottiene un valore di relassività superficiale pari a  $\rho = 58.2 \mu\text{m} / \text{s}$ .

Scalando questo valore di relassività per la terza componente di  $T_2$  corretta del fattore 'bulk' si ottiene una dimensione di cellula pari a 17.9  $\mu\text{m}$  mentre alla seconda componente corrisponde un valore di cellula pari a 5.4  $\mu\text{m}$ .

La terza campana rappresenta il tempo di rilassamento dell'acqua contenuta nei pori delle fibre e del parenchima assiale la cui dimensione media al microscopio ottico risulta di 17.9  $\mu\text{m}$ .

La seconda campana rispecchia il tempo di rilassamento dell'acqua all'interno dei raggi la cui dimensione al microscopio ottico risulta di 7.7  $\mu\text{m}$ .

## 6.7 Confronto Mouse-Minispec su alcuni campioni di legno

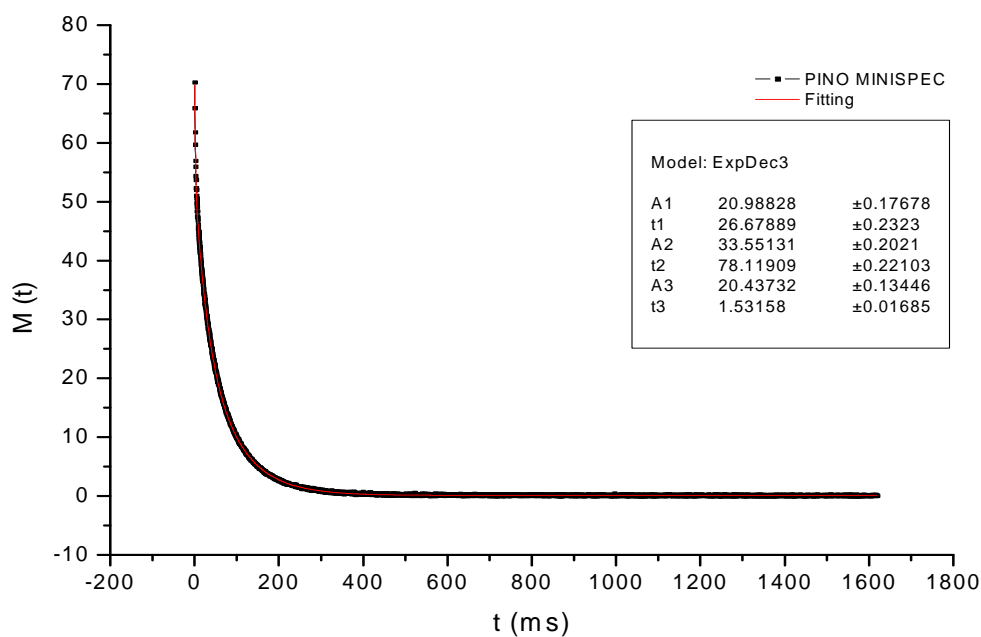
Cominciando dal campione di pino, i parametri impostati nello strumento per eseguire la CPMG sono:

Tecnica	RG	RD (s)	NS	$\tau$ ( $\mu$ s)	Number of points
CPMG	76	3	64	200	4000

**Tabella 6.72**

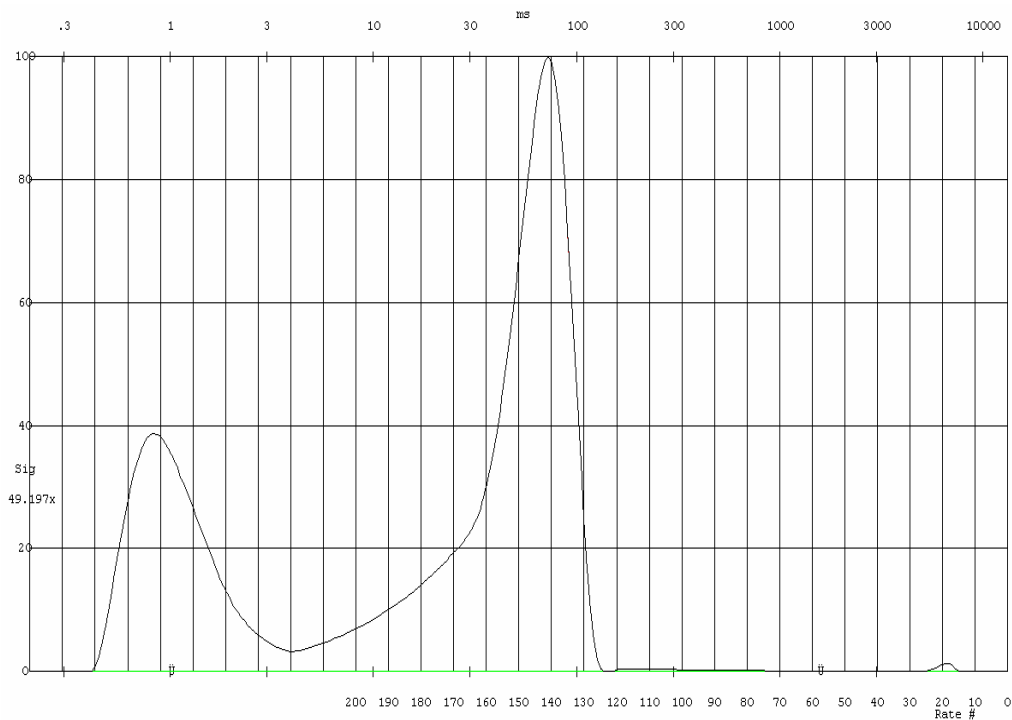
Il campione di pino analizzato per fare il confronto con il Mouse non è quello che è stato analizzato nel paragrafo 6.6 e 6.5.

Per il campione di pino, la CPMG eseguita con il Minispec ha fornito il seguente decadimento della magnetizzazione:



**Figura 6-56** CPMG eseguita con il Minispec sul campione di pino.

La distribuzione dei tempi di rilassamento trasversale ottenuta con UPEN è:



**Figura 6-57** Distribuzione dei  $T_2$  sul campione di pino ottenuta con il Minispec.

PROGRAMMA	$T_1$ (ms)	$A_1$	$T_2$ (ms)	$A_2$	$T_3$ (ms)	$A_3$
ORIGIN	1.5	20.4 (27.2%)	26.7	20.9 (27.9%)	78.1	33.6 (44.9%)
UPEN ( $T_2$ picco)	0.8	-	71.7	-	-	-

**Tabella 6.73**

Per analizzare il campione di pino con il Mouse, si sono ricavate due sezioni, una trasversale ed una radiale.

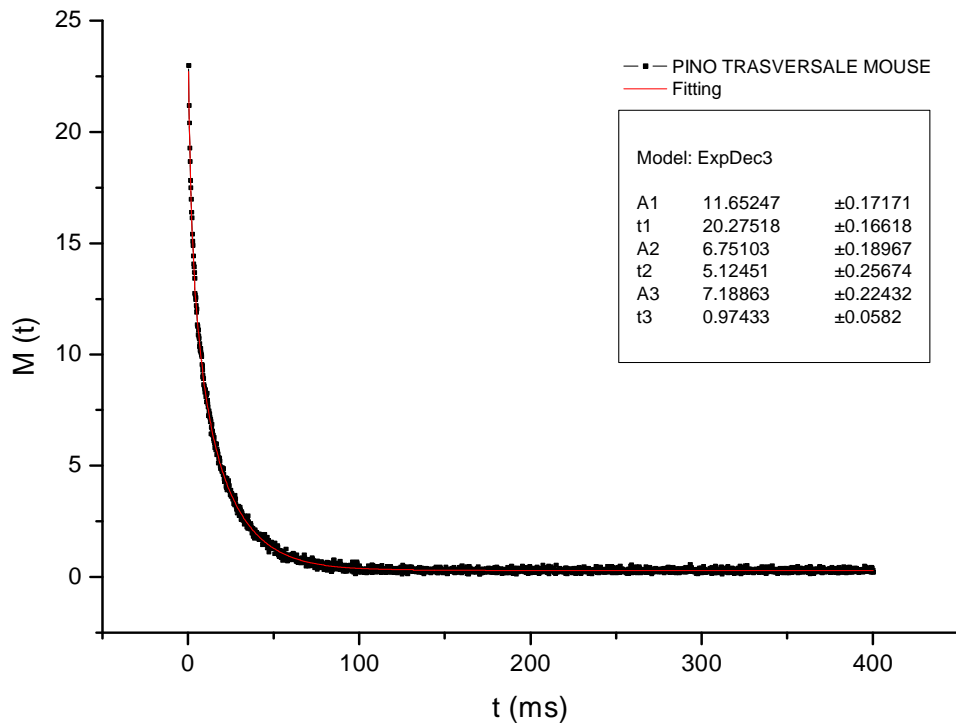
Per l'analisi della sezione trasversale con il Mouse, i parametri impostati nella CPMG sono riassunti nella tabella sottostante:

Tecnica	RG	RD (s)	NS	$\tau$ ( $\mu$ s)	Number of points
CPMG	90	3	256	100	2000

**Tabella 6.74**

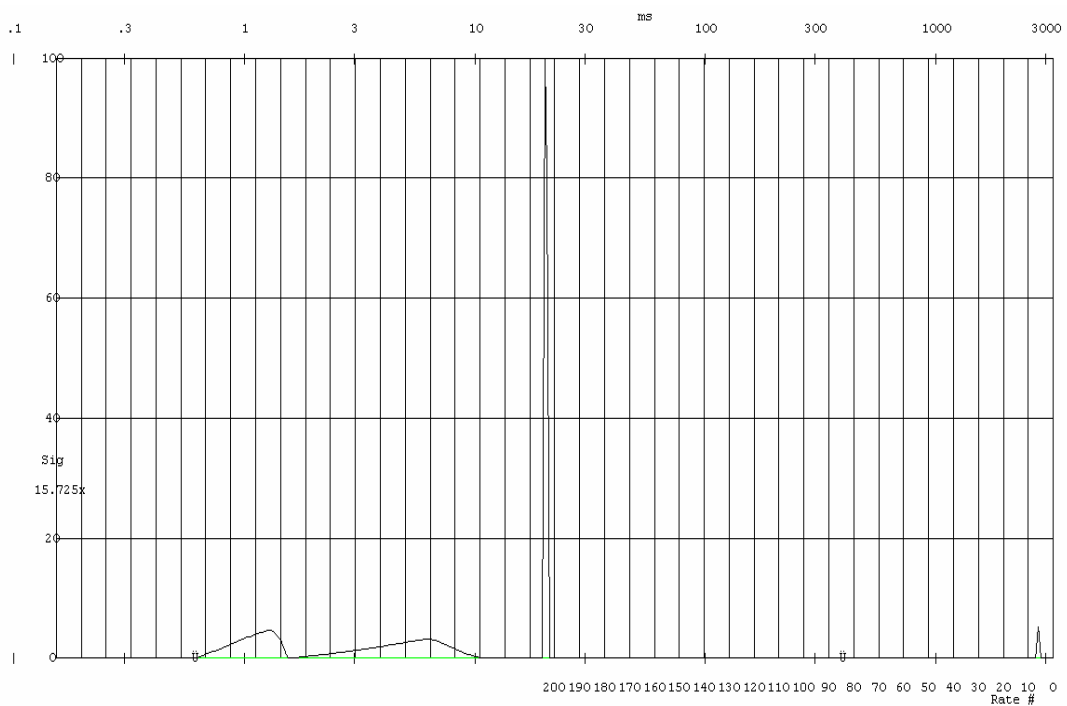


Per la sezione trasversale, la CPMG ha fornito il seguente decadimento:



**Figura 6-58** CPMG eseguita con il Mouse sulla sezione di pino trasversale.

La distribuzione dei tempi di rilassamento trasversale ottenuta con UPEN è:



**Figura 6-59** Distribuzione dei  $T_2$  sulla sezione di pino trasversale ottenuta con il Mouse.

PROGRAMMA	$T_1$ (ms)	$A_1$	$T_2$ (ms)	$A_2$	$T_3$ (ms)	$A_3$
ORIGIN	0.9	7.2 (28%)	5.1	6.8 (26.5%)	20.3	11.7 (45.5%)
UPEN ( $T_2$ picco)	1.3		6.2		20.1	
UPEN ( $T_2$ medio)	1.1	23.7%	4.8	29.1%	20.1	45.9%

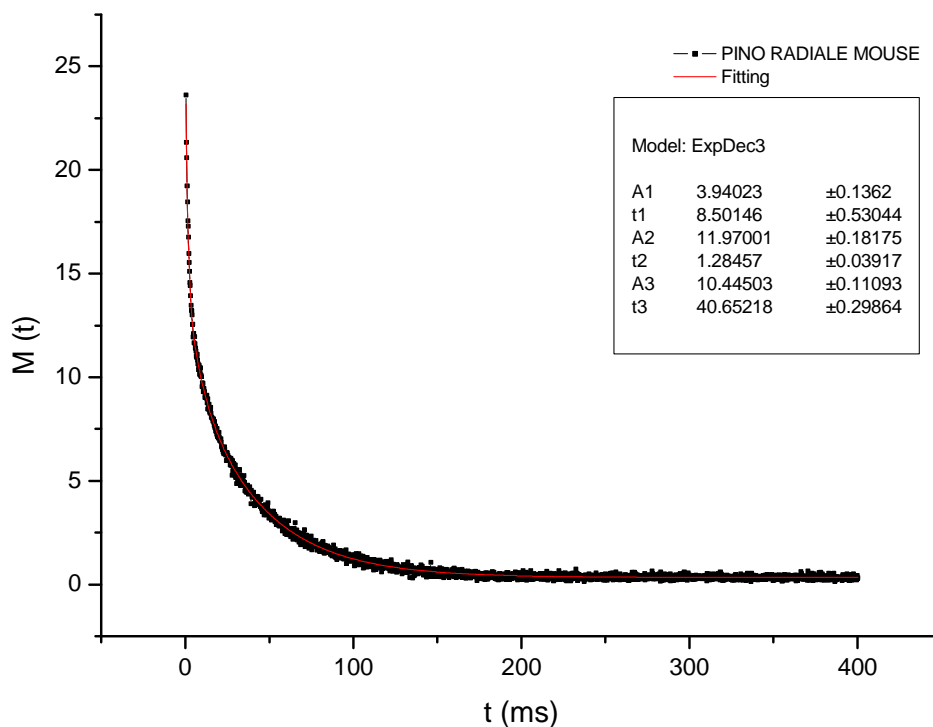
**Tabella 6.75**

I parametri impostati nella CPMG del Mouse sono i seguenti:

Tecnica	RG	RD (s)	NS	$\tau$ ( $\mu$ s)	Number of points
CPMG	90	3	192	100	2000

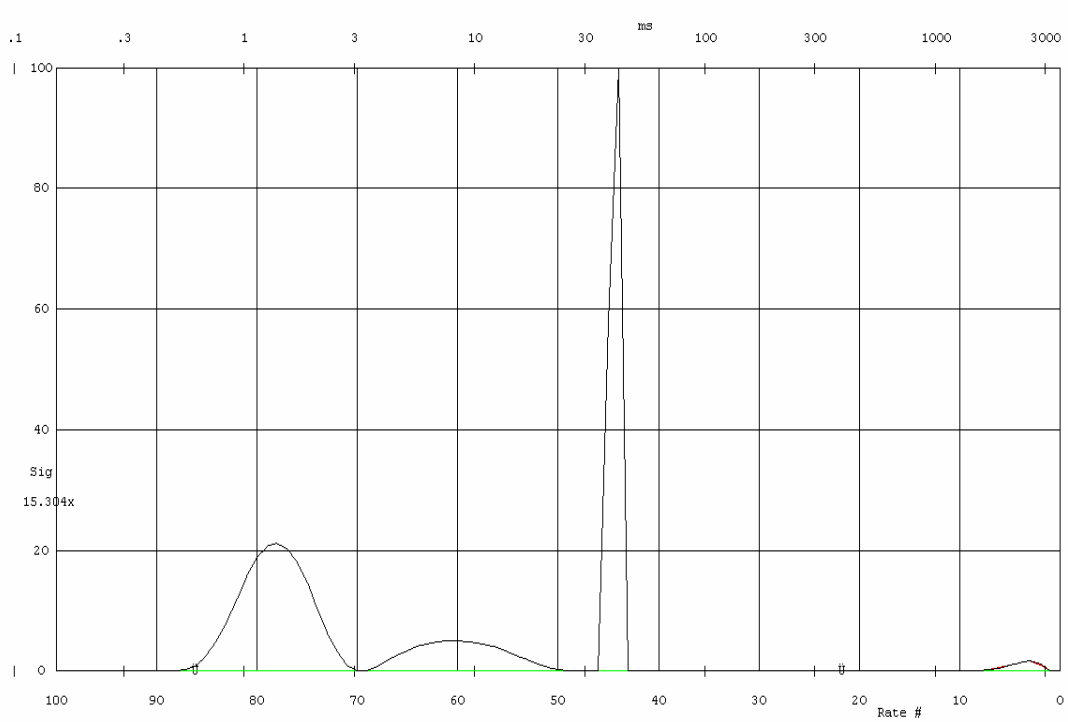
**Tabella 6.76**

Per la sezione radiale, la CPMG ha fornito il seguente decadimento:



**Figura 6-60** CPMG eseguita con il Mouse sulla sezione di pino radiale.

La distribuzione dei tempi di rilassamento trasversale ottenuta con UPEN è:



**Figura 6-61** Distribuzione dei  $T_2$  sulla sezione di pino radiale ottenuta con il Mouse.

PROGRAMMA	$T_1$ (ms)	$A_1$	$T_2$ (ms)	$A_2$	$T_3$ (ms)	$A_3$
ORIGIN	1.3	12 (45.6%)	8.5	3.9 (14.8%)	40.7	10.4 (39.6%)
UPEN ( $T_2$ picco)	1.4		8.0		40.9	
UPEN ( $T_2$ medio)	1.3	44.5%	8.5	14.8%	40.1	39.2%

**Tabella 6.77**

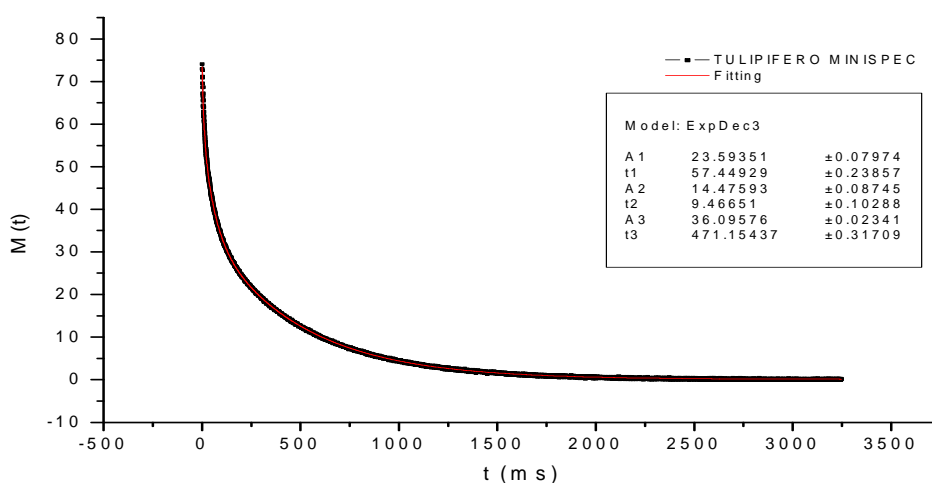
Riassumendo i dati trovati con il Minispec e con il Mouse si ottiene la seguente tabella:

STRUMENTO	CAMPIONE	PROGRAMMI	$T_1$ (ms)	$A_1$	$T_2$ (ms)	$A_2$	$T_3$ (ms)	$A_3$
MINISPEC	PINO	ORIGIN	1.5	20.4 (27.2%)	26.7	20.9 (27.9%)	78.1	33.6 (44.9%)
MINISPEC	PINO	UPEN ( $T_2$ picco)	0.8		71.7			
MOUSE	PINO TRASVERS ALE	ORIGIN	0.9	7.2 (28%)	5.1	6.8 (26.5%)	20.3	11.7 (45.5%)
MOUSE	PINO TRASVERS ALE	UPEN ( $T_2$ picco)	1.3		6.2		20.1	
MOUSE	PINO TRASVERS ALE	UPEN ( $T_2$ medio)	1.1	23.7%	4.8	29.1%	20.1	45.9%
MOUSE	PINO RADIALE	ORIGIN	1.3	12 (45.6%)	8.5	3.9 (14.8%)	40.7	10.4 (39.6%)
MOUSE	PINO RADIALE	UPEN ( $T_2$ picco)	1.4		8.0		40.9	
MOUSE	PINO RADIALE	UPEN ( $T_2$ medio)	1.3	44.5%	8.5	14.8%	40.1	39.2%

**Tabella 6.78**

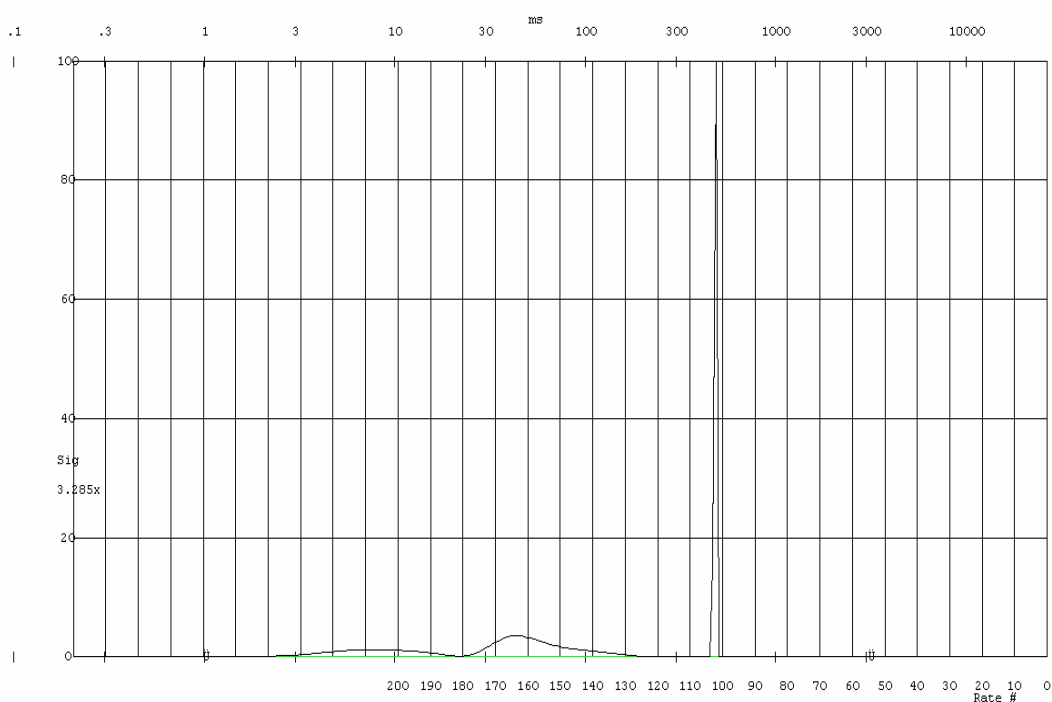
Per il campione di tulipifero, i parametri impostati nello strumento per eseguire la CPMG con il Minispec sono quelli del paragrafo precedente.

Si ricorda che la CPMG eseguita con il Minispec ha fornito il seguente decadimento della magnetizzazione:



**Figura 6-62** CPMG eseguita sul campione di tulipifero con il Minispec.

La distribuzione dei tempi di rilassamento trasversale ottenuta con UPEN è:



**Figura 6-63** UPEN eseguito sul campione di tulipifero.

Nella tabella sottostante vengono riassunti le componenti di  $T_2$  trovate con Origin e con Upen:

PROGRAMMA	$T_1$ (ms)	$A_1$	$T_2$ (ms)	$A_2$	$T_3$ (ms)	$A_3$
ORIGIN	9.5	14.5 (19.5%)	57.4	23.6 (31.8%)	471.2	36.1 (48.7%)
UPEN ( $T_2$ medio)	7.3	17.6%	54.1	35.7%	479	46.6%

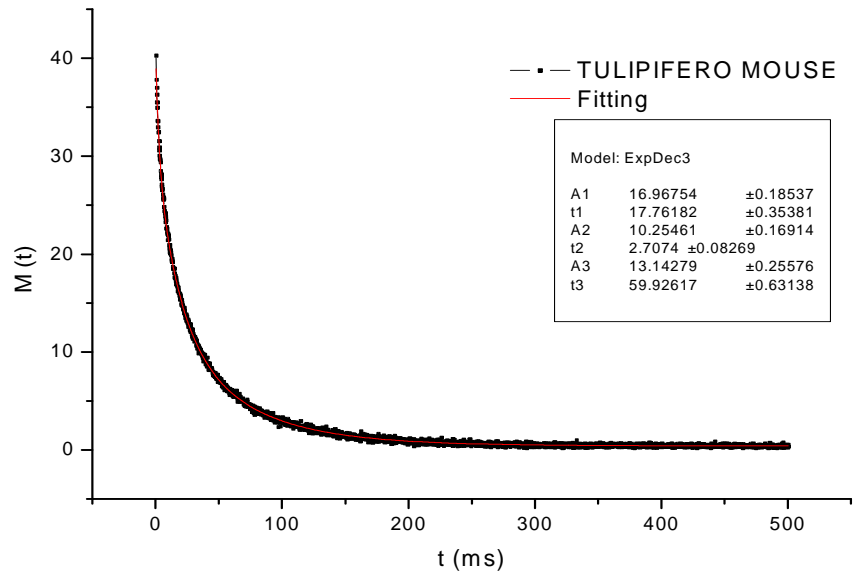
**Tabella 6.79**

Per l'analisi al Mouse, i parametri impostati nella CPMG sono riassunti nella tabella sottostante:

Tecnica	RG	RD (s)	NS	$\tau$ ( $\mu$ s)	Number of points
CPMG	90	8	128	100	2500

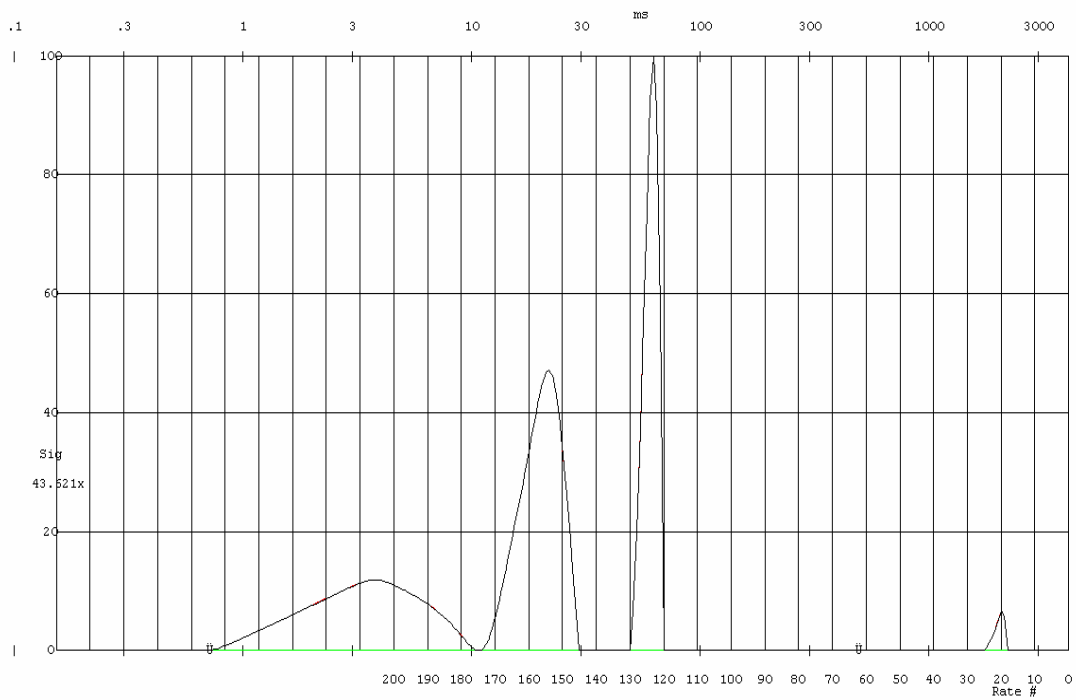
**Tabella 6.80**

La misura è stata condotta solo nella sezione trasversale ottenendo il seguente decadimento della magnetizzazione dalla CPMG:



**Figura 6-64** CPMG eseguita con il Mouse sulla sezione trasversale di tulipifero.

La distribuzione dei tempi di rilassamento trasversale ottenuta con UPEN è:



**Figura 6-65** Distribuzione dei  $T_2$  ottenuta con il Mouse.

Nella tabella sottostante vengono riassunte le componenti di  $T_2$  trovate con Origin e con Upen:

PROGRAMMA	$T_1$ (ms)	$A_1$	$T_2$ (ms)	$A_2$	$T_3$ (ms)	$A_3$
ORIGIN	2.7	10.3 (25.5%)	17.8	17 (42.1%)	59.9	13.1 (32.4%)
UPEN ( $T_2$ medio)	3.2	28.8%	19.7	39.7%	59.9	30.2%

**Tabella 6.81**

Riassumendo i dati trovati con il Minispec e con il Mouse si ottiene la seguente tabella:

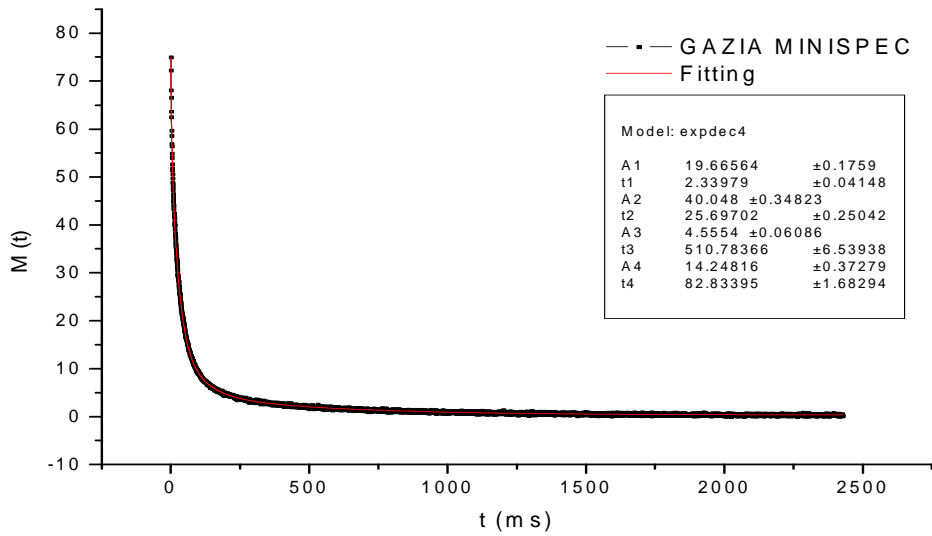
STRUMENTO	CAMPIONE	PROGRAMMI	$T_1$ (ms)	$A_1$	$T_2$ (ms)	$A_2$	$T_3$ (ms)	$A_3$
MINISPEC	TULIPIFERO	ORIGIN	9.5	14.5 (19.5%)	57.4	23.6 (31.8%)	471.2	36.1 (48.7%)
MINISPEC	TULIPIFERO	UPEN ( $T_2$ medio)	7.3	17.6%	54.1	35.7%	479	46.6%
MOUSE	TULIPIFERO	ORIGIN	2.7	10.3 (25.5%)	17.8	17 (42.1%)	59.9	13.1 (32.4%)
MOUSE	TULIPIFERO	UPEN ( $T_2$ medio)	3.2	28.8%	19.7	39.7%	59.9	30.2%

**Tabella 6.82**

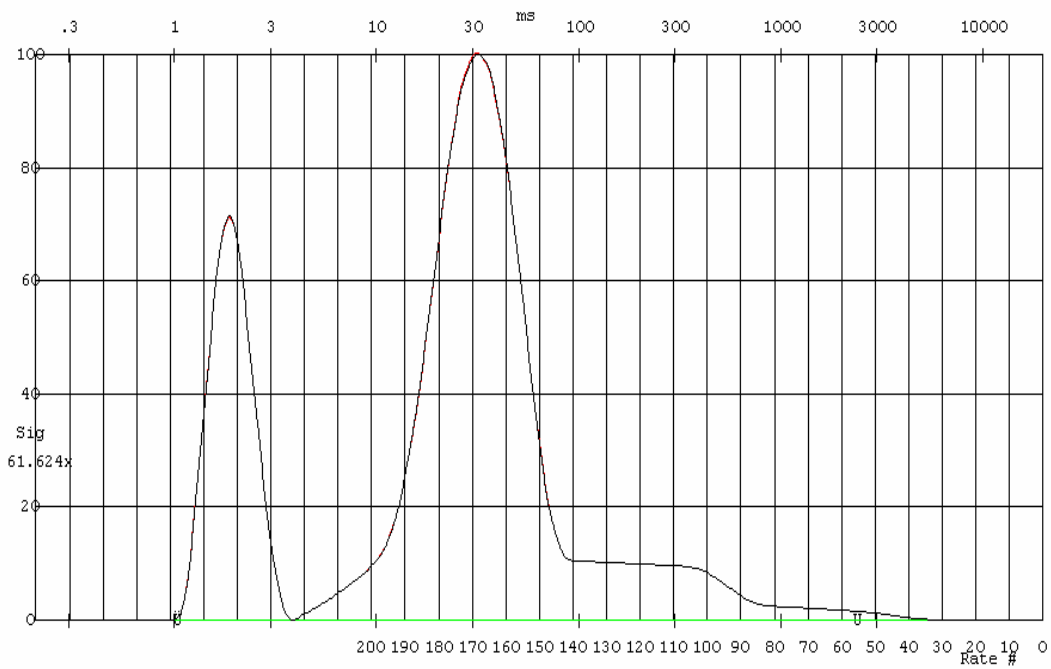
Per il campione di gizia, i parametri adottati nella CPMG con il Minispec sono:

Tecnica	RG	RD (s)	NS	$\tau$ ( $\mu$ s)	Number of points
CPMG	81	8	64	100	6000

**Tabella 6.83**



**Figura 6-66** CPMG eseguita con il Minispec sulla sezione trasversale di gazia.



**Figura 6-67** Distribuzione dei  $T_2$  ottenuta con il Minispec.

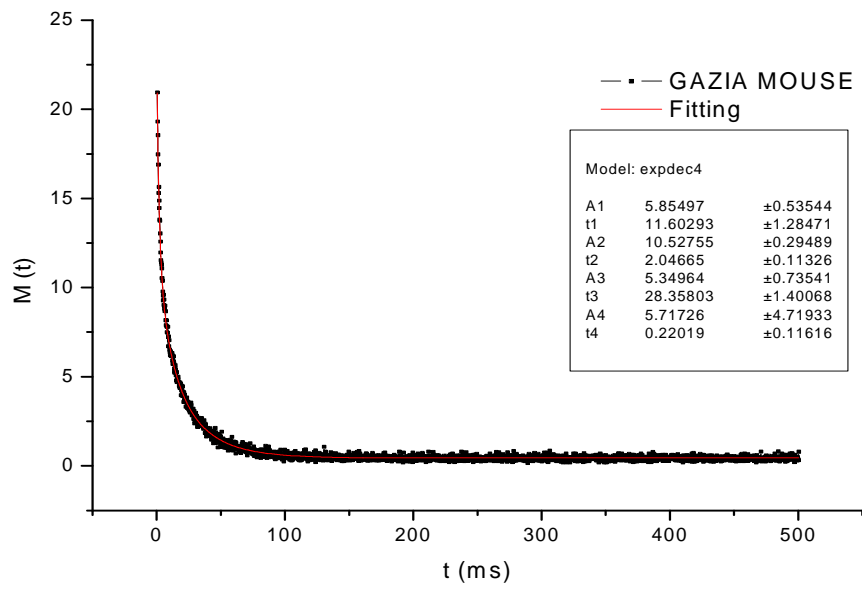
L'analisi con il Mouse è stata condotta solo nella sezione trasversale.

I valori impostati per la CPMG sono:

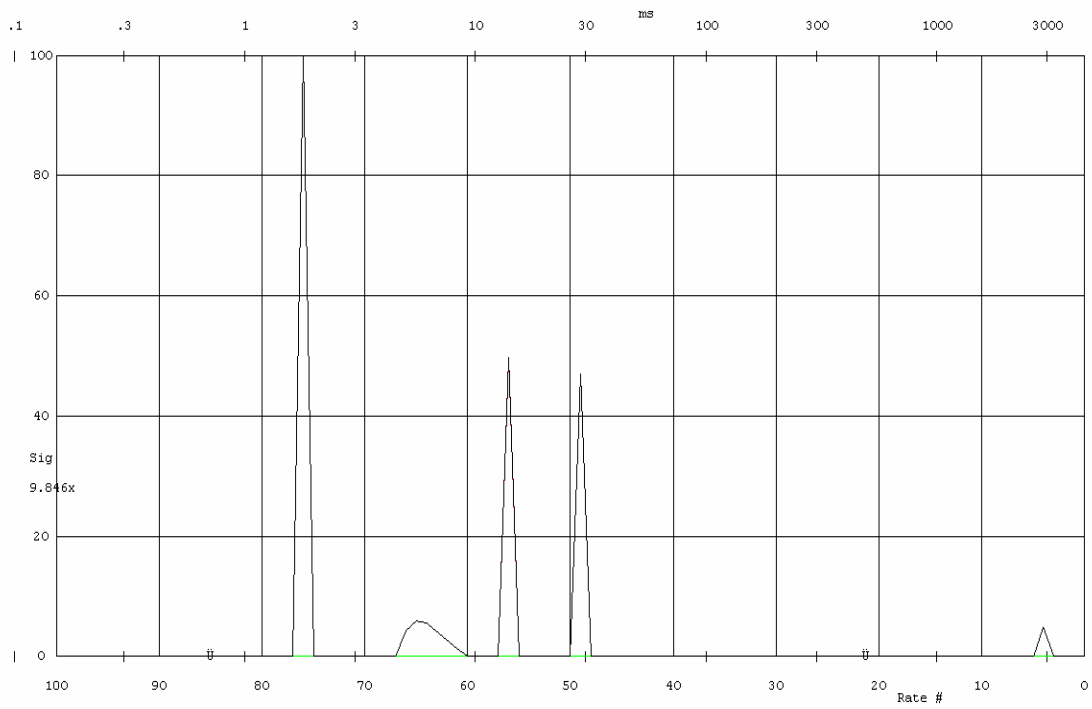
Tecnica	RG	RD (s)	NS	$\tau$ ( $\mu$ s)	Number of points
CPMG	90	8	128	100	2500

**Tabella 6.84**





**Figura 6-68** CPMG eseguita con il Mouse sulla sezione trasversale di gazia.



**Figura 6-69** Distribuzione dei  $T_2$  ottenuta con il Mouse.

STRUMENTO	CAMPIONE	PROGRAMMI	$T_1$ (ms)	$A_1$	$T_2$ (ms)	$A_2$	$T_3$ (ms)	$A_3$	$T_4$ (ms)	$A_4$
MINISPEC	GAZIA	ORIGIN	2.33	19.7 (25.1%)	25.7	40 (50.9%)	82.8	14.2 (18.1%)	510.8	4.6 (5.9%)
MOUSE	GAZIA	ORIGIN	0.22	5.7 (20.8%)	2	10.5 (38.3%)	11.6	5.9 (21.5%)	28.4	5.3 (19.4%)
MOUSE	GAZIA	UPEN ( $T_2$ medio)	1.7	44.4%	6.0	10.5%	13.8	22.1%	28.3	20.9%

**Tabella 6.85**

Nella tabella sottostante sono riportati per ciascun campione i rapporti tra le componenti di rilassamento individuate dal Fitting con Origin sia nell'analisi eseguita con il Minispec, sia nell'analisi effettuata con il Mouse.

STRUMENTO	CAMPIONE	RAPPORTO
MINISPEC	PINO	2.93 ; $3^a - 2^a$ componente
MOUSE	PINO TRASVERSALE	3.98 ; $3^a - 2^a$ componente
MOUSE	PINO RADIALE	4.79 ; $3^a - 2^a$ componente
MINISPEC	TULIPIFERO	8.21 ; $3^a - 2^a$ componente
MOUSE	TULIPIFERO	3.36 ; $3^a - 2^a$ componente
MINISPEC	GAZIA	6.17 ; $4^a - 3^a$ componente 3.22 ; $4^a - 3^a$ componente
MOUSE	GAZIA	2.44 ; $3^a - 2^a$ componente 5.8 ; $3^a - 2^a$ componente

**Tabella 6.86** Sono stati eseguiti i rapporti solamente tra le componenti che rispecchiano una dimensione di pori.

## 6.8 Conclusioni sul confronto Minispec - MOUSE nell'analisi di alcuni legni

Traendo delle conclusioni da questo paragrafo, si può notare che i tempi di rilassamento ottenuti con il Mouse risultano sempre più bassi di quelli ricavati con il Minispec a causa della diffusione in presenza di forte disomogeneità di campo magnetico.

Per quanto riguarda invece le distribuzioni dei tempi di rilassamento si può osservare che per il campione di tulipifero sono state evidenziate tre campane sia usando il Mouse, sia il Minispec.

Per il pino invece, il Minispec ha fornito due campane nella distribuzione dei  $T_2$  mentre con l'uso del Mouse se ne sono ricavate tre riuscendo a risolvere la campana larga ottenuta nell'analisi con il Minispec.

Per la gazia infine, nella distribuzione dei  $T_2$  ottenuta attraverso l'analisi al Minispec si sono rilevate due campane di cui una molto larga, mentre nel caso del Mouse si è riusciti ad evidenziare quattro campane riuscendo perciò a risolvere quelle campane che nella distribuzione dei  $T_2$  ottenuta con il Minispec non erano state messe in evidenza per la presenza di una campana molto larga.

Come già osservato nel paragrafo 6.6, le componenti del rilassamento trasversale individuate con UPEN nell'analisi al Minispec scalano abbastanza bene con la dimensione media dei diversi tipi di cellula presenti nel campione.

Al contrario, i tempi di rilassamento rilevati con il MOUSE per ciascun campione non sono più proporzionali alla dimensione dei pori, e quindi non rispecchiano la struttura anatomica del legno (vedi Tabella 6.86).

Questo risultato può essere spiegato in base all'incremento nella velocità di rilassamento dettato dalla diffusione dell'acqua contenuta nei pori del campione in presenza del campo magnetico disomogeneo del MOUSE.

E' noto infatti che il decadimento magnetico dell'acqua contenuta nei pori più grandi viene accelerato in misura maggiore di quanto non avvenga per l'acqua contenuta in pori di minori dimensioni.

Questa spiegazione trova conferma osservando come l'acqua legata alla cellulosa, che di certo non diffonde, sia caratterizzata al MOUSE ed al Minispec da un tempo di rilassamento molto simile (circa 1ms).

Un modello più accurato per eseguire il Fitting con il Mouse, dovrebbe quindi tener conto della diffusione in presenza di disomogeneità di campo magnetico.

Come si è visto nel paragrafo 3.4.4, l'incremento alla velocità di rilassamento provocato dalla diffusione è descritto dall'equazione (3.93).

Essa però vale solo nell'ipotesi di avere un gradiente di campo magnetico costante ed in presenza di una diffusione libera, come avviene per esempio in campioni contenenti solamente una fase liquida.

Nei campioni porosi, la formula (3.93) non è più vera perchè si devono considerare altre due importanti complicazioni: la prima è che in una matrice porosa la diffusione non è più libera ma è ristretta dalle pareti del poro, la seconda invece è rappresentata dalle disomogeneità locali del campo magnetico causate dalla diversa suscettività magnetica tra la matrice solida del materiale analizzato e l'acqua contenuta all'interno dei pori.

Le disomogeneità locali del campo magnetico possono essere causate in alcuni campioni porosi anche da sostanze paramagnetiche, quindi in un mezzo poroso il gradiente di campo magnetico non è lo stesso in tutto il campione.

Di conseguenza, per ricondurre i tempi di rilassamento misurati con il Mouse a quelli ottenuti con il Minispec, si dovrebbe costruire un'equazione per il modello di Fitting che tenga conto, come descritto nelle righe precedenti, degli ulteriori fenomeni che intervengono nel rilassamento della magnetizzazione

## **6.9 PCA applicata ad alcuni campioni di legno**

La PCA è un'utile tecnica statistica per identificare dei particolari disegni in set di dati di grandi dimensioni.

Lo scopo dell'applicazione di questa tecnica ad alcuni campioni di legno è quello di evidenziare le similarità o le differenze tra i diversi tipi di legno.

In questo paragrafo, abbiamo voluto applicare questa tecnica a tre campioni di legno diversi, in particolare a due legni soffici come il pino ed il larice e ad un legno duro come il ramino.

Per assicurare una buona indagine statistica, su ciascun campione sono state eseguite sette misure di CPMG.

Per ogni CPMG si sono raccolti i tempi di rilassamento trasversale con le rispettive ampiezze fornite dal programma Origin.

Si è in questo modo costruita una tabella dove nelle colonne abbiamo riportato i valori delle componenti di  $T_2$  con le rispettive ampiezze, mentre nelle righe abbiamo inserito le misure

eseguite sui vari campioni denominando con P il campione di pino, con L quello di larice e con R quello di ramino mentre i pedici servono a numerare le varie misure.

Da notare che per i campioni di pino e di larice è stato eseguito un Fitting tri-esponenziale mentre sul campione di ramino si è applicato un Fitting tetra-esponenziale.

Per questo motivo, le colonne corrispondenti al T4 e A4 nei campioni di pino e di larice sono nulle.

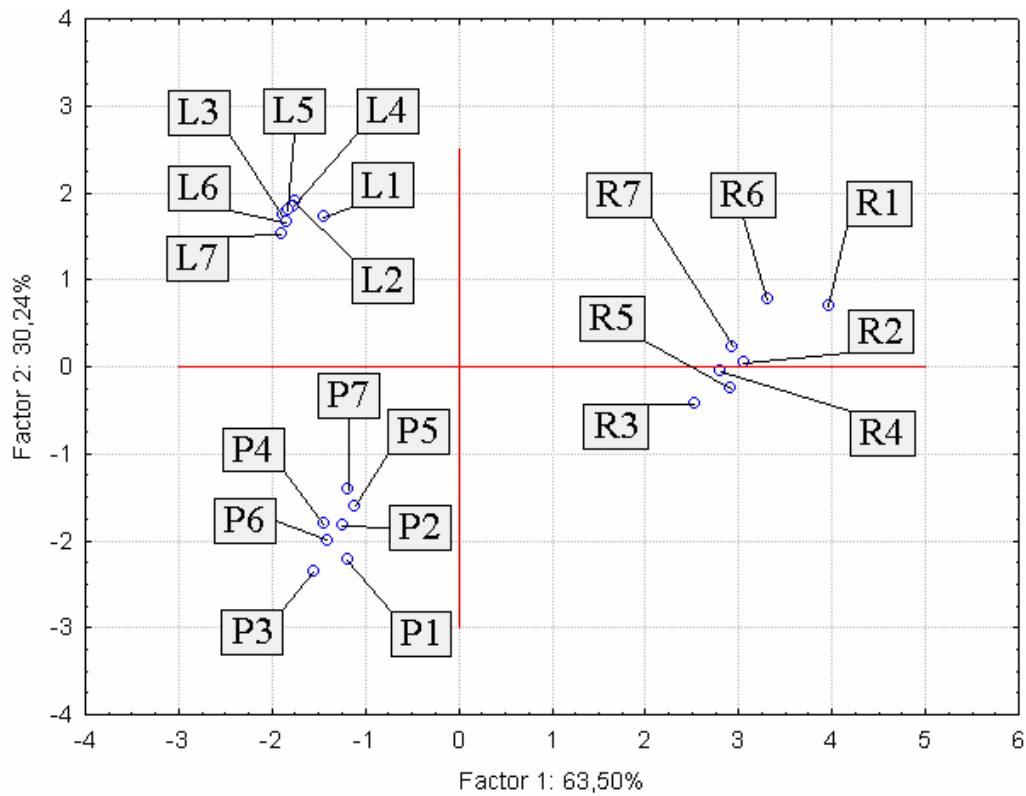
Le colonne della tabella vengono viste dalla tecnica PCA come variabili, mentre le righe sono i casi su cui si va a condurre l'indagine.

La tabella costruita come indicato nelle righe precedenti è la seguente:

	A1	A2	A3	A4	T1	T2	T3	T4
P1	13,012	19,969	40,007	0	2,239	34,803	92,781	0
P2	13,197	18,087	38,615	0	2,259	33,684	92,454	0
P3	12,975	19,194	37,444	0	2,443	35,613	93,455	0
P4	13,376	18,561	37,929	0	2,231	34,198	92,005	0
P5	12,843	17,711	38,719	0	2,264	32,768	90,862	0
P6	12,895	18,281	37,387	0	2,424	34,516	91,919	0
P7	13,056	17,719	38,133	0	2,327	32,914	89,582	0
L1	17,221	18,166	39,359	0	1,803	27,276	81,602	0
L2	17,459	17,973	37,743	0	1,806	27,312	81,006	0
L3	17,023	18,219	37,063	0	1,858	27,377	81,076	0
L4	16,921	17,726	37,312	0	1,829	26,825	80,797	0
L5	16,881	17,868	36,906	0	1,869	27,228	80,504	0
L6	16,925	17,946	37,077	0	1,879	27,345	81,698	0
L7	16,93	18,206	37,012	0	1,908	27,737	82,28	0
R1	13,842	12,462	41,759	4,182	5,46	30,726	79,073	460,395
R2	13,999	12,956	40,995	2,562	5,645	32,808	81,399	401,579
R3	14,084	13,557	39,689	1,974	5,942	35,35	81,487	351,466
R4	13,885	12,929	41,214	2,013	5,69	32,85	81,446	347,191
R5	14,451	12,416	40,613	2,11	6,068	35,399	81,065	336,895
R6	13,424	11,233	43,055	2,148	5,399	28,834	79,024	309,716
R7	13,784	12,043	41,703	1,883	5,775	31,759	80,251	310,647

**Tabella 6.87**

Andando a disegnare lo spazio delle componenti principali che si ottiene con la PCA si ottiene il seguente grafico:



**Figura 6-70**

La prima cosa che si nota guardando il grafico è che attraverso la PCA sono distinguibili i tre tipi di legno analizzati perchè i punti corrispondenti a ciascun legno sono separati nel piano e non sono ammassati tra di loro.

Inoltre, la seconda informazione che si può ricavare è che nel caso del larice le misure sono molto simili perchè i punti collassano tra di loro, mentre nel pino e nel ramino si ha uno spread più ampio.

In base a quest'ultima osservazione, nel larice le misure si sono mostrate più ripetibili.

# CAPITOLO 7

## L'OSSO

### 7.1 La composizione dell'osso

L'osso è un materiale composito naturale complesso, formato da una miscela di materiali organici ed inorganici.

Il componente inorganico consiste di idrossiapatite (HA) la cui composizione è  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ .

Questo componente inorganico rappresenta il 60-70% del peso a secco dell'osso e gli conferisce una consistenza solida.

La porzione organica invece dell'osso è composta da una proteina, il collagene e da una bassa quantità di proteine non collageniche.

Il collagene rappresenta il 25-30% del peso a secco dell'osso ed è fibroso e flessibile in modo da dare all'osso flessibilità e resilienza.

Il peso rimanente dell'osso a secco è dovuto all'acqua (circa 5%).

### 7.2 La macrostruttura dell'osso

La macrostruttura dell'osso influenza le sue proprietà meccaniche.

Il tessuto osseo può essere fibroso (detto anche non lamellare) oppure lamellare.

Il tessuto fibroso è un osso immaturo che si trova normalmente nell'embrione, nei neonati e durante la guarigione delle fratture.

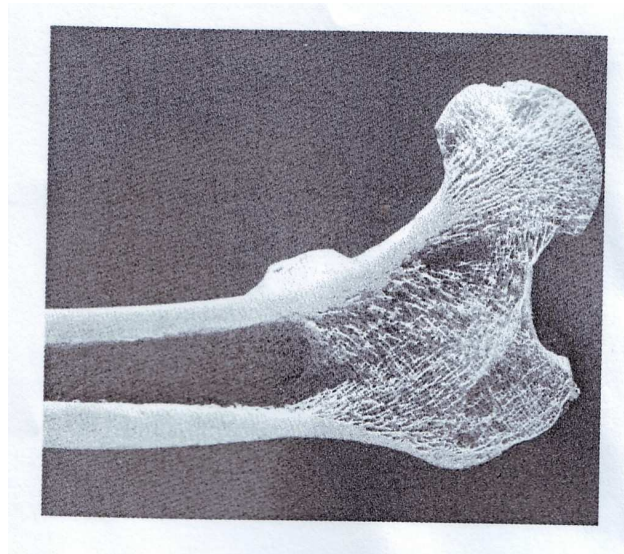
Dopo che il tessuto fibroso è stato deposto, esso viene riassorbito e rimpiazzato con tessuto osseo di tipo lamellare.

Il tessuto osseo fibroso è costituito da una serie di fibre di collagene (dal diametro di 5-10  $\mu m$ ) orientate in maniera casuale nelle tre direzioni dello spazio.

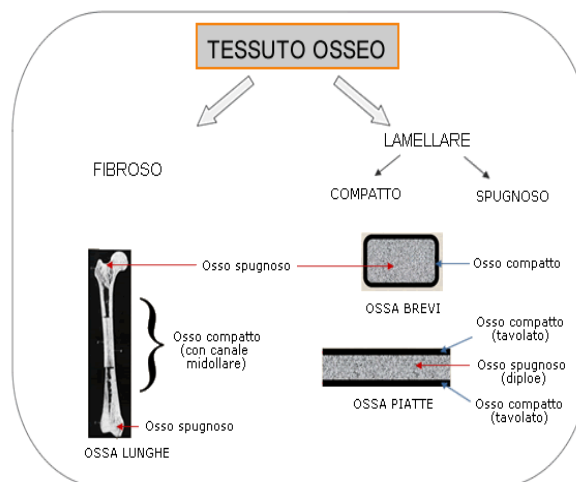
Il tessuto osseo lamellare forma invece l'osso maturo che deriva dal rimodellamento del tessuto osseo fibroso o di osso preesistente e differisce da quello non lamellare per l'orientazione delle fibre di collagene che in questo caso risulta essere ordinata e parallela.

Negli adulti, tutto il tessuto osseo è di tipo lamellare perché quello fibroso è presente durante l'ossificazione e durante la riparazione delle fratture.

Il tessuto osseo lamellare si suddivide inoltre in osso compatto (o corticale) ed in osso spongioso (o trabecolare) come visibile in Figura 7-1 e Figura 7-2.



**Figura 7-1** Sezione longitudinale di un femore adulto.



**Figura 7-2**

La porzione corticale è densa (tipo avorio) e comprende la struttura più esterna o corteccia delle ossa brevi, delle ossa piatte e delle ossa lunghe (Figura 7-3b).

L'osso compatto costituisce le diafisi delle ossa lunghe.

La parte interna dell'osso è formata invece da tessuto spongioso (cancellous bone), che è composto da sottili laminette o trabecole ossee che formano una blanda maglia porosa, come mostrato in Figura 7-3a.

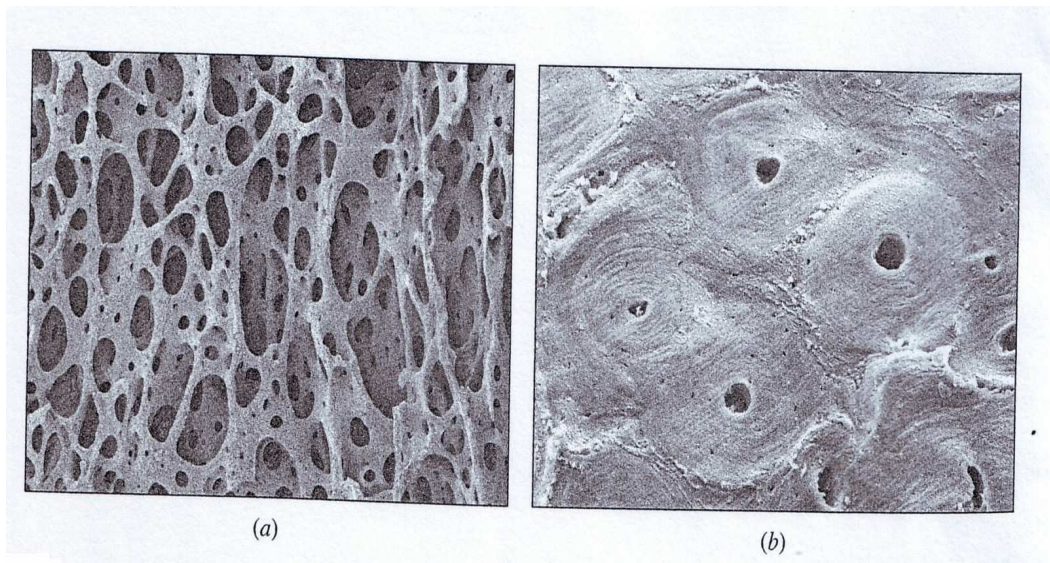


L'osso spongioso lo si trova principalmente nelle ossa brevi, nelle ossa piatte e nelle epifisi delle ossa lunghe.

Esso è abbondante nella ossa della colonna vertebrale, delle costole, del polso e della mascella.

I pori del tessuto spongioso sono riempiti da midollo rosso.

Diversi tipi di ossa hanno differenti rapporti tra tessuto osseo corticale e spongioso, influenzando così le loro proprietà.



**Figura 7-3** Immagine SEM dell'osso corticale di una tibia umana.

### 7.3 La struttura microscopica dell'osso

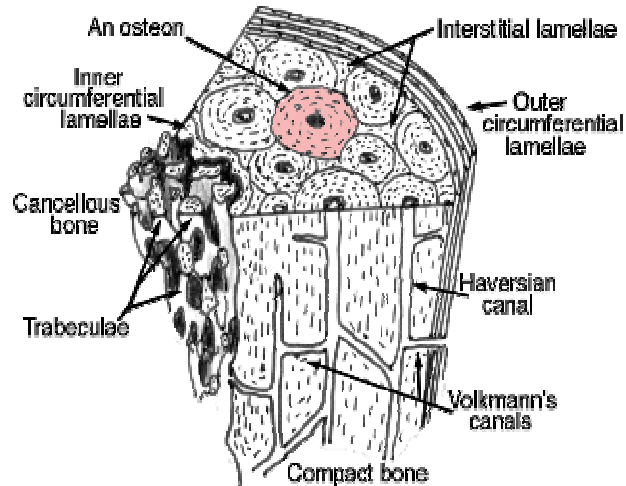
L'osso compatto (compact bone) è costituito , per la maggior parte, da una sostanza interstiziale calcificata, questa è organizzata in lamelle che disponendosi in forme concentriche delimitano un dotto definito canale di Havers visibile in Figura 7-4 (Haversian canal).

All'interno delle unità strutturali dell' osso compatto (osteoni) sono distribuite cavità a forma di lente biconvessa dette lacune ossee ciascuna delle quali è occupata dalla cellula ossea detta osteocita.

L' osteone (osteon) quindi è formato dall'insieme delle lamelle e dai canali di Havers.

I canali di Havers contengono vasi sanguigni e linfatici, fibre nervose e tessuto connettivo, sono disposti in modo parallelo tra di loro, comunicano con la superficie libera dell'osso e la cavità midollare nonché tra di loro con dei canali disposti trasversalmente e obliquamente detti canali di Volkmann (Volkmann's canals).

Il canale di Havers è quindi la parte più interna dell'osteone ed è circondato da lamelle concentriche (circumferential lamellae) in numero variabile tra 8 e 15, con un minimo di 4 ed un massimo di 24.



**Figura 7-4**

## 7.4 Classificazione delle ossa

Le ossa si suddividono in ossa corte, lunghe e piatte.

L'osso lungo (ad esempio il femore) presenta una parte centrale (diafisi) e due estremità (epifisi).

La diafisi è costituita da osso compatto che forma una parete che delimita la cavità midollare mentre le epifisi sono costituite da osso spugnoso rivestito da una lamina di osso compatto.

L'osso corto (ad esempio il corpo vertebrale) ha struttura sovrapponibile a quella delle epifisi delle ossa lunghe ed è costituito da osso spugnoso rivestito da una lamina di osso compatto.

Nell'osso piatto (ad esempio lo sterno) vi si distinguono due strati: uno interno ed uno esterno di osso compatto definiti tavolo interno ed esterno che delimitano una parte centrale di osso spugnoso detta diploe.

## 7.5 Le proprietà meccaniche

Le proprietà meccaniche dell'osso possono essere determinate eseguendo una prova a trazione uniassiale.

L'osso corticale e trabecolare hanno proprietà meccaniche completamente diverse.

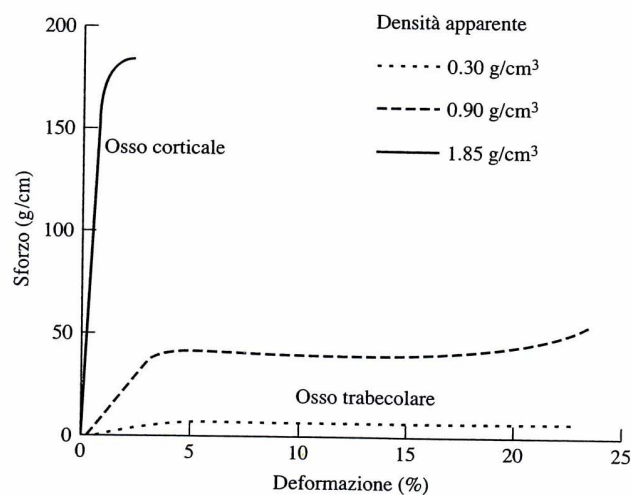
Il primo ha una densità maggiore ed è più forte e più rigido dell'osso trabecolare anche se rispetto a quest'ultimo è più fragile.

L'osso corticale si snerva e si frattura quando la deformazione supera il 2%.

L'osso trabecolare invece è meno denso, può supportare un livello di deformazione pari al 50% prima della rottura e per la sua struttura porosa assorbe maggiori quantità di energia prima di rompersi.

Le curve di sforzo tipiche in funzione della deformazione per l'osso corticale e trabecolare con due diverse densità sono riportate in Figura 7-5.

Si può osservare la differenza nel modulo di elasticità, punto di snervamento, duttilità, tenacità e resistenza tra i due diversi tipi di osso.



**Figura 7-5** Sono rappresentate le curve sforzo-deformazione per osso corticale e trabecolare.

La tenacità (area sottesa dalla curva) dell'osso trabecolare, con densità apparente  $0.9 \text{ g/cm}^3$ , è maggiore di quella dell'osso corticale.

L'osso ha un comportamento anisotropo, ovvero le sue proprietà meccaniche sono diverse in direzione longitudinale rispetto a quelle in direzione trasversale.

Quando i provini per la prova a trazione di osso corticale prelevati da stelo di femore umano sono stati sezionati con diversi orientamenti e testati uniassialmente, le curve sforzo-deformazione corrispondenti sono completamente diverse, come mostrato in Figura 7-6.

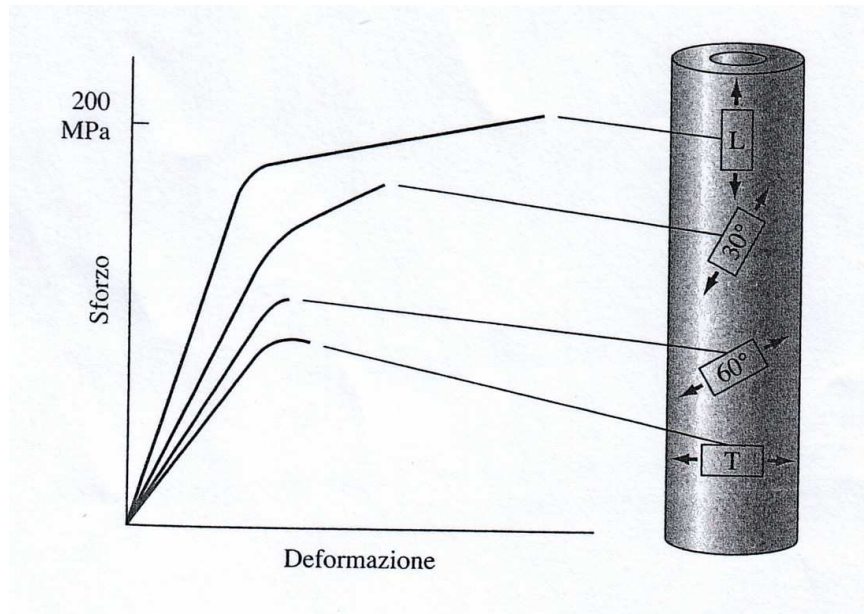
Il provino che era allineato con l'asse longitudinale (L) produce i valori maggiori di rigidità, resistenza meccanica e duttilità.

Contrariamente, il campione che era allineato trasversalmente (T) all'asse longitudinale produce il minore valore di modulo di elasticità, resistenza meccanica e duttilità.

Si può in generale affermare che i diversi tipi di ossa sono più forti e più rigidi nella direzione in cui sono di solito caricati durante le normali attività quotidiane.

E' molto importante notare che le ossa sono più resistenti in compressione che in trazione.

Le ossa spongiose si comportano in modo simile a trazione e a compressione.



**Figura 7-6** Curve sforzo-deformazione per provini con diverso orientamento lungo l'osso, prelevati da osso corticale, che mostrano la natura anisotropa dell'osso.

## 7.6 Biomeccanica della frattura ossea

Nel corso delle normali attività quotidiane, un osso umano supporta vari tipi di carico come la trazione, la compressione, la flessione, la torsione, il taglio e le loro combinazioni.

Le rotture a trazione avvengono generalmente nelle ossa che sono molto spongiose, come l'osso adiacente al tendine di Achille.

Le fratture a taglio avvengono più comunemente nelle ossa altamente trabecolari.

Fratture sotto carico a compressione si ritrovano maggiormente nelle vertebre e sono più comuni nei pazienti anziani che soffrono di osteoporosi (maggiore porosità dell'osso).

La flessione causerà nell'osso sforzi di compressione e di trazione.

Le ossa lunghe del corpo umano come il femore e la tibia sono più suscettibili a questo tipo di carico.

Le fratture per torsione avvengono anche nelle ossa lunghe del corpo umano.

## 7.7 Viscoelasticità nell'osso

Un importante comportamento biomeccanico dell'osso si trova nella sua risposta variabile con la velocità di carico o di deformazione.

Quando la velocità di deformazione aumenta, un osso diventa più rigido e più resistente, ovvero si rompe ad un carico maggiore.

A velocità di deformazione molto alte (trauma da impatto), l'osso diventa più fragile perchè immagazzina quantità maggiori di energia prima di rompersi.

Questo fatto è importante nei traumi.

Sotto frattura a bassa energia, l'energia è spesa nella frattura dell'osso ed il tessuto circostante non subisce un danno significativo.

Però, in condizioni di frattura ad alta energia, l'eccesso disponibile di energia provoca un significativo danno al tessuto circostante.

La dipendenza del comportamento meccanico dell'osso dalla velocità di sforzo è detta viscoelasticità.

Un osso può subire anche una rottura per fatica quando è sottoposto a carichi ciclici ripetuti.

## 7.8 Rimodellamento osseo

L'osso ha la capacità di alterare la sua dimensione, la sua forma e la sua struttura basandosi sulle richieste meccaniche riposte su di esso.

La capacità dell'osso di guadagnare massa di osso corticale o spongioso a causa del livello elevato di sforzo è detto rimodellamento osseo ed è fissato dalla legge di Wolf.

E' per questa ragione che gli individui più anziani con ridotta attività fisica e gli astronauti che lavorano nell'ambiente in assenza di peso dello spazio per lunghi periodi di tempo soffrono di perdita ossea.

## 7.9 Nanotecnologia e riparo osseo

I materiali ceramici bioattivi e biorisorbibili sono importanti nel riparo dell'osso danneggiato o malato e nello stabilire forti interfacce tra tessuto ed impianto (osteointegrazione).

Essendo un'ampia parte di osso formato da idrossiapatite di dimensioni nanometriche può essere apprezzata l'importanza della nanotecnologia in questo campo.

I nanomateriali a base di calcio fosfati con dimensione di grano inferiore a 100 nm mostrano osteoinduzione in diversi studi su modello animale.

## 7.10 Determinazione della porosità del tessuto corticale attraverso il TD NMR

L'osso umano, come detto nei paragrafi precedenti, è poroso in natura e contiene tre maggiori cavità: i canali di Havers e quelli di Volkmann, le lacune ossee e i canalicoli.

Per un osso salutare i canali di Havers e di Volkmann hanno diametri dell'ordine di 50  $\mu\text{m}$  ma possono raggiungere dimensioni più grandi se l'osso è soggetto ad osteoporosi.

Le lacune ossee che contengono gli osteociti sono pori a sezione ellittica ed hanno dimensioni di pochi micrometri (circa 5  $\mu\text{m}$ ).

Tra le lacune esistono reti di canali detti canalicoli i quali hanno diametro minore di un micrometro.

Il ruolo dei canalicoli è quello di distribuire i nutrienti e di trasmettere i segnali tra le cellule.

I canali di Havers e di Volkmann costituiscono la maggior porzione della porosità totale con un piccolo contributo dato dalle altre cavità come le lacune ossee ed i canalicoli.

Poiché queste cavità giocano ruoli importanti nel processo di rimodellamento e nell'integrità meccanica dell'osso, una quantificazione non invasiva della dimensione e del volume di queste cavità anatomiche è da molto tempo ricercata tra fisici e ricercatori.

Nei decenni passati, molte tecniche non invasive come l'MRI (Magnetic Resonance Imaging) sono state impiegate per verificare la perdita di massa dell'osso e la densità minerale dell'osso.

Sebbene alcune di queste tecniche possano essere usate per stimare la porosità e l'architettura del tessuto osseo trabecolare, nessuna di esse può direttamente misurare la porosità e la distribuzione delle dimensioni dei pori nel tessuto osseo corticale.

Nemmeno la *micro MRI* può ottenere l'immagine completa del tessuto osseo corticale.

Come alternativa, l'istomorfometria dei campioni di osso è usata per verificare direttamente le caratteristiche cellulari e microstrutturali dell'osso.

Anche se le misure ottenute con l'istomorfometria sono riproducibili essa però è distruttiva. Con questa tecnica, la dimensione dei pori è determinata dall'area che essi occupano nella sezione trasversale la quale varia non solo a seconda della geometria del poro, ma anche con l'orientazione dei pori rispetto al taglio trasversale.

Inoltre, essa non fornisce risultati che riguardano l'intero campione.

Per quanto riguarda la porosimetria a mercurio (MIP) essa può fornire il valore della porosità dell'osso e anche la distribuzione dei pori.

Essa però è una tecnica distruttiva e le misure non possono essere riproducibili poiché una volta misurato il campione con la tecnica MIP, parte dei pori all'interno del campione vengono distrutti dalla pressione del mercurio.

Inoltre, la tecnica MIP può misurare solo i pori che sono interconnessi.

Le tecniche sopra citate richiedono quindi delle procedure invasive che portano ad un aumento dei costi.

La tecnica NMR risulta perciò utile per andare a misurare la porosità e la distribuzione dei pori del tessuto osseo corticale.

Infatti, la tecnica NMR a basso campo può avere più vantaggi rispetto ai metodi tradizionali perché è rapida, non invasiva e non distruttiva e fornisce risultati che riguardano l'intero campione nella sua interezza.

I canali di Havers sono simili a tubi cilindrici, quindi il rapporto superficie su volume del poro (S/V) può essere calcolato con la seguente formula:

$$\frac{S}{V} \approx \frac{4}{d} \quad (7.1)$$

dove:

d: è il diametro del canale di Havers.

Le lacune ossee sono pori a sezione ellittica aventi l'asse maggiore circa due volte più grande di quello minore.

Per le lacune ossee, l'S/V può essere calcolato nel seguente modo:

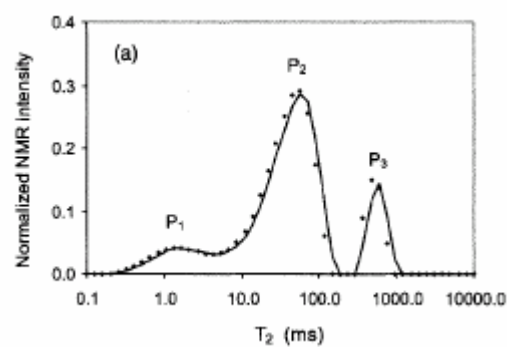
$$\frac{S}{V} \approx \frac{2.56}{b} \quad (7.2)$$

dove:

b: è metà lunghezza dell'asse minore dell'ellisse.

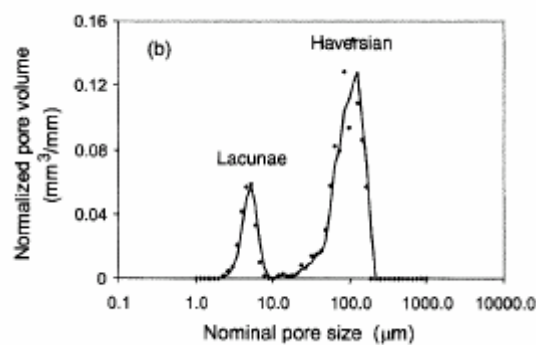
Eseguendo delle CPMG su campioni di osso corticale, Xiaodu Wang e Qingwen Ni verificarono che i pori nell'osso possono essere distinti, in base alle loro dimensioni, in tre gruppi.

Ricavando la distribuzione dei T2, essi notarono che vi sono tre picchi denominati come P1, P2 e P3 nella figura sottostante.



**Figura 7-7**

Nello spettro ottenuto invece con l'istomorfometria sono visibili due picchi corrispondenti ai canali di Havers ed alle lacune ossee come mostrato nelle figura 7-8.



**Figura 7-8**

Confrontando la distribuzione dei T2 ottenuta con l'NMR rispetto a quella ottenuta con l'istomorfometria il picco P1 corrisponde alle lacune ossee mentre P2 corrisponde ai canali di Havers.



Il picco P3 invece corrisponde all'acqua presente nella superficie esterna dell'osso e ad alcuni larghi spazi vuoti, dell'ordine del millimetro contenuti all'interno dell'osso.

Rimuovendo perciò il picco P3 e calcolando la porosità ottenuta attraverso l'NMR in queste condizioni, Wang e Ni osservarono che la porosità misurata con l'NMR è comparabile a quella ottenuta con l'istomorfometria.

Per l'esattezza, la porosità trovata con l'NMR risulta maggiore rispetto a quella misurata con l'istomorfometria.

Essi osservarono dei cambiamenti nella porosità dell'osso in funzione dell'età dell'individuo ed in particolare misurarono una porosità maggiore per le persone anziane dovuta principalmente al riassorbimento dell'osso attorno ai canali di Havers.

Questo aumento in porosità si manifesta in un allargamento dei canali di Havers dovuta al non bilanciamento tra la formazione dell'osso ed il suo riassorbimento.

Nella porosità invece delle lacune ossee misurarono una leggera diminuzione con l'aumento dell'età dovuta alla diminuzione del volume totale del tessuto osseo causata dall'aumentata porosità dei canali di Havers.

L'approccio NMR da loro adottato presenta dei limiti nel senso che non è adatto a studiare campioni di osso circondati da tessuti soffici perché i segnali NMR provenienti da questi tessuti possono confondere i segnali provenienti dall'acqua nei pori.

Quindi, per applicare la tecnica dal vivo si deve selezionare un volume d'osso apposito.

Le misure NMR d'altro canto si dimostrano utili per valutare la porosità e la distribuzione dei pori perché sono non distruttive e insensibili alla forma dei pori.

Inoltre, è da ricordare che la tecnica NMR può sovrastimare la vera porosità del tessuto corticale perché il segnale NMR rilevato è dato dal contributo di tutte le cavità presenti nelle ossa tra le quali vi sono i canali di Havers, le lacune ossee, i canalicoli, le inserzioni del muscolo ed i vasi sanguigni.

La misura della porosità con la tecnica NMR può essere condotta riferendo la massima ampiezza dell'involuppo del segnale misurato con la CPMG sul tessuto osseo ad un noto volume d'acqua.

Per esempio, se in un volume noto d'acqua  $V_w$  si misura con la CPMG un segnale NMR di ampiezza massima  $M_w$  per il tempo  $t = 0$ , mentre eseguendo la CPMG sull'osso si ottiene un segnale di ampiezza  $M_l$ , si può calcolare il volume dell'acqua ( $V_l$ ) dentro l'osso con la seguente formula:

$$V_l = \frac{V_w M_l}{M_w} \quad (7.3)$$

Il volume dell'osso è determinato attraverso il principio di Archimede (un corpo immerso in un fluido riceve una spinta dal basso verso l'alto pari al peso del volume di fluido spostato).

Quindi, il volume dell'osso  $V_B$  risulta di:

$$V_B = \frac{(W_{aria} - W_{acqua})}{d_{acqua}} \quad (7.4)$$

dove:

$W_{aria}$  : peso dell'osso in aria.

$W_{acqua}$  : peso dell'osso in acqua.

$d_{acqua}$  : densità dell'acqua.

Determinato quindi  $V_B$ , la porosità dell'osso risulta pari a  $V_l/V_B$ .

## 7.11 CPMG sull'osso corticale

Per eseguire la CPMG sul tessuto di osso corticale con il Minispec si è ricavato da un pezzo di osso piatto proveniente da un bovino un campione di tessuto solamente della zona corticale alto 10 mm affinché il campione rimanga nella zona di omogeneità del campo magnetico all'interno del probe dello strumento.

Il campione, prima di aver eseguito la misura, è stato messo in acqua microfiltrata e lasciato in acqua per due giorni in modo che l'acqua fosse entrata in tutti i pori.

Il campione, durante questa attesa, è stato conservato in frigorifero ad una temperatura di 4°C.

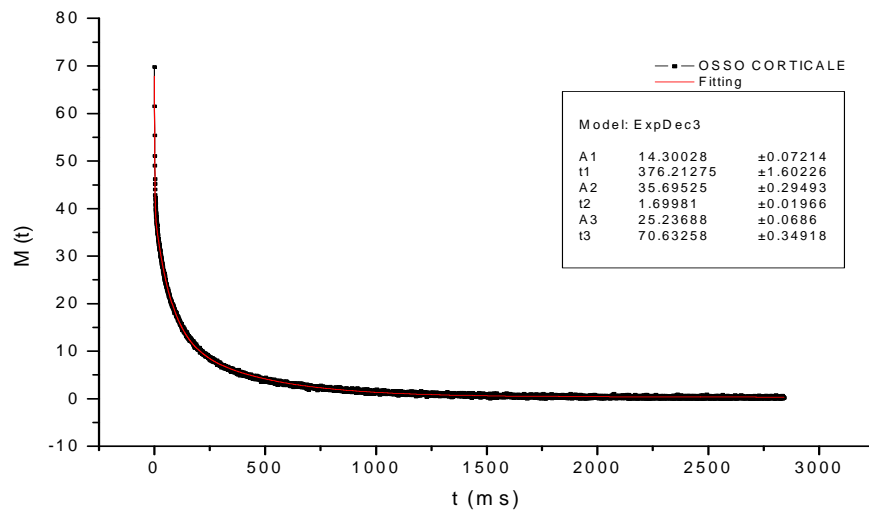
Prima di aver eseguito la CPMG, si è eseguita sul campione la tecnica Inversion Recovery in modo da determinare il valore di  $T_1$  che andrà moltiplicato almeno per cinque volte al fine di ottenere il valore di RD da inserire nella CPMG.

I parametri impostati nella CPMG sono i seguenti:

Tecnica	RG	RD (s)	NS	$\tau$ ( $\mu$ s)	Numero di punti
CPMG	83	8	64	200	7000

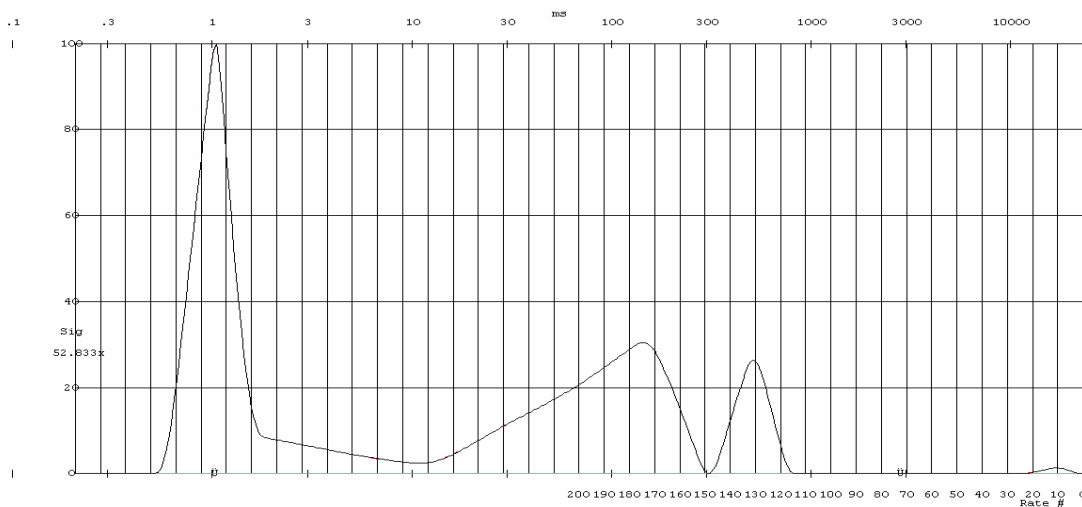
**Tabella 7.1**

Utilizzando il Minispec, il segnale NMR ottenuto con la CPMG è il seguente:



**Figura 7-9** CPMG eseguita con il Minispec.

Applicando successivamente il programma UPEN (BETA000 = 2 ed MI = 400) si è ottenuta la seguente distribuzione dei  $T_2$  :



**Figura 7-10** Distribuzione dei  $T_2$  ricavata dalla CPMG eseguita con il Minispec.

Andando a riportare in un'unica tabella i valori dei  $T_2$  ricavati con Origin e UPEN dal campione di osso corticale per mezzo dell'uso del Minispec si ottengono i seguenti valori:

PROGRAMMI	T1 (ms)	A1	T2 (ms)	A2	T3 (ms)	A3
ORIGIN	1.7	35.7 (47.5%)	70.6	25.2 (33.5%)	376.2	14.3 (19%)
UPEN ( $T_2$ picco)	1.0	-	142	-	508.3	-
UPEN ( $T_2$ medio)	1.2	49.5%	78	40.2%	501	9.9%

**Tabella 7.2**

Come si può osservare in Figura 7-10, l'acqua presenta una distribuzione dei tempi di rilassamento con tre campane, di cui la prima rappresenta le lacune ossee mentre la seconda si riferisce ai canali di Havers.

La terza campana invece è da attribuirsi all'acqua superficiale o contenuta in larghi spazi vuoti presenti nel campione.

Il tessuto osseo corticale è stato analizzato anche con l'uso del Mouse.

In questo caso, si è preso un pezzo di osso piatto integro (costituito da tessuto osseo corticale e trabecolare) della lunghezza di 60 mm e con larghezza di 40 mm in modo che l'osso possa ricoprire l'intera superficie del magnete.

Inoltre, si è cercato un osso il più appiattito possibile in modo che l'intera superficie dell'osso fosse a contatto con il magnete.

Il pezzo di osso è stato misurato senza asportare da esso il tessuto osseo trabecolare poiché il Mouse ha uno spessore di penetrazione di circa 1mm e quindi appoggiando il magnete sulla superficie esterna dell'osso si riesce ad analizzare solo il tessuto osseo esterno, ovvero quello corticale.

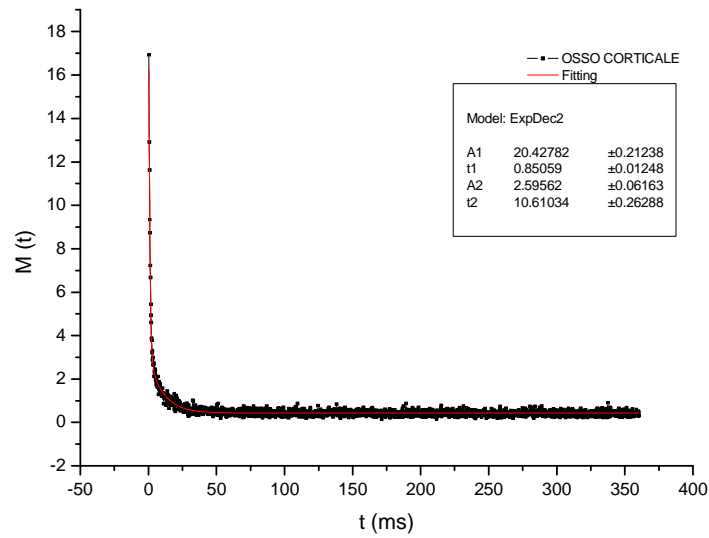
Il pezzo di osso, prima dell'analisi, è stato messo in acqua microfiltrata per due giorni e conservato in frigorifero a 4°C.

I parametri inseriti per la CPMG con il Mouse sono i seguenti:

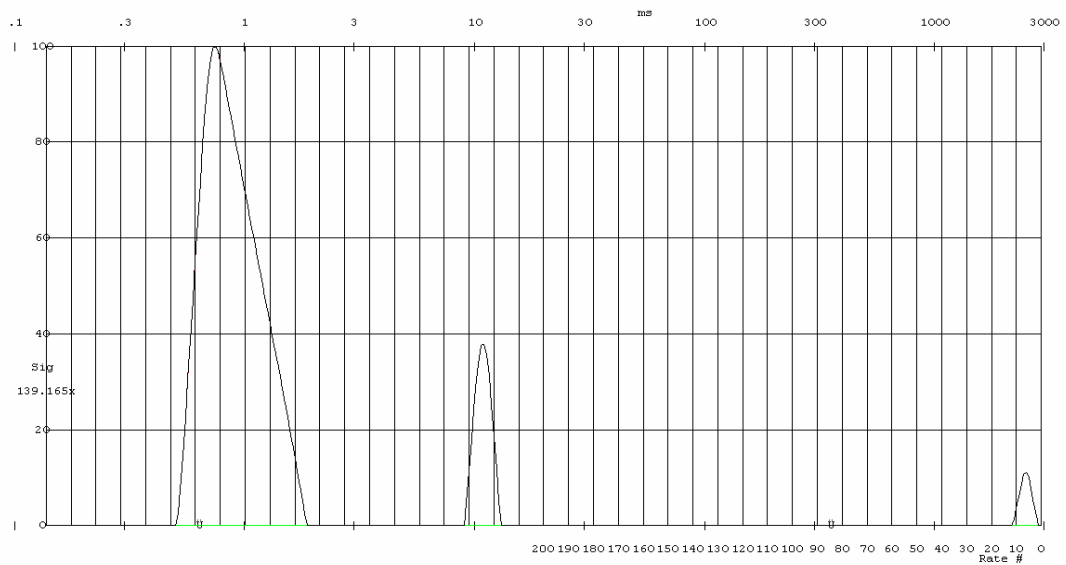
Tecnica	RG	RD (s)	NS	$\tau$ ( $\mu$ s)	Numero di punti
CPMG	90	8	128	90	3000

**Tabella 7.3**

Eseguido la CPMG sul campione di osso si è ottenuto il seguente decadimento della magnetizzazione:



**Figura 7-11** CPMG eseguita con il Mouse.



**Figura 7-12** Distribuzione dei  $T_2$  ricavata dalla CPMG eseguita con il Mouse.

Andando a riportare in un'unica tabella i valori dei  $T_2$  ricavati con Origin e UPEN dal campione di osso corticale per mezzo dell'uso del Mouse si ottengono i seguenti valori:

PROGRAMMI	T1 (ms)	A1	T2 (ms)	A2
ORIGIN	0.9	20.4 (88.7%)	10.6	2.6 (11.3%)
UPEN ( $T_2$ picco)	0.7	-	10.8	-
UPEN ( $T_2$ medio)	0.9	87.6%	10.8	10.3%

**Tabella 7.4**

Confrontando la Figura 7-10 con la Figura 7-12 si vede che con il Mouse si sono ottenute due campane anzichè tre come nel caso del Minispec.

Le due campane ottenute con il Mouse corrispondono alle prime due campane di Figura 7-10 ottenute con il Minispec.

La prima campana, anche nel caso del Mouse, corrisponde all'acqua contenuta nelle lacune ossee mentre la seconda corrisponde a quella presente nei canali di Havers.

Confrontando i  $T_2$  ottenuti con il Minispec con quelli del Mouse per quanto riguarda le lacune ossee ed i canali di Havers si ottiene la seguente tabella:

STRUMENTO	PROGRAMMI	T1 (ms)	A1	T2 (ms)	A2
MINISPEC	ORIGIN	1.7	35.7 (47.5%)	70.6	25.2 (33.5%)
MINISPEC	UPEN ( $T_2$ picco)	1.0	-	142	-
MINISPEC	UPEN ( $T_2$ medio)	1.2	49.5%	78	40.2%
MOUSE	ORIGIN	0.9	20.4 (88.7%)	10.6	2.6 (11.3%)
MOUSE	UPEN ( $T_2$ picco)	0.7	-	10.8	-
MOUSE	UPEN ( $T_2$ medio)	0.9	87.6%	10.8	10.3%

**Tabella 7.5**

Come si vede dalla tabella, i tempi di rilassamento trasversale misurati con il Mouse sono più piccoli di quelli ottenuti con il Minispec come è ragionevole aspettarsi a causa del contributo al rilassamento provocato dalla diffusione in presenza di gradiente di campo magnetico.

Si ricorda che quanto appena osservato è stato riscontrato anche confrontando i tempi ottenuti al Minispec con quelli ricavati attraverso il Mouse quando si sono analizzati i legni.

Nel Minispec infatti il campo magnetico fisso è pressoché omogeneo all'interno della fascia di omogeneità corrispondente ad un'altezza di 10 mm, mentre nel Mouse c'è un forte gradiente di campo magnetico.

La diffusione delle molecole in presenza di gradiente fa abbassare i  $T_2$  poiché, come si vede dalla formula (3.93), alla velocità di rilassamento si deve aggiungere l'ulteriore contributo dato dalla diffusione in presenza di disomogeneità di campo magnetico.

Nel Minispec, adottando valori di  $\tau$  bassi, questo fenomeno è del tutto trascurabile mentre nel caso del Mouse la disomogeneità del campo magnetico è così forte che questo fenomeno non può essere evitato.

Nella tabella sottostante sono riportati per il tessuto osseo corticale i rapporti tra le componenti di rilassamento individuate dal Fitting con Origin sia nell'analisi eseguita con il Minispec, sia nell'analisi effettuata con il Mouse.

STRUMENTO	CAMPIONE	RAPPORTO
MINISPEC	OSSO CORTICALE	41.5 ; 2 <sup>a</sup> - 1 <sup>a</sup> componente
MOUSE	OSSO CORTICALE	11.8 ; 2 <sup>a</sup> - 1 <sup>a</sup> componente

**Tabella 7.6** Sono stati eseguiti i rapporti tra la seconda componente associata ai canali di Havers e la prima componente caratterizzante le lacune ossee.

Come era stato visto per i legni, anche in questa tabella si può osservare che il rapporto ottenuto tra la seconda e la prima componente eseguendo l'analisi del tessuto corticale con il Minispec è molto diverso da quello ricavato con il Mouse.

Le molecole d'acqua infatti contenute nei canali Haversiani risentono di una diffusione meno confinata rispetto all'acqua contenuta nelle lacune ossee e quindi, in presenza di gradiente di campo magnetico, il rilassamento della magnetizzazione nei canali di Havers è più accelerato rispetto a quello che si perviene nelle lacune ossee.

Infatti, come si può notare in Tabella 7.5, la diffusione nelle lacune ossee è ristretta ed il tempo di rilassamento misurato per l'acqua contenuta in esse è molto simile sia nell'analisi eseguita al Minispec, sia in quella effettuata mediante l'uso del Mouse.

## 7.12 CPMG sull'osso trabecolare

Il campione di osso trabecolare da analizzare al Minispec è stato ottenuto rompendo un osso piatto a metà e prelevando dal suo interno il tessuto osseo spongioso.

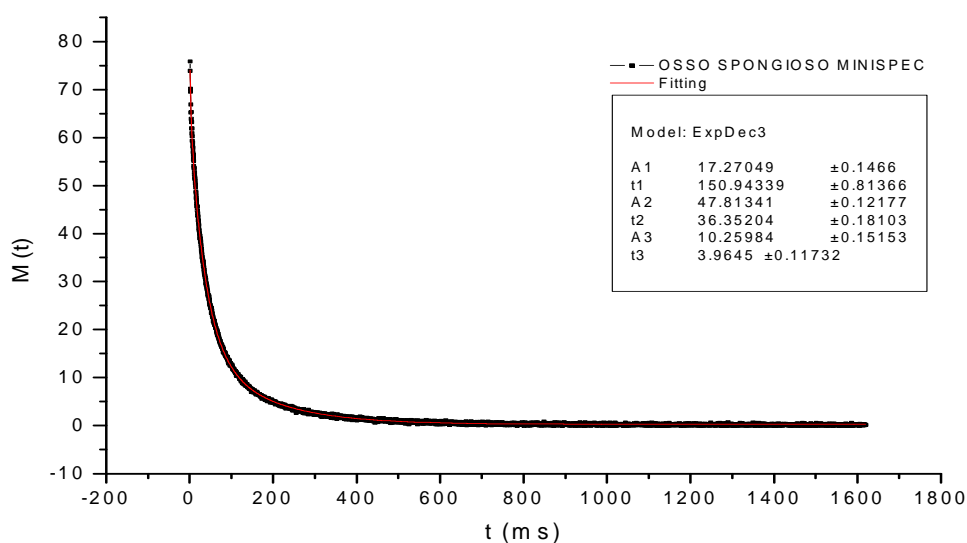
Il tessuto è stato conservato per due giorni in frigorifero dopo l'aggiunta di pochissime gocce d'acqua microfiltrata.

I parametri adottati per le CPMG sono i seguenti:

Tecnica	RG	RD (s)	NS	$\tau$ ( $\mu$ s)	Numero di punti
CPMG	82	7	64	200	4000

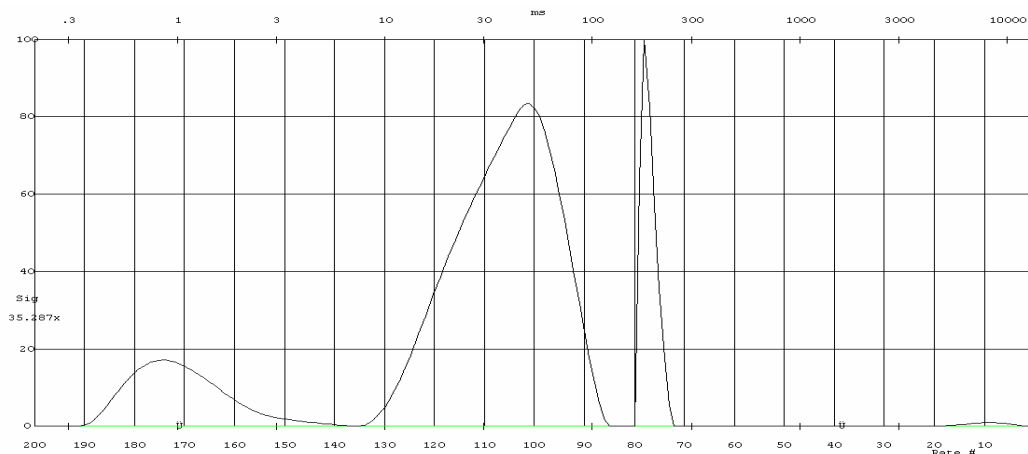
**Tabella 7.7**

Il segnale NMR ottenuto dalla CPMG con il Minispec è il seguente:



**Figura 7-13** CPMG eseguita con il Minispec.

Applicando successivamente il programma UPEN (BETA000 = 1 ed MI = 200) si è ottenuto la seguente distribuzione dei  $T_2$ :



**Figura 7-14** Distribuzione dei  $T_2$  ottenuta con il Minispec.



Riportando in un'unica tabella i valori di  $T_2$  ottenuti con Origin ed UPEN si sono ottenuti i seguenti risultati:

PROGRAMMI	T1 (ms)	A1	T2 (ms)	A2	T3 (ms)	A3
ORIGIN	3.9	10.3 (13.7%)	36.4	47.8 (63.4%)	150.9	17.3 (22.9%)
UPEN ( $T_2$ picco)	0.8	-	48.3	-	178.2	-
UPEN ( $T_2$ medio)	1.0	13.5%	37.1	73.5%	186	12.7%

**Tabella 7.8**

Il tessuto di osso trabecolare è stato misurato con il Mouse prendendo l'epifisi di un femore e appoggiando l'intera superficie dell'osso sul magnete.

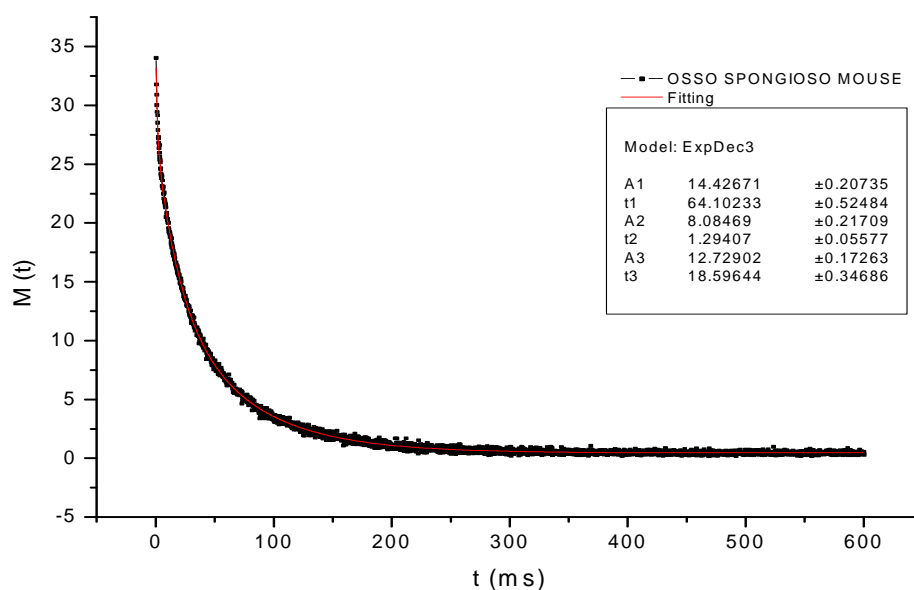
Il pezzo di femore è stato ripulito dai tessuti soffici presenti al suo esterno prima di eseguire la misura.

I parametri adottati per la CPMG eseguita con il Mouse su questo pezzo di osso sono i seguenti:

Tecnica	RG	RD (s)	NS	$\tau$ ( $\mu$ s)	Numero di punti
CPMG	90	7	128	100	3000

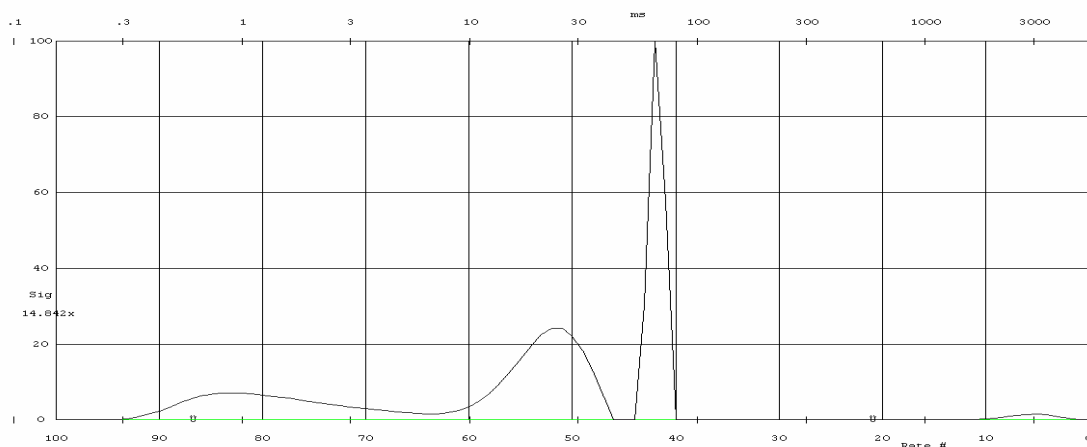
**Tabella 7.9**

Il segnale ottenuto dalla CPMG è rappresentato nella figura sottostante:



**Figura 7-15** CPMG ottenuta con il Mouse.

Usando il programma UPEN (BETA000 = 1 MI = 100) si è ottenuta la seguente distribuzione dei  $T_2$ .



**Figura 7-16** Distribuzione dei  $T_2$  ottenuta con il Mouse.

Riportando in un'unica tabella i valori di  $T_2$  ottenuti con Origin ed UPEN si sono ottenuti i seguenti risultati:

PROGRAMMI	T1 (ms)	A1	T2 (ms)	A2	T3 (ms)	A3
ORIGIN	1.3	8.1 (23%)	18.6	12.7 (36.1%)	64.1	14.4 (40.9%)
UPEN ( $T_2$ picco)	0.9	-	23.9	-	65.5	-

**Tabella 7.10**

Sia dalle misure effettuate con il Minispec, sia da quelle eseguite con il Mouse nella distribuzione dei  $T_2$  sono visibili tre campane.

La campana caratterizzata dal tempo più lungo rappresenta il tempo di rilassamento causato dagli spazi tra le trabecole ossee (inter-trabecular spaces) mentre la seconda campana la cui area rappresenta la maggior porzione del segnale totale rispecchia il tempo di rilassamento dovuto all'acqua all'interno delle trabecole ossee (intra-trabecular spaces).

La prima campana che ha il  $T_2$  più breve è probabilmente rappresentativa dei protoni delle macromolecole che risentono di una mobilità ristretta, presumibilmente il collagene.

Nel caso dell'osso corticale si era ricavato in tabella 7.6 il rapporto tra le componenti di rilassamento ricavate eseguendo l'analisi al Minispec e con il Mouse.

Per il tessuto trabecolare, questo calcolo non è stato eseguito perchè il campione di osso trabecolare analizzato al Minispec e quello misurato con il Mouse sono stati ricavati da due ossa diverse.

Quello che si può dire invece è che la componente di rilassamento più breve associata ai protoni del collagene fornisce valori molto simili sia avendo utilizzato il Minispec, sia il Mouse.

### 7.13 PFGSTE sul tessuto osseo corticale

Dopo aver eseguito la CPMG sul campione di tessuto osseo corticale con il Minispec, si è provveduto ad eseguire la tecnica PFGSTE per il tempo di diffusione pari a  $\Delta = 12$  ms.

Il coefficiente di diffusione  $D_0$  misurato nella calibrazione dell'acqua è stato di  $2.295 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ .

RG	$\Delta$ (ms)	D ( $10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )	D/D <sub>0</sub>	S/V ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	S/V (medio) ( $\mu\text{m}^{-1}$ )
90	12	0.71992	0.31369	0.3477	0.3428
90	12	0.67444	0.29387	0.35774	0.3428
89	12	0.78219	0.34082	0.33395	0.3428
89	12	0.79759	0.34753	0.33055	0.3428
89	12	0.73619	0.32078	0.3441	0.3428

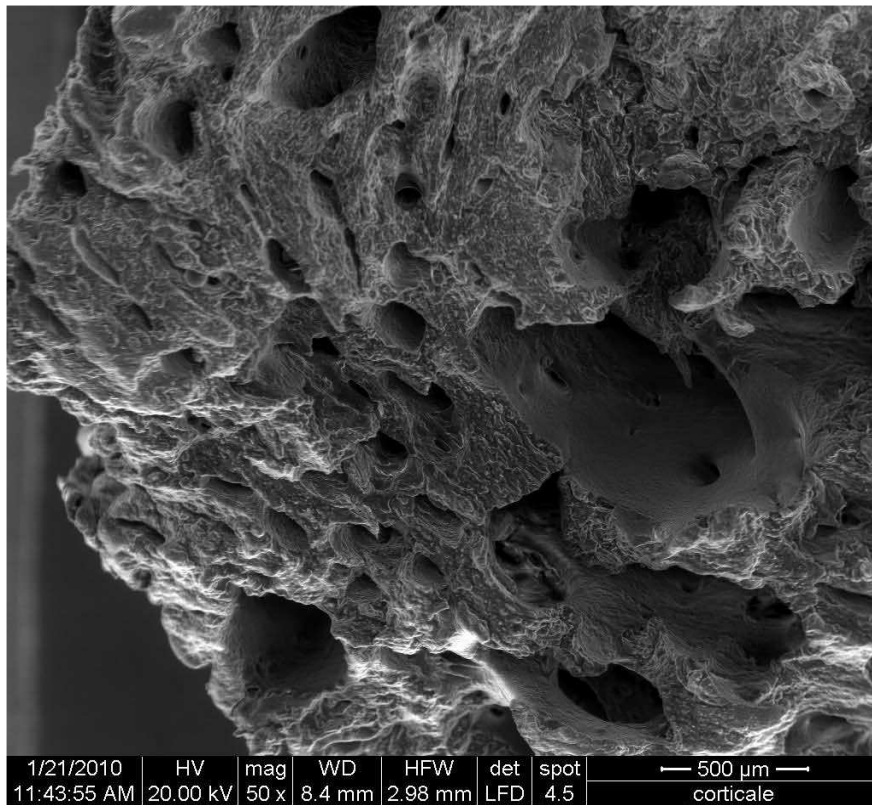
**Tabella 7.11**

L'S/V che è stato calcolato con la tecnica PFGSTE tiene conto del contributo dato dai canali di Havers, dai canali di Volkmann e dalle lacune ossee.

Nella tabella è stato lasciato indicato solo il valore di S/V senza passare ad una corrispettiva dimensione di diametro del poro poichè l'S/V non è direttamente correlabile ad esso.

Infatti, non si può assumere in tutto il campione la stessa forma del poro perchè le lacune ossee hanno sezione ellittica mentre i canali di Havers e di Volkmann hanno sezione circolare.

Per concludere, si riporta un'immagine della sezione longitudinale del pezzo di osso corticale sul quale sono state effettuate le misure di diffusione.



**Figura 7-17** Immagine ottenuta con l'ESEM in cui si notano le cavità rappresentanti i canali di Volkmann.

# CAPITOLO 8

## TRATTAMENTO DEI DATI

### 8.1 La tecnica PCA

La Principal Component Analysis (PCA) è una tecnica statistica utile per individuare un andamento caratteristico all'interno di un insieme di dati di dimensione troppo grande per essere rappresentato graficamente e che permette di esprimere i dati in modo da evidenziare le loro similarità o le loro differenze.

Un altro vantaggio della PCA è che essa permette di ridurre il numero di variabili che rappresentano un fenomeno, senza generare un'eccessiva perdita di informazioni: questo particolare aspetto è sfruttato ad esempio nella compressione delle immagini.

Per capire il funzionamento della PCA supponiamo di avere un set di dati formato da  $p$  variabili e da un numero pari ad  $n$  di osservazioni.

L'obiettivo della PCA è di effettuare una rotazione rigida degli assi dallo spazio  $p$ -dimensionale in cui sono rappresentati i dati di partenza in un nuovo sistema di coordinate detto spazio delle componenti principali.

Si deve ricordare che ogni misurazione multivariata è rappresentata da un vettore in uno spazio a  $P$  dimensioni dove  $P$  rappresenta la dimensione del vettore che esprime l'osservazione.

Eseguendo la PCA, le nuove coordinate dei vettori corrispondenti alle osservazioni (le righe della matrice  $A$ , definita successivamente) nella base delle componenti principali prendono il nome di scores.

Nello spazio delle componenti principali gli assi sono numerati dal più piccolo al più grande in ordine decrescente di varianza.

Quindi, il primo asse dello spazio delle componenti principali ha la più alta varianza e così via. Il primo asse è la prima componente principale, il secondo la seconda componente principale, ecc.

Le componenti principali sono incorrelate tra di loro.

Data quindi la matrice  $A$  ( $n \times p$ ) formata dalle  $n$  osservazioni e da  $p$  variabili si vuole ottenere una matrice  $B$  composta da  $p$  variabili non correlate tra di loro che risultino combinazione lineare delle  $p$  variabili di partenza.

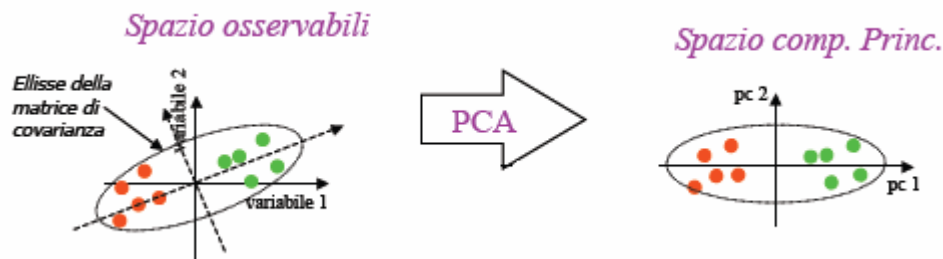
Le componenti principali sono quindi combinazione lineare delle variabili originarie.

I coefficienti della combinazione lineare dalla quale si ottiene una precisa componente principale sono le componenti dell' autovettore associato all'autovalore della componente principale appena calcolata.

Il generico coefficiente (loading) rappresenta quindi il peso che la variabile originaria ha nella valutazione della componente principale che si sta analizzando.

Nello spazio delle componenti principali le osservazioni che descrivono campioni simili sono rappresentate da punti vicini: vi è quindi una relazione tra distanza reciproca e similitudine tra campioni.

La PCA fa una proiezione ortogonale dallo spazio originale allo spazio delle componenti principali come si può osservare nella figura sottostante:



**Figura 8-1**

Come detto all'inizio di questo paragrafo, il vantaggio della PCA è di ridurre il numero di variabili rispetto a quelle iniziali.

La scelta del numero di componenti principali può essere fatta seguendo tre criteri:

1) Screen Plot

Esso è un grafico in cui nelle ascisse sono riportati i numeri d'ordine degli autovalori mentre nelle ordinate vengono riportati i corrispettivi valori.

Il numero di componenti principali è deciso in base al numero d'ordine dell'autovalore per cui si ha un repentino cambio di pendenza.

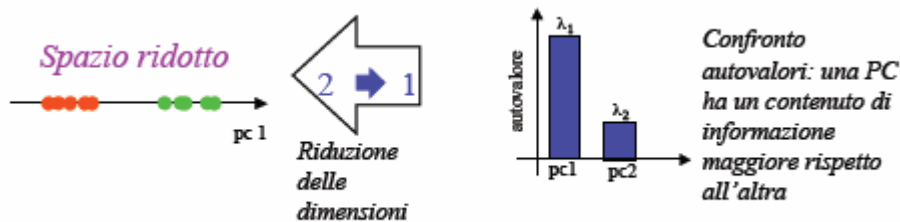
2) Scegliere solo le componenti principali che hanno l' autovalore maggiore o uguale a uno.

3) Scegliere un numero di componenti principali pari al numero di autovalori che rappresentano l'80-90% della varianza totale.

La somma degli autovalori rappresenta la varianza totale.

Supponendo di avere un set di dati con un numero di variabili pari a 2, la riduzione delle dimensioni operata dalla PCA agisce nel modo rappresentato dalla figura sottostante, ovvero lo

spazio delle componenti principali ha dimensione ridotta rispetto a quello originario e l'asse 1, corrispondente alla prima componente principale, è quello caratterizzato dall'autovalore maggiore ( $\lambda_1$ ).



**Figura 8-2**

## 8.2 Bontà di un Fitting

La bontà di un Fitting descrive quanto bene il modello fitta un insieme di osservazioni, ovvero descrive la discrepanza tra i valori osservati ed i valori predetti dal modello.

Il coefficiente di determinazione, detto anche R-quadro ( $R^2$ : R-squared) quantifica la bontà di un Fitting.

Esso assume valori tra 0 e 1 indicando per alti valori che il modello fitta meglio i dati.

Quando l'R-quadro è uguale a zero, la curva di Fitting ottenuta non dà risultati migliori rispetto al caso di una retta interpolante orizzontale e passante per il valore medio delle ordinate dei punti.

Quando invece l'R-quadro è uguale a uno tutti i punti misurati giacciono esattamente nella curva del modello senza nessuno scostamento da essa.

In questo caso, conoscendo i valori delle ascisse, si possono calcolare esattamente i corrispondenti valori delle ordinate.

L'R-quadro può essere pensato come la frazione della varianza totale nelle ordinate che risulta essere spiegata dall'equazione del modello.

Nel caso di regressione lineare, l'R-quadro è semplicemente il quadrato del coefficiente di correlazione.

L'R-quadro può essere calcolato con la seguente formula:

$$R^2 = 1 - \frac{SQ_{reg}}{SQ_{tot}} \quad (8.1)$$

dove:

$SQ_{reg}$  : è la somma dei quadrati delle distanze tra i punti e la curva migliore di Fitting ottenuta dalla regressione.

$SQ_{tot}$  : è la somma dei quadrati delle distanze tra valori misurati ed una retta orizzontale passante per il valore medio ricavato dai valori delle ordinate.

Bisogna prestare attenzione al fatto che l'R-quadro è uno dei tanti parametri indicanti il successo dell'operazione di Fitting ma che esso non dà informazioni sulla bontà del Fitting, che deve essere valutata in altre maniere.

Infatti può accadere che, malgrado il Fitting presenti un valore alto di R-quadro, i parametri trovati per l'equazione del modello non abbiano un significato fisico: ad esempio, nel caso dell'elaborazione dei tempi di rilassamento misurati con la tecnica NMR, non ha senso, al termine del Fitting, accettare valori di  $T_2$  negativi.

In aggiunta all'R-quadro, si può andare a valutare il grafico dei residui.

Nel grafico dei residui, una distribuzione di punti non casuale e quindi strutturata è indice che il Fitting non è andato a buon fine.

Inoltre, bisogna prestare attenzione al fatto che l'R-quadro aumenta al crescere dei parametri inseriti nel modello e quindi una persona potrebbe essere tentata di considerare migliore il Fitting ottenuto introducendo più parametri anche se il modello assunto può non corrispondere alla realtà fisica del fenomeno che si sta analizzando.

In questi casi, per una più corretta valutazione del Fitting, è più sensato parlare di Adjusted-  $R^2$ .

La spiegazione di questo parametro è simile a quella dell'  $R^2$  però, a differenza di quest'ultimo, penalizza la statistica dei nuovi parametri inseriti nel modello.

L' Adjusted-  $R^2$  aumenta solo se i nuovi parametri migliorano il modello più di quanto ci si aspetta passando dal modello precedente a quello attuale con più parametri.

L' Adjusted-  $R^2$  può essere negativo e risulterà sempre minore o uguale all'  $R^2$ .



### 8.3 Determinazione dei tempi di rilassamento attraverso le tecniche di regressione

In un esperimento NMR il decadimento della magnetizzazione in funzione del tempo può essere descritto dalla seguente equazione:

$$y(t) = \sum_{i=1}^M A_i \cdot e^{-t/T_i} + y_0 \quad (8.2)$$

dove:

M: è il numero di componenti di rilassamento presenti nel campione.

$A_i$  : è l'ampiezza corrispondente alla componente di rilassamento i-esima.

$T_i$  : è la componente di rilassamento i-esima.

$y_0$  : è l'offset.

Nel caso quindi di un campione che contiene solo una fase liquida, l'equazione del modello da utilizzare per eseguire il Fitting sui dati ricavati in uscita dallo spettrometro NMR è il modello mono-esponenziale, ovvero il seguente:

$$y(t) = A_1 \cdot e^{-t/T_1} + y_0 \quad (8.3)$$

Una volta scritta l'equazione del modello in base al numero di componenti di rilassamento presenti nel campione, si deve eseguire la tecnica di regressione detta dei minimi quadrati.

Lo scopo di tutte le tecniche di regressione è quello di minimizzare la somma dei quadrati dei residui, ovvero minimizzare le distanze quadratiche tra i valori osservati (nel nostro caso i campioni della magnetizzazione) ed i valori predetti dal modello.

Poiché i tempi di rilassamento da determinare compaiono nella formula (8.2) come argomento di una funzione non lineare qual è l'esponenziale, si dovrà utilizzare per il Fitting una regressione non lineare.

Nel programma Origin, i modelli mono, bi e tri-esponenziale sono già costruiti.

Per modelli di ordine più elevato come il tetra o il penta-esponenziale si dovrà scrivere l'equazione del modello, oltre a provvedere ad eseguire una dichiarazione dei parametri con successiva inizializzazione prima dell'avvio del Fitting.

Comunque, anche in quest'ultimi casi di modelli più evoluti, per avviare il Fitting basterà richiamare un algoritmo (nel caso dell'Origin si tratta dell'algoritmo di Levenberg-Marquardt) già scritto all'interno del programma il quale si occuperà della minimizzazione del  $\chi^2$ , che è definito come:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(y_f - y_i)^2}{\sigma_i^2} \quad (8.4)$$

dove:

$y_f$ : è il valore predetto dal modello.

$y_i$ : è il valore osservato.

$\sigma_i$ : è l'incertezza di ciascuna misura.

Quando il numero delle componenti di rilassamento è grande ed i valori dei tempi di rilassamento sono vicini tra loro, il sistema è meglio descritto da una distribuzione continua di tempi di rilassamento.

Come si vedrà nel paragrafo successivo, la distribuzione dei tempi di rilassamento può essere calcolata mediante il programma UPEN.

Si ricorda che Origin non fornisce la distribuzione dei tempi di rilassamento.

L'Origin, a differenza di UPEN, richiede di inserire il modello più opportuno (mono, bi, tri-esponenziale, ecc.) prima di eseguire il Fitting, il che equivale a sapere il numero di componenti di rilassamento che il fitting dovrà fornire al termine delle iterazioni.

Per campioni semplici, formati per esempio da due fasi ben distinte, è facile individuare il numero delle componenti di rilassamento presenti nel campione.

In sistemi altamente eterogenei invece, si possono avere parecchi tempi di rilassamento e la conoscenza a priori degli stessi è alquanto complicata.

UPEN quindi, non richiedendo a priori il numero delle componenti di rilassamento, è molto utile sia nell'individuare la distribuzione dei tempi di rilassamento, sia nel trovare il numero delle componenti di rilassamento.

In caso di una conoscenza non approfondita del campione, la procedura corretta è quella di determinare il numero delle componenti di rilassamento presenti nel campione con UPEN, dopodichè si può usare in Origin il modello di esponenziale con un numero di tempi di rilassamento pari a quello trovato con UPEN.

Per quanto riguarda i valori dei tempi di rilassamento trovati da Origin e da UPEN (Fantazzini et al), si è potuto notare che in molti campioni danno risultati molto simili.

## 8.4 Fitting di un segnale con Simulink

Simulink è l'ambiente di programmazione grafico associato al programma Matlab.

Esso permette di modellare sistemi fisici attraverso l'uso di moduli predefiniti rappresentati da icone.

Di seguito verranno elencati i passi da seguire per stimare i parametri di un modello attraverso l'uso di Simulink:

- Digitare nel prompt della Command Window (finestra di comando di Matlab) il comando *Simulink*.
- Si aprirà la libreria di Simulink, nella quale si dovrà premere su *File* → *New Model*.
- Selezionare nella libreria di Simulink *User-Defined Functions*, prendere il blocco *Fcn* e trascinarlo dentro la finestra del modello.

Si ricorda che questo blocco serve per immettere l'equazione del modello.

- Cliccare successivamente su *Port & Subsystems* e trascinare nella finestra del modello sia il blocco *In1*, sia *Out1*.
- Connettere il blocco *In1* e *Out1* al blocco *Fcn*.
- Fare doppio clic sul blocco *Fcn* per aprire la finestra dei parametri del blocco *Fcn* dove andrà scritta l'equazione del modello.

Per esempio, nel caso di Fitting monoesponenziale andrà scritta l'equazione (8.3).

- Ritornare nella finestra di comando di Matlab ed inizializzare tutte le variabili (es:  $A1 = 1$ ).
- Andare sulla finestra del modello e premere *Start Simulation* (nel caso compaia un messaggio di errore, andare su *Simulation* → *Configuration Parameters* e selezionare come *Solver: discrete* e come *Max Step Size: 0.15*
- Sulla finestra del modello, selezionare *Tools* → *Parameter Estimation*.
- Una volta entrati in *Parameter Estimation* selezionare *Transient Data* → *New* → *New Data*.

Si aprirà una finestra in cui si dovrà specificare i dati in ingresso al modello e quelli in uscita.

Su *Input Data* vi sono due colonne, *Data Input* e *Time/Ts*:

Cliccare su *Data Input*, premere *Import*.

Si aprirà una finestra in cui si dovrà specificare da dove importare l'asse dei tempi.

Quindi, nel caso di misure TD-NMR, si digiterà *Import from:ASCII file* e come spazio delimitatore *Select Delimiter character:Tab*.

Il file \*.txt verrà quindi aperto in due colonne in cui nella prima c'è il tempo in secondi e nella seconda colonna i valori della magnetizzazione.

Selezionare successivamente la prima colonna, cliccare su *Import* e poi su *Close*.

A questo punto, cliccare sulla colonna *Time/Ts*.

Si aprirà ancora il file \*.txt in cui si dovrà selezionare di nuovo la prima colonna; dopodichè si preme nuovamente il tasto *Import* e successivamente *Close*.

Completata la specifica dei dati in ingresso, si passa a quelli di uscita (*Output Data*) nei quali compaiono altre due colonne da completare: *Data* e *Time/Ts*.

Cliccare sulla colonna *Data*, selezionare la seconda colonna del file \*.txt aperto precedentemente, premere il pulsante *Import* e poi *Close*.

Successivamente cliccare sulla colonna *Time/Ts*, selezionare in questo caso la prima colonna del file \*.txt, premere il pulsante *Import* e poi *Close*.

- Terminata la procedura dell'assegnazione delle varie tipologie riguardanti i dati in ingresso ed in uscita, si clicca su *Variables* → *Add*.

Dopodichè si selezionano le variabili (nel nostro esempio A1, T1, y0), si preme *Apply* e successivamente *Ok*.

- A questo punto si clicca su *Estimation* → *New* → *New Estimation*.

Cliccare su *New Data* e successivamente su *Parameters*.

Alla voce *Parameters* si devono selezionare i parametri che si vogliono stimare.

- Cliccare su *Views* → *New* → *New View*.

Selezionare *Plot1* → *Plot Type* → *Measured and simulated*.

- Ritornare alla voce *New Estimation*, selezionare *Estimation* e successivamente *Show progress views*.

Infine premere *Start*.

Premendo *Options* c'è la possibilità di scegliere il numero di iterazioni per fare eseguire il Fitting e anche se si desidera di valutare il grafico dei residui.

## 8.5 Analisi dei tempi di rilassamento condotta con diversi programmi

Per valutare la bontà della stima dei tempi di rilassamento ricavata dai programmi Origin, UPEN (versione Matlab), UPEN (Fantazzini et al) e Simulink, si è dapprima costruito con Matlab un segnale artificiale con caratteristiche di ampiezza, tempo di rilassamento e di offset note.

Inoltre, a questo segnale è stato aggiunto un rumore Gaussiano avente media nulla e deviazione standard arbitraria in modo da simulare il segnale misurato con lo strumento TD-NMR .

In particolare, l'analisi è stata condotta creando un decadimento monoesponenziale della magnetizzazione avente le seguenti caratteristiche:

Tempo di rilassamento ( $T$ ) = 500 ms

Ampiezza della componente di rilassamento ( $A$ ) = 80

Intervallo di campionamento = 0.2 ms

Istante iniziale di campionamento ( $t_{iniziale}$ )=0.2 ms

Istante finale di campionamento ( $t_{finale}$ ) = 6000 ms

Numero di punti = 30000

Offset ( $o$ ) = 0.06

L'analisi è stata suddivisa in tre parti: in tutte e tre si è usato il segnale monoesponenziale con le caratteristiche sopra citate, però nella prima parte è stato aggiunto un rumore Gaussiano con deviazione standard ( $\sigma$ ) pari a 0.1, nella seconda parte si è usato un rumore con  $\sigma = 0.25$  e nell'ultima parte si è usato  $\sigma = 1.5$ .

Si è passati quindi da un alto rapporto segnale/rumore (S/R) ad un basso valore di S/R in modo da verificare l'influenza o meno del rumore sulla determinazione dei parametri da parte dei vari programmi.

Il codice in Matlab per la creazione del segnale artificiale è il seguente:

```
>>T=500
>>A=80
>>o=0.06
>>t=(0.2:0.2:6000)
>>y=A*exp(-t/T)+o
```

```

>>t=t'
>>y=y'
>>rumore=randn(30000,1)*σ
>>f=rumore+y

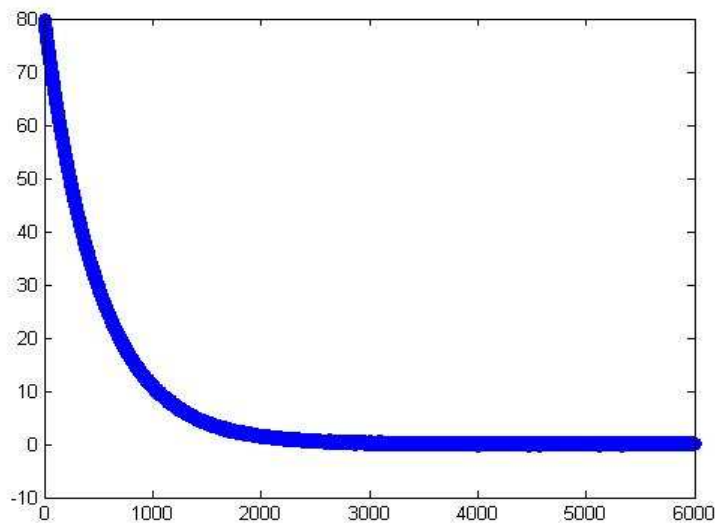
```

Infine per visualizzare il grafico (vedi Figura 8-3) si scrive nel prompt di Matlab:

```

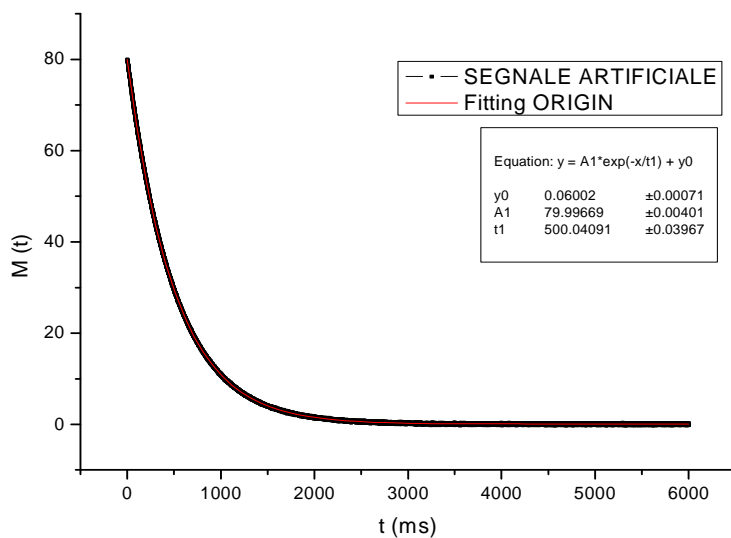
>>plot(t,f)

```



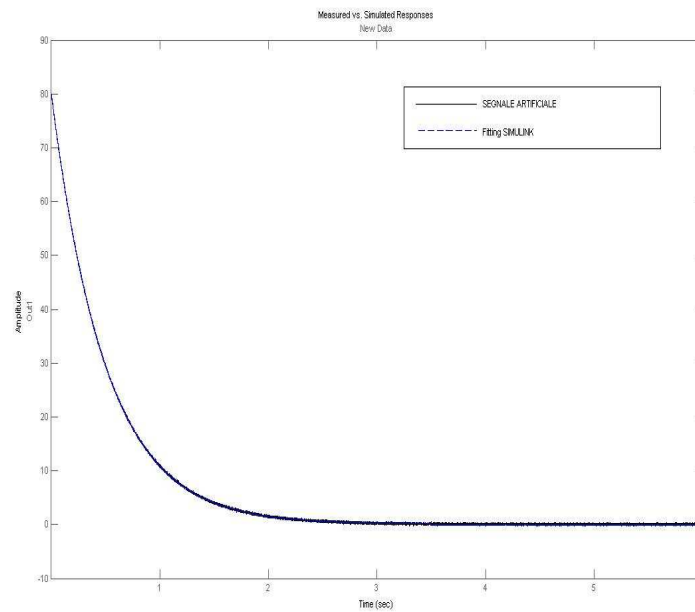
**Figura 8-3** Segnale artificiale ricavato con  $\sigma$  pari a 0.1.

Eseguendo il Fitting del segnale artificiale con Origin si è ottenuto il seguente grafico:



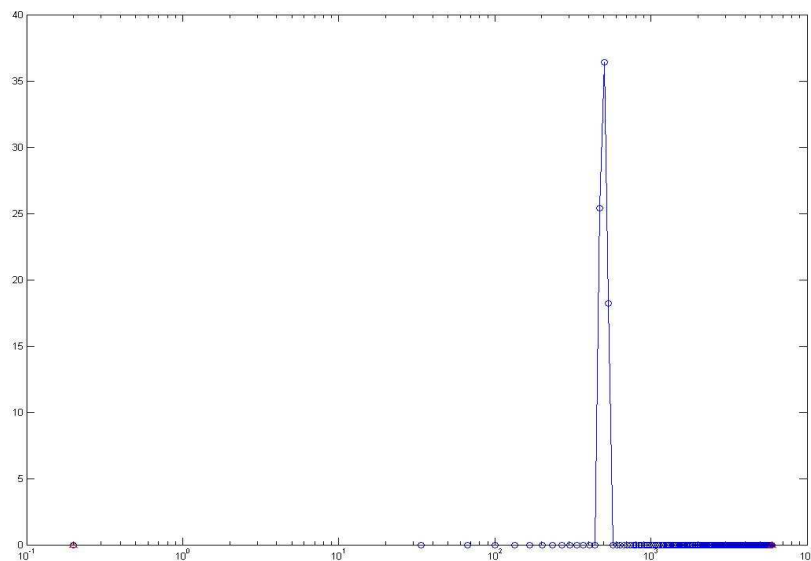
**Figura 8-4**

Analizzando il segnale con Simulink si è ottenuto il seguente grafico:



**Figura 8-5**

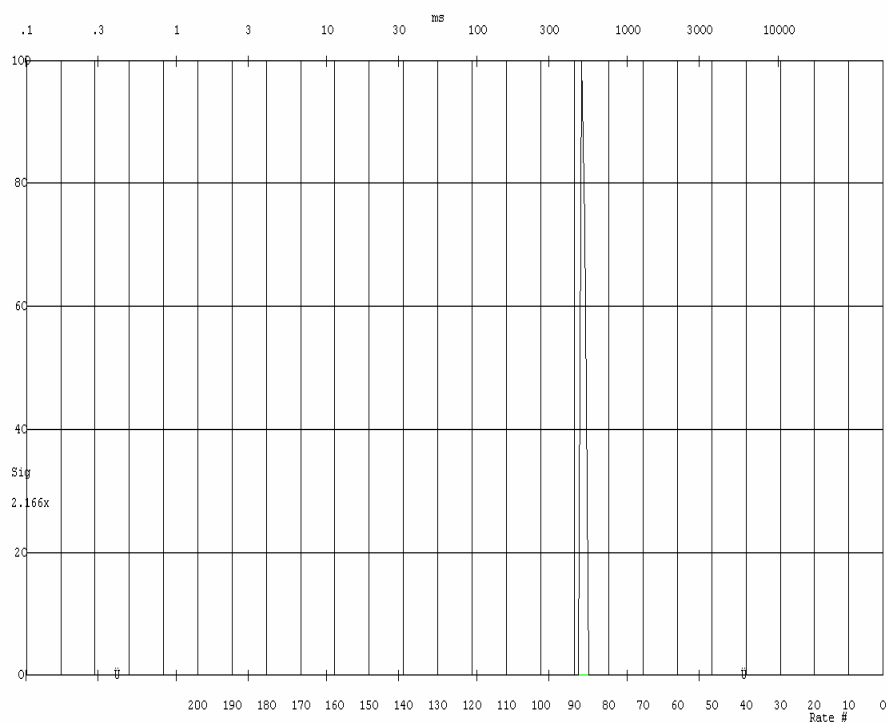
Analizzando il segnale con l'UPEN (versione Matlab) si è ottenuto il seguente grafico:



**Figura 8-6** Distribuzione dei tempi di rilassamento ottenuta con un numero di componenti di rilassamento pari a 180.

Il livello rms del rumore fornito da UPEN è stato di 0.0968.

Analizzando il segnale con l'UPEN (Fantazzini et al) si è ottenuto il seguente grafico:



**Figura 8-7** Distribuzione dei tempi di rilassamento ottenuta con un numero di componenti di rilassamento pari a 250.

Il rapporto segnale/rumore ( $S/R_v$ ) fornito da UPEN è uguale a 727.

Riportando in un'unica tabella i parametri stimati dai diversi programmi si è ottenuto:

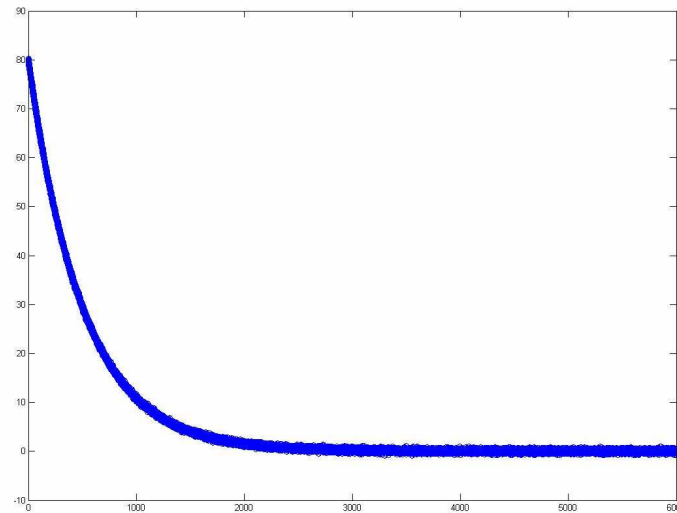
PROGRAMMI	Numero di componenti di rilassamento	Beta000	A	T (ms)	o
ORIGIN	-	-	79.99	500.04	0.06
SIMULINK	-	-	79.99	500.04	0.06
UPEN(Matlab)	80	1	80.11	607.77	-
UPEN(Matlab)	90	1	80.16	539.51	-
UPEN(Matlab)	100	1	80.09	545.64	-
UPEN(Matlab)	110	1	80.04	550.64	-
UPEN(Matlab)	140	1	80.05	561.33	-
UPEN(Matlab)	160	1	80.01	528.48	-
UPEN(Matlab)	180	1	80.05	536.50	-
UPEN(Fantazzini)	100	1	-	507.6	-
UPEN(Fantazzini)	200	1	-	504	-
UPEN(Fantazzini)	250	1	-	496.4	-

**Tabella 8.1**



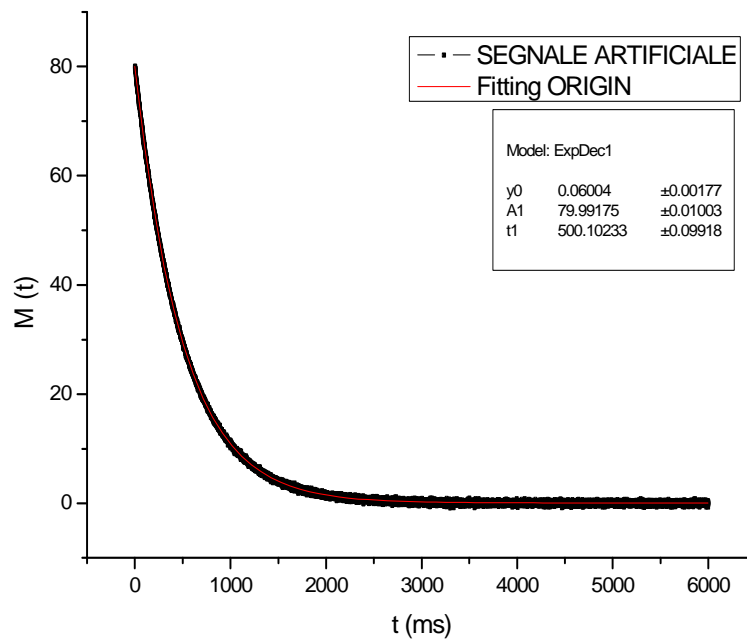
La seconda parte dell'analisi è stata quella di costruire un segnale artificiale con le caratteristiche indicate all'inizio del paragrafo con sovrapposto un rumore Gaussiano avente deviazione standard di 0.25.

Il segnale artificiale ottenuto con Matlab è il seguente:



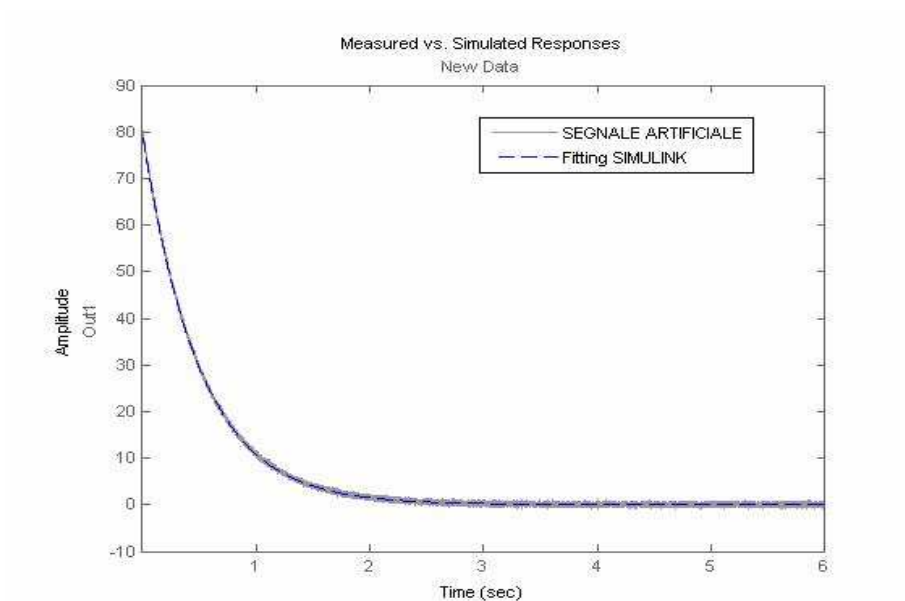
**Figura 8-8**

Eseguendo il Fitting del segnale artificiale con Origin si è ottenuto il seguente grafico:



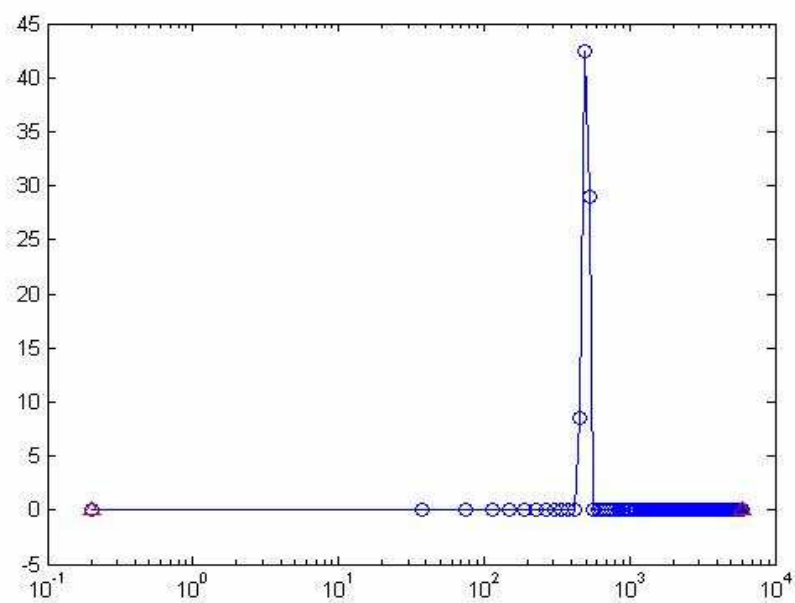
**Figura 8-9**

Analizzando il segnale con Simulink si è ottenuto il seguente grafico:



**Figura 8-10**

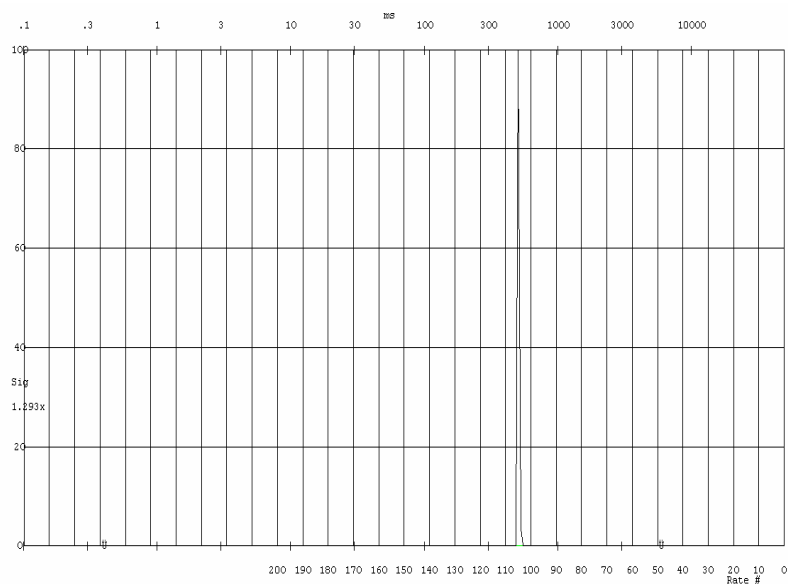
Analizzando il segnale con l'UPEN (versione Matlab) si è ottenuto il seguente grafico:



**Figura 8-11** Distribuzione dei tempi di rilassamento ottenuta con un numero di componenti di rilassamento pari a 160.

Il livello rms del rumore fornito da UPEN è stato di 0.2428.

Analizzando il segnale con l'UPEN (Fantazzini et al) si è ottenuto il seguente grafico:



**Figura 8-12** Distribuzione dei tempi di rilassamento ottenuta con un numero di componenti di rilassamento pari a 300.

Il rapporto segnale/rumore ( $S/R_v$ ) fornito da UPEN è uguale a 300.

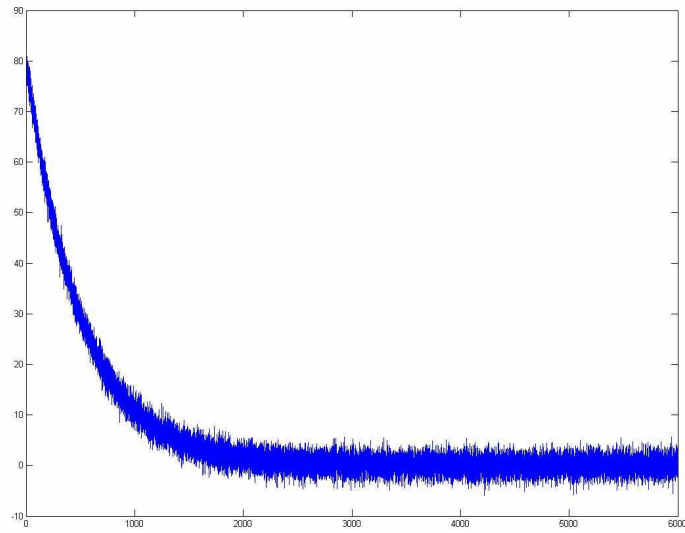
Riportando in un'unica tabella i parametri stimati dai diversi programmi si è ottenuto:

PROGRAMMI	Numero di componenti di rilassamento	Beta000	A	T (ms)	o
ORIGIN	-	-	79.99	500.1	0.06
SIMULINK	-	-	79.99	500.1	0.06
UPEN(Matlab)	80	1	80.11	607.77	-
UPEN(Matlab)	100	1	80.04	545.63	-
UPEN(Matlab)	120	1	80.10	554.80	-
UPEN(Matlab)	160	1	80.04	528.48	-
UPEN(Matlab)	180	1	80.05	536.49	-
UPEN(Fantazzini)	100	1	-	507.7	-
UPEN(Fantazzini)	200	1	-	504	-
UPEN(Fantazzini)	300	1	-	499.3	-

**Tabella 8.2**

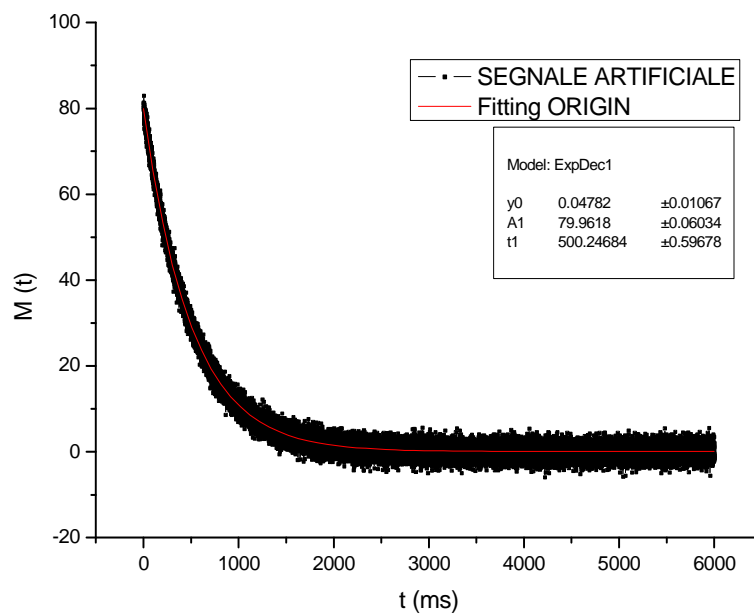
L'ultima parte dell'analisi è stata quella di costruire un segnale artificiale con le caratteristiche indicate all'inizio del paragrafo con sovrapposto un rumore Gaussiano avente deviazione standard di 1.5.

Il segnale artificiale ottenuto con Matlab è il seguente:



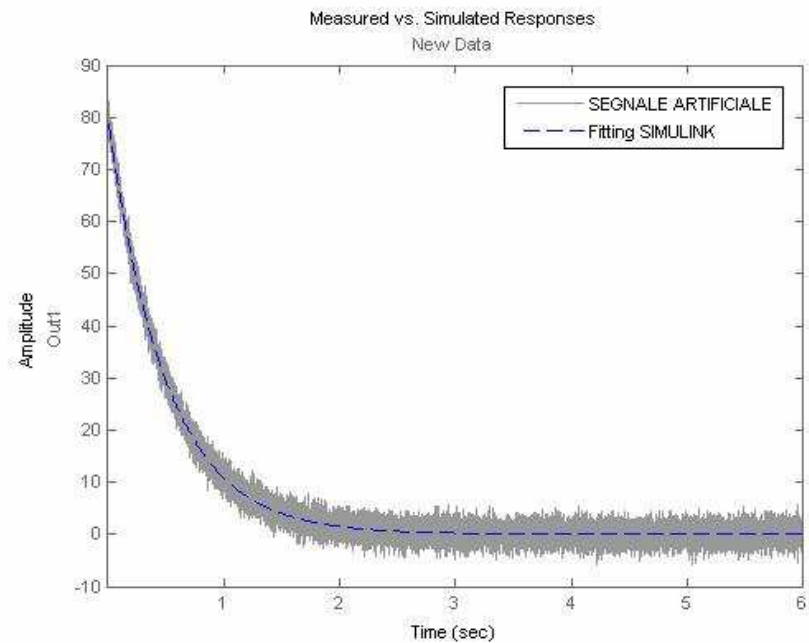
**Figura 8-13**

Eseguendo il Fitting del segnale artificiale con Origin si è ottenuto il seguente grafico:



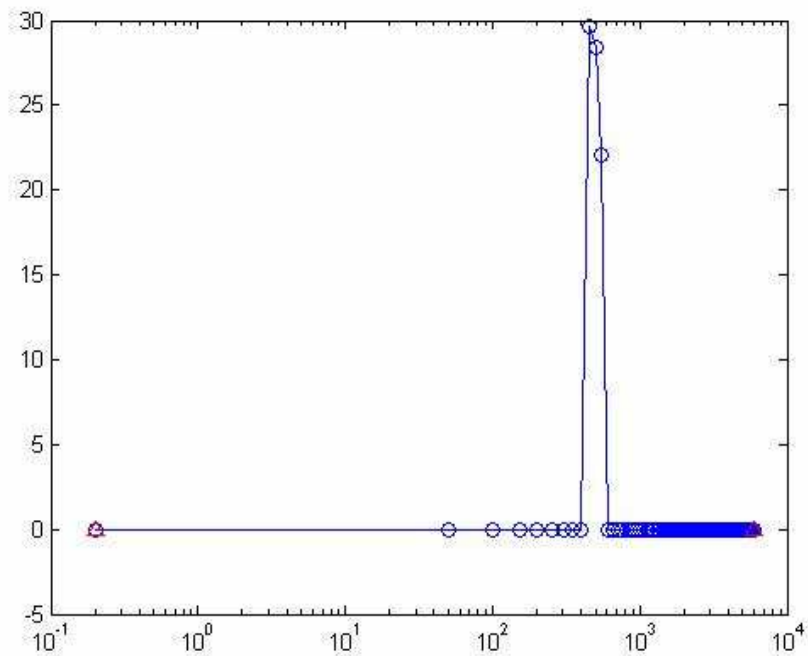
**Figura 8-14**

Analizzando il segnale con Simulink si è ottenuto il seguente grafico:



**Figura 8-15**

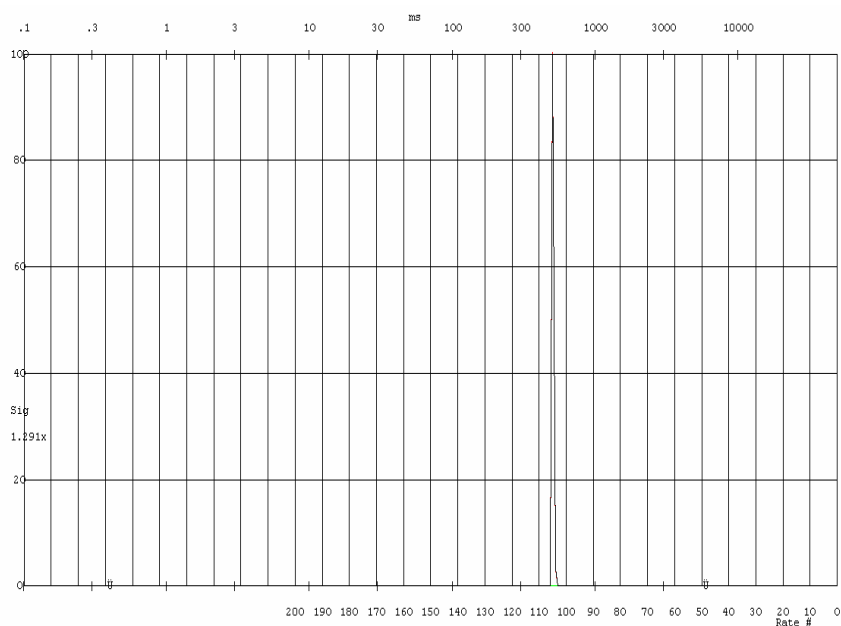
Analizzando il segnale con l'UPEN (versione Matlab) si è ottenuto il seguente grafico:



**Figura 8-16** Distribuzione dei tempi di rilassamento ottenuta con un numero di componenti di rilassamento pari a 120.

Il livello rms del rumore fornito da UPEN è stato di 1.5348.

Analizzando il segnale con l'UPEN (Fantazzini et all) si è ottenuto il seguente grafico:



**Figura 8-17** Distribuzione dei tempi di rilassamento ottenuta con un numero di componenti di rilassamento pari a 300.

Il rapporto segnale/rumore ( $S/R_v$ ) fornito da UPEN è uguale a 56.

Riportando in un'unica tabella i parametri stimati dai diversi programmi si è ottenuto:

PROGRAMMI	Numero di componenti di rilassamento	Beta000	A	T (ms)	o
ORIGIN	-	-	79.96	500.25	0.048
SIMULINK	-	-	79.96	500.25	0.048
UPEN(Matlab)	80	1	80.08	607.77	-
UPEN(Matlab)	100	1	80.09	545.64	-
UPEN(Matlab)	120	1	80.08	504.38	-
UPEN(Matlab)	140	1	80.14	604.49	-
UPEN(Matlab)	180	1	80.19	603.53	-
UPEN(Matlab)	200	1	80.18	573.05	-
UPEN(Matlab)	240	1	80.17	477.17	-
UPEN(Matlab)	280	1	80.23	580.83	-
UPEN(Fantazzini)	100	1	-	508.6	-
UPEN(Fantazzini)	200	1	-	503.7	-
UPEN(Fantazzini)	300	1	-	499.2	-
UPEN(Fantazzini)	400	1	-	497.2	-

**Tabella 8.3**

Da questa analisi è emerso che sia Origin, sia Simulink forniscono gli stessi valori dei parametri.

Essi forniscono lo stesso tempo di rilassamento con il quale è stato costruito il segnale artificiale.

Inoltre si può notare che al diminuire del rapporto segnale/rumore il valore di T trovato da Simulink e da Origin si discosta da quello vero solo nella prima cifra decimale del tempo di rilassamento.

Per quanto riguarda UPEN (versione Matlab) le ampiezze del tempo di rilassamento coincidono con quelle impostate nel segnale artificiale a meno di un errore sulla prima cifra decimale.

Per quanto riguarda invece i tempi di rilassamento si può notare che al variare del numero di componenti di rilassamento di volta in volta cambiano i tempi di rilassamento trovati.

Inoltre si può notare che l'errore più grande nella valutazione del tempo di rilassamento si ha usando un numero di componenti di rilassamento pari ad 80, mentre per alcuni numeri di componenti di rilassamento più elevati l'errore è minore.

Nella tabella sottostante vengono forniti, al variare del rumore, il valore minimo e massimo del tempo di rilassamento al variare del numero di componenti con l'errore percentuale corrispettivo.

CASI	RMS noise	Tmin (ms)	Errore % Tmin	Tmax (ms)	Errore % Tmax	Intervallo di variazione
1	0.1	528.48 (160 componenti)	5.7%	607.77 (80 componenti)	21.6	79.3
2	0.25	528.48 (160 componenti)	5.7%	607.77 (80 componenti)	21.6	79.3
3	1.5	477.17 (240 componenti)	4.6%	607.77 (80 componenti)	21.6	130.6

**Tabella 8.4**

Un'altra cosa che si può notare dalla tabella 8.4 è che per alti valori del rumore, ovvero lavorando con rms noise di 1.5 l'intervallo di variazione dei tempi di rilassamento trovata al variare del numero di componenti è più elevata rispetto ai casi 1 e 2.

Per quanto riguarda invece l'UPEN (Fantazzini et al), esso si dimostra un potente strumento sia per valutare le distribuzioni dei tempi di rilassamento, sia per fornire in maniera accurata i valori dei tempi di rilassamento.

Infatti, il valore del tempo di rilassamento trovato con l'UPEN (Fantazzini et al) si discosta molto poco da quello vero del segnale artificiale, addirittura si può notare che per due livelli del

rumore diversi, con un numero di componenti di rilassamento pari a 300, la differenza tra il valore vero e quello misurato con UPEN è solamente sulla prima cifra decimale, ovvero si ottiene un errore percentuale dello 0.16%.

Inoltre si può notare che per livelli di rumore elevati, l'errore % tra il tempo di rilassamento vero e stimato si mantiene molto basso ed anche l'intervallo di variazione si mantiene pressochè costante.

Volendo riportare in tabella i valori del tempo di rilassamento minimo e massimo rilevati con UPEN al variare del numero di componenti ed il corrispettivo errore percentuale si ottiene:

CASI	S/R <sub>v</sub>	Tmin (ms)	Errore % Tmin	Tmax (ms)	Errore % Tmax	Intervallo di variazione
1	727	496.4 (250 componenti)	0.7	507.6 (100 componenti)	1.5	11.2
2	300	499.3 (300 componenti)	0.1	507.7 (100 componenti)	1.5	8.4
3	56	499.2 (300 componenti)	0.2	508.6 (100 componenti)	1.7	11.4

**Tabella 8.5**



## Conclusioni

In questa tesi sono state studiate quattro matrici rigide, due naturali come il **legno** e l'**osso** e due sintetiche come i materiali **ceramici** ed i **vetri**.

Nel caso dei **legni**, la determinazione del Moisture Content con la tecnica NMR ha fornito risultati soddisfacenti, molto simili a quelli trovati con il metodo gravimetrico.

Per quanto riguarda invece la dimensione media dei pori del **legno**, misurata con tecniche di diffusione (*PFGE* e *PFSTE*), per tutti campioni si è notata una buona corrispondenza con i valori forniti dal microscopio ottico, tranne nel caso del faggio. Per quest'ultimo infatti non è più rispettata la condizione di "Narrow Pulse Approximation", a causa della piccola dimensione delle fibre che costituiscono il legno.

Oltre alle misure di diffusione, sui campioni di **legno** sono state eseguite delle misure *CPMG* dalle quali è stato possibile ricavare una distribuzione dei tempi di rilassamento trasversali mediante l'uso del software *UPEN*. Il numero di componenti di rilassamento individuate da *UPEN* sono state quindi impiegate per affinare il fitting del decadimento *CPMG* utilizzando il programma Origin.

Per quanto concerne i campioni di pino, abete, larice, pino giallo, douglasia, balsa e tulipifero si è registrato un rilassamento di tipo tri-esponenziale, mentre nel caso di ramino, faggio, noce e pioppo la curva di rilassamento *CPMG* è risultata tetra-esponenziale.

In tutti i **legni soffici**, con l'eccezione della douglasia, il decadimento della magnetizzazione è caratterizzato da tre componenti. Quella più veloce rappresenta l'acqua legata alla cellulosa nelle pareti cellulari, acqua responsabile del rigonfiamento del legno. La componente intermedia del rilassamento e quella più lenta sono dovute all'acqua intrappolata rispettivamente nelle cellule di legno tardivo e di legno primaticcio.

Nel legno di douglasia invece la componente intermedia può essere attribuita ad acqua contenuta nelle cellule dei raggi, in quanto il campione analizzato conteneva solamente legno primaticcio.

Anche nel caso dei **legni duri** la campana caratterizzata dal tempo più corto rappresenta l'acqua legata alla cellulosa. Fa eccezione la balsa, in cui questo segnale è troppo scarso rispetto a quello dovuto all'acqua nelle cellule e non risulta chiaramente rilevabile. Questo fatto non deve sorprendere nel caso della Balsa, in quanto si tratta del legno meno denso tra quelli considerati.

Le componenti del rilassamento a tempi intermedi, rilevate nei legni duri, rappresentano invariabilmente il contributo dell'acqua contenuta nelle fibre, nel parenchima assiale e nei

raggi. Inoltre, in tutti i legni duri, si è riscontrato che la campana *UPEN* avente il tempo più lungo rispecchia la dimensione degli elementi vasali.

Una parte del lavoro sui **legni** è stata dedicata a confrontare tra loro i risultati ottenuti con il Minispec e con il *MOUSE*, attraverso l'analisi *CPMG* di campioni ricavati dal medesimo pezzo di legno.

I tempi di rilassamento ottenuti con il *MOUSE* risultano sempre più bassi di quelli ricavati con il Minispec a causa della diffusione in presenza di forte disomogeneità di campo magnetico.

Come già sottolineato, le componenti del rilassamento *CPMG* osservate con il Minispec scalano abbastanza bene con la dimensione media dei diversi tipi di cellula presenti nel campione. Al contrario, i tempi di rilassamento rilevati con il *MOUSE* per ciascun campione non sono più proporzionali alla dimensione dei pori, e non rispecchiano la struttura anatomica del legno.

Questo risultato può essere spiegato in base al rilassamento indotto dalla diffusione dell'acqua contenuta nel campione, in presenza del campo magnetico disomogeneo del *MOUSE*. Questo rilassamento aggiuntivo risulta tanto più importante quanto meno ristretta è la diffusione. In altre parole, per un dato campione, il decadimento del segnale dell'acqua contenuta nei pori più grandi viene accelerato in misura maggiore di quanto non avvenga per l'acqua contenuta in pori di minori dimensioni. Questa spiegazione trova conferma osservando come l'acqua legata alla cellulosa, che di certo non diffonde, sia caratterizzata al *MOUSE* ed al Minispec da un tempo di rilassamento molto simile (circa 1ms).

I dati *CPMG* registrati al Minispec per alcuni **legni** sono stati elaborati mediante Principal Component Analysis (*PCA*). In base a questo trattamento statistico si è riusciti a differenziare (e quindi riconoscere tra loro) il rilassamento tipico del legno di pino, larice e ramino.

Per quanto riguarda la caratterizzazione dei **materiali ceramici**, la dimensione media ricavata attraverso misure di diffusione è simile a quella ricavata dall'analisi delle immagini, tranne per il campione S10, per il quale si registra uno scarto percentuale molto grande. Questa anomalia è dovuta probabilmente al fatto che per il campione S10 non è soddisfatta la condizione di Narrow Pulse Approximation.

In tutti i campioni, con eccezione dell'S50, le distribuzioni dei tempi di rilassamento trasversale hanno fornito due componenti principali ovvero due campane *UPEN*.

La campana caratterizzata dal tempo più lungo è sempre la più intensa (in genere 90% del segnale complessivo) e rappresenta la distribuzione delle celle presenti nel campione, mentre la prima campana rappresenta la dimensione delle cell windows.

Nello studio dei **vetri** PG120 e PG75 (Fluka) in presenza di tre diversi solventi (acqua, tetraidrofurano e toluene) la campana *UPEN* con massima intensità è stata attribuita alle molecole di liquido contenuto in pori di dimensione nanometrica. Per ciascun solvente, il rapporto tra il tempo di rilassamento riscontrato per il vetro PG120 e quello trovato per il PG75 è simile al rapporto tra la rispettiva dimensione media dei pori fornita dal costruttore. Il rapporto più vicino a quello dato dal costruttore (1.57) è stato trovato impiegando come solvente il toluene (1.50).

Il **tessuto osseo** è stato caratterizzato sia con il Minispec e con il *MOUSE*, analizzando campioni di **tessuto osseo corticale** e campioni di **tessuto osseo trabecolare** previa impregnazione in acqua.

Per quanto riguarda le analisi sul **tessuto osseo corticale**, sono state rilevate due campane *UPEN* nella distribuzione dei  $T_2$ , sia nel caso delle *CPMG* ottenute con il *MOUSE* e sia in quelle registrate con il Minispec. Queste componenti sono state assegnate alle lacune ossee (rilassamento più veloce) ed ai canali Haversiani (rilassamento più lento).

Nelle distribuzioni dei  $T_2$  ricavate per il **tessuto trabecolare** sono state ottenute tre campane *UPEN*, sia dall'analisi con il Minispec, e sia in quella effettuata con il *MOUSE*. La prima campana *UPEN*, per tempi brevi, è stata attribuita ai protoni del solido (collagene), la seconda all'acqua confinata nelle trabecole ossee mentre la terza, per tempi lunghi, all'acqua presente negli spazi tra le trabecole.

Come era stato visto per i legni, anche nel caso delle ossa il *MOUSE* ha fornito dei tempi di rilassamento in generale più corti rispetto a quelli riscontrati al Minispec, e per le stesse ragioni precedentemente esposte la distribuzione dei tempi di rilassamento non rispecchia più la dimensione media dei diversi tipi di pori presenti nei campioni.

In prospettiva, si cercherà di costruire un modello di Fitting per il *MOUSE* che tenga in considerazione non solo il rilassamento provocato dalla diffusione dell'acqua in presenza di un campo magnetico disomogeneo ma anche del fatto che nei materiali porosi la diffusione è ristretta dalle pareti del poro.

Attraverso questo nuovo modello, l'obiettivo è di poter confrontare i tempi di rilassamento ricavati con il *MOUSE* con quelli più accurati misurati al Minispec.

## Appendice A

### Sequenze PFG

La versione base della tecnica PFG è quella che fu introdotta da Stejskal e Tanner.

Essa è anche chiamata PFGSE (Pulsed Field Gradient Spin Echo) ed è descritta nel Capitolo 2.

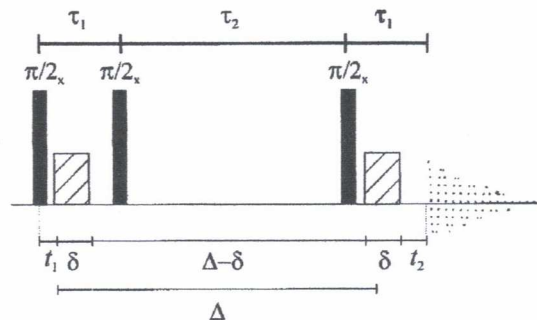
Nel tempo, furono introdotte altre tecniche PFG:

- PFGSTE (Pulsed Field Gradient Stimulated Echo)

A differenza della prima, essa ha tre impulsi a radiofrequenza di  $90^\circ$ .

L'Echo avviene ad un tempo pari a  $\tau_1$  dopo il terzo impulso a RF di  $90^\circ$  ( $\tau_1$  è anche il tempo che intercorre tra i primi due impulsi a  $90^\circ$ ).

I due impulsi di gradiente sono inseriti dopo il primo ed il terzo impulso a RF (Figura A-1).



**Figura A-1**

A differenza della PFGSE, la tecnica PFGSTE fa in modo che nell'intervallo  $\tau_2$  (tempo tra il secondo ed il terzo impulso a  $90^\circ$ ), il rilassamento dipenda dal  $T_1$  e non dal  $T_2$  come nella PFGSE.

Poiché il  $T_1$  nei materiali porosi è molto più grande del  $T_2$ , attraverso la PFGSTE è possibile utilizzare tempi di osservazione  $\Delta$  molto più lunghi di quanto avviene con la PFGSE.

Nella PFGSE questo non è possibile nella maggior parte dei casi perché il decadimento del segnale, dipendendo dal  $T_2$ , è molto veloce e quindi per  $\Delta$  lunghi può essere già completamente rilassato ( si ricorda che il  $T_2$ , a differenza del  $T_1$ , oltre ad essere più breve in

molti sistemi, risente anche di un ulteriore contributo alla sua velocità di rilassamento dovuto alla diffusione qualora vi sia un gradiente interno di campo magnetico, cosa che nei materiali porosi è molto frequente a causa della diversa suscettività magnetica tra il materiale poroso ed il fluido contenuto nei pori).

La PFGSTE offre quindi il vantaggio di poter utilizzare  $\Delta$  lunghi per andare a misurare il livello asintotico del coefficiente di diffusione permettendo quindi una stima della tortuosità del materiale.

Un altro vantaggio della PFGSTE è che potendo utilizzare  $\Delta$  molto lunghi, si possono aumentare anche i valori di  $\tau_1$  in modo che l'effetto delle 'Eddy currents' svanisca (è preferibile usare  $\tau_1 \ll \tau_2$ ).

Le 'Eddy currents' nascono quando si muove un conduttore in un campo magnetico costante oppure quando un conduttore è investito da un campo magnetico variabile.

Le 'Eddy currents' generano campi magnetici addizionali a quelli già presenti in modo da opporsi al campo magnetico che le ha generate.

L'effetto delle 'Eddy currents' (dette anche correnti di Foucault) è proporzionale alla derivata della corrente  $dI/dt$  ed alla forza del gradiente.

Esse sorgono quando si utilizzano gradienti con fronti di salita e di discesa ripidi.

Le 'Eddy currents' quindi determinano il minimo intervallo di tempo tra la fine dell'impulso di gradiente ed il momento di acquisizione del segnale.

Lo svantaggio della PFGSTE è che l'ampiezza del segnale di Echo, rispetto alla PFGSE, si riduce della metà.

Per una PFGSE, l'ampiezza del segnale di Echo al tempo  $2\tau$  è:

$$S(2\tau) = S(0)e^{\frac{-2\tau}{T_2}} \quad (\text{A.1})$$

Per una PFGSTE, l'ampiezza del segnale di Echo è:

$$S(2\tau) = \frac{S(0)}{2} e^{\frac{-2\tau_1}{T_2}} e^{\frac{-\tau_2}{T_1}} \quad (\text{A.2})$$

La perdita di un fattore due è dovuta al fatto che nella PFGSTE il secondo impulso a  $90^\circ$  conserva solo la componente lungo  $y$  della magnetizzazione.

Il valore del coefficiente di diffusione utilizzando la sequenza PFGSTE si ottiene dalla relazione:

$$-\ln\left[\frac{M(\mathbf{k}, \Delta)}{M(0, \Delta)}\right] = \mathbf{k}^2 D \Delta \quad (\text{A.3})$$

dove:

$M(\mathbf{k}, \Delta)$ : è il valore della magnetizzazione in presenza di gradiente.

$M(0, \Delta)$ : è la magnetizzazione in assenza di gradiente.

$\mathbf{k}$ : è il vettore d'onda ( $\mathbf{k} = \gamma \mathbf{g}$ ).

$\Delta$ : è il tempo di osservazione.

- PFGSTE-CPMG (con n gradienti)

Nei materiali porosi, le diverse suscettività magnetiche esistenti tra il materiale poroso ed il fluido contenuto nei pori generano un disomogeneità di campo magnetico all'interno dei pori.

Questi gradienti di campo magnetico indotti dalle diverse suscettività magnetiche vengono detti 'Background gradients' ( $g_0$ ).

Se gli spin diffondono in un campo omogeneo, il  $T_2$  rilassa normalmente.

Quando invece gli spin diffondono e c'è la presenza di un gradiente di campo magnetico, il  $T_2$  rilassa più velocemente.

I 'Background gradients' quindi, oltre a comportare un arricchimento al rilassamento del  $T_2$ , possono provocare errori nella misura del coefficiente di diffusione.

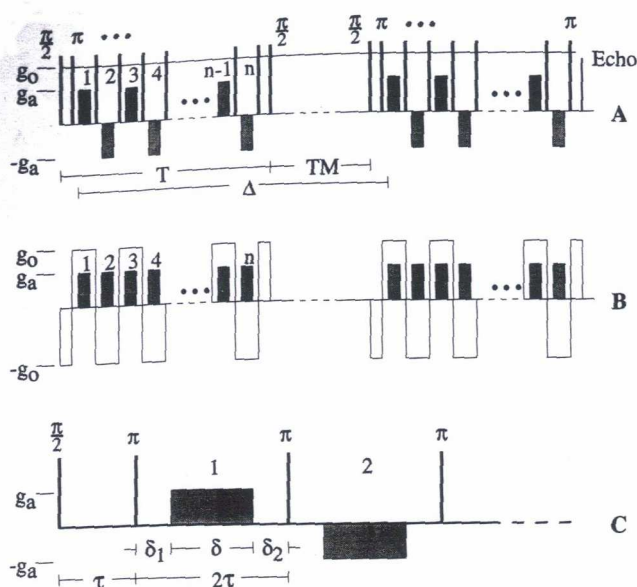
Per ovviare a questo, si utilizza la PFGSTE-CPMG proposta da Latour che combina la sequenza di Cotts e quella di Karlicek dove gli impulsi di gradiente applicati sono suddivisi in n impulsi più piccoli.

Gli n impulsi sono di segno alterno, ovvero hanno polarità positive e negative e sono separati da impulsi di radiofrequenza a  $180^\circ$  (figura A-2).

Gli impulsi di radiofrequenza a  $180^\circ$  servono per rifocalizzare gli spin in seguito alla perdita di fase provocata da  $g_0$ .

Gli impulsi a  $180^\circ$  sono inseriti durante il periodo di preparazione (intervallo tra il primo impulso a  $90^\circ$  ed il secondo impulso a  $90^\circ$ ) e durante il periodo di osservazione (intervallo che va dal terzo impulso a  $90^\circ$  al tempo in cui si ottiene il segnale di Echo).

Il periodo tra il secondo impulso ed il terzo a  $90^\circ$  è detto di 'storage'.



**Figura A-2** La parte C è un'espansione della parte A in cui si vedono maggiori dettagli.

Gli impulsi a  $180^\circ$  sono tutti lungo l'asse y.

Il  $\delta_2$  è un tempo morto tra il gradiente e l'impulso a  $180^\circ$  per fare in modo che le 'Eddy currents' svaniscano.

$\delta_1$  può essere posto a valori molto bassi.

Per una sequenza PFGSTE-CPMG, l'attenuazione del segnale è data da:

$$-\ln \left[ \frac{M(\mathbf{k}, \Delta)}{M(0, \Delta)} \right] = D \left\{ \left[ \Delta - \frac{\delta}{3n} - \frac{T}{3n}(n-1) \right] \mathbf{k}^2 + \left[ \frac{T}{6(n+1)^2} \right] \mathbf{k}_0^2 \right\} \quad (\text{A.4})$$

dove:

$M(\mathbf{k}, \Delta)$ : è il valore della magnetizzazione in presenza di gradiente.

$\mathbf{k}$ : è il vettore d'onda ( $\mathbf{k} = n \gamma \mathbf{g}$  dove  $n = 2, 4, \dots$ ).

$M(0, \Delta)$ : è la magnetizzazione in assenza di gradiente.

$\mathbf{k}_0 = \gamma T \mathbf{g}_0$ .

Per una sequenza PFGSTE invece in presenza di  $g_0$ , si può scrivere:

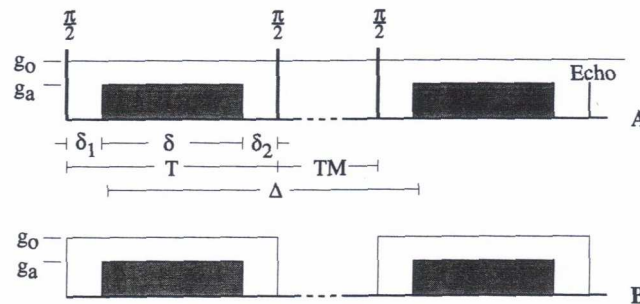
$$-\ln \left[ \frac{M(\mathbf{k}, \Delta)}{M(0, \Delta)} \right] = D \left\{ \left( \Delta - \frac{\delta}{3} \right) \mathbf{k}^2 + \frac{1}{T} \left[ 2T\Delta - \frac{2\delta^2}{3} - \delta(\delta_1 + \delta_2) - (\delta_1^2 + \delta_2^2) \right] \mathbf{k}\mathbf{k}_0 + \left( \Delta - \frac{T}{3} \right) \mathbf{k}_0^2 \right\} \quad (\text{A.5})$$

dove:

$\mathbf{k}$ : è il vettore d'onda ( $\mathbf{k} = \gamma \delta \mathbf{g}$ ).

$T$ ,  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ,  $T_M$  sono mostrati in Figura A-3.

$\mathbf{k}_0 = \gamma T \mathbf{g}_0$ .



**Figura A-3** Sequenza PFGSTE.

Il termine  $\mathbf{k}\mathbf{k}_0$ , presente nella (A.5), è stato eliminato nella (A.4) usando la PFGSTE - CPMG.

Inoltre si può notare che nella (A.4) anche il termine che contiene  $\mathbf{k}_0^2$  è stato ridotto rispetto a quanto avviene nella (A.5).

La PFGSTE-CPMG permette quindi di ridurre significativamente il contributo dovuto ai gradienti interni.

Latour e co. infatti hanno verificato in vari esperimenti su dei materiali (gel con particelle di rame) che il coefficiente di diffusione apparente utilizzando una PFGSTE è ridotto rispetto a quello reale.

Essi invece utilizzando la PFGSTE-CPMG riuscirono ad ottenere un coefficiente di diffusione uguale a quello atteso.



La PFGSTE-CPMG permette di lavorare con un alto numero  $n$  di impulsi di gradiente il che comporta due importanti vantaggi rispetto ad una PFGSTE o ad una PFGSE:

- 1) L'attenuazione del segnale, a parità di  $\mathbf{k}$ , è minore.
- 2) La distanza che deve percorrere uno spin risentendo dei 'Background gradients' è diminuita.

- Tabella riassuntiva di uso delle sequenze

Sequenza	Condizioni necessarie	<i>Esempi di campioni</i>
PFGSE	Meglio quando $T_2 \geq \tau$	Liquidi, piccole molecole
PFGSTE	Meglio quando $T_1 > T_2$	Proteine, polimeri
PFGSTE-CPMG		Campioni con gradienti interni elevati

**Tabella A.1** Legenda:  $\tau$  in una sequenza PFGSE è il tempo tra l'impulso a  $90^\circ$  e quello a  $180^\circ$ .

## Appendice B

### Modelli di esponenziali

Lo studio dei tempi di rilassamento nei mezzi porosi è complesso.

Modelli teorici completi che descrivono l'intero decadimento del segnale di Echo non sono ancora stati sviluppati, tuttavia sono stati presentati dei metodi empirici per rappresentare il comportamento multi-esponenziale dei processi di rilassamento.

Quest'ultimi (mono-esponenziale, bi-esponenziale, tri-esponenziale, 'stretched') si basano su analisi non lineari che minimizzano la somma delle deviazioni quadratiche tra i dati NMR ed il modello.

Tutti presentano uno o più svantaggi.

Per esempio, il decadimento della magnetizzazione trasversale utilizzando un modello bi-esponenziale o tri-esponenziale è dato da:

$$M_{xy}(t) = \sum_{i=1}^n M_{0,i} e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (\text{B.1})$$

dove:

$n$ : è il numero delle costanti di tempo ( $n = 2$  bi-esponenziale,  $n = 3$  tri-esponenziale).

$M_{0,i}$ : è l'intensità delle varie costanti di tempo.

$\tau_i$ : sono le varie costanti di tempo.

$M_{xy}$ : è la magnetizzazione trasversale.

Il modello bi-esponenziale è spesso utilizzato per caratterizzare il tempo di rilassamento  $T_2$  di molti carbonati e 'limestones', ma generalmente non rappresenta il tempo di decadimento osservato nelle 'sandstones'.

Il modello tri-esponenziale invece può essere applicato ad una quantità di campioni più vasta rispetto ad un bi-esponenziale, però è difficile determinare i valori di  $\tau_i$  e di  $M_{0,i}$  che risultano dalla minimizzazione della somma delle deviazioni quadratiche.

Le minimizzazioni quadratiche possono costituire un problema quando si usano più di due o tre costanti di tempo con il rapporto segnale-rumore di molti esperimenti NMR perché può succedere che molte combinazioni di  $\tau_i$  e di  $M_{0,i}$  diano identiche somme di deviazioni quadratiche.

Di conseguenza, l'uso di un modello bi-esponenziale o tri-esponenziale è limitato per l'interpretazione dei dati ricavati dagli esperimenti NMR.

Un modello compatto che spesso è stato utilizzato per caratterizzare i tempi di rilassamento  $T_1$  e  $T_2$  nei materiali porosi è lo 'Stretched exponential model'.

Attraverso questo modello, la magnetizzazione può essere scritta come segue:

$$M_{xy}(t) = M_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau_{SE}}\right)^\alpha} \quad (\text{B.2})$$

dove:

$\tau_{SE}$ : è la costante di tempo del modello 'Stretched exponential'.

$\alpha$ : è il parametro di 'stretching' che può variare tra 0 e 1.

Lo 'Stretched exponential' (SE) è stato impiegato in certe 'sandstones', ma generalmente non descrive il decadimento osservato nei carbonati.

Esso comunque è un modello semplice, richiede meno parametri rispetto ad un modello multi-esponenziale, ed è stato osservato che il modello SE rappresenta una distribuzione continua di costanti di tempo.

La forma di questa distribuzione continua di costanti di tempo dipende da  $\alpha$  e da  $\tau_{SE}$ .

Il modello SE è stato molto impiegato perché è stata osservata una precisa correlazione tra i valori di  $\tau_{SE}$  ed i valori di permeabilità nelle 'sandstones'.

Nella condizione "long-time limit", ovvero quando gli spin hanno un tempo sufficiente per diffondere attraverso il poro in un campo magnetico casuale di lunghezza di correlazione  $a = \sqrt{D\tau_c}$  (D è il coefficiente di diffusione), l'attenuazione del segnale di Echo proveniente dai dati della CPMG è data dal modello SE con  $\alpha < 1$ .

Per le misure quindi dei tempi di rilassamento  $T_2$ , il modello SE ha validità teorica nella condizione 'long-time diffusion limit', ovvero per  $t \gg \tau_c$ .

Il modello SE però soffre di un difetto nel 'short-time limit' ( $t \ll \tau_c$ ).

La velocità di rilassamento iniziale per un modello multi-esponenziale è descritta da una singola costante di tempo calcolata da una somma pesata delle velocità di rilassamento iniziali basate su ciascuna costante di tempo.

In un modello SE, eseguendo la derivata di (B.2) rispetto al tempo, si può osservare che per  $t = 0$ , la derivata non è definita per valori di  $\alpha < 1$ , il che comporta una velocità di rilassamento iniziale infinita.

Di conseguenza, questo comporta una sovrastima della magnetizzazione d'equilibrio ( $M_0$ ).

Peyron e co. perciò proposero un SE modificato (MSE Modified stretched exponential) in modo da superare i limiti del modello SE.

Attraverso il modello MSE, la magnetizzazione trasversale può essere descritta nel seguente modo:

$$M_{xy}(t) = M_0 e^{-\frac{t}{\tau_0} (1 + \frac{t}{\tau_c})^{\beta-1}} \quad (\text{B.3})$$

dove:

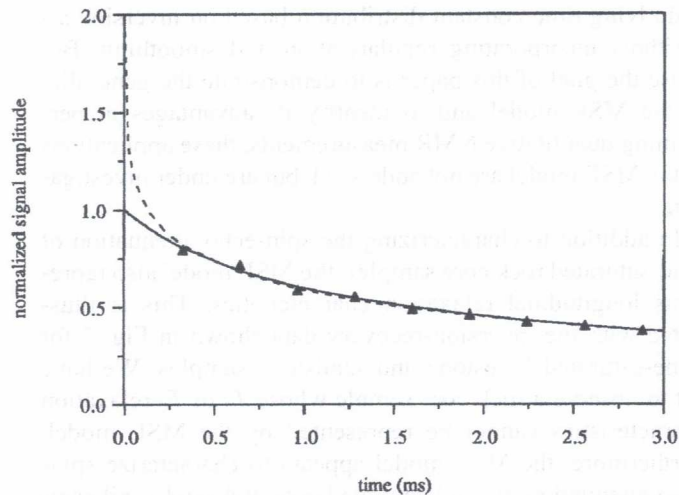
$1/\tau_0$ : è la velocità di rilassamento iniziale, proporzionale al rapporto S/V attraverso la relaxività superficiale come fu dimostrato da Brownstein e Tarr.

$M_0$ : è la magnetizzazione iniziale che è proporzionale al numero di nuclei  $^1H$  presenti nel campione.

$\tau_c$ : esso è relazionato alla lunghezza di correlazione ( $a$ ) del campo magnetico casuale dall'espressione  $\tau_c = \frac{a^2}{D}$  dove  $D$  è il coefficiente di diffusione.

Come detto poche righe più sopra, il modello SE dà risultati di  $M_0$  non attendibili rispetto al modello MSE.

In Figura B-1 si può notare come entrambi i modelli interpolino bene i dati, ma solo il modello MSE è in grado di interpolare in modo esatto i dati corrispondenti a tempi di Echo (Echo time) brevi.



**Figura B-1** Il fitting dei dati è stato realizzato con il modello MSE (linea solida) e con il modello SE (linea tratteggiata).

I dati (punti) sono stati normalizzati al valore  $M_0$  fornito dal modello MSE.

Il modello SE quindi porta ad una sistematica sovrastima dei valori di  $M_0$ , specialmente quando i campioni analizzati hanno costanti di rilassamento iniziali elevate.

Quanto detto è ben visibile in Figura B-2 dove sono stati analizzati tre campioni di roccia ('Abo Reef dolomite', 'Belayim sandstone', 'Indiana limestone').

Basandosi sul più piccolo 'Echo time' di 0.80 ms, le costanti di rilassamento iniziali per i campioni 'Abo Reef dolomite', 'Belayim sandstone', 'Indiana limestone' sono state stimate rispettivamente a 0.93 ms, 2.7 ms, 38 ms.

Come si può vedere in Figura B-2, per il campione 'Indiana limestone' che ha la costante iniziale più lenta, il rapporto tra  $M_0$  misurata con il modello SE e quella misurata con il modello MSE è circa unitario, e quindi i due modelli danno all'incirca gli stessi valori.

Quando invece la velocità di rilassamento aumenta ('Abo Reef dolomite', 'Belayim sandstone') anche gli errori che si commettono nel valutare  $M_0$  con il modello SE aumentano.

Utilizzando invece un modello bi-esponenziale (BE), si ha una sottostima del valore  $M_0$  tanto più accentuata quanto più rapida è la velocità di rilassamento iniziale.

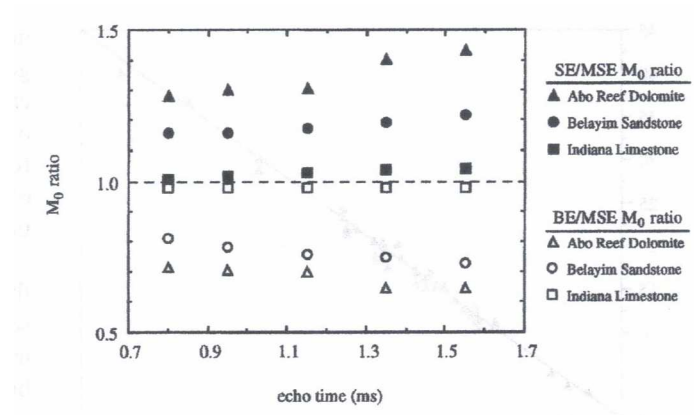


Figura B-2

## BIBLIOGRAFIA

- Roger S. Macomber, "A complete introduction to modern NMR SPECTROSCOPY", John Wiley & Sons, INC, (1998).
- Joseph B. Lambert, Eugene P. Mazzola, "NUCLEAR MAGNETIC REASONANCE SPECTROSCOPY. An introduction to principles, applications, and experimental methods", Pearson Education Inc, (1999).
- Douglas A. Skoog, James J. Leary, "Chimica analitica strumentale", EdiSES, (2004).
- H. Günther, "NMR spectroscopy", Wiley, (1980).
- R. M. Roberts, J. C. Gilbert, S. F. Martin, "Chimica organica sperimentale", Zanichelli.
- G. F. Pedulli, "Metodi fisici in chimica organica", Piccin.
- Miller Joel, Drillon Marc, "Magnetism, molecules to materials I – Models and experiments", Wiley-VCH (2002).
- Manuale "Bruker The Minispec", Bruker.
- John W. Patrick, "Porosity in carbons: characterization and applications", Edward Arnold, (1995).
- S. J. Gregg, K. S. W. Sing, "Adsorption, surface area and porosity", Academic Press, (1982).
- Roger M. Rowell, "Handbook of wood chemistry and wood composites", Taylor & Francis (2005).
- Walker, Aidan, "Enciclopedia del legno".
- Giulio Dal Monte, "Il libro internazionale del legno".
- Smith, "Scienze e tecnologie dei materiali", McGraw-Hill.
- Hsie-Keng Liaw, Raghavendra Kulkarni, Songhua Chen, and A. Ted Watson, "Characterization of fluid distributions in porous media by NMR techniques", AIChE J., vol. 42, 538, (1996).
- Martin D. Hürlimann, "Effective gradients in porous media due to susceptibility differences", J. Magn. Res., vol. 131, 232, (1998).
- James J. Howard, William E. Kenyon, Chris Straley, "Proton magnetic resonance and pore size variations in reservoir sandstones", SPE, (1993).
- A. Ted Watson, C. T. Philip Chang, "Characterizing porous media with NMR methods", Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, vol. 31, 343, (1997).
- Robert J. S. Brown, Paola Fantazzini, "Conditions for initial quasilinear  $T_2^{-1}$  versus  $\tau$  for Carr-Purcell-Meiboom-Gill NMR with diffusion and susceptibility differences in porous media and tissues", Phys. Rev. B, vol. 47, 14823, (1993).
- Paola Fantazzini, Robert J.S. Brown, "Initially linear echo-spacing dependence of  $1/T_2$  measurements in many porous media with pore-scale inhomogeneous fields", J. Magn. Res., vol.177, 228, (2005).
- G. C. Borgia, R. J. S. Brown, P. Fantazzini, "Uniform-penalty inversion of multiexponential decay data", J. Magn. Res., vol. 132, 65, (1998).

- G. C. Borgia, R. J. S. Brown, P. Fantazzini, “Uniform-penalty inversion of multiexponential decay data. II. Data Spacing,  $T_2$  data, systematic data errors, and diagnostic”, *J. Magn. Res.*, vol. 147, 273, (2000).
- G. C. Borgia, R. J. S. Brown, P. Fantazzini, “Examples of uniform-penalty inversion of multiexponential relaxation data”, *Magn. Res. Imag.*, vol. 16, 549, (1998).
- Cinzia Casieri, Francesco De Luca, Paola Fantazzini, “Pore-size evaluation by single-sided nuclear magnetic resonance measurements: Compensation of water self-diffusion effect on transverse relaxation”, *J. Appl. Phys.*, vol. 97, 043901, (2005).
- C. Casieri, S. Bubici, F. De Luca, “Self-diffusion coefficient by single-sided NMR”, *J. Magn. Res.*, vol. 162, 348, (2003).
- Antonella Maccotta, Paola Fantazzini, Carla Garavaglia, Ines D. Donato, Patrizia Perzia, Maria Brai, Filippa Morreale, “Preliminary  $^1H$  NMR study on archaeological waterlogged wood”, *Annali di Chimica*, vol. 95, (2005).
- W. F. J. Slijkerman, J. P. Hofman, “Determination of surface relaxivity from NMR diffusion measurements”, *Magn. Res. Imag.*, vol. 16, 541, (1998).
- K.R. Brownstein, C. E. Tarr, “Spin-Lattice Relaxation in a System Governed by Diffusion”, *J. Magn. Res.*, vol. 26, 17, (1977).
- K. R. Brownstein, C. E. Tarr, “Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells”, *Phys. Rev. A*, vol. 19, 2446, (1979).
- K. R. McCall, D. L. Johnson, R. A. Guyer, “Magnetization evolution in connected pore systems”, *Phys. Rev. B*, vol. 44, 14, 7344, (1991).
- A. Ted Watson, “NMR, porous media, and function estimation”, *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference on Inverse Problems in Engineering*, June 13-18, 1999, Port Ludlow, Washington, USA.
- S. Davies, K. J. Packer, “Pore-size distributions from nuclear magnetic resonance spin-lattice relaxation measurements of fluid-saturated porous solids. I. Theory and simulation”, *J. Appl. Phys.*, vol. 67, 3163, (1990).
- Franco D’Orazio, Sankar Bhattacharja, William P. Halperin, Kiyohisa Eguchi, Takao Mizusaki, “Molecular diffusion and nuclear-magnetic-resonance relaxation of water in unsaturated porous silica glass”, *Phys. Rev. B*, vol. 42, 9810, (1990).
- Quan Chen, Wolfgang Kinzelbach, Chaohui Ye, Yong Yue, “Variations of Permeability and Pore Size Distribution of Porous Media with Pressure”, *J. Environ. Qual.*, vol. 31, 500, (2002).
- Martin D. Hürlimann, Lawrence L. Latour, Christopher H. Sotak, “Diffusion measurement in sandstone core: NMR determination of surface-to-volume ratio and surface relaxivity”, *Magn. Res. Imag.*, vol. 12, 325, (1994).
- M. D. Hürlimann, K. G. Helmer, L. L. Latour, C. H. Sotak, “Restricted Diffusion in Sedimentary Rocks. Determination of Surface-Area-to-Volume Ratio and Surface Relaxivity”, *J. Magn. Res. A*, vol. 111, 169, (1994).
- R. L. Kleinberg, “Utility of NMR  $T_2$  distributions, connection with capillary pressure, clay effect, and determination of the surface relaxivity parameter  $\rho_2$ ”, *Magn. Res. Imag.*, vol. 14, 761, (1996).



- L. A. Rijniers, P.C.M.M. Magusin, H.P. Huinink, L. Pel, K. Kopinga, "Sodium NMR relaxation in porous materials", *J. Magn. Res.*, vol. 167, 25, (2004).
- J.J. Howard, "Quantitative estimates of porous media wettability from proton NMR measurements", *Magn. Res. Imag.*, vol. 16, 529, (1998).
- S.H. Al-Mahrooqi, C. A. Gattoni, A.H. Muggeridge, R.W. Zimmerman, X.D. Jing, "Pore-scale modelling of NMR relaxation for the characterization of wettability", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 52, 172, (2006).
- M. Fleury, F. Deflandre, "Quantitative evaluation of porous media wettability using NMR relaxometry", *Magn. Res. Imag.*, vol. 21, 385, (2003).
- Bernhard Blümich, Sofia Anferova, Renate Pechinig, Hansgeorg Pape, Juliane Arnold and Christoph Clauser, "Mobile NMR for porosity analysis of drill core sections", *Journal of Geophysics and Engineering*, vol. 1, 177, (2004).
- S. Anferova, V. Anferov, D. G. Rata, B. Blümich, J. Arnold, C. Clauser, P. Blümmler, H. Raich, "A mobile NMR device for measurements of porosity and pore size distributions of drilled core samples", *Concepts in Magn. Res. B*, vol. 23, 26, (2004).
- B. Blümich, J. Perlo, F. Casanova, "Mobile single-sided NMR", *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, vol. 52, 197, (2008).
- Partha P. Mitra, Pabitra N. Sen, Lawrence M. Schwartz, "Short-time behaviour of the diffusion coefficient as a geometrical probe of porous media", *Phys. Rev. B*, vol. 47, 8565, (1993).
- Lawrence M. Schwartz, Pabitra N. Sen, Partha P. Mitra, "Simulations of pulsed field gradient spin-echo measurements in porous media", *Magn. Res. Imag.* Vol. 12, 241, (1994).
- Partha P. Mitra, Pabitra N. Sen, "Effects of microgeometry and surface relaxation on NMR pulsed-field-gradient experiments: Simple pore geometries", *Phys. Rev. B*, vol. 45, 143, (1992).
- Pabitra N. Sen, Lawrence M. Schwartz, Partha P. Mitra, Bertrand I. Halperin, "Surface relaxation and the long-time diffusion coefficient in porous media: Periodic geometries", *Phys. Rev. B*, vol. 49, 215, (1994).
- L. L. Latour, R. L. Kleinberg, P. P. Mitra, C. H. Sotak, "Pore-size distributions and tortuosity in heterogeneous porous media", *J. Magn. Res. A*, vol. 112, 83, (1995).
- Lawrence L. Latour, Partha P. Mitra, Robert L. Kleinberg, Christopher H. Sotak, "Time-Dependent Diffusion Coefficient of Fluids in Porous Media as a Probe of Surface-to-Volume Ratio", *J. Magn. Res. A*, vol. 101, 342, (1993).
- Lawrence L. Latour, Limin Li, Christopher H. Sotak, "Improved PFG stimulated-echo method for the measurement of diffusion in inhomogeneous fields", *J. Magn. Res. B*, vol. 101, 72, (1993).
- R. M. Cotts, M. J. R. Hoch, T. Sun, J. T. Markert, "Pulsed field gradient stimulated echo methods for improved NMR diffusion measurements in heterogeneous systems", *J. Magn. Res.*, vol. 83, 252, (1989).
- William S. Price, "Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part II. Experimental aspects", *Concepts in Magn. Res.*, vol. 10, 197, (1998).

- Lukasz J. Zielinski, Pabitra N. Sen, “Effects of finite-width pulses in the pulsed-field gradient measurement of the diffusion coefficient in connected porous media”, *J. Magn. Res.*, vol. 165, 153, (2003).
- A. J. Lucas, S. J. Gibbs, M. Peyron, G.K. Pierens, L.D. Hall, R.C. Stewart, D.W. Phelps, “Pore geometry information via pulsed field gradient NMR”, *Magn. Res. Imag.*, vol. 12, 249, (1994).
- L. Z. Wang, A. Caprihan, Eiichi Fukushima, “The narrow-pulse criterion for pulsed-gradient spin-echo diffusion measurements”, *J. Magn. Res. A*, vol. 117, 209, (1995).
- E. J. Fordham, S. J. Gibbs, L. D. Hall, “Partially restricted diffusion in a permeable sandstone: observations by stimulated echo PFG NMR”, *Magn. Res. Imag.*, vol. 12, 279, (1994).
- J. -P. Korb, S. Godefroy, M. Fleury, “Surface nuclear magnetic relaxation and dynamics of water and oil in granular packings and rocks”, *Magn. Res. Imag.*, vol. 21, 193, (2003).
- S. Godefroy, J. -P. Korb, M. Fleury, R. G. Bryant, “Surface nuclear magnetic relaxation and dynamics of water and oil in macroporous media”, *Phys. Rev. E*, vol. 64, 021605, (2001).
- A. Valfouskaya, P.M. Adler, J. -F. Thovert, M. Fleury, “Nuclear magnetic resonance diffusion with surface relaxation in porous media”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 295, 188, (2006).
- Ernst D. von Meerwall, “Self-diffusion in polymer systems, measured with field-gradient spin echo NMR methods”, *Advances in Polymer Science*, vol. 54, 1, (1983).
- Allan R. Sharp, M. Thomas Riggan, Reinhold Kaiser, Marc H. Schneider, “Determination of moisture content of wood by pulsed nuclear magnetic resonance”, *Wood and Fiber*, vol. 10, 74, (1978).
- Ian D. Hartley, Stavros Avramidis, Alex L. MacKay, “H-NMR studies of water interactions in sitka spruce and western hemlock: moisture content determination and second moments”, *Wood Science and Technology*, vol. 30, 141, (1996).
- By I. D. Hartley, F.A. Kamke, H. Peemoeller, “Absolute moisture content determination of aspen wood below the fiber saturation point using pulsed NMR”, *Holzforschung*, vol. 48, 474, (1994).
- R. S. Menon, “An NMR determination of the physiological water distributions in wood during drying”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 33, 1141, (1987).
- By Nicole Labbé, Bernard De Jéso, Jean-Claude Lartigue, Gérard Daude, Michel Pétraud, Max Ratier, “Moisture content and extractive materials in maritime pine wood by low field  $^1H$  NMR”, *Holzforschung*, vol. 56, 25, (2002).
- M. T. Riggan, A. R. Sharp, R. Kaiser, Schneider, “Transverse NMR relaxation of water in wood”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 23, 3147, (1979).
- Giana Almeida, Stéphane Gagné, Roger E. Hernández, “A NMR study of water distribution in hardwoods at several equilibrium moisture contents”, *Wood Sci Technol*, vol. 41, 293, (2007).
- P. Fantazzini, A. Maccotta, M. Gorbica, C. Garavaglia, R. J. S. Brown, M. Brai, “Solid-liquid nuclear magnetic resonance relaxation and signal amplitude relationships with ranking of seasoned softwoods and hardwoods”, *Journal of Applied Physics*, vol. 100, (2006).
- By Sami Hietala, Sirkka Liisa Maunu, Franciska Sundholm, Saila Jämsä, Pertti Viitaniemi, “Structure of thermally modified wood studied by liquid state NMR measurements”, *Holzforschung*, vol. 56, 522, (2002).

- R. P. MacGregor, H. Peemoeller, M. H. Schneider, A. R. Sharp, “Anisotropic diffusion of water in wood”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 37, 901, (1983).
- Espen H. Johannessen, Eddy W. Hansen, Jarl B. Rosenholm, “Fluid self-diffusion in scots pine sapwood tracheid cells”, *J. Phys, Chem. B*, vol. 110, 2427, (2006).
- Wei Wycoff, Stephen Pickup, Bruce Cutter, William Miller, Tuck C. Wong, “ The determination of the cell size in wood by nuclear magnetic resonance diffusion techniques”, *Wood and Fiber Science*, vol. 32, 72, (2000).
- Ville-Veikko Telkki, Jukka Jokisaari, “Determination of the structure of wood from the self-diffusion probability densities of a fluid observed by position-exchange NMR spectroscopy”, *Phys. Chem. Chem. Phys*, vol. 11, 1167, (2009).
- Xiaodu Wang, Qingwen Ni, “Determination of cortical bone porosity and pore size distribution using a low field pulsed NMR approach”, *Journal of Orthopaedic Research*, vol. 21, 312, (2003).
- Qingwen Ni, J Derwin King, Xiadou Wang, “The characterization of human compact bone structure changes by low-field nuclear magnetic resonance”, *Meas. Sci. Technol*, vol.15, 58, (2004).
- Mark Peyron, Gregory K. Pierens, Alun J. Lucas, Laurence D. Hall, Robert C. Stewart, “The modified stretched-exponential model for characterization of NMR relaxation in porous media”, *J. Magn. Res. A*, vol. 118, 214, (1996).
- Paolo Colombo, Enrico Bernardo, Lisa Biasetto, “Novel Microcellular Ceramics from a Silicone Resin”, *J. Am. Ceram. Soc*, vol. 87, 152, (2004).
- Lisa Biasetto, Paolo Colombo, Murilo D. M. Innocentini, Steven Mullens, “Gas Permeability of Microcellular Ceramic Foams”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, 3366, (2007).
- Eric Maire, Paolo Colombo, Jerome Adrien, Laurent Babout, Lisa Biasetto, “Characterization of the morphology of cellular ceramics by 3D image processing of X-ray tomography”, *Journal of the European Ceramic Society*, (2006).
- Lisa Biasetto, Tesi di dottorato, (2007).
- [http://www.mse.ufl.edu/~ssinn/Backgrounds/theo02\\_diff.htm](http://www.mse.ufl.edu/~ssinn/Backgrounds/theo02_diff.htm).
- Mariagrazia Dotoli, “Introduzione all’uso di Simulink”, Dispensa per il corso di controlli automatici II.
- E. Martinelli & iC. Di Natale, “Introduzione al trattamento statistico dei dati”
- Lindsay I Smith, “A tutorial on Principal Components Analysis”, (2002)
- Elvira Di Nardo, D’Andria Patrizia, “Analisi delle componenti principali”, Tesina in complementi di probabilità e statistica, (2005/2006).
- Chiara Romualdi, “Parte4-regressione multipla”.
- Battaglia, “Principal Component Analysis”.



## RINGRAZIAMENTI

Per il lavoro condotto in questa tesi, si ringraziano le seguenti persone per la collaborazione:

*Roberta Bertani* per aver promosso il lavoro, fornito e discusso spunti scientifici atti a migliorare il lavoro di ricerca condotto in questa tesi, *Alessandro Sassi* per le utili discussioni ed argomentazioni scientifiche sulla Risonanza Magnetica Nucleare, nonché per il continuo supporto al lavoro svolto, *Claudio Furlan* per le misure SEM ed ESEM, *Tiziana Urso* ed *Alan Crivellaro* per la fornitura di campioni di legno, per le misure al microscopio ottico e le utili discussioni relative al legno, *Stefano Mammi* ed il dottorando *Giampaolo Venditti* per la dotazione di UPEN, le discussioni relative all'utilizzo di questo nuovo algoritmo e sulla sequenza CPMG, *Paolo Colombo* per la fornitura dei materiali ceramici e l'introduzione alle problematiche relative agli stessi, *Krasimira Soukupova* per la fornitura dei campioni di vetro, *Paola Fantazzini* per informazioni riguardanti UPEN, *Daniele Moresco* per le misure condotte al MOUSE e le riflessioni sul modello di Fitting più appropriato per questo strumento, *Alberto Barausse* per la collaborazione sulla creazione dei segnali artificiali attraverso l'uso di Matlab, *Gildo Olivo* per la fornitura di legni di diversa provenienza, *Franco Marchioro* per aver tagliato i campioni da analizzare al Minispec e al MOUSE e per la dotazione di vario legname.