

LA DEGRADAZIONE ACIDA

L'acidità è senza dubbio la maggior causa del degrado del materiale cartaceo. Essa può derivare da diversi fattori, quali

- la fabbricazione del materiale (allume nelle collature a base di gelatina o colofonia)
- i fattori ambientali (inquinamento)
- i materiali scrittori (inchiostri ferro-gallici)

Sotto l'aspetto chimico, l'acidità attacca e rompe i legami tra le molecole di glucosio che costituiscono le catene di cellulosa, così come i legami peptidici tra gli amminoacidi delle collature a base di gelatina. Le catene polimeriche si accorciano e si indeboliscono, portando di conseguenza alla fragilità del materiale cartaceo.

Nel caso della cellulosa, la progressiva azione dell'acidità provoca una diminuzione del grado di polimerizzazione, che può essere facilmente valutata tramite le tecniche GPC e viscosimetriche precedentemente descritte. A questo proposito, è importante osservare che la rottura di un solo legame glucosidico per catena di cellulosa provoca un dimezzamento del DP. Teoricamente la degradazione acida dovrebbe proseguire sino alla completa demolizione delle catene, con formazione di glucosio. Tuttavia l'acidità è in grado di attaccare le zone amorfe del substrato cellulosico, mentre le zone cristalline oppongono una forte resistenza e richiedono un trattamento molto drastico. Per questo motivo la degradazione rallenta enormemente al raggiungimento di un valore del DP pari alla lunghezza media delle zone cristalline (circa 100 - 200), noto come levelling-off DP (LODP). Ad esempio, campioni di lino archeologico risalente a 4000 anni fa hanno mantenuto un valore di grado di polimerizzazione pari all'LODP. Tuttavia quando la parte amorfa è stata completamente degradata la cellulosa risulta molto fragile e il materiale cartaceo si spezza con facilità.

- *Cinetica della degradazione acida*

Nonostante più di 50 anni di studi sulla degradazione acida della cellulosa il quadro interpretativo della cinetica di degradazione risulta alquanto confuso nella letteratura scientifica sull'argomento.

Molti autori interpretano i dati sperimentali semplicemente sulla base delle variazioni del DP, altri dell'inverso del DP; in generale poi i modelli cinetici proposti non tengono conto dell'LODP.

E' opportuno quindi riformulare la cinetica di degradazione in maniera generalizzata, per avere una chiave interpretativa dei risultati descritti in letteratura.

Notiamo innanzitutto che il parametro importante da considerare è il numero di scissioni (S) subite nel tempo dalle catene di cellulosa: il DP sperimentale è semplicemente un metodo di misura delle scissioni. Vediamo allora la relazione che lega il DP con il numero di scissioni.

Ricordiamo che il grado di polimerizzazione medio numerico (DP_n) è pari al rapporto tra il momento di primo ordine M_1 (pari al numero totale di unità glucosidiche nelle catene) ed il momento di ordine zero M_0 (pari al numero di catene). Al tempo zero il DP_n iniziale (DP_n°) sarà quindi

$$DP_n^\circ = M_1 / M_0 \quad [1]$$

Una scissione S di un legame glucosidico lascia inalterato il numero di unità glucosidiche totali (M_1) ma aumenta di una unità il numero di catene (M_0). Per effetto della degradazione avremo quindi

$$DP_n = M_1 / (M_0 + S) \quad [2]$$

Con pochi passaggi algebrici è facile verificare che il numero di scissioni S può essere espresso in due modi:

- a) $S / M_1 = 1 / DP_n - 1 / DP_n^\circ$ (numero di scissioni per unità glucosidica)
- b) $S / M_0 = DP_n^\circ / DP_n - 1$ (numero di scissioni per catena)

L'espressione a) può essere correlata con altre grandezze estensive misurabili (ad es. contenuto in gruppi carbonilici o carbossilici, acqua adsorbita ecc.) espresse in mmol/100g, attraverso la semplice relazione:

$$S = 617 * (1 / DP_n - 1 / DP_n^\circ) \text{ mmol/100g}$$

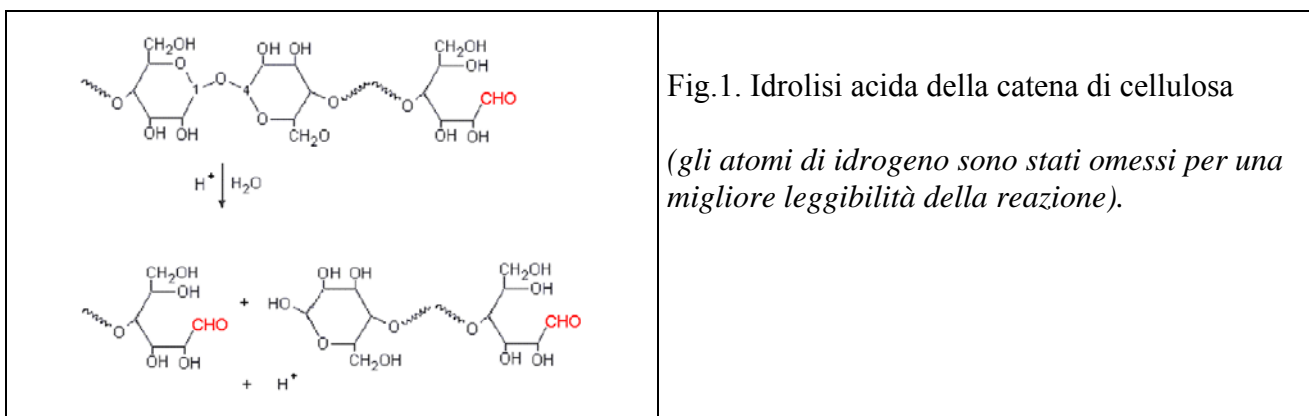
Il valore di DP_n può essere determinato con tecniche di Gel-Permeation. Per analisi di routine è possibile utilizzare anche il DP_v viscosimetrico, attraverso due semplificazioni:

- $DP_v \approx DP_w$
- $DP_n \approx DP_w / 2$ (valida per la distribuzione più probabile)

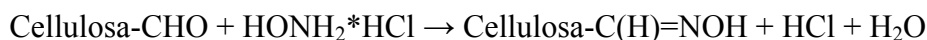
ottenendo così

$$S \approx 617 * (2 / DP_v - 2 / DP_v^\circ) \text{ mmol/100g} \quad [3]$$

L'Eq.3) è di fondamentale importanza per valutare il meccanismo di degradazione. Ad esempio, ricordiamo che ogni scissione produce una nuova catena di cellulosa, provocando la formazione di un ulteriore gruppo terminale aldeidico (Fig.1).



Il contenuto totale di gruppi aldeidici nelle catene di cellulosa può essere determinato con semplici analisi chimiche, sfruttando ad esempio la reazione con cloridrato di idrossilammina:



e titolando l'HCl prodotto dalla formazione dell'ossima. La reazione, tuttavia, coinvolge sia le unità aldeidiche terminali delle catene che eventuali gruppi ossidati formatisi lungo le catene. Riportando in grafico l'incremento dei gruppi ossidati in funzione del numero di scissioni (S) calcolato secondo l'Eq.3) è possibile verificare se la degradazione ha seguito un semplice meccanismo idrolitico oppure vi è stata una contemporanea ossidazione, come esemplificato in Fig.2:

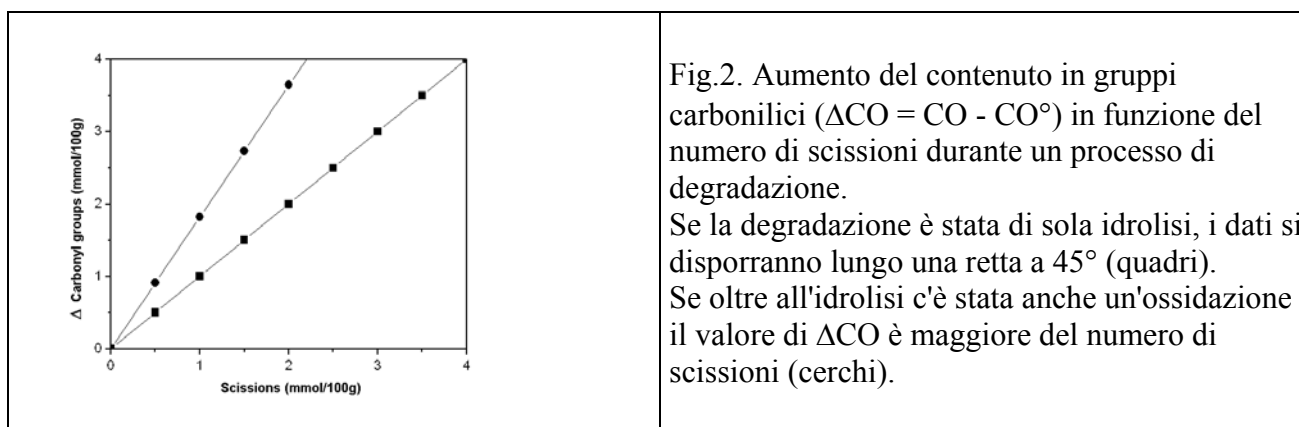


Fig.2. Aumento del contenuto in gruppi carbonilici ($\Delta\text{CO} = \text{CO} - \text{CO}^\circ$) in funzione del numero di scissioni durante un processo di degradazione. Se la degradazione è stata di sola idrolisi, i dati si disporranno lungo una retta a 45° (quadri). Se oltre all'idrolisi c'è stata anche un'ossidazione il valore di ΔCO è maggiore del numero di scissioni (cerchi).

Uno dei maggiori problemi relativi all'uso dell'Eq.3) è dato dal fatto che il numero di scissioni viene calcolato in maniera approssimativa basandosi sulla differenza tra due valori dell'inverso del DP_v , esaltando così l'errore sperimentale delle misure viscosimetriche. Per questo motivo in alcuni casi è opportuno usare l'espressione del numero di scissioni per catena ($S / M_0 = \text{DP}_n^\circ / \text{DP}_n - 1$), basate sul rapporto tra due valori di DP. In particolare, nel confrontare dati viscosimetrici ottenuti con Norme diverse (valori diversi di K e α nella relazione $\eta = K \text{DP}^\alpha$) oppure con metodi diversi (viscosimetria e GPC) il numero di scissioni per catena è poco influenzato dai valori numerici ottenuti sperimentalmente.

Una volta stabilita la relazione tra numero di scissioni (S) e grado di polimerizzazione (DP) è possibile impostare un modello cinetico di degradazione. Formalmente possiamo ipotizzare che la cellulosa (C) si degradi sotto l'influenza dell'acidità (H) per formare un prodotto di degradazione, che indicheremo genericamente con P. Scriveremo allora:



ovvero

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot H \cdot C \quad [4.1]$$

$$\frac{dP}{dt} = k \cdot H \cdot C \quad [4.2]$$

$$\frac{dH}{dt} = 0 \quad [4.3]$$

L'Eq. 4.3 indica che l'acidità H non aumenta durante la degradazione, ossia che H agisce essenzialmente come un catalizzatore.

Introducendo le concentrazioni delle specie reattive ($C = n^\circ - S$; $P = S$ and $H = h^\circ$) si ricava facilmente dall'Eq.4.2 che:

$$dS/dt = h^\circ \cdot k \cdot (n^\circ - S) \quad [5]$$

dove n° è il numero iniziale di legami glucosidici degradabili.

L'Eq.5 rappresenta una cinetica del primo ordine, facilmente risolvibile tramite integrazione, la cui soluzione è data da:

$$S = n^\circ(1 - e^{-h^\circ kt}) \quad [6]$$

Le quantità S ed n° possono essere valutate sperimentalmente per mezzo del grado di polimerizzazione. Tenendo conto del fatto che non tutti i legami glucosidici possono essere facilmente attaccati e che la degradazione si ferma in corrispondenza del *levelling-off* DP (LODP), corrispondente alle dimensioni delle zone cristalline, possiamo infatti scrivere

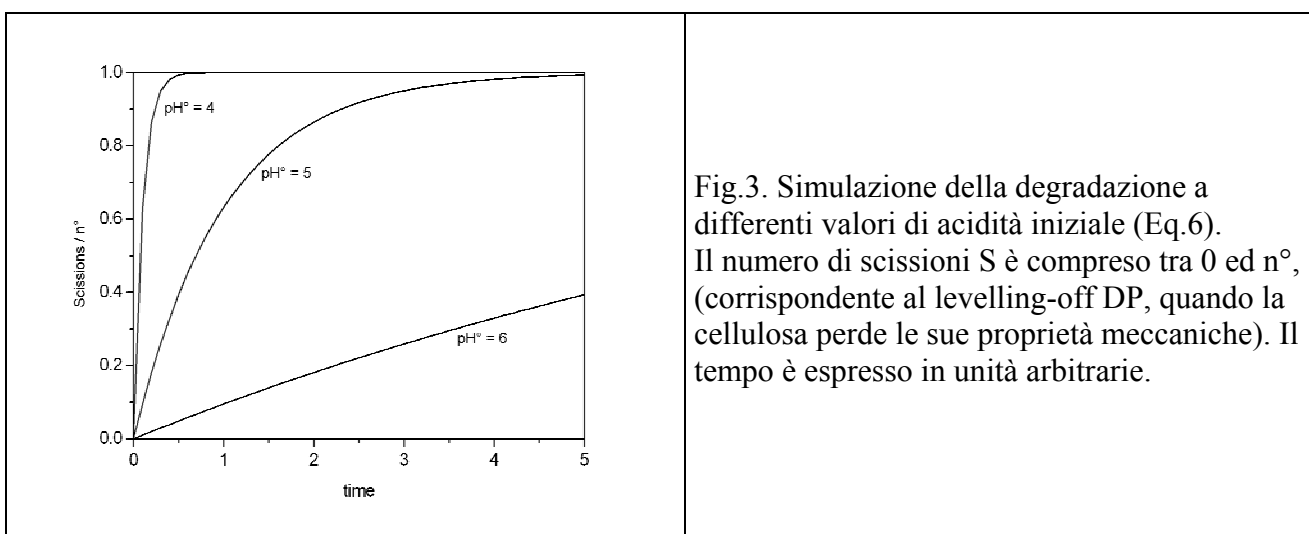
$$S = 1/DP_n - 1/DP_{n^\circ} \quad e \quad n^\circ = 1/LODP_n - 1/DP_{n^\circ}$$

oppure

$$S = DP^\circ/DP - 1 \quad e \quad n^\circ = DP^\circ/LODP - 1$$

in analogia a quanto precedentemente ricavato dai momenti delle distribuzioni dei pesi molecolari.

Il valore di h° può essere valutato tramite misure di pH superficiale del materiale. Ricordando che vi è una relazione logaritmica tra pH ed acidità (ogni diminuzione di 1 unità di pH comporta un aumento di 10 volte nella concentrazione di h°) è facile rendersi conto che la cinetica di degradazione è fortemente influenzata dall'acidità iniziale del materiale, come esemplificato in Fig.3.



I dati presentati in Fig.3 si prestano ad alcune considerazioni di carattere generale.

Un parametro utile a definire in modo concettualmente semplice la velocità di degradazione è il cosiddetto tempo di dimezzamento ($t^{0.5}$), cioè il tempo impiegato dalla degradazione a dimezzare le proprietà iniziali del campione di cellulosa esaminato. Riferendoci alla Fig.3, osserviamo che il tempo di dimezzamento (corrispondente a $S/n^\circ = 0.5$) è pari a circa 0.15 unità temporali (u.t.) per $pH^\circ = 4$, a circa 0.75 u.t. per $pH^\circ = 5$ e maggiore di 5 u.t. per $pH^\circ = 6$. In generale, è possibile dimostrare che il tempo di dimezzamento è $t^{0.5} = \ln(2)/(h^\circ k)$.

Sempre in base alla Fig.3 si può verificare che la degradazione iniziale presenta caratteristiche lineari (si veda ad esempio la curva a $pH^\circ = 6$). Riprendendo in esame l'espressione cinetica [Eq.6], possiamo sviluppare in serie la funzione esponenziale, ricordando che

$$e^{-x} = 1 - x + x^2/2! - x^3/3! + x^4/4! - \dots - x^n/n!$$

Fermandosi al secondo termine dello sviluppo in serie si ricava facilmente che

$$S_{iniziali} \approx h^\circ n^\circ kt \quad [7]$$

In genere i valori costanti h° e n° vengono inglobati nel valore di k , cosicché è diventata una (pessima) abitudine scrivere l'equazione cinetica nella forma

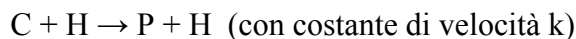
$$1/DP - 1/DP^\circ = kt \quad [8]$$

L'uso dell'Eq.8) poteva essere giustificato una quarantina di anni fa, quando l'elaborazione dei dati sperimentali veniva effettuata a mano su carta millimetrata utilizzando un regolo calcolatore, ma ha portato ad una grande confusione nella letteratura scientifica. Le deviazioni dall'Eq.8), che appaiono del tutto giustificate considerando che questa equazione è una grossolana semplificazione dell'Eq.6), sono state ascritte alternativamente alla presenza di legami deboli, alla variazione della costante di idrolisi dovuta alla diffusione e persino ad una ricristallizzazione delle catene di cellulosa dopo la degradazione. Inoltre i valori di k ottenuti con diversi campioni di cellulosa utilizzati come standards (e quindi con diversi valori di DP° , $LODP$ e h°) variavano da un gruppo di ricerca ad un altro, creando una grande disparità di vedute sulla previsione a lungo termine dell'efficacia dei trattamenti di restauro atti a rallentare la degradazione.

Infine, una caratteristica importante dell'Eq.6) è quella di essere autoritardante. Osservandone il grafico riportato in Fig.3 si nota immediatamente che la degradazione iniziale è molto veloce e seguita da un progressivo rallentamento (si osservi in particolare la curva a $pH^\circ = 5$). Un conservatore/restauratore potrebbe essere indotto a pensare "questo materiale ha impiegato 50 anni a ridursi in questo stato, ma ormai il peggio è passato. Effettuare un trattamento di restauro oggi o tra un anno non farà molta differenza". In base alla teoria (Eq.6) il ragionamento è ineccepibile. Tuttavia nella maggior parte dei casi le cose non vanno in questo modo.

I libri che acquistiamo, i documenti che conserviamo in archivio non si degradano immediatamente. Per un periodo di tempo più o meno lungo rimangono quasi inalterati, poi d'improvviso iniziano ad ingiallire, ed imbruniscono in maniera visibile in breve tempo, sino a diventare fragili.

Dov'è l'errore nella teoria? Riprendiamo l'Eq.4, che ha costituito il punto di partenza di tutto lo sviluppo teorico:



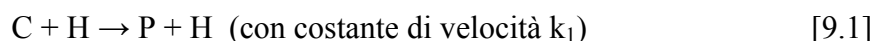
In prima approssimazione avevamo supposto che la concentrazione iniziale dell'acidità H fosse h° , e che la stessa non variasse durante la degradazione. Questa approssimazione è valida in tre casi:

- 1) quando h° è in largo eccesso (ad esempio, trattando la cellulosa con HCl concentrato)
- 2) quando la reazione di degradazione non produce ulteriore acidità
- 3) quando l'eventuale surplus di acidità prodotta si disperde nell'ambiente

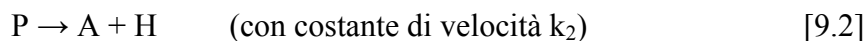
Nessuna di queste tre ipotesi è valida nel caso della degradazione dei supporti cartacei.

In primo luogo, la concentrazione di H^{+} assorbito dalle fibre di cellulosa è dello stesso ordine di grandezza del numero n° dei legami glucosidici della regione amorfa. In secondo luogo la presenza di composti eterogenei sul materiale (ad es. metalli pesanti degli inchiostri ferro-gallici) e/o l'esposizione alla luce provoca l'ossidazione del substrato cellulosico, ossidazione che porta alla formazione di sostanze acide (carbossili). In sinergia con l'idrolisi, queste sostanze acide formano prodotti volatili a basso peso molecolare (VOCs, *volatile organic compounds*) che riconosciamo immediatamente dall'odore empireumatico (puzza) quando entriamo in molti archivi e depositi di materiale librario. I VOCs, inoltre, non si disperdono facilmente nell'ambiente, ma restano per lo più intrappolati tra le fibre di carta all'interno dei faldoni o nei libri chiusi da anni, soprattutto se l'ambiente è umido (si veda il paragrafo riguardante le interazioni tra materiale e ambiente).

In questi casi il modello cinetico di base non è più definito tramite la 4), ma diventa del tipo:



e



dove la cellulosa (C), sotto l'influenza del catalizzatore (H) produce un prodotto (P) che a sua volta si degrada in (A) producendo ulteriore acidità (H) che a sua volta accelera la degradazione di (C).

Siamo in presenza di un meccanismo con retroazione positiva, di tipo autocatalitico. Una volta innescata la reazione, essa parte con velocità man mano crescente, salvo rallentare poi con il consumo dei legami amorfi. Le equazioni cinetiche diventano allora:

$$dC/dt = -k_1 \cdot C \cdot H \quad [10.1]$$

$$dP/dt = k_1 \cdot C \cdot H - k_2 P \quad [10.2]$$

$$dA/dt = k_2 \cdot P \quad [10.3]$$

$$dH/dt = k_2 \cdot P \quad [10.4]$$

A causa dell'Eq.10.4 il sistema di equazioni differenziali così ottenuto non è più lineare e non può essere quindi risolto per via analitica.

E' possibile tuttavia simulare il comportamento cinetico tramite un calcolatore, facendo uso di un algoritmo alle differenze finite (metodo di Runge-Kutta).

In prima approssimazione, il metodo consiste nel sostituire all'operatore derivata nell'equazione differenziale $[dx/dt = f(x,y,z,...)]$ il rapporto incrementale $[(x_1-x_0)/(t_1-t_0) = f(x_0,y_0,z_0,...)]$: si tratta quindi dell'operazione inversa del passaggio al limite che costituisce la base del calcolo infinitesimale.

Supponiamo ad esempio di avere un sistema di due equazioni differenziali:

$$dx/dt = f(x,y)$$

$$dy/dt = g(x,y)$$

costruendo il rapporto incrementale e considerando unitario l'intervallo di tempo (t_1-t_0) avremo:

$$x_1 = x_0 + f(x_0,y_0)$$

$$y_1 = y_0 + g(x_0,y_0)$$

Siamo in grado così di calcolare i valori di x_1 e y_1 al tempo t_1 .

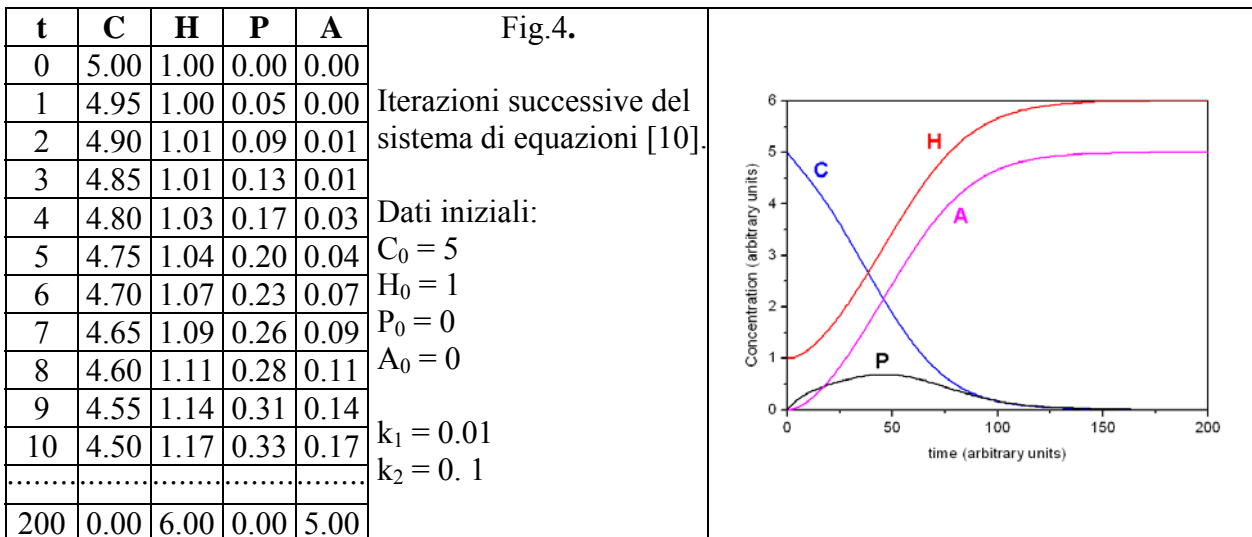
Costruendo il nuovo rapporto incrementale ad intervallo di tempo unitario avremo:

$$x_2 = x_1 + f(x_1,y_1)$$

$$y_2 = y_1 + g(x_1,y_1)$$

ottenendo così i valori di x_2 e y_2 al tempo t_2 .

Il processo continua in maniera iterativa e può essere implementato in maniera molto efficiente su un foglio elettronico, nel quale il risultato del calcolo ad ogni iterazione diventa l'input dell'iterazione successiva, come mostrato nella Fig.4 per il processo autocatalitico definito dal sistema di equazioni [10].



La relazione tra le concentrazioni calcolate con l'algoritmo alle differenze finite e le scissioni totali (S) può essere facilmente dedotta ponendo $C_0 = n^\circ$ e $C = n^\circ - S$.

Inoltre, in base alle Eq.9) osserviamo che al tempo t alcune scissioni S_P hanno dato luogo al prodotto P, mentre altre scissioni S_A hanno dato luogo al prodotto A, con $S_P + S_A = S$.

Uno dei risultati più significativi ottenuti dalla simulazione del processo autocatalitico è che la struttura del grafico cinetico dipende in maniera critica dal rapporto h°/n° , ossia dal rapporto tra l'acidità iniziale ed il numero di legami amorfi. Per bassi valori di h°/n° (pH° della carta poco acido) il grafico ha una struttura ad S (Fig.4, sinistra), mentre per valori più alti (pH° della carta acido) il grafico ha una struttura quasi lineare, che improvvisamente si piega su un asintoto orizzontale quando la degradazione raggiunge l'LODP (Fig.5, destra).

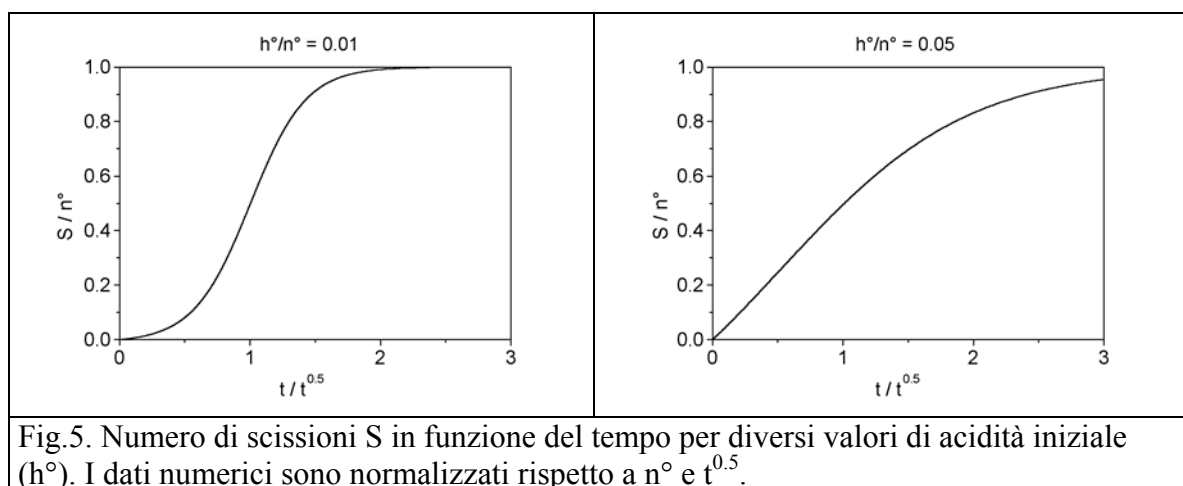


Fig.5. Numero di scissioni S in funzione del tempo per diversi valori di acidità iniziale (h°). I dati numerici sono normalizzati rispetto a n° e $t^{0.5}$.

Un secondo risultato importante è che il numero di scissioni iniziali, per bassi valori di t, ha un andamento quasi rettilineo: $S_{\text{iniziali}} \approx h^\circ n^\circ k t$, indipendentemente dall'acidità iniziale h° . Ricordando che anche nel caso di una cinetica autoritardante (Eq.7 e Fig.2) avevamo $S_{\text{iniziali}} \approx h^\circ n^\circ k t$ si può dedurre facilmente che *non è possibile identificare il meccanismo e prevedere il comportamento a lungo termine della degradazione dei supporti cartacei limitando l'analisi sperimentale alle variazioni iniziali del DP*. Questo risultato cancella completamente decine di anni di ricerca nel campo della degradazione della cellulosa e della messa a punto dei metodi di restauro, che sono stati sinora analizzati limitandosi a pochi punti sperimentali, interrompendo le misure non appena i dati ottenuti deviavano dall'andamento rettilineo iniziale.

Esaminiamo quindi alcuni tra i pochi dati della letteratura che riportano misure significative.

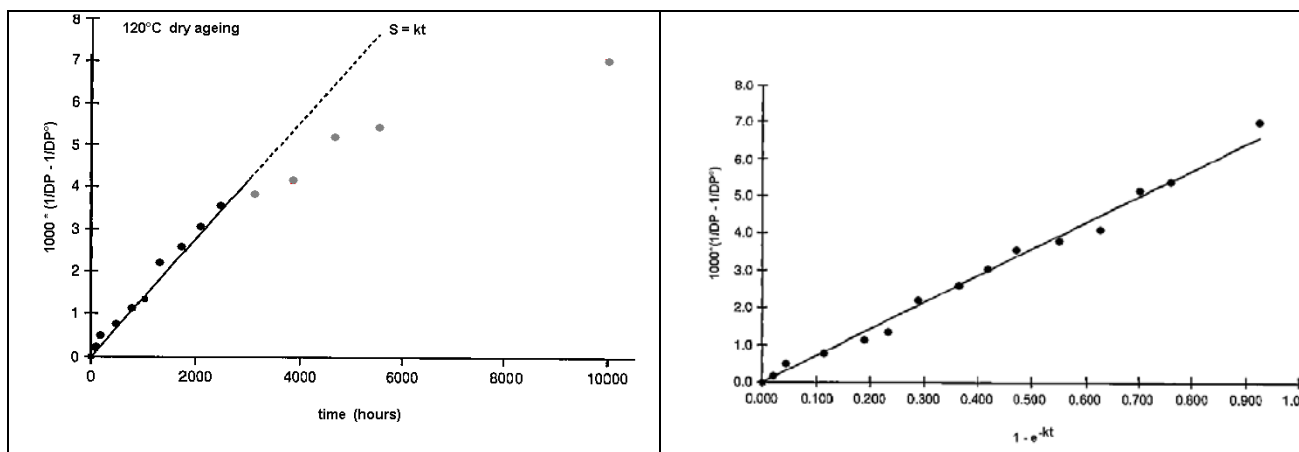


Fig.6. Cinetica di invecchiamento artificiale (stufa ventilata, 120°C). A sinistra, dati sperimentali valutati secondo l'Eq.8 (si notino le forti deviazioni dopo 3000 ore, indicate dai cerchi in grigio). A destra, gli stessi dati fittati tramite il modello autoritardante (Eq.6).

La Fig.6 riporta i dati ottenuti da Emsley & Heywood (Cellulose 4, 1997: 1-5). Questi autori hanno usato una stufa ventilata, che ha allontanato i prodotti acidi di degradazione, dando origine ad un andamento autoritardante (Eq.6) invece che autocatalitico.

La Fig.7 a sinistra mostra invece la curva cinetica ottenuta da Zervos & Moropoulou (Cellulose 12, 2005: 485-496), mentre a destra sono riportati i dati ottenuti da Zou *et al.* (Cellulose 3, 1996: 243-267) relativi ad invecchiamenti artificiali eseguiti in tubo chiuso a temperatura ed umidità relativa analoghe. La tecnica di invecchiamento utilizzata simula la degradazione di documenti conservati in faldoni, con formazione di sostanze acide volatili che rimangono intrappolate nelle vicinanze del materiale celluloso. Un confronto con il modello teorico descritto in Fig.4 evidenzia immediatamente un processo autocatalitico modulato dal valore di acidità iniziale. Sfortunatamente Zou *et al.* (Fig.7, a destra) hanno pianificato il lavoro sulla base dell'Eq.8, interrompendo le analisi troppo presto per una valutazione accurata del modello autocatalitico.

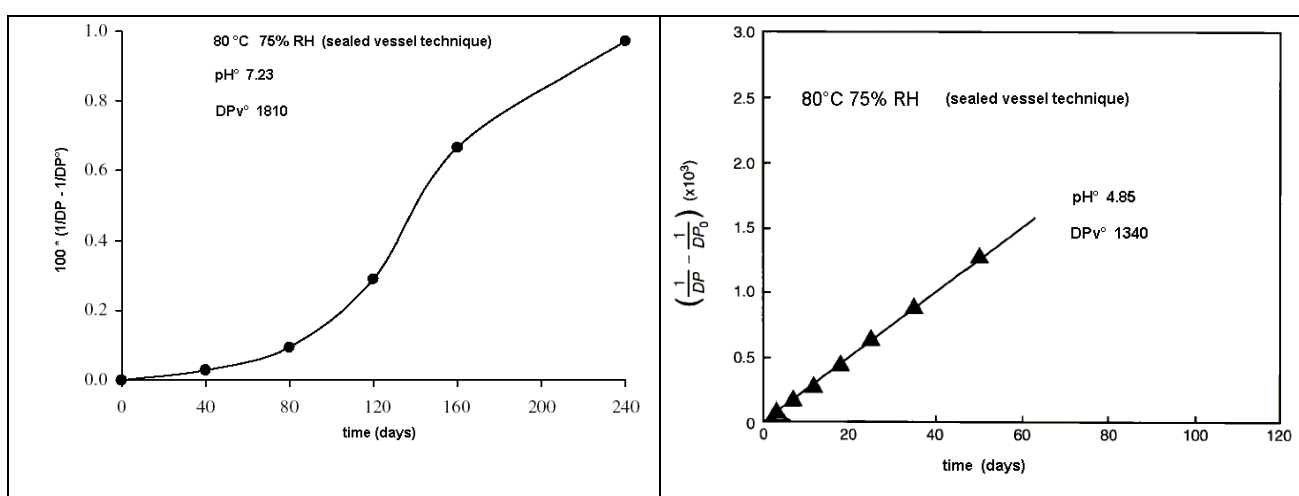


Fig.7. Dati sperimentali relativi ad una cinetica di degradazione con meccanismo autocatalitico. La diversa struttura dei grafici rivela la dipendenza dall'acidità iniziale (pH^0), in conformità al modello teorico sviluppato a partire dal sistema di equazioni [10].

Ovviamente i dati delle Fig.6 e 7 si riferiscono a cinetiche di degradazione di cellulosa sottoposta ad invecchiamento artificiale. Dal momento che esistono tuttora dubbi sulla corrispondenza tra invecchiamento artificiale e naturale, l'unica certezza finora acquisita è che l'acidità del materiale provoca una rapida degradazione. Nel frattempo iniziano ad emergere i primi dati sperimentali relativi all'invecchiamento naturale dei supporti cartacei, caratterizzati 20 anni or sono ed analizzati nuovamente in questi anni. Ad esempio, è stato valutato sperimentalmente (Zou, Uesaka & Gurnagul: Cellulose 3 (1996): 269-279) che dopo 20 anni di invecchiamento naturale il DP di una carta poco acida ($\text{pH}^\circ = 5.7$) non è diminuito in maniera significativa, mentre un valore di $\text{pH}^\circ = 4.0$ ha portato ad un dimezzamento del grado di polimerizzazione. Valori inferiori di pH ($\text{pH}^\circ = 3.2$) hanno provocato la completa distruzione delle zone amorphe della cellulosa ($\text{LODP} \approx 250$), con conseguente perdita di ogni resistenza meccanica. Prevedere che cosa succederà a questi campioni di carta tra 40 o 100 anni è ancora un campo tutto da esplorare.

Degradazione di carta ossidata

Se la cellulosa è ossidata la reazione di idrolisi avviene più velocemente. L'ossidazione più comune avviene sul C6 e l'idrolisi porta alla formazione di acidi uronici sull'estremità non riducente delle catene (riquadro in Fig.8).

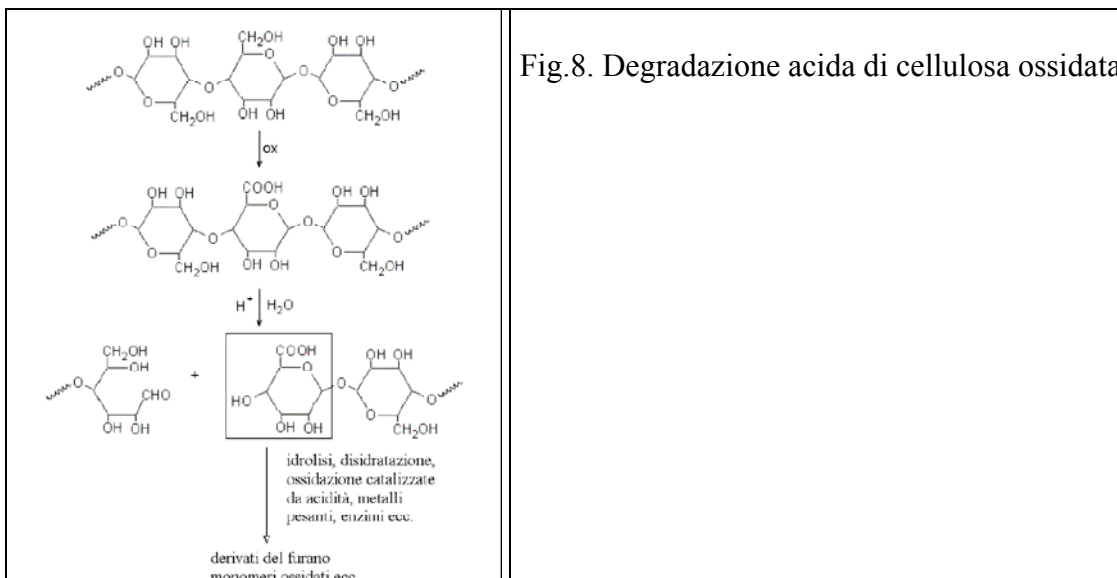


Fig.8. Degradazione acida di cellulosa ossidata

Gli acidi uronici appartengono alla categoria dei β -ossiacidi che, in ambiente non acquoso, possono essere degradati dall'acidità (o da enzimi di agenti biologici) con formazione di acidi exenuronici, con un doppio legame C4 - C5. Questi ultimi a loro volta sono idrolizzati e si degradano con facilità

in ambiente acido, con formazione di derivati del furano a basso peso molecolare (responsabili in parte del caratteristico odore empireumatico di carte acide ed ossidate).

Ulteriori ossidazioni indotte dalla presenza di metalli pesanti (ad esempio Ferro e Rame negli inchiostri) possono dare luogo a coniugazioni sugli anelli glucosidici. Le conseguenze di queste reazioni su un supporto cartaceo si manifestano con la perdita delle caratteristiche fisiche, rendendo il foglio fragile a causa dell'abbassamento del grado di polimerizzazione provocato dalle scissioni idrolitiche, e con un peggioramento dal punto di vista estetico, poiché la formazione di strutture coniugate fa assumere al supporto cartaceo colorazioni più intense facendolo così ingiallire.

Università Ca' Foscari di Venezia
Corso di Laurea in Scienze e Tecnologie Chimiche
per la Conservazione ed il Restauro
A.A. 2006-2007
Chimica dei Supporti Cartacei
prof. Paolo F. Calvini
pfcavini@unive.it