

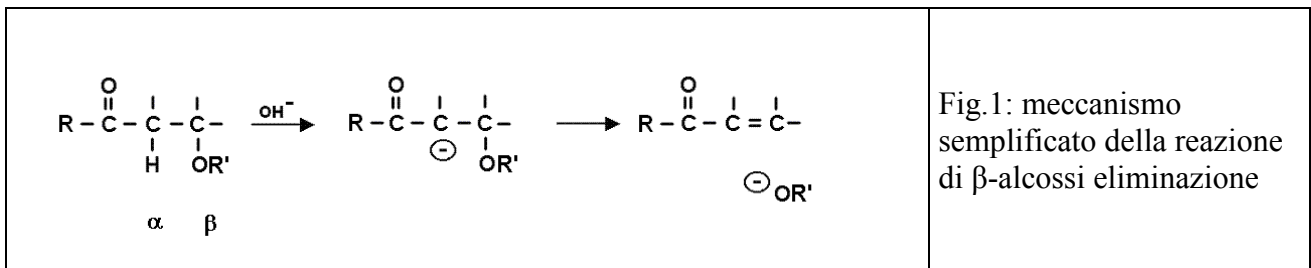
4. DEGRADAZIONE ALCALINA DELLA CELLULOSA

La reazione di degradazione alcalina della cellulosa è più lenta e meno dannosa di quella acida, a meno che la cellulosa non sia ossidata.

In questo paragrafo prenderemo in esame i principali meccanismi di degradazione alcalina, e le relative cinetiche.

Sotto l'aspetto chimico, il meccanismo di base è la β -alcossi eliminazione.

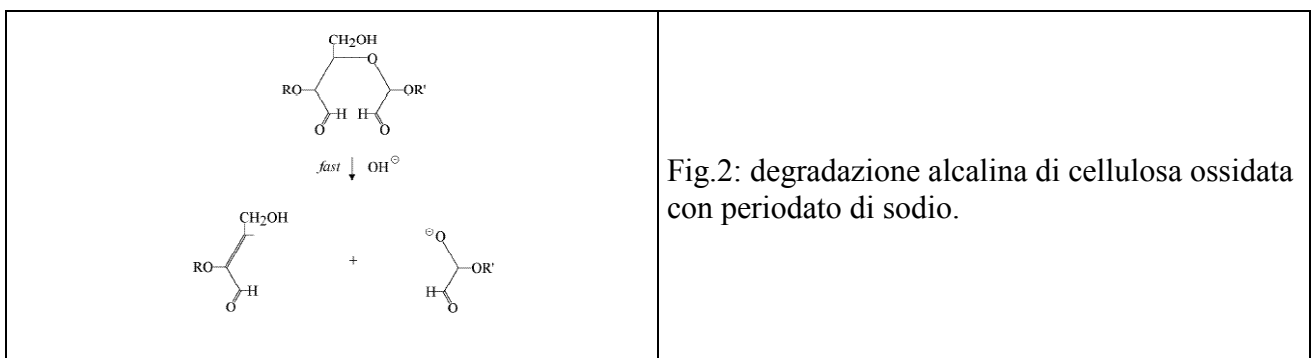
Un atomo di idrogeno in posizione α rispetto ad un gruppo carbonilico è relativamente acido, e può essere attaccato da una base producendo acqua e lasciando una carica negativa sull'atomo di carbonio sottostante. Se in posizione β rispetto al carbonile è presente un buon gruppo uscente (del tipo $-OR'$), il gruppo uscente si stacca prendendo la carica negativa, con formazione di un doppio legame $C=C$ sul residuo, come mostrato in Fig.1 (*N.B.: la figura indica una sequenza di reazioni facilmente memorizzabili a livello didattico, ma la formazione del carbanione non è stata verificata sperimentalmente*)



- *Degradazione alcalina di cellulosa ossidata.*

Nel caso della cellulosa, è facile verificare che in qualunque posizione dell'anello glucosidico si trovi un gruppo $C=O$ (per ossidazione del gruppo alcolico) vi è sempre un buon gruppo uscente in posizione β , facilitando così la degradazione alcalina, che può avvenire in poco tempo a temperatura ambiente, anche in condizioni di blanda alcalinità (pH 8-9).

Un esempio di reazione di β -alcossi eliminazione su cellulosa ossidata con periodato di sodio (gruppi aldeidici sul C2 e sul C3) è mostrato in Fig.2.



La reazione di β -alcossi eliminazione è stata relativamente trascurata negli studi sulla degradazione della cellulosa, eseguiti tramite la misura di viscosità (valutazione del DP). In effetti, la soluzione di cuprietilendiammina (CED) utilizzata per sciogliere la cellulosa è molto alcalina, e questo provoca la degradazione delle catene di cellulosa ossidata durante il processo di solubilizzazione. E' necessario pertanto ridurre i gruppi carbonilici a gruppi alcolici *prima* di sciogliere la cellulosa in CED, evitando così che le catene di cellulosa vengano accorciate per degradazione degli anelli glucosidici ossidati.

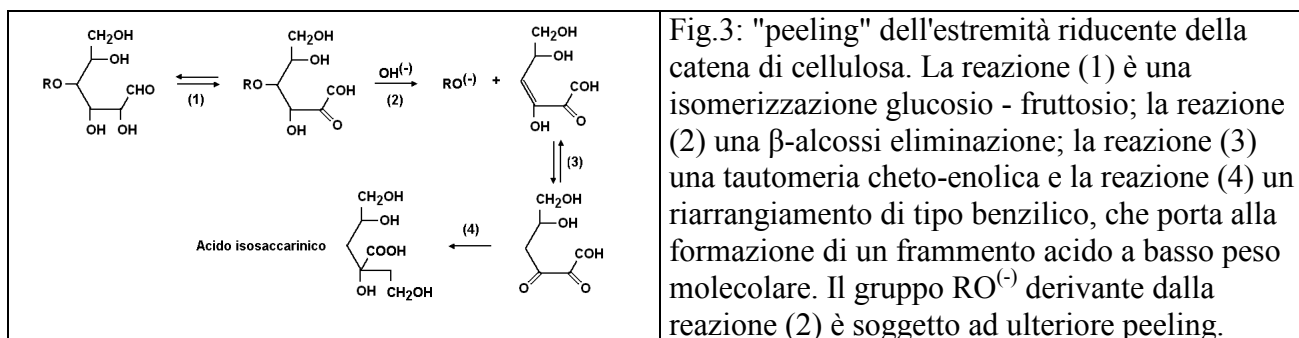
La degradazione alcalina di cellulosa ossidata provoca la scissione delle catene, con conseguente calo del DP, senza un'apprezzabile perdita in peso. Tuttavia se l'ossidazione iniziale è avvenuta non in maniera *random* (come nel caso dell'idrolisi acida), ma in forma clusterizzata, coinvolgendo anelli glucosidici vicini, oltre al calo del DP si osserva anche la formazione di prodotti acidi a basso peso molecolare, comportando così sia una forte perdita in peso che un consumo di NaOH. Questa particolarità può essere sfruttata per valutare le modalità di ossidazione della cellulosa, dovuta ad esempio all'azione di ossidanti chimici (ipocloriti e periodati) o fisici (raggi luminosi e UV). La reazione di β -alcossi eliminazione è talmente veloce da rendere difficile uno studio cinetico approfondito. Sotto l'aspetto applicativo, è necessario spendere alcune parole di cautela riguardo alla deacidificazione di carte molto ossidate e poco collate. Infatti l'immersione di questo tipo di carte in un bagno alcalino (ad esempio idrossido di calcio semisaturo) può provocare una forte degradazione. Per ovviare a questo tipo di inconveniente è opportuno utilizzare soluzioni acquose blandamente alcaline (carbonato di calcio solubilizzato tramite gorgogliamento di CO₂) o ricorrere ad una deacidificazione non acquosa, possibilmente preceduta da una riduzione dei gruppi ossidati (con boroidruro di sodio oppure derivati del borano, che fungono anche da sbiancanti). Tecniche di questo tipo sono state recentemente proposte dall'Istituto di Patologia del Libro, ed ulteriori miglioramenti potrebbero derivare dall'utilizzo di nanoparticelle di carbonato di calcio solubilizzate in alcool, che permetterebbero l'introduzione di una riserva alcalina senza utilizzare ioni OH⁽⁻⁾.

- *Degradazione alcalina di cellulosa non ossidata.*

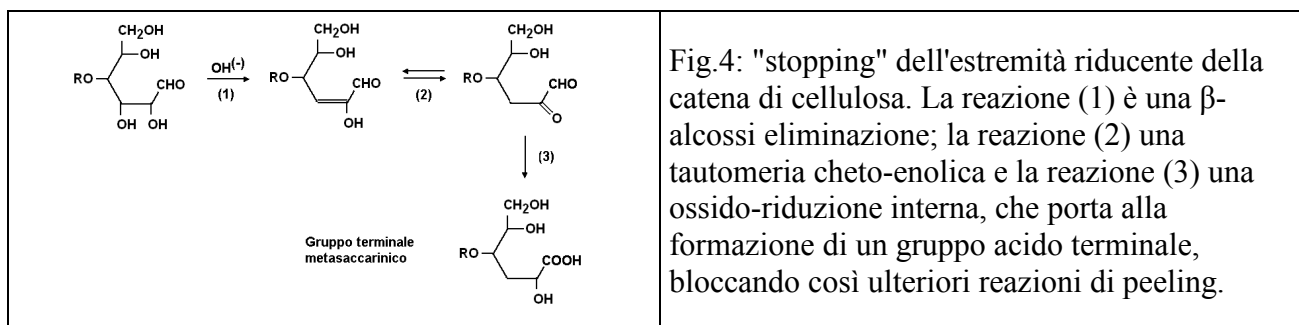
Anche nel caso di cellulosa non ossidata può avvenire una reazione di β -alcossi eliminazione, sebbene in maniera molto più lenta.

Sotto l'aspetto del meccanismo di reazione è importante osservare che la cellulosa non ossidata non contiene gruppi carbonilici, con l'eccezione delle estremità riducenti delle catene, nelle quali è presente un gruppo aldeidico sul C1. Questo gruppo ha un atomo di idrogeno in posizione α , ma non ha un buon gruppo uscente in posizione β , cosicché la reazione di β -alcossi eliminazione non avviene con facilità. Tuttavia, in soluzione alcalina l'estremità riducente della catena di cellulosa è

soggetta ad una serie di isomerizzazioni, che portano alla migrazione del gruppo carbonilico lungo l'anello glucosidico. In particolare l'estremità glucosidica può essere trasformata in una estremità fruttosidica, che ha un buon gruppo uscente in β ed è soggetta quindi alla degradazione alcalina, come mostrato in Fig.3.



Questo tipo di reazione prende il nome di *peeling*, in quanto provoca l'eliminazione progressiva degli anelli glucosidici terminali, con formazione di acido isosaccarinico, solubile nell'ambiente di reazione. Di conseguenza, la cellulosa è soggetta, in ambiente alcalino, ad una progressiva perdita in peso. Teoricamente la reazione di peeling potrebbe continuare sino alla completa trasformazione degli anelli glucosidici in acido isosaccarinico. Tuttavia questa reazione raggiunge un termine, essendo limitata sia dalle regioni cristalline della cellulosa (difficilmente attaccabili) che da una contemporanea reazione di *stopping*, descritta in Fig.4.



La reazione di peeling provoca la formazione di prodotti acidi a basso peso molecolare, con conseguente consumo di NaOH, senza calo del DP, mentre la reazione di stopping dà origine a gruppi acidi (carbossili) ad una estremità delle catene di cellulosa. Queste caratteristiche possono essere utilizzate per uno studio cinetico.

- *Cinetica delle reazioni di peeling e stopping*

Per impostare lo studio cinetico di queste reazioni, è opportuno ricorrere ad un modello semplificato. Consideriamo n° catene di cellulosa, che chiameremo "vive", in quanto sono in grado

di subire sia il peeling che lo stopping. Ogni catena che subisce il peeling rimane "viva" ed espelle un gruppo acido a basso peso molecolare. Ogni catena che subisce lo stopping "muore".

Indicando con L (*living*) le catene vive, con D (*dead*) le catene morte e con A (*acid*) l'acido isosaccarinico (cfr. Fig.3), abbiamo i due meccanismi

1. $L \rightarrow L + A$ (reazione di peeling, con costante di velocità k_p)
2. $L \rightarrow D$ (reazione di stopping, con costante di velocità k_s)

ai quali corrisponde il sistema di tre equazioni cinetiche:

1. $dL/dt = -k_s L$ (consumo di catene vive)
2. $dA/dt = k_p L$ (produzione di acidità solubile)
3. $dD/dt = k_s L$ (produzione di catene morte)

Questo sistema di equazioni differenziali lineari può essere risolto con i normali metodi di integrazione, oppure (in maniera molto più semplice e diretta) attraverso l'uso delle Trasformate di Laplace, giungendo alle espressioni delle velocità di reazione:

$$L = n^{\circ} e^{-k_s t}$$

$$A = (k_p / k_s) n^{\circ} (1 - e^{-k_s t})$$

$$D = n^{\circ} (1 - e^{-k_s t})$$

Osserviamo in particolare che:

- a. per $t = 0$: $L = n^{\circ}$; $A = 0$; $D = 0$ (*tutte le molecole sono inizialmente vive*)
- b. $L + D = n^{\circ}$ (*il numero di catene di cellulosa non varia durante il corso della reazione*)
- c. per $t = \infty$: $L = 0$; $D = n^{\circ}$ e $A = (k_p / k_s) n^{\circ}$ (*l'acidità prodotta dipende dal rapporto k_p / k_s , che fornisce il numero medio di unità glucosidiche rilasciate, sotto forma di acido isosaccarinico, da ogni catena di cellulosa*)

I valori delle costanti di velocità k_p e k_s possono essere ottenuti valutando nel tempo la concentrazione di A, sia valutando la perdita in peso che titolando l'acidità solubile. Il valore di k_s può essere inoltre calcolato misurando la quantità di gruppi COOH formati sulla frazione non solubile di cellulosa ad alto peso molecolare. Mentre la percentuale di perdita in peso è un valore adimensionale, l'acidità solubile ed il contenuto in gruppi COOH del residuo si esprimono in genere

come mmol/100g di cellulosa. Le concentrazioni di L, A e D possono essere convertite in mmol/100g ricordando che n° è il numero di catene iniziali e ponendo perciò $n^\circ = 617/DPn^\circ$, oppure $n^\circ = 617 \cdot (2/DPv)$ come già visto nei paragrafi precedenti.

Studi [Van Loon *et al.* J. Environm.Polym.Degrad. 7(1), 1999: 41-51; Pavasars *et al.* J. Polym. and Environ. 11, 2003: 39-47] sul peeling/stopping e sulla degradazione alcalina (pH 12 - 13) a temperatura ambiente indicano che la reazione di peeling è abbastanza veloce (tempo di dimezzamento $t^{0.5}$ dell'ordine dei giorni), mentre la reazione di stopping è molto più lenta (tempo di dimezzamento $t^{0.5}$ dell'ordine dei mesi). Questo risultato indica che ogni catena di cellulosa rilascia diverse unità di acido isosaccarinico (da 10 a 150) prima di essere bloccata dallo stopping. La degradazione alcalina delle unità glucosidiche interne è invece molto lenta ($t^{0.5} \sim 30$ anni). Uno degli aspetti più importanti della reazione di peeling/stopping riguarda non tanto il contributo dato da questa reazione alla degradazione della cellulosa nel materiale cartaceo, quanto la possibilità di confrontare e valutare la mutua consistenza di tecniche sperimentali diverse (DP, titolazioni dell'acidità solubile, perdita in peso, determinazione dei COOH sulle catene) su polimeri lineari di tipo cellulosico (amilosio, destrani) e su cellulose di diversa origine e grado di cristallinità.

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