

7. L'INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE

L'invecchiamento artificiale è una tecnica molto utile per simulare la degradazione naturale dei materiali e valutare quindi gli effetti degli agenti degradanti e dei metodi di conservazione/restauro adottati per contrastarli. La tecnica consiste essenzialmente nel sottoporre il materiale in esame ad una degradazione condotta ad elevata temperatura, essendo ben noto che la velocità di una reazione chimica aumenta all'aumentare della temperatura. Misurando le proprietà del materiale prima e dopo l'invecchiamento artificiale è possibile valutare se i trattamenti effettuati sono stati dannosi, utili o indifferenti ai fini della conservazione.

Nel caso dei supporti cartacei gli invecchiamenti artificiali più comuni sono*:

1. invecchiamento "a secco", condotto in una stufa ventilata a temperature intorno ai 100°C
2. invecchiamento "ad umido" utilizzando celle climatiche con controllo della temperatura e dell'umidità relativa
3. invecchiamento in "tubo chiuso", effettuato chiudendo il materiale in un adatto contenitore (generalmente un tubo di vetro) e sigillandolo prima di esporlo a temperature elevate
4. invecchiamento sotto ultravioletto, utilizzando celle climatiche con controllo della temperatura ed umidità contenenti una sorgente di raggi UV.

Genericamente parlando, gli invecchiamenti a secco e ad umido danno luogo ad una cinetica di reazione autoritardante, mentre l'invecchiamento in tubo chiuso provoca un andamento autocatalitico (si veda il paragrafo relativo alla degradazione acida). L'invecchiamento sotto UV si discosta dai precedenti in quanto la reazione di degradazione viene provocata essenzialmente da radicali liberi ed è meno influenzata dalla temperatura. Questo tipo di invecchiamento verrà pertanto trattato separatamente.

E' noto dalla chimica-fisica che la velocità di reazione aumenta all'aumentare della temperatura, e questo aumento è espresso dalla legge di Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-E/RT}$$

dove k è la costante di velocità, A una costante, E l'energia di attivazione ($J \text{ mol}^{-1}$), R la costante dei gas ($8.314 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T la temperatura (in gradi Kelvin K).

Effettuando cinetiche di invecchiamento a diverse temperature e riportando in grafico il $\ln(k)$ verso $(1/T)$ è possibile calcolare il valore di A e di E e quindi prevedere (in teoria) la velocità di

* per una trattazione più dettagliata vedi H.J.Porck (2000): Rate of paper degradation; the predictive value of artificial ageing tests. ECPA, Amsterdam. (www.knaw.nl/ecpa/publ/porck2.pdf).

degradazione a temperatura ambiente. Per avere una valutazione di massima dell'applicabilità dell'equazione di Arrhenius agli studi sulla degradazione naturale dei supporti cartacei è opportuno tuttavia fare alcune considerazioni.

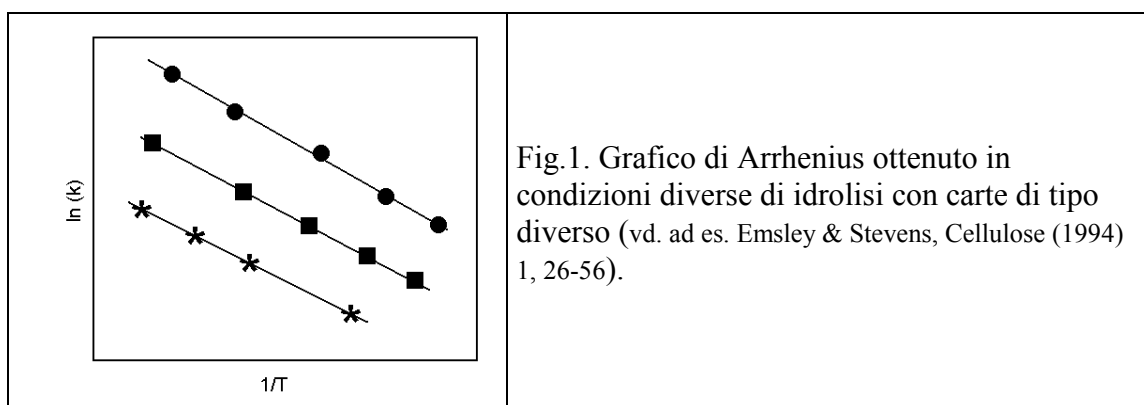
Abbiamo già visto che la cinetica di degradazione idrolitica viene generalmente espressa in termini di inverso del DP:

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

e sappiamo che l'Eq.1 è una approssimazione, valida per gli stati iniziali della degradazione. Nel valore di k sono inglobati (e considerati costanti) i valori di h° (acidità iniziale) e di n° (numero di legami glucosidici della zona amorfa della cellulosa). In generale, poi, dovremmo anche tener conto della quantità d'acqua (w°) presente nel materiale, in quanto anch'essa partecipa alla reazione di idrolisi. E' evidente, quindi, che i valori di k reperibili nella letteratura specializzata saranno generalmente diversi tra loro, in quanto vari gruppi di ricerca hanno lavorato con carte di diversa composizione (valori diversi di h° e n°) sottoposte a tipi diversi di invecchiamento artificiale (nei quali w° dipende dall'umidità relativa secondo quanto già visto nel paragrafo interazioni con l'ambiente). Esplicitando l'Eq. di Arrhenius avremo pertanto:

$$k = (A / n^{\circ}h^{\circ}w^{\circ}) \cdot e^{-E/RT}$$

Nella valutazione dell'energia di attivazione con un grafico $\ln(k)$ vs $(1/T)$ otterremo perciò una serie di rette, aventi la stessa pendenza ma con diversa intercetta, come evidenziato in Fig.1:



La Fig.1 indica chiaramente che

- l'energia di attivazione nelle reazioni di idrolisi non dipende dal tipo di carta. Questo è un risultato che avremmo dovuto aspettarci, perché il meccanismo di idrolisi della cellulosa è sempre lo stesso nei vari tipi di carta;
- la velocità di degradazione del supporto cartaceo dipende in modo sostanziale dal fattore pre-esponenziale A, legato a parametri ambientali (acidità, umidità relativa) ed alla composizione strutturale del materiale (accessibilità, grado di cristallinità ecc.).

L'equazione di Arrhenius è pertanto di limitata utilità nel prevedere la "speranza di vita" di un materiale, ed ancor più se consideriamo che nell'utilizzarla abbiamo supposto il fatto che l'acidità, e l'umidità relativa rimangano costanti nel tempo (ipotesi ben poco realistica). Tuttavia l'equazione di Arrhenius è un'equazione ideale, e diventano interessanti le *deviazioni* dall'idealità.

Un primo caso riguarda la presenza concomitante di due meccanismi di degradazione (nel caso della cellulosa, tipicamente l'idrolisi e l'ossidazione). Se misuriamo la velocità globale di degradazione (k_{tot}) ed i due meccanismi hanno un effetto sinergico, dobbiamo aspettarci una differente energia di attivazione *apparente*, ossia una diversa pendenza nel grafico $\ln(k_{tot})$ vs. $1/T$ in un dato intervallo di T . Differenze di questo tipo sono state osservate (Emsley & Stevens, Cellulose (1994) 1, 26-56) in condizioni diverse di invecchiamento artificiale nell'intervallo di 150-200°C. Invecchiamenti eseguiti sotto vuoto oppure sotto azoto hanno dato valori uguali di E (~110 kJ/mole), mentre in ambiente di ossigeno l'energia di attivazione è risultata significativamente minore (~88 kJ/mole).

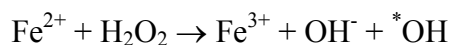
Inoltre, tenendo presente che la temperatura influisce sulla velocità di degradazione attraverso i parametri E ed A , dobbiamo aspettarci anche una deviazione dalla linearità, con pendenze diverse in intervalli di temperature diversi. Deviazioni dalla linearità sono state effettivamente osservate, ma attribuite a variazioni strutturali e non sufficientemente approfondite, cosicché il quadro generale appare ancora un po' confuso. Tuttavia analisi di questo tipo aiuterebbero nella messa a punto di tecniche affidabili di invecchiamento artificiale. E' facilmente ipotizzabile, ad esempio, che un invecchiamento "ad umido" favorisca l'idrolisi a scapito dell'ossidazione, mentre il contrario potrebbe avvenire in un invecchiamento "a secco", anche tenendo conto del differente contributo dell'acqua adsorbita dal materiale. Tutto questo non è semplicemente pura teoria. Recenti studi sulla degradazione naturale indotta dagli inchiostri ferro-gallici hanno evidenziato la formazione di ossalati, facilmente individuabili tramite FTIR. Tuttavia nessuno dei tre tipi di invecchiamento artificiale modulati dalla temperatura (a secco, ad umido ed in tubo chiuso) ha portato alla formazione di ossalati quando applicati a campioni di cellulosa scritti con inchiostri preparati secondo le antiche ricette. Questo è un problema da approfondire, in quanto i trattamenti di restauro proposti per evitare o almeno rallentare la degradazione indotta dagli inchiostri ferro-gallici sono stati sinora messi a punto sulla base degli invecchiamenti artificiali precedentemente indicati.

Un tipo di invecchiamento artificiale che si discosta dai precedenti è l'invecchiamento sotto radiazioni (generalmente UV). Questo tipo di invecchiamento provoca la scissione fotochimica dei legami chimici, con produzione di radicali liberi, ossia specie chimiche che posseggono uno o più

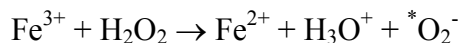
elettroni spaiati. Tranne casi particolari, la maggior parte dei radicali liberi non sono stabili e posseggono quindi una grande reattività; anzi meno sono stabili più sono reattivi.

In generale il processo di produzione di radicali richiede la scissione omolitica di legami deboli, come nel caso dei perossidi organici, largamente utilizzati come iniziatori di polimerizzazione. Nel caso dei supporti cartacei i candidati più comuni alla formazione di radicali liberi sono i gruppi ossidati (carbonili terminali o sporadiche ossidazioni della catena), la lignina e le impurezze costituite da metalli pesanti, tipo ioni ferro e rame.

Di particolare importanza è la reazione di Fenton, in base alla quale il Fe(II) ossidandosi a Fe(III) provoca la formazione di radicali liberi che a loro volta ossidano il substrato cellulosico o proteico. La reazione di Fenton "classica" prevede l'uso di acqua ossigenata ed è notevolmente accelerata da una sorgente di energia data dalle radiazioni ($E = h\nu$)



Il radicale $\text{}^*\text{OH}$ così formatosi è una specie reattiva fortemente ossidante, ma ha una vita breve e diffonde con difficoltà, cosicché potremo aspettarci una degradazione localizzata in vicinanza di impurezze metalliche. Tuttavia anche il Fe^{3+} è in grado di ossidare il materiale polimerico, sia attraverso una normale reazione di ossido-riduzione sia tramite un processo simile alla reazione di Fenton (Fenton-like):



Il radicale superossido anione $\text{}^*\text{O}_2^-$ non è particolarmente ossidante, ma ha una vita più lunga e può diffondere con facilità all'interno delle fibre, formando il radicale idrossilico $\text{}^*\text{OH}$ anche in posizioni relativamente lontane (Roncero et al., Carbohydrate Polymers 2003, 52: 411-422).

Questo tipo di reazioni è particolarmente importante nel caso della degradazione degli inchiostri ferro-gallici, ed ha la caratteristica di essere quasi indipendente dalla temperatura, permettendo di simulare la degradazione della cellulosa tramite irradiazione. In generale l'invecchiamento sotto UV viene effettuato per verificare l'influenza dell'illuminazione sui materiali conservati, e non è stato molto applicato ai supporti cartacei, generalmente conservati in condizioni di scarsa illuminazione. Tuttavia uno studio più approfondito potrebbe rivelarsi utile per modulare le cinetiche di ossidazione e di idrolisi, come precedentemente indicato.

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