

Il restauro della carta

Una nuova tecnica di consolidamento

di Silvia Vicini, Elisabetta Princi, Simona Margutti, Giuseppina Conio ed Enrico Pedemonte

Nel presente lavoro viene proposto un metodo di consolidamento dei materiali cellulósici basato sull'innesto fotoindotto di monomeri acrilici sulle catene della cellulosa sfruttando i siti attivi derivanti dalla sua ossidazione. I campioni di cellulosa pura vengono sottoposti a degradazione ossidativa per azione di un agente specifico; la degradazione è seguita attraverso misure di viscosità, che consentono la valutazione del grado di polimerizzazione. Il lavoro è stato realizzato su cellulosa pura ossidata in laboratorio, con la prospettiva di trasferire i risultati su materiali cartacei invecchiati naturalmente.



Il componente principale della carta è la cellulosa [1]; in prima approssimazione, parlare di degradazione della carta equivale a considerare cause e meccanismi di degradazione delle fibre cellulósiche.

La cellulosa è un polimero non ramificato del glucosio, concatenato con legami 1,4-β-glucosidici in numero variabile (Figura 1). Il valore del grado di polimerizzazione (DP) dipende dalla natura del vegetale da cui la cellulosa viene ricavata e dal tipo di trattamento realizzato per l'estrazione.

Le principali cause di degrado [2] della cellulosa sono:

- il biodeterioramento;
- il fotodeterioramento;
- l'idrolisi acida;
- l'ossidazione.

Un'analisi completa delle alterazioni del materiale cellulósico è piuttosto complessa, in quanto i fenomeni sono fra loro collegati e agiscono in modo sinergico. I primi due sono indotti essenzialmente da fattori ambientali, quali microrganismi, insetti e radiazioni Uv-visibili; l'idrolisi acida e l'ossidazione possono essere determinati, oltre che da atmosfere acide e ossidanti, anche da alcuni additivi utilizzati in epoca post-industriale nei processi di produzione della carta, come sbiancanti clorurati e collanti. Il degrado indotto dall'idrolisi acida causa la rottura dei legami glucosidici e la conseguente depolimerizzazione della cellulosa. Questo effetto può essere limitato, in fase di restauro, con interventi di deacidificazione [3] con sostanze basiche (dielzilzinc, metilcarbonato di metossi magnesio).

Le reazioni di ossidazione coinvolgono gli ossidril primari e secondari dell'anello, portando alla formazione di gruppi car-

bonilici e carbossilici, che aumentano l'acidità del materiale. Questi gruppi, essendo cromofori, sono in grado di assorbire le radiazioni Uv-Vis e pertanto la loro presenza nella molecola determina l'ingiallimento del materiale. Inoltre le reazioni di ossidazione possono essere accompagnate, o meno, dall'apertura dell'anello glucosidico. Il legame glucosidico risulta indebolito dall'apertura dell'anello, e in condizioni ossidative drastiche si verifica la depolimerizzazione [4] e il degrado delle proprietà fisico-meccaniche, in particolare della resistenza alla flessione.

La nostra ricerca ha avuto lo scopo di individuare un metodo innovativo per il consolidamento della carta degradata dall'ossidazione, in quanto gli effetti di tale alterazione sono del tutto irreversibili. Il metodo proposto consiste nell'innesto fotoindotto di monomeri acrilici in fase vapore sulla catena cellulósica, in modo da ottenere un materiale composito con proprietà meccaniche migliorate.

La reazione di graffaggio fotoindotto avviene sui gruppi funzionali ossidati già presenti sulle carte antiche. Al fine di determinare le migliori condizioni operative, non è stato opportuno operare direttamente su campioni di interesse storico-documentaristico invecchiati naturalmente; pertanto è risultato necessario creare in laboratorio, mediante processi ossidativi, i siti attivi su cui innestare i monomeri acrilici.

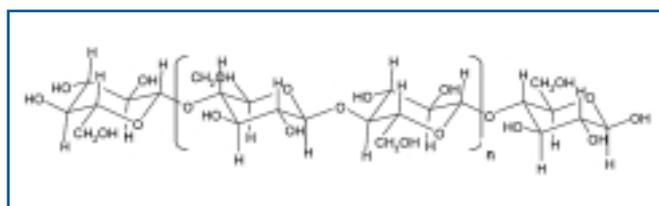


Figura 1 - Struttura della cellulosa

S. Vicini, E. Princi, S. Margutti, G. Conio, E. Pedemonte, Dipartimento di Chimica e Chimica industriale - Università di Genova. sivicini@chimica.unige.it

Degradazione artificiale della carta: trattamento di ossidazione

Come substrato cellulosico è stata utilizzata carta da filtro Whatman n° 1 (cellulosa pura) con DP=1.230.

L'utilizzo di questi campioni potrebbe apparire come un'eccessiva semplificazione del sistema, in quanto la carta reale non è costituita da pura cellulosa, ma è un materiale eterogeneo abbastanza complesso; in generale si tratta di una miscela di paste fibrose di origine vegetale a base di cellulosa, lignina ed emicellulose; inoltre sono presenti cariche minerali e additivi chimici di diversa natura. Si è ritenuto opportuno lavorare su cellulosa pura per non avere interferenze da parte di sostanze estranee che verranno prese in considerazione in un secondo momento.

Gli ossidanti si distinguono in *specifici* e *non specifici*. In questa ricerca i campioni sono stati trattati con un ossidante specifico: il metaperiodato di sodio (NaIO_4), a concentrazione 0,01 M, 0,03 M e 0,1 M, per tempi diversi. Il punto di attacco è il legame tra il carbonio 2 e il carbonio 3 dell'anello glucosidico, che viene scisso con la formazione di una dialdeide, secondo la reazione di Malaprade.

In tutti i trattamenti, condotti a temperatura ambiente e in assenza di luce, il rapporto campione/soluzione ossidante è stato mantenuto pari a 1 g campione/100 ml soluzione acquosa di metaperiodato di sodio.

Con l'analisi Ft-Ir [5] è stato seguito l'avvenire del processo degradativo nella carta e le variazioni della struttura chimica della cellulosa indotte dall'ossidazione, in termini di gruppi funzionali introdotti. Come già evidenziato, l'ossidazione comporta la formazione di gruppi aldeidici nella cellulosa, e ciò nello spettro Ft-Ir è descritto dalla comparsa di un picco piuttosto stretto a $1.720-1.730 \text{ cm}^{-1}$, caratteristico del gruppo carbonilico (stretching $\text{C}=\text{O}$), chiaramente assente nei campioni non ossidati.

Il grado di polimerizzazione determinato dai trattamenti ossidativi è stato valutato mediante misure di viscosità [6], realizzate con il viscosimetro di Hubbelohde a 25°C in soluzione acquosa 0,5 M di cuproetilendiammina (CED). In Tabella 1 sono riportati i dati viscosimetrici, in funzione della concentrazione del metaperiodato e del tempo di ossidazione.

Prolungando il trattamento ossidante, a parità di concentrazione, il DP si abbassa in modo rilevante; aumentando la concentrazione del metaperiodato, la diminuzione del DP risulta più rapida, fino a raggiungere un valore finale comune a cui corrisponde la degradazione completa della carta.

Consolidamento della carta: reazione di graffaggio

La sintesi di copolimeri graffati rappresenta un metodo alternativo e innovativo per consolidare il materiale cartaceo. Scegliendo opportunamente il comonomero da innestare si può aumentare la resistenza meccanica e rendere la carta meno soggetta all'attacco di agenti chimici, biologici e ambientali, riducendo l'assorbimento di acqua da parte della cellulosa.

La reazione di graffaggio avviene con meccanismo radicalico a catena, per cui è necessario creare siti attivi sulla catena cellulosica sui quali innestare i monomeri acrilici.

Tabella 1 - Viscosità e DP della carta Whatman trattata con NaIO_4 in varie concentrazioni* e per tempi diversi

$t_{\text{ossidazione}} \text{ (h)}$	$[\eta] \text{ (dl/g)}$	DP	$[\eta] \text{ (dl/g)}$	DP	$[\eta] \text{ (dl/g)}$	DP
0	8,20	1.230	8,20	1.230	8,20	1.230
1	5,93	890	3,06	460	1,60	241
2	2,60	390	1,95	293	1,23	185
3,75	2,20	330	1,66	250	1,13	170
5	2,00	300	1,60	240	1,10	165
24	1,60	250	1,42	214	1,07	160
48	1,46	240	1,40	210	1,07	160

* NaIO_4 0,01 M, NaIO_4 0,03 M, NaIO_4 0,1M

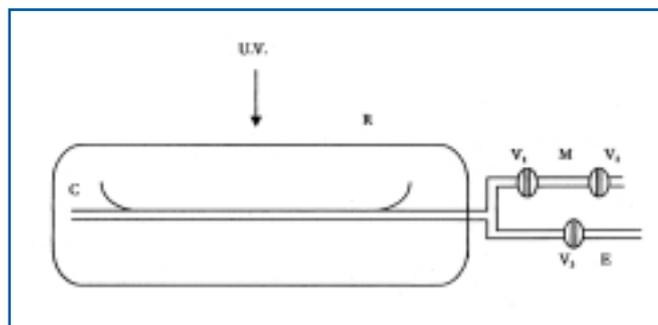


Figura 2 - Reattore di polimerizzazione. R: recipiente di reazione in quarzo; C: alloggiamento per campione; M: alloggiamento per monomero; E: connessione al sistema da vuoto; V1, V2, V3: rubinetti; volume reattore: 415 cm^3

Tabella 2 - Rese di graffaggio di MMA su carta Whatman n° 1 ossidata con diverse concentrazioni di NaIO_4 *

NaIO_4	% grafting	% efficienza del graffaggio
0	0	0
0,01	0,36	77
0,1	11	82

* tempo di ossidazione: 2 h; rapporto monomero/cellulosa = 1,35 mol MMA/100g campione; tempo di polimerizzazione: 1 h

Nel metodo da noi proposto vengono sfruttati, come punti di innesto delle catene acriliche, i gruppi funzionali ossidati presenti sia nelle carte antiche, a seguito dell'azione dell'ossigeno atmosferico, sia introdotti artificialmente in laboratorio.

La formazione dei siti attivi radicalici avviene in corrispondenza di questi gruppi ossidati ed è indotta da radiazioni ultraviolette. Le radiazioni Uv risultano efficaci per l'attivazione senza degradare il materiale cartaceo, in quanto a differenza dei raggi γ [7], usati talvolta per scopi analoghi, agiscono solo a livello superficiale.

La reazione di graffaggio fotoindotto è stata realizzata su campioni di carta Whatman ossidati artificialmente con metaperiodato di sodio.

La reazione è stata anche condotta su campioni di carta reale al fine di verificare l'applicabilità del metodo.

Il monomero scelto è il metilmetacrilato, che, come tutti gli acrilici, dà polimeri con buone proprietà filmogene e di trasparenza. A differenza di altri metodi di consolidamento proposti, esso viene utilizzato in fase vapore, evitando così l'uso di so-

Tabella 3 - Rese di graffaggio in funzione del tempo di polimerizzazione*

Tempo di polimerizzazione (h)	% grafting	% efficienza del graffaggio
1	11	82
2	21	82
3	32	84
5	54	84
8	86	84
10	89	88

* Rapporto monomero/cellulosa = 1,35 mol MMA/100 g campione

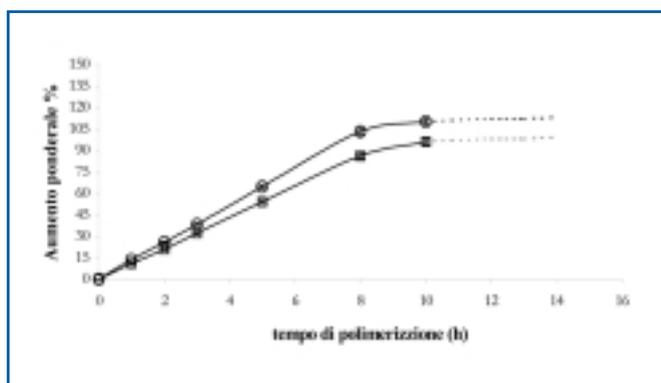


Figura 3 - Aumento ponderale dei campioni in funzione del tempo di polimerizzazione. Curva superiore: prima dell'estrazione; curva inferiore: dopo l'estrazione (% grafting)

luzioni monomeriche.

La polimerizzazione viene realizzata su campioni di carta rigonfiati per trattamento con acqua deionizzata al fine di rendere le fibre più accessibili ai vapori di monomero. Alcuni campioni, prima del rigonfiamento, sono stati sottoposti a preirraggiamento Uv in aria.

Le reazioni di graffaggio sono state realizzate utilizzando l'apparecchiatura illustrata in Figura 2.

Il campione di cellulosa è caricato nel reattore che viene evacuato; il monomero liquido in tali condizioni vaporizza e si diffonde nel reattore. L'apparecchiatura viene poi esposta alle radiazioni Uv provenienti da una lampada a ioduri metallici (150 W) posta ad una distanza di 60 cm dal sistema.

Al termine della polimerizzazione il monomero non reagito viene eliminato per lavaggio con metanolo e acqua.

Parte del polimetilmetacrilato formato non si innesta sulla cellulosa, ma resta come omopolimero nel sistema, non risultando efficace per il consolidamento. Pertanto si procede all'estrazione dell'omopolimero dalle fibre con acetone in rapporto campione/acetone 1 g/100 ml, a temperatura ambiente per 50 ore.

La quantità percentuale di graffato (*% grafting*) viene espressa come aumento percentuale del peso rispetto alla quantità iniziale di campione, dopo estrazione dell'omopolimero:

$$\% \text{ grafting} = (P_f - P_i) / P_i \times 100$$

dove P_f è il peso finale del campione dopo l'estrazione dell'omopolimero e P_i è il peso iniziale del campione.

L'efficienza di graffaggio viene definita dal rapporto tra la

quantità di monomero graffato e la totalità del monomero polimerizzato (omopolimero e polimero innestato):

$$\% \text{ efficienza del graffaggio} = (P_f - P_i) / (P_e - P_i) \times 100$$

dove P_e è il peso del campione dopo la polimerizzazione, prima dell'estrazione dell'omopolimero.

Le variabili del processo di graffaggio prese in considerazione sono le condizioni di ossidazione dei substrati cellulosici, il tempo di preirraggiamento e il tempo di polimerizzazione.

Al fine di valutare la dipendenza della resa di graffaggio dalla concentrazione di metaperiodato sodico e, quindi, dal grado di ossidazione dei campioni, la reazione è stata condotta su carta ossidata con NaIO_4 0,01 M e 0,1 M. Parallelamente è stata realizzata una polimerizzazione su Whatman non sottoposta ad alcun trattamento ossidativo. In Tabella 2 sono riportati i risultati di *% grafting* e *% efficienza del graffaggio* relativi a questi campioni.

Dall'esame dei dati sperimentali riportati in Tabella 2, non si osserva alcun innesto sulla carta Whatman non ossidata; questo conferma il ruolo dei gruppi funzionali ossidati come fotosensibilizzatori. Inoltre è evidente che la reazione di graffaggio prevale su quella di omopolimerizzazione e, aumentando di dieci volte la concentrazione di ossidante, la *% grafting* aumenta di circa 30 volte. Alla luce di questi risultati si è deciso di condurre il graffaggio e la sua ottimizzazione su campioni ossidati con metaperiodato 0,1 M per un tempo di 2 ore.

In Tabella 3 sono riportati i risultati relativi alla dipendenza delle rese di innesto dal tempo di polimerizzazione e in Figura 3 le rese prima e dopo l'estrazione dell'omopolimero in funzione del tempo di reazione.

Come prevedibile, aumentando il tempo di polimerizzazione, si ottiene un incremento delle rese, evidenziato dall'aumento di peso del campione fino a raggiungere un valore costante dopo circa dieci ore di polimerizzazione (vedi Figura 3).

L'efficienza del graffaggio permette di valutare la percentuale di monomero convertito che si trasforma in omopolimero (*% omopolimero*); le due grandezze sono correlate dalla seguente relazione:

$$\% \text{ omopolimero} = 100 - \% \text{ efficienza del graffaggio}$$

Dall'esame dei dati riportati in Tabella 3 si osserva che, aumentando il tempo di reazione, il rapporto tra monomero innestato e monomero convertito in omopolimero rimane pressoché invariata: la quantità di omopolimero è sempre intorno al 15%; ciò dimostra che la reazione di graffaggio prevale nettamente sulla reazione di omopolimerizzazione.

Al fine di migliorare ulteriormente le rese di graffaggio, sono state condotte prove di polimerizzazione fotoindotta su campioni sottoposti a preirraggiamento Uv, che permette di attivare le funzioni aldeidiche prima della polimerizzazione. In questo modo si riducono sia il tempo necessario per portare a completamento la reazione di innesto, sia la quantità di omopolimero formato [8]. Diverse prove hanno evidenziato che a parità di condizioni di reazione, le migliori rese di innesto si ottengono con tempi di preirraggiamento di 30 minuti. Ad esempio con un tempo di polimerizzazione di un'ora la percentuale di grafting sale dall'11 al 65%, preirradiando il campione per 30 minuti. Per valutare l'applicabilità del metodo, un campione di carta del 1700, proveniente da collezione privata, è stato sottoposto alla reazione di innesto sfruttando i gruppi

funzionali ossidati introdotti dall'invecchiamento naturale. Il campione è stato preirraggiato in aria per 30 minuti e sottoposto a reazione di graffaggio per un'ora, ottenendo una % grafting del 19% e un'efficienza di graffaggio dell'87%. Ciò dimostra che, anche realizzando il processo su un campione non puramente cellulosico, la reazione di graffaggio risulta favorita rispetto all'omopolimerizzazione (% omopolimero 13%).

Valutazione delle proprietà meccaniche

In collaborazione con il dott. Ragosta dell'Irtemp-Cnr di Napoli, sono state valutate alcune proprietà meccaniche di campioni di carta ossidata e graffata, in particolare la resistenza alla flessione e alla tensione. Dall'osservazione delle curve sforzo-deformazione ottenute si evince che una blanda ossidazione (NaIO_4 0,1 M) determina una lieve diminuzione dell'allungamento a rottura, lasciando pressoché invariato il Modulo di Young. Il graffaggio comporta un positivo parziale recupero dell'allungamento a rottura, ma ad un incremento del modulo. Questo è dovuto alla natura del polimero innestato; infatti il metilmetacrilato, pur dando elevate rese di graffaggio, porta ad un polimero vetroso con Tg di 105 °C [9], e questo influisce sulla flessibilità della catena cellulosica che risulta più rigida.

Conclusioni

I risultati ottenuti dimostrano che è possibile realizzare la reazione di graffaggio di catene acriliche sulla cellulosa ossidata,

in fase vapore e per fotoinduzione, con rese in graffato rilevanti in tempi di reazione relativamente brevi. Sotto ponendo i substrati cellulosici ossidati a preirraggiamento Uv, le rese di innesto vengono ulteriormente aumentate. La reazione con metilmetacrilato risulta efficace non solo su campioni di carta Whatman a base esclusivamente cellulosica, ma anche su carta antica.

La valutazione delle proprietà meccaniche ha evidenziato la scarsa efficacia del polimetilmetacrilato come consolidante e la necessità di utilizzare altri monomeri che portino a polimeri o copolimeri con temperature di transizione vetrosa più basse.

Bibliografia

- [1] A.T. Balazsi, D. Eastop, *Chemical Principles of Textile Conservation*, Butterworth Ed., London, 1998.
- [2] A. Hebeish, J.T. Guthrie, *The Chemistry and the Technology of Cellulosic Copolymers*, Springer, Berlin, 1981.
- [3] G. Morrow, *The Paper Conservator*, 1988, **12**, 40.
- [4] S. Margutti *et al.*, *Restaurator*, 2001, **22**, 67.
- [5] U.J. Kim *et al.*, *Biomacromolecules*, 2000, **1**(3), 488.
- [6] Progetto Unitex CH 133.
- [7] H.A. Carter, *J. Chem. Ed.*, 1996, **73**(12), T1160.
- [8] P. Gosh, A.S. Ratan, *J. Macromol. Sci., Chem*, 1983, **A19**(8,9) 1165.
- [9] J. Brandrup, E.H. Immergut (Eds.), *Polymer Handbook*, Interscience Publishers, 3rd Ed., New York, J. Wiley & Sons Inc., 1989.