

Luigi Campanella, Cecilia Costanza,
Mauro Tomassetti
Dipartimento di Chimica
Università di Roma "La Sapienza"
cecilia.costanza@uniroma1.it



TRATTAMENTO DELLA CARTA CON ANTIOSSIDANTI

Protezione dai processi di invecchiamento

Tra i processi degradativi della cellulosa capaci di compromettere la conservazione nel tempo della documentazione su carta, sicuramente quelli a carico di radicali sono fra i più rilevanti. Lo studio e la valutazione degli effetti di un antiossidante ai fini della protezione della carta dall'invecchiamento sono stati eseguiti con una combinazione di due sensori: un fotosensore a biossido di titanio e un biosensore enzimatico a glucosio ossidasi e mediante analisi termica. Il trattamento con una soluzione di antiossidante si è rivelato significativo ai fini della stabilità della matrice trattata.

Lo studio sullo stato di conservazione di beni culturali consiste nell'individuazione delle cause di degrado o di dissesto, nonché dei meccanismi responsabili dei fenomeni di alterazione [1-3]. Tale attività è anche preziosa sia a livello di diagnosi e di intervento sui beni, sia a livello di prescrizione normativa. Il degrado della carta costituisce il proble-

ma principale per quanto riguarda la protezione del "bene" (libri antichi, documenti ecc.), dagli attacchi di agenti esterni di varia natura (ambientali, biologici, chimico-fisici ecc.) e dall'aggressione di fattori interni al materiale stesso. L'antichità dei materiali, la loro sensibilità ad agenti inquinanti, la loro vulnerabilità in seguito ad azioni di corrosione sono tra le cause più frequenti

di degrado. Bisogna pertanto conoscere l'insieme del quadro storico, ambientale e diagnostico del manufatto per intervenire in modo responsabile e appropriato trattandosi di beni che hanno rilevanza per significato storico e valore documentario, anche riferendosi al dovuto rispetto per le generazioni future. Le indagini per la valutazione dello stato di conservazione devono esse-

re rivolte allo studio delle cause e dei meccanismi di alterazione [1, 3] con tecniche e metodi in grado di esprimere il degrado con uno o più parametri quantificabili attraverso la progettazione e la sperimentazione di protocolli di procedura. A tale proposito le tecniche di invecchiamento artificiale consentono di verificare il comportamento nel tempo e la stabilità della carta ai fini della salvaguardia del patrimonio artistico, ma anche della possibilità di poter costruire eventuali nuove scale archeometriche per la datazione di reperti cartacei di interesse archeologico.

La permanenza della carta è definita nella norma Uni En Iso 9706 come la proprietà di rimanere chimicamente e fisicamente stabile per lunghi periodi di tempo, cioè di mantenere le sue caratteristiche senza un deterioramento significativo nelle normali condizioni di conservazione e di uso. La valutazione della permanenza della carta consiste nell'esame della composizione e delle proprietà originali della carta (assenza di sostanze incrostanti, come lignina ed emicellulose, e caratteristiche di resistenza meccanica), nello studio del comportamento della carta rispetto a particolari condizioni di invecchiamento accelerato (le condizioni normalizzate più usate sono quelle previste dalla norma Iso 5630-3, cioè $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e U.R. 65% per 24 giorni), nella combinazione di entrambi queste informazioni.

L'invecchiamento della carta è dovuto a variazioni della struttura della cellulosa come idrolisi, ossidazione, biodegradazione, fotodegradazione e rigonfiamento delle fibre [1-6]. Come conseguenza la carta diviene più fragile fino a rompersi.

Normalmente lo stato delle fibre è monitorato indirettamente con misure meccaniche macroscopiche, correlandole con analisi chimiche, volte a determinare il grado di acidità del foglio; infatti la progressiva acidificazione sembra essere la principale causa del processo degradativo. Si deve potere intervenire anche preliminarmente, con

trattamenti sulla carta, mediante azioni protettive ed inibitrici delle reazioni responsabili dell'invecchiamento; devono inoltre essere effettuati studi dettagliati, basati su validi procedimenti di invecchiamento artificiale ed accelerato dei materiali cellulose moderni.

Fra gli agenti responsabili dell'invecchiamento certamente sono da indicare i radicali liberi. Per proteggere la carta dai radicali liberi e per aumentare la sua resistenza ai danni causati dal tempo e dall'ambiente, in questo lavoro, si è trattata della carta comune per fotocopie con una soluzione di antiossidante, l'*n*-propilgallato. Per studiare gli effetti sull'invecchiamento, la carta, trattata e non trattata, è stata poi sottoposta, dopo essere stata asciugata, ad invecchiamento artificiale accelerato in un veterometro. Lo studio e la valutazione, ai fini della protezione dall'invecchiamento, degli effetti del trattamento con soluzione antiossidante della carta, sono stati poi effettuati con i seguenti metodi di analisi: analisi della degradazione della carta con una combinazione di due sensori, costituita da un fotosensore a biossido di titanio per la misura della degradazione ossidativa della carta e della conseguente acidificazione [4-6] e da un biosensore enzimatico a glucosio ossidasi per la misura del grado di carbossilazione [4-7] della carta, che cresce con l'invecchiamento di quest'ultima; analisi termogravimetrica [8, 9], che misura la stabilità termica della cellulosa della carta, stabilità che è direttamente correlata al grado di integrità del polimero cellulose. È stato quindi effettuato il confronto dei dati così ottenuti, con quelli trovati per la carta non trattata, oppure trattata con sola soluzione acquosa. Viene proposto, come indice di valutazione della permanenza

della carta, l'indice di ecopersistenza o di persistenza ambientale in funzione del tempo di invecchiamento artificiale indotto nel veterometro (nelle condizioni di esposizione UV: irradianza $0,6\text{ W/m}^2/\text{nm}$, umidità relativa 58%, $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lambda=310\text{ nm}$ per 750 ore; rispetto alle condizioni Iso 5630-3 è presente la luce ultravioletta, come ulteriore fattore capace di accelerare l'invecchiamento).

Materiali e metodi

Campionamento e pretrattamento del campione

Sono stati analizzati tre campioni dello stesso tipo di carta comune per fotocopiatrici e stampanti laser (carta bianca per fotorigproduttori In Ufficio Copy blu Codice 13092 - 6IN - Formato cm 21x29,7, A4, di peso base 80 g/m^2): 1) non trattata, 2) trattata per un'ora con una soluzione di



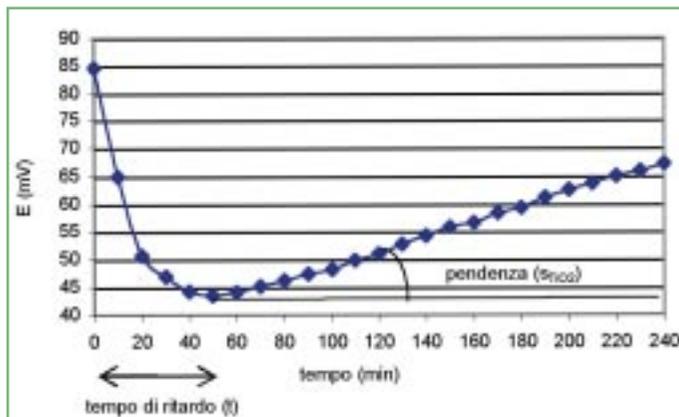


Fig. 1 - Tipico andamento del potenziale del biossido di titanio in funzione del tempo di irradiazione UV a 350 nm con il Polilight per la sospensione in acqua di un campione di carta, finemente tagliata, e di TiO_2

antiossidante, l'*n*-propilgallato, a concentrazione 10^{-3} mol/L e 3) trattata per un'ora con sola acqua; questi ultimi due campioni cartacei sono stati lasciati asciugare all'aria per 48 ore. Tutti i campioni di carta, trattati e non, sono stati poi sottoposti ad un invecchiamento artificiale durante il quale sono stati prelevati campioni ai seguenti intervalli di tempo di invecchiamento: 0 (carta non invecchiata), 10, 100, 300, 500, 750 ore.

Apparecchiature

L'invecchiamento artificiale della carta è stato effettuato con il Veterometro QUV Weathering Tester - Model QUV/spray Q-Panel LAB-Products.

Le misure con il fotosensore a biossido di titanio sono state eseguite su una sospensione di 200,1 mg di campione di carta finemente tagliata (le dimensioni delle particelle di carta sono circa $\leq 1,0 \pm 0,2$ mm²) e di 50 mg di TiO_2 in 105 mL di acqua utilizzando un potenziometro Orion modello 420 A pH Meter, per la determinazione del potenziale del biossido di titanio, irradiato da luce UV con il Polilight (sorgente luminosa di alta intensità).

Le misure con il biosensore a glucosio ossidasi sono state effettuate, su dischetti circolari di carta di circa $8,0 \pm 0,1$ mm di diametro e di peso $10,0 \pm 0,5$ mg, utilizzando

do un elettrodo amperometrico di Clark mod. 970899 Orion per la determinazione dell'ossigeno, interfacciato ad un potenziometro Crison mod. GLP 22.

Le misure termogravimetriche sono state effettuate, con una termobilancia Mettler TG 50, accoppiata con un processore Mettler

de-HCl sono stati acquistati da Fluka; sodio acetato anidro dalla Carlo Erba.

Il biossido di titanio utilizzato, Degussa P25, in prevalenza anatasio, è un biossido di titanio nanoparticellato altamente disperso fabbricato in accordo al processo Aerosil.

Metodi

Tutti i campioni di carta non invecchiati, o invecchiati artificialmente con il veterometro, sono stati poi sottoposti a: 1) fotodegradazione con biossido di titanio per 150 minuti; 2) determinazione del grado di carbonizzazione mediante un biosensore a glucosio ossidasi; 3) analisi termogravimetrica.

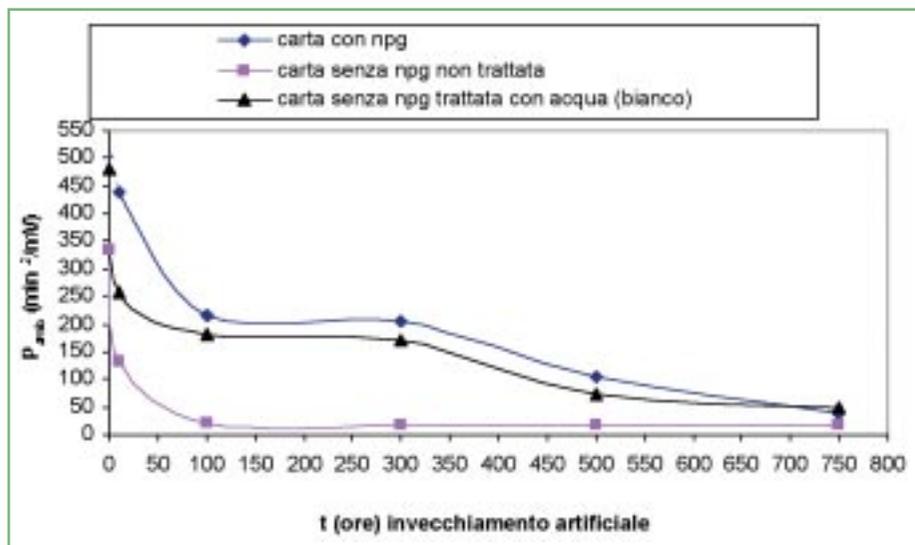


Fig. 2 - Persistenza ambientale di carta trattata con *n*-propilgallato e non trattata invecchiata artificialmente

con un elettrodo amperometrico di Clark mod. 970899 Orion per la determinazione dell'ossigeno, interfacciato ad un potenziometro Crison mod. GLP 22. Le misure termogravimetriche sono state effettuate, con una termobilancia Mettler TG 50, accoppiata con un processore Mettler

Reagenti e materiali

Potassio fosfato monobasico, potassio cloruro, e glucosio ossidasi (EC 1.1.3.4.; 238.1 unità/mg di solido) sono stati forniti dalla Sigma; potassio fosfato bibasico dalla Aldrich; D(+)-glucosio monoidrato e N-(3-dimetilamminopropil)-N'-etilcarbodiimmi-

Fotodegradazione con biossido di titanio

Il biossido di titanio è un catalizzatore della degradazione fotoossidativa di molti composti organici [10-19], fotoattivato con luce UV a 350 nm, agisce anche come fotocatalizzatore della degradazione della carta [4-6]. L'irradiazione UV del TiO_2 , con un'energia $\geq 3,2$ eV, porta alla promozione di elettroni dalla banda di valenza alla banda di conduzione con conseguente produzione di lacune elettroniche [10-14]:

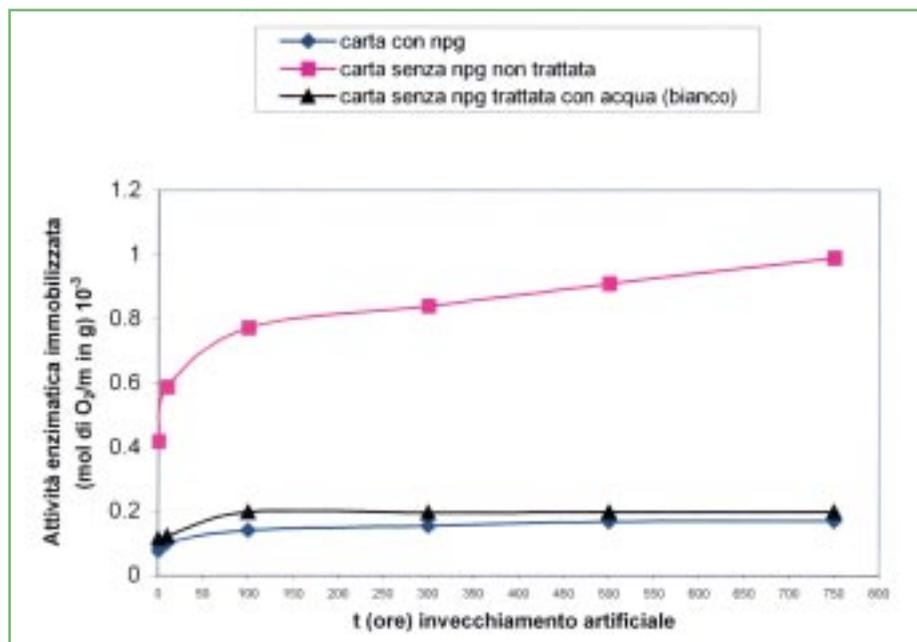
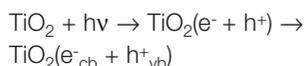
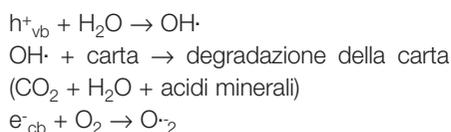


Fig. 3 - Attività enzimatica immobilizzata su carta trattata con *n*-propilgallato e non trattata invecchiata artificialmente



Il meccanismo principale della fotodegradazione consiste nella produzione di radicali idrossilici, ottenuti dalla reazione tra le lacune elettroniche e l'acqua [10-13]. Questi radicali reagiscono con la carta degradandola.



Il TiO_2 può anche fungere da indicatore di pH [4-6].

Le curve del pH vs tempo hanno il seguente andamento: dapprima il potenziale del TiO_2 diminuisce (il pH aumenta), raggiunge un minimo, dopo un certo tempo la pendenza cambia e il potenziale incomincia ad aumentare (il pH diminuisce). Un esempio di curva sperimentale è riportato in Figura 1. Il tempo necessario per osservare il

cambiamento di pendenza (tempo di ritardo) è correlato all'inizio della degradazione della carta, che porta alla produzione di CO_2 e di acidi minerali. La velocità di crescita del potenziale del TiO_2 (o di diminuzione del pH) è assunta come velocità di degradazione.

La permanenza della carta viene valutata attraverso l'indice di persistenza ambientale: $P_{amb} = \Delta t/s_{\text{TiO}_2}$ (Δt è il tempo di ritardo; s_{TiO_2} è la pendenza della curva dell'aumento del potenziale del TiO_2 in funzione del tempo di irradiazione a 350 nm dopo il tempo di ritardo).

Biosensore enzimatico a glucosio ossidasi

Con l'invecchiamento artificiale la cellulosa della carta subisce delle trasformazioni chimiche, che provocano rotture dei legami nelle catene polimeriche, e ossidazione con formazione di gruppi carbossilici e produzione di radicali [7]. I gruppi carbossilici si possono legare in modo covalente a catalizzatori chimici, come gli enzimi, con formazione di legami ammidici. Con

un dischetto della carta che si vuole testare, contenente l'apposito enzima, così immobilizzato, si realizza un biosensore enzimatico, avente come trasduttore un elettrodo di Clark (elettrodo amperometrico a diffusione gassosa) per la determinazione dell'ossigeno, accoppiato al dischetto di carta in esame, sulla quale è stato immobilizzato covalentemente l'enzima glucosio ossidasi. Il biosensore misura l'attività enzimatica, che viene correlata alla quantità di enzima legato chimicamente al dischetto di carta e quindi all'aumento del grado di ossidazione del campione di carta. L'immobilizzazione chimica della glucosio ossidasi sui campioni di carta analizzati, invecchiati e non, è stata effettuata secondo un procedimento, riportato in letteratura, [7, 20, 21], che implica l'impiego di carbodiimmide; quest'ultima agisce da ponte, legando la carta alle catene proteiche dell'enzima, grazie alla presenza dei gruppi carbossilici formati a causa della degradazione della cellulosa. È chiaro che maggiore sarà il degrado della carta, maggiore sarà il numero di gruppi carbossilici, presenti nella cellulosa della carta, maggiore sarà l'attività enzimatica immobilizzata che viene registrata.

Analisi termogravimetrica

Al fine di eseguire le misure termogravimetriche di ogni campione cartaceo, venivano ritagliati 5 dischetti circolari di carta, di circa $5,0 \pm 0,1$ mm di diametro, di peso pari a $1,7 \pm 0,5$ mg. I dischetti venivano posti in un apposito crogiolino cilindrico di allumina, di 0,7 cm di diametro, quindi cautamente pressati con un apposito stantuffo, prima di essere sottoposti all'analisi.

Risultati e discussione

Le misure eseguite sui campioni di carta, trattati con la soluzione di *n*-propilgallato, indicano un aumento di stabilità ed un più lungo mantenimento delle proprietà originali della cellulosa, rispetto a quelle della

cellulosa della carta non trattata, come indicano le curve di persistenza ambientale, P_{amb} (Fig. 2) e dell'attività enzimatica immobilizzata (Fig. 3) in funzione del tempo di invecchiamento artificiale in veterometro, inoltre più elevate temperature di Onset, cioè temperature di inizio del processo di degradazione termica della cellulosa (Fig. 4). Per tutti i campioni, le variazioni significative di tutti gli indici si manifestano soprattutto nelle prime 100 ore dell'invecchiamento artificiale, dopo tale tempo la situazione tende a rimanere quasi costante, senza rilevanti variazioni; i fit seguiti sono esponenziali del 1° ordine.

Per il campione di carta non invecchiato e trattato con l'antiossidante, il potenziale (pH) del biossido di titanio, continua a diminuire (crescere) durante il tempo (150 minuti) della fotodegradazione (la misura è stata protratta fino a un tempo massimo di 480 minuti, ma il potenziale del TiO_2 è continuato a diminuire). In questo caso non si riesce pertanto ad assegnare un valore numerico corretto alla persistenza ambientale, che in ogni caso risulta molto elevata. Per il campione non trattato e non invecchiato il potenziale (pH) del biossido di titanio diminuisce (aumenta) durante il tempo di irraggiamento con radiazione UV per mezzo del Pollight, raggiunge il minimo, quindi rimane quasi costante; per quello invecchiato e non trattato, l'andamento è analogo, ma il minimo di potenziale è raggiunto in tempi sempre più brevi e la permanenza ambientale risulta inversamente correlata al tempo di invecchiamento, come anche il grado di carbossilazione della cellulosa fino ad un tempo di circa 100 ore, dopo il quale la situazione tende a stabilizzarsi (Fig. 2); i fit seguiti sono decadimenti esponenziali del primo ordine. Il comportamento generale indica pertanto

che l'ecopermanenza è influenzata, sia dal tempo di invecchiamento artificiale, sia dal pretrattamento con la soluzione di antiossidante, infatti è molto più alta per gli stessi tempi di invecchiamento per la carta trattata con la soluzione di antiossidante, ma anche per la carta pretrattata con semplice soluzione acquosa.

L'attività enzimatica (Fig. 3), misurata con il biosensore a glucosio ossidasi è correlata alla quantità di gruppi carbossilici presenti sulla carta, a seguito di fenomeni di invecchiamento, essa aumenta significativamente fino a circa 100 ore del tempo di invecchiamento artificiale, poi più lentamente. Il fit seguito è esponenziale crescente del 1° ordine.

L'analisi termogravimetrica ha evidenziato in tutti i campioni, quattro stadi, di diversa entità e che inoltre hanno luogo a diverse temperature: il primo, molto modesto, causato dall'evaporazione delle tracce di acqua contenute nel campione cartaceo, il secondo, cioè lo stadio di maggiore importanza, dovuto alla degradazione termica, in atmosfera ossidante, della cellulosa, il terzo alla degradazione della lignina, ancora contenuta nella carta ed infine un modesto stadio, molto probabilmente dovuto alla decomposizione di una piccola quantità di carbonato. L'analisi dettagliata del processo decompositivo della cellulosa, per campioni di carta non invecchiati, o invecchiati a tempi diversi, ha permesso di costruire una curva avente un "trend" discretamente monotono, di tipo (anche se molto approssimativamente) esponenziale del 2° ordine, ottenuto riportando la temperatura di "Onset" in funzione del tempo di invecchiamento in veterometro (Fig. 4).

Gli andamenti e le differenze che si osservano confrontando le curve ottenute, per la carta non trattata, per quella trattata con

soluzione di *n*-propilgallato e per quella trattata soltanto con soluzione acquosa, sia nel caso della persistenza ambientale che dell'attività enzimatica, sono facilmente interpretabili, ricordando che nella carta (soprattutto in quella moderna) sono presenti, oltre al componente principale (la cellulosa e l'emiacellulosa), anche percentuali non indifferenti di lignina (che è stato possibile quantificare per mezzo della termoanalisi, in una percentuale di circa il 15% in peso) ed è noto che la presenza della lignina favorisce la degradazione della carta, accelerando le reazioni fotochimiche. È inoltre accertato che nella carta moderna sono presenti anche tracce di metalli (quali ferro e rame) soprattutto a causa dei processi industriali di produzione in continuo. Queste tracce metalliche catalizzano diverse reazioni di degrado della cellulosa, particolarmente quelle di tipo ossidativo. Infine è stata ampiamente evidenziata l'acidità indotta nel materiale cartaceo con la "collatura", soprattutto quella all'allume. È stato dimostrato che tale acidità può catalizzare diverse reazioni degradative della cellulosa; reazioni (idrolitiche, ossidative, ecc.), che si verificherebbero molto più lentamente in assenza di ambiente acido. Tenendo presente tutto ciò, si comprende come la carta, trattata anche con sola soluzione acquosa, nella quale, anche a causa dell'acidità indotta dalla carta stessa, verranno solubilizzate e quindi rimosse (almeno in parte) le tracce delle impurezze metalliche e del collante presente, mostri una più elevata persistenza ambientale (Fig. 2), una minore attività enzimatica (Fig. 3) ed una temperatura di Onset più elevata (Fig. 4), rispetto alla carta non trattata, più acida, più facilmente fotodegradabile ed ossidabile, per quanto sopra esposto. Infine il trattamento con soluzione acquosa contenente l'antiossidante *n*-propilgallato accentua ovviamente gli effetti già

Paper Treatment with Antioxidant to Protect from Ageing Processes

ABSTRACT 

Radicals are certainly among the most important causes of paper deterioration. So we studied the effect of an antioxidant treatment on the lifetime of paper. The evaluation was based on the responses of two sensors (a photosensor based on titanium dioxide and an enzymatic biosensor based on glucose oxidase) and by means of thermal analysis.

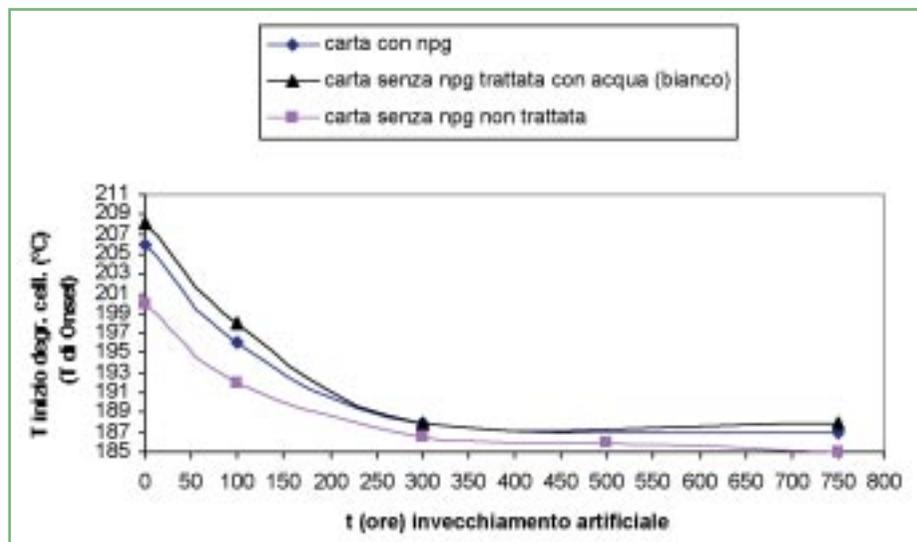


Fig. 4 - Temperatura di inizio degradazione cellulosa di carta trattata e di carta non trattata, invecchiata artificialmente

prodotti dalla semplice soluzione acquosa. Si osserva infatti un ulteriore incremento della persistenza ambientale (Fig. 2) ed un ulteriore decremento dell'attività enzimatica (Fig. 3). Le temperature di Onset rimangono invece praticamente identiche (Fig. 4), infatti le piccole variazioni di stabilità termica risultano in questo caso circa dell'ordine dell'errore strumentale e non sono quindi evidenziabili.

Conclusioni

La resistenza all'invecchiamento della carta è stata correlata alla persistenza ambientale, alle trasformazioni e modificazioni che possono compromettere la conservazione delle testimonianze storiche affidate a materiali cellululosici.

I campioni di carta, trattati e non, presentano, in generale, caratteristiche di com-

portamento nei confronti dei processi di invecchiamento simili: l'ecopersistenza diminuisce e il grado di carbossilazione aumenta nelle prime 100 ore di invecchiamento artificiale; in questo periodo si verificano i principali fenomeni di danneggiamento della carta, poi la situazione tende a stabilizzarsi. La soluzione acquosa di antiossidante determina un evidente effetto di protezione della carta dai processi degradativi della cellulosa, che si verificano a causa dei radicali, come dimostrano i valori più alti di persistenza ambientale e più bassi di attività enzimatica immobilizzata sulla carta trattata rispetto a quella non trattata. Effetto analogo, anche se inferiore, si manifesta anche dopo trattamento della carta con sola soluzione acquosa; naturalmente però la protezione rappresentata dal trattamento con antiossidante sarà più persistente, duratura e inoltre risulterà sempre più evidente all'aumentare dell'invecchiamento della carta stessa.

L'aggiunta di soluzioni di antiossidante, durante le fasi di lavorazione e di produzione della carta, potrebbe perciò essere di aiuto ai fini protettivi della carta dai danni del tempo.

Bibliografia

- [1] U.P. Agarwal, J.D. McSweeney, *Journal of wood chemistry and technology*, 1997, **17**(1&2), 1.
- [2] R.S. Davidson, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 1996, **33**, 3.
- [3] P. Whitmore, J. Bogaard, *Restaurator*, 1994, **15**, 26.
- [4] L. Campanella *et al.*, *Ambiente, Risorse e Salute*, n. 99, Anno XXIII, settembre-ottobre 2004, 6-12.
- [5] L. Campanella *et al.*, MIP Transition Metal in Paper 7th International Symposium EU project EVK4-2002-2010 February 17-18, 2005.
- [6] L. Campanella *et al.*, *Annali di Chimica*, in press 2005.
- [7] L. Campanella *et al.*, *L'Actualité Chimique*, ottobre 2001, 14.
- [8] L. Campanella *et al.*, *Annali di Chimica*, 2003, **93**, 897.
- [9] L. Campanella *et al.*, Studio dell'invecchiamento fotochimico della carta, a fini archeometrici. Atti del Convegno AIAR di Caserta di febbraio 2005 in press.
- [10] V. Vamathevan *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, **148**, 233.
- [11] S. Horikoshi *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2001, **146**, 109.
- [12] M.R. Dhananjeyan *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, **109**, 147.
- [13] D. Dvoranová *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **37**, 91.
- [14] H. Hidaka *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, **109**, 165.
- [15] H. Hidaka *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2001, **138**, 185.
- [16] L.R. Skubal, N.K. Meshkov, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, **148**, 211.
- [17] K-H Lee *et al.*, *Electroanalysis*, 2000, **12**(16), 1334.
- [18] R.-An Doong *et al.*, *Wat. Res.*, 2001, **35**(12), 2873.
- [19] V. Brezová *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, **109**, 177.
- [20] M. Mascini, F. Mazzei, *Anal. Chim. Acta*, 1987, **182**, 9.
- [21] L. Campanella *et al.*, *Sci. Total Environ.*, 1992, **123/124**, 1.