



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Tesi di Dottorato di Ricerca (Ph.D) XXIX ciclo

Scienze della Terra

Curriculum: Scienze Applicate per la Protezione dell'Ambiente e dei Beni Culturali

Restauro e Conservazione dei Beni Culturali Cartacei: Effetti Indotti da Nanoparticelle nella Cellulosa Degradata dall'Idrolisi Acida.

Dottoranda:

Solmaz Nourinaeini

Anno accademico: 2016/2017

Dedicato al coraggio che mio padre e mia madre, Amir, Maria Teresa e Shirin mostrano nella vita.

Un grazie di cuore a Letizia e Roberto che mi hanno fatto sentire subito a casa.

تقدیم به شجاعتی که بابا، ماما، امیر، ماریاترزا و شیرین در زندگی دارند.

Breve riassunto della tesi	1
Introduzione	2

Capitolo 1

Cenni storici

1.1. Scoperta della carta	4
1.2. La carta tra oriente e occidente	5
1.3. Diffusione ed evoluzione della carta in Europa	7
Bibliografia Capitolo 1	10

Capitolo 2

La struttura della carta e il suo degrado

2.1. Struttura e composizione della carta	11
2.2. Il degrado della carta	14
2.2.1. L'idrolisi acida	14
2.2.2. L'idrolisi basica	17
2.2.3. L'ossidazione	18
2.2.4. Il cross-linking	20
2.2.5. Il biodeterioramento	21
2.2.6. Il deterioramento fisico	22
2.2.6.1. Il foto deterioramento	22
2.2.6.2. L'effetto dell'umidità e della temperatura	22
Bibliografia Capitolo 2	24

Capitolo 3

Teoria NMR

3.1. Introduzione all'NMR	25
---------------------------	----

3.2. Fondamenti fisici della spettroscopia di risonanza magnetica nucleare	26
3.3. Il tempo di rilassamento spin-reticolo T_1	31
3.4. Il tempo di rilassamento spin-spin T_2	32
3.5. Tecniche di misure del tempo di rilassamento longitudinale T_1	34
3.5.1. Inversion Recovery (IR)	34
3.5.2. Saturation Recovery (SR)	35
3.6. Tecniche di misure del tempo di rilassamento trasversale T_2	35
3.6.1. Spin Echo	35
3.6.2. Carr Purcell	36
3.6.3. Carr Purcell Meiboom Gill (CPMG)	37
3.7. La diffusione	38
3.8. Misura NMR del coefficiente D	38
3.9. La diffrazione NMR	39
3.10. La tecnica PFG-STE	40
3.11. Diffusione in un sistema confinato	41
3.12. Diffusione anomala	42
Bibliografia Capitolo 3	44

Capitolo 4

Strumentazione e setting degli strumenti

4.1. NMR MOUSE	46
4.1.1. Scelta e impostazione dei parametri dell’NMR MOUSE	47
4.1.2. Elaborazioni ottenute con l’NMR MOUSE	49
4.2. Spettrometro NMR in alta risoluzione	49
4.2.1. Scelta e impostazione dei parametri per le misure di diffusione	51
4.2.2. Elaborazione dei dati ottenuti mediante la diffusione	52
Bibliografia Capitolo 4	55

Capitolo 5

Preparazione dei campioni

5.1. Introduzione alla preparazione dei campioni	56
5.2. Le nanoparticelle di $\text{Ca}(\text{OH})_2$	57
5.3. I campioni	59
Bibliografia Capitolo 5	61

Capitolo 6

Risultati sperimentali

6.1. Studio dei campioni	62
6.1.1. Campione non trattato (TQ)	62
6.1.2. Campione non trattato ed invecchiato per 7 giorni (TQ-W1)	67
6.1.3. Campione non trattato ed invecchiato per 14 giorni (TQ-W2)	70
6.1.4. Campione acidificato (AC)	73
6.1.5. Campione acidificato ed invecchiato per 7 giorni (AC-W1)	76
6.1.6. Campione acidificato ed invecchiato per 14 giorni (AC-W2)	79
6.1.7. Campione deacidificato (D)	82
6.1.8. Campione deacidificato ed invecchiato per 7 giorni (DW1)	85
6.1.9. Campione deacidificato ed invecchiato per 14 giorni (DW2)	88
6.1.10. Campione non trattato, con eccesso di nanoparticelle (TQ-Nano)	91
6.1.11. Campione non trattato, con eccesso di nanoparticelle ed invecchiato per 7 giorni (TQ-Nano-W1)	94
6.1.12. Campione non trattato, con eccesso di nanoparticelle ed invecchiato per 14 giorni (TQ-Nano-W2)	97
6.2. Confronto tra i campioni analizzati	100
6.3. Conclusioni	109
Bibliografia Capitolo 6	112

Riassunto

Studi sul degrado della carta hanno mostrato come l'idrolisi acida sia la principale causa di degrado dei documenti cartacei. Il processo di deacidificazione non acquoso mediante l'applicazione di nanoparticelle, nel caso dei beni cartacei in cui siano presenti pigmenti e/o inchiostri sensibili all'acqua, risulta essere uno dei metodi più adatti per la conservazione e tutela di tali beni dall'attacco acido. Pertanto in questo lavoro di ricerca sono stati studiati i meccanismi fisici legati all'organizzazione dei frammenti di cellulosa in seguito al fenomeno dell'idrolisi acida e la riorganizzazione della cellulosa dopo la deacidificazione dei campioni mediante le nanoparticelle di idrossido di calcio. Il monitoraggio dei cambiamenti strutturali dei campioni cartacei è stato fatto mediante l'uso di due strumenti basati sulla risonanza magnetica nucleare (NMR): l'NMR-MOUSE, uno strumento a basso campo, che mediante misure non invasive consente, attraverso mappe di correlazione bidimensionali dei tempi di rilassamento T_1 - T_2 , di monitorare la distribuzione dell'acqua in differenti siti e uno strumento NMR ad alto campo per le misure di diffrazione e di diffusione delle molecole di acqua. Quest'ultimo strumento ha consentito di rilevare le variazioni morfologiche e dimensionali dei pori nei differenti campioni sottoposti ad analisi.

Dai risultati ottenuti si è quindi rilevato che in seguito all'idrolisi acida si ha un'apertura nella struttura microfibrillare della carta dovuta alla rottura dei legami β -glucosidici nelle catene cellulosiche, mentre il processo d'invecchiamento porta alla formazione di legami cross-linking. Questo tipo di riarrangiamento delle catene cellulosiche è accelerato dagli acidi. Invece nel caso del campione deacidificato mediante nanoparticelle è stato osservato che questo riesce a recuperare i parametri fisici del campione non trattato in quanto gli agenti deacidificanti, oltre a neutralizzare gli acidi nella carta, rilegano i frammenti cellulosici agendo come consolidante. I campioni deacidificati inoltre nel processo d'invecchiamento subiscono minori modifiche strutturali rispetto a quelli senza nanoparticelle, indice di un'azione protettiva che queste hanno nei confronti della cellulosa, specialmente dal punto di vista fisico.

Introduzione

L'invenzione della carta è stata senza dubbio un passo importante per la civiltà considerando la grande quantità di informazioni di natura scientifica, musicale, artistica, politica che ha consentito di tramandare nei secoli fino ai nostri giorni.

Tuttavia essa subisce fenomeni di degrado nel tempo che mettono a rischio l'integrità delle informazioni che riporta. Infatti le indagini fatte nel 2008 da J. Wouters sulle biblioteche Europee hanno mostrato che in media il 30% degli oggetti cartacei è in cattive condizioni mentre un altro 30% raggiungerà queste condizioni alla fine di questo secolo.

Il pericolo del degrado e la perdita dei beni cartacei riguarda maggiormente la carta prodotta negli ultimi quattro secoli, ovvero quella prodotta dal momento in cui, con l'aumento della richiesta, si è cercato di accelerare i tempi, la quantità di produzione e di rendere il prodotto dal punto di vista visivo più allettante.

L'idrolisi acida è la principale causa del degrado della cellulosa in quanto, attaccando le catene cellulosiche, rompe i legami β -glucosidici. La carta che subisce questo tipo di degrado diventa molto fragile e a volte si ha la perdita totale del bene cartaceo. Di conseguenza, negli ultimi anni, diverse ricerche si sono focalizzate sulla realizzazione di metodi di deacidificazione e di conservazione dei beni cartacei. La deacidificazione avviene sia mediante metodi acquosi che metodi non acquosi. Nel caso dei documenti sensibili all'acqua avere a disposizione dei metodi di deacidificazione che rispettino l'integrità dei beni cartacei è importante. Infatti l'uso di nanoparticelle di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in soluzione non acquosa è uno dei metodi utilizzati negli ultimi anni.

Pertanto in questo lavoro di ricerca si è fissato come obiettivo la comprensione dei meccanismi fisici relativi alla organizzazione della cellulosa per effetto sia dell'idrolisi acida che dei processi di deacidificazione mediante l'uso di nanoparticelle di idrossido di calcio. Questo perché se i meccanismi chimici collegati all'azione dell'idrolisi acida sono ben noti non sono ben conosciuti invece i meccanismi fisici legati all'organizzazione dei frammenti di cellulosa nella progressione dell'idrolisi e la riorganizzazione della cellulosa dopo la deacidificazione. Conoscere il modo in cui il sistema risponde a questo tipo di trattamento è fondamentale per una corretta tutela e pratica conservativa.

Nella presente tesi, nel Capitolo 1 si forniscono informazioni sulla storia della produzione della carta raccontando il suo percorso geografico e la sua evoluzione, dalla Cina fino all'Europa. Nel capitolo 2 si affronta la struttura della cellulosa e le cause del degrado della carta. Nel capitolo 3 si parla della teoria della Risonanza Magnetica Nucleare (NMR), della diffusione e della diffrazione NMR e nel capitolo 4 si descrivono in modo dettagliato i due strumenti utilizzati nello studio

strutturale della carta ovvero l'NMR-MOUSE (NMR- Mobile Universal Surface Explorer), un rilassometro NMR portatile a basso campo che ha consentito di effettuare analisi non invasive e di avere informazioni, mediante le mappe di correlazione bidimensionale dei tempi di rilassamento, sulla distribuzione e la mobilità dell'acqua all'interno dei campioni e uno spettrometro NMR Bruker a 300 MHz per poter effettuare le misure di diffusione e di diffrazione che forniscono informazioni sulla connettività e sulle variazioni dimensionali dei pori nella struttura cartacea dei differenti campioni analizzati.

Il capitolo 5 riguarda la descrizione della preparazione dei campioni utilizzati in questo lavoro di ricerca. Tale gamma di campioni ha consentito di raggiungere gli obiettivi fissati per questo lavoro di ricerca. La preparazione dei campioni è stata possibile grazie al gruppo del Prof. Piero Baglioni dell'Università degli Studi di Firenze.

Nel Capitolo 6 si riportano i risultati ottenuti per ogni campione analizzato, come ad esempio: le mappe T_1 - T_2 , i grafici di diffusione, di diffrazione e dell'andamento del cammino quadratico medio delle molecole d'acqua. Nello stesso capitolo si fornisce un confronto tra i risultati ottenuti in modo da avere una visione completa delle variazioni strutturali osservate nelle diverse condizioni d'analisi e di giungere quindi alle conclusioni finali.

Al termine di ogni capitolo è riportato l'indice bibliografico relativo.

Capitolo 1

Cenni storici

1.1. Scoperta della carta

Nella Storia degli Han orientali, documento compilato dai vari storici ufficiali cinesi dal 58 al 188 d.C., la scoperta della carta è stata attribuita a Ts'ai Lun¹ nel 105 d.c. in Cina [1].

La manifattura della carta come veniva praticata alle origini è ancora oggi in uso in alcune zone periferiche della Cina. Le materie prime, costituite da stracci di canapa e reti da pesca o scorze di legno, erano immerse per lungo tempo in acqua a macerare. In seguito, il materiale subiva una battitura con pestelli di legno in un recipiente di pietra, fino ad ottenere una poltiglia. Dopo la battitura avveniva un trattamento di cottura a vapore con ceneri vegetali [2], quindi l'impasto veniva versato su un setaccio rettangolare e lasciato all'aperto ad asciugare.

Negli anni successivi, questo processo è stato raffinato e completato. Per esempio tra il III e il IV secolo si è diffuso il trattamento di collatura con colla d'amido aggiunta all'impasto oppure stesa in superficie e tra le innovazioni si possono nominare gli additivi nell'impasto, chiamati "sostanza mucillaginosa". Questi additivi sono tuttora in uso e vengono ricavati da diverse specie di piante secondo la disponibilità locale: si tratta della Sunset Abemoschus (la radice) o del Machilus pauhoi Kanehira oppure dell'agave e del fico d'india (il fusto) [1]. L'aggiunta di queste sostanze aiutava a prolungare il tempo di sedimentazione delle fibre, permetteva la dispersione e la sospensione omogenea delle fibre nell'acqua e consentiva di accatastare insieme le carte ancora bagnate, al fine di drenare l'acqua sotto pressatura, senza timore che la carta perdesse la sua forma, risolvendo così il problema della produzione di quantità notevoli di carta, cosa che prima non era possibile [1].

L'onda travolgente dell'invenzione della carta non si fermò in Cina e cominciò a diffondersi nei paesi vicini.

1 La Storia degli Han contiene la bibliografia di Ts'ai Lun, funzionario di stato, che ha descritto per primo come realizzare la carta. Nell'anno 105 d.C. la carta fu mostrata all'imperatore He Di. Per premiare Ts'ai Lun, l'imperatore gli conferì il titolo di marchese e da allora il nuovo supporto fu chiamato "la carta del marchese Ts'ai" [1].

1.2. La carta tra oriente e occidente

Senz'altro la via della seta che aveva inizio nell'estrema Asia orientale e copriva oltre ottomila chilometri, passando dall'importante città buddhista della Cina Dunhuang, Kashgar, il più grande mercato dell'Asia centrale, poi alla Persia, a Samarcanda, a Bukhara, a Baghdad e Libano per poi arrivare a Roma e Alessandria, ha avuto un ruolo più che importante nella diffusione della carta nel mondo. All'epoca (tra il 633 e il 661) una parte notevole di questo tratto era sotto il controllo dei musulmani (infatti nella manifattura del libro islamico sono rintracciabili molti tratti comuni anche in aree lontanissime fra loro) [1].

Nel 751, con la battaglia di Talas, i musulmani conquistarono Samarcanda, che fino a quel momento era sotto l'influenza dell'impero cinese e fecero prigionieri alcuni cartai cinesi. Questi svelarono ai musulmani il segreto di fabbricazione della carta.

Le informazioni disponibili sulla carta araba e sulla produzione della carta nel mondo islamico risultano molto carenti. Questo a causa della distruzione di vari documenti durante l'attacco dei Mongoli nel territorio sotto controllo dei musulmani e per la distruzione delle biblioteche in varie città o a causa dell'incendio della moschea di Medina o per le distruzioni dovute ai crociati. Si conoscono a tutt'oggi pochi esemplari di carte risalenti al VII-IX secolo [4].

Tra le rare fonti che offrono una spiegazione sulla produzione della carta araba si può nominare l'Umdat al-Kuttab wa- uddat dawī al-albab, datato 1025.

L'autore scrive così:

“ prendi una corda di lino (o canapa), liberala dalle impurità e cardala finché non si sia ammorbidita. Quindi, immergila nella calce viva e mettila a macerare fino al rammollimento; il mattino smuovila, sbattila, stendila e falla asciugare al sole. Ricomincia da capo per 3, 4, 5 e 7 giorni cambiando l'acqua due volte al giorno. Quando la pasta è ben bianca, tagliala con le forbici e immergila ancora per sette giorni in acqua dolce, da sostituire ogni giorno. Elimina la calce e batti la polpa nel mortaio e quando è ben ammorbidita e disfatta mettila in acqua e lasciala riposare finché non diventi morbida come la seta. Allora prendi dei panieri di giunco e poni lì la polpa compattata, quindi spargila sulla forma e stendila uniformemente con la mano. Quando è ben stesa e l'acqua ha sgocciolato a sufficienza, staccala dal setaccio e adagiala contro una parete liscia per farla asciugare, finché non cade da sola. Prendi allora della farina pura e sottile e dell'amido, mescolali in acqua fredda per togliere i grumi e poi ponili a scaldare. Quando l'acqua bolle, rimescola e setaccia l'impasto finché l'acqua non è limpida. Stendi poi la colla su un lato del foglio e quando questo è asciutto, passa la colla anche sull'altro lato, dopo averlo inumidito leggermente. Quindi, raccogli i fogli in risme e lisciali come faresti per gli abiti e scrivi su di loro” [5].

Il contributo del mondo islamico, secondo il noto storico della carta Dard Hunter, non si limitò soltanto a diffondere la cultura dell'uso della carta. Infatti secondo Hunter alcune modifiche nella produzione della carta, come l'uso della forma flessibile per la manifattura, l'uso degli stracci come principale materia prima nell'impasto, la fermentazione della materia prima con aggiunta di ceneri, la raffinazione della pasta con pestelli azionati dalla forza idraulica e la collatura con amido di grano, sono frutti del lavoro dei maestri arabi [1].

La storia del percorso di diffusione della carta nel mondo antico continuò fino ad arrivare ai confini del mondo islamico con l'occidente.

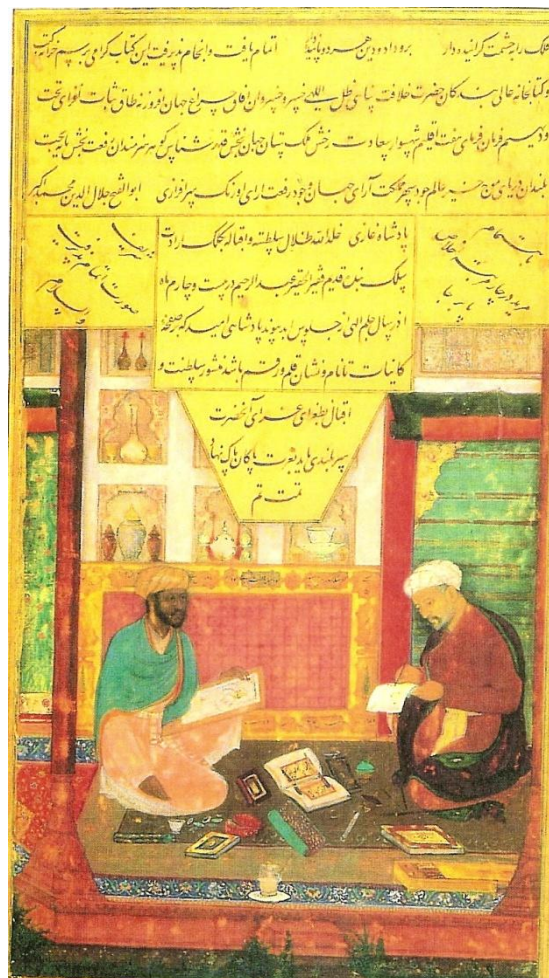


Figura 1.1. Un pittore e un calligrafo (1610) [6].

1.3. Diffusione ed evoluzione della carta in Europa

La carta giunse in Europa attraverso gli arabi che la introdussero nei territori da loro occupati nel bacino del Mediterraneo. La prima cartiera europea venne costruita nel XII secolo in Spagna, vicino a Valencia; da lì la carta ebbe la sua diffusione in Sicilia. Nei secoli successivi la carta venne prodotta anche in Francia (XIV secolo), Svizzera e Germania (metà XV secolo), Gran Bretagna (1494), Russia (1565), Scandinavia (1667-1684) ed infine Stati Uniti (1690).

Il processo di produzione della carta, dal momento della sua nascita in Cina, fino al suo esordio in Occidente, ha subito vari cambiamenti. Tali cambiamenti, in base agli operatori che intervennero nei diversi tipi di società, assunsero caratteristiche tanto importanti quanto differenti da periodo a periodo [1].

Il processo di manifattura comprendeva nella sua prima fase la scelta del materiale. La materia prima maggiormente utilizzata tra il XV e il XVI secolo erano gli stracci di lino e canapa. In questa fase gli stracci venivano scelti, separati e poi pesati e questo veniva svolto da più persone, la maggior parte donne. Tale fase aveva un ruolo importante sulla qualità del prodotto finale in quanto veniva effettuata la registrazione del peso dei tessuti e una loro prima sommaria pulizia mediante “una grata di trappe, o sia di tavolette strette discoste un poco l’una dall’altra, ove si sbattono e crollano dette straccie per purgarle dalla polvere” [1].

In seguito i tessuti selezionati venivano ridotti in piccoli pezzi di circa 5 cm e tale operazione avveniva secondo quanto riportato dal Peri [1]: “sopra un banco, o sia tavola longa quanto è la stanza, à quale vi sono ripartiti tre, o quatro luoghi, ad ogn’uno de’ quali stà fisso un ferro come la mano, un poco adunco, col taglio, che sta all’ingiù, per squarciare, e stritolare le straccie, e si chiama lo Squarcio” [1]. Dopodiché gli stracci venivano trasportati nella sala “delle pile”. In questa sala avveniva la trasformazione dei cenci in “pisto” (termine che indicava l’impasto di fibre di cellulosa). L’impasto una volta diluito in acqua dava luogo ad una sospensione fibrosa, definita “magra” in gergo cartario, contraddistinta da una fluidità notevole che serviva alla formazione dei fogli di carta. Una volta pronto l’impasto, esso veniva posto nei recipienti in cui il lavorante immergeva i setacci sui quali doveva essere depositato uno strato uniforme di pasta.

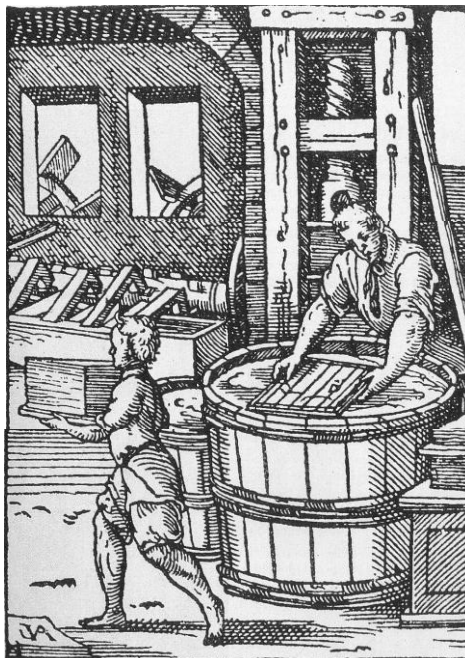


Figura 1.2. Un lavorante immerge una forma in un grosso tino [7].

Il foglio così formato era posto dal ponitore tra feltri di lana, formando delle pile allo scopo di far assorbire l'acqua eccedente; le pile venivano pressate; successivamente i fogli venivano stesi singolarmente all'aria per farli asciugare e quindi sottoposti al processo di collatura, eseguito per rendere la carta più resistente e creare una sorta di impermeabilizzazione che evitasse agli inchiostri di spandersi sul supporto o di venirne assorbiti.

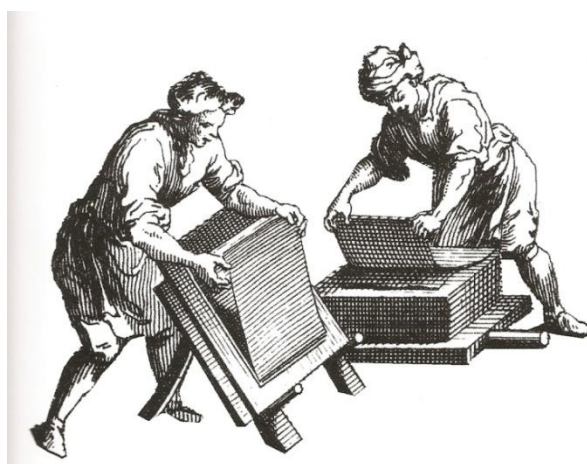


Figura 1.3. Utilizzo dei setacci [1].

Il processo di produzione della carta al passare del tempo ha avuto vari sviluppi, per esempio nel 1680 venne introdotta la pila olandese. Con questa tecnica il tempo di sfibratura si ridusse a due ore anziché a 20-40 ore [8]. Questa macchina ha reso i tempi di produzione più brevi ma, producendo delle fibre più corte, ha creato il problema dell'abbassamento della qualità della carta.

La produzione della carta è rimasta più o meno invariata fino a quando, per far fronte alla domanda crescente di carta divenuta ormai un bene di largo consumo, si prese atto della difficoltà di reperimento degli stracci e si ricercarono materie prime naturali alternative a basso costo [8]. I primi risultati si ottennero nel 1765, quando si cominciò a fabbricare carta da diversi tipi di fibre vegetali; la pasta ottenuta da tali materiali (principalmente paglia, segatura e frammenti di corteccia) aveva però una colorazione giallo bruna e pertanto fu impiegata solo dopo la scoperta del cloro. In precedenza, non essendo noti metodi di sbiancamento, questa carta era usata solo per prodotti di minor pregio o da imballaggio.

Il problema della colorazione fu risolto con la scoperta del cloro (Scheele, 1774) e con il suo utilizzo per lo sbiancamento dei tessuti (Berthollet, 1789), cosa che rese possibile anche l'utilizzo degli stracci colorati. Nel 1798 si introdusse una fase di sbiancamento in cui si utilizzava il cloro gassoso o cloruro di calcio, seguita da un lavaggio con una soluzione di solfito di sodio (che successivamente venne sostituita da bisolfito di sodio per ridurre la quantità di cloro residuo) le cui tracce causavano a distanza di tempo un marcato degrado della carta [8].

A partire dalla seconda metà dell'Ottocento si fece ricorso essenzialmente al legno [8]. Questa variazione ha consentito di avere una maggiore disponibilità della materia prima per la produzione della carta ma nello stesso tempo si è avuto un abbassamento della qualità della carta prodotta a causa della presenza di lignina ed emicellulosa che, per la loro reattività a determinate condizioni ambientali, influiscono negativamente sulla conservazione della carta nel tempo. Infatti le emicellulose risultano molto più idrolizzabili della cellulosa e sono più facilmente attaccabili dagli stessi microrganismi che attaccano la cellulosa.

Ancora oggi il legno è la maggior risorsa nella produzione della carta.

Bibliografia Capitolo 1

- [1]. A cura di Carla Casetti Brach, *Gli itinerari della carta. Dall'Oriente all'Occidente: produzione e conservazione*, editore: Gangemi, 2010.
- [2]. C. Collini, *Carte dei manoscritti islamici: iter di una ricerca*, in *Libri islamici in controtelaio*, editore: Università degli Studi di Roma Tor Vergata, 2008.
- [3]. P. Orsatti, *Il manoscritto come specchio di una cultura: il caso dell'islam*, *Gazette du Livre Medieval*, N° 24, 1994.
- [4]. V. Sagaria Rossi, *Il libro nell'islam: corpi e anima*, in *Libri islamici in controtelaio*, editore: Università degli Studi di Roma Tor Vergata, 2008.
- [5]. H. Loveday, *Islamic paper: A Study of Ancient Craft*, 2001.
- [6]. Yves Porter, *Peinture et arts du livre*, editore: Institut Français de Recherche en Iran, 1992.
- [7]. Joost Amman, *The book of Trases, 1559, Londra, St. Bride Printing Library*, editore: Pirani, 2001.
- [8]. A cura di Enrico Pedemonte, *La carta: storia, produzione, degrado, restauro*, editore: Marsilio, 2008.
- [9]. Luigi Campanella, *I Materiali Cellulosici e le loro Materie Prime, Chimica per l'arte*, editore Zanichelli, 2007.

Capitolo 2

La struttura della carta e il suo degrado

2.1. Struttura e composizione della carta

La cellulosa è il biopolimero più diffuso in natura ed è presente come costituente principale di varie specie vegetali (come il cotone, il lino, la canapa e il legno). Come è stato detto il componente principale della carta è la cellulosa, un polimero lineare del glucosio in cui i monomeri sono legati tra loro mediante il legame β -glucosidico (Figura 2.1).

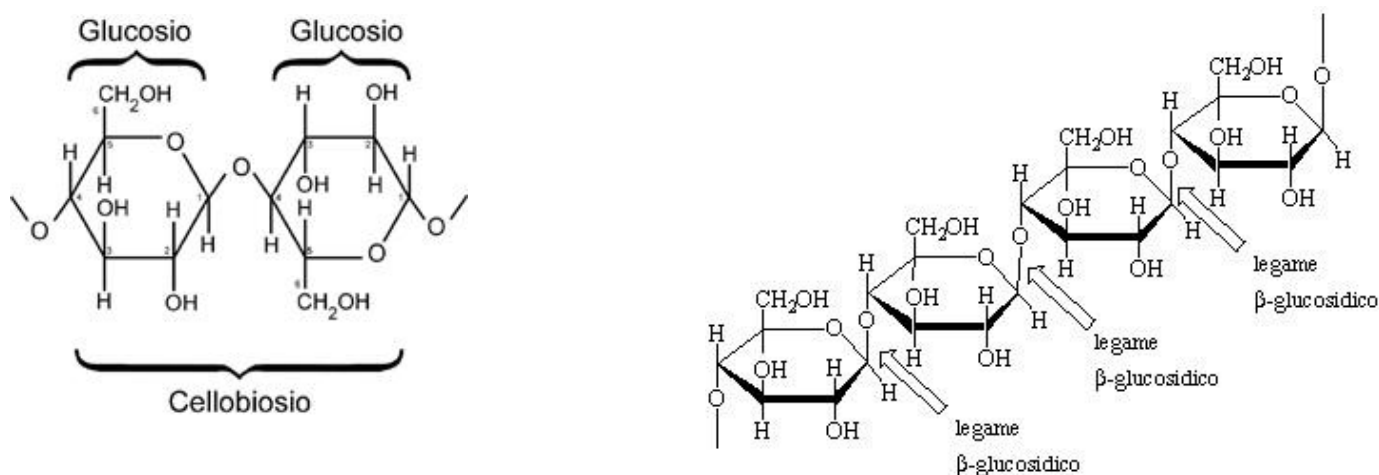


Figura 2.1. Struttura molecolare della cellulosa [1].

Le singole catene di monomeri sono in grado di raggrupparsi tra loro mediante legami idrogeno (fra i gruppi ossidrilici presenti sulle catene adiacenti) [2]. L'insieme di tali catene (all'incirca 10) creano una microfibrilla (figura 2.2) la cui dimensione trasversale va da uno fino a una decina di nanometri mentre la lunghezza varia a seconda della pianta da cui la cellulosa è estratta e può arrivare anche ad alcuni millimetri.

E' nelle microfibrille che si osservano i domini cristallini e i domini amorfi [3]. Le zone amorfe sono quelle più soggette ai vari attacchi degradanti (come l'idrolisi acida), mentre le zone cristalline, grazie alla loro struttura rigida e ordinata, mostrano più resistenza.

Attraverso l'unione delle microfibrille (mediante i legami idrogeno) si creano le fibrille. L'insieme di queste costituiscono le fibre [3].

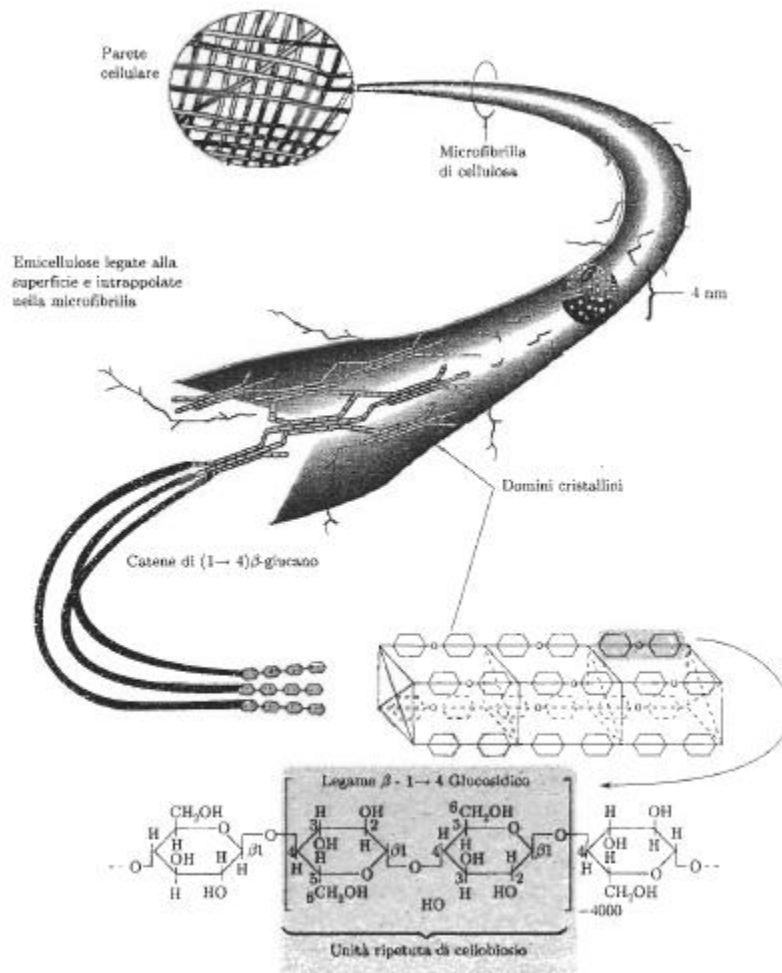


Figura 2.2. Organizzazione fibrillare della cellulosa [4]

Assieme alla cellulosa, nella carta, soprattutto quella prodotta da polpa di legno e non da stracci, vi sono altri due costituenti: la lignina e le emicellulose. La lignina è un polimero tridimensionale aromatico ad elevato peso molecolare con una morfologia e composizione molto complesse. Essa è idrofoba e nella parete delle cellule vegetali rende la struttura impermeabile, meccanicamente resistente e rigida. Le emicellulose sono invece un insieme di polisaccaridi a basso peso molecolare e sono disposte in strutture amorfe. La composizione chimica di questi composti è estremamente variabile. Entrambi questi costituenti sono dannosi per la qualità della carta, in quanto ne peggiorano le proprietà chimiche e fisiche.

Dal punto di vista macroscopico, il foglio di carta può essere descritto come un reticolo (network) stocastico di fibre e poiché queste sono più lunghe dello spessore del foglio, il network può considerarsi planare [5]. Tuttavia per avere una descrizione completa della carta, oltre alla struttura bidimensionale, è necessario considerarne anche la struttura porosa tridimensionale in quanto i pori determinano l'opacità, le proprietà di volume e la rigidità del foglio. Inoltre studiando la distribuzione dei pori e la loro connettività è possibile capire come varia la mobilità dell'acqua all'interno della carta in seguito alle variazioni delle condizioni sperimentali. Tale studio è consentito dalle tecniche NMR utilizzate nel presente lavoro di ricerca.

2.2. Il degrado della carta

La carta è soggetta ad invecchiamento e degrado dovuti all'uso, alle condizioni ambientali di conservazione, al naturale effetto del tempo. Come detto, la parte delle microfibrille più soggetta alla degradazione è la parte amorfa che è più sensibile all'azione degli agenti ambientali esterni come gli inquinanti e i microrganismi. Anche i metodi attraverso i quali si fabbrica e il tipo di materiale dal quale si estrae la polpa di cellulosa incidono sulla durabilità della carta.

La degradazione della carta è dovuta principalmente ai seguenti meccanismi: l'idrolisi acida, l'ossidazione, l'idrolisi basica, il biodeterioramento e il degrado dovuto ad agenti fisici come il fotodeterioramento o brusche variazioni termoigrometriche.

2.2.1. L'idrolisi acida

L'idrolisi acida è la causa principale di degrado dei materiali cartacei perché provoca una forte alterazione nella struttura molecolare della cellulosa [2], comportando l'infragilimento di documenti e di oggetti cartacei fino, a volte, alla perdita totale dei beni cartacei.

Come è stato detto, il costituente principale della carta è la cellulosa, un polimero lineare formato dalla ripetizione di unità monomeriche di D(+) glucosio. L'idrolisi acida è la principale causa della rottura di queste catene polimeriche. L'innescò dei meccanismi d'idrolisi può derivare da diversi fattori, quali:

- le caratteristiche intrinseche della carta;
- fattori ambientali come l'inquinamento;
- i materiali impiegati nella scrittura, come gli inchiostri ferro-gallici.

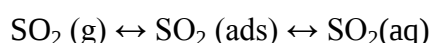
L'acidità intrinseca è imputabile a particolari tecniche di fabbricazione, come l'utilizzo della colofonia (una miscela di acidi resinici) come collante. La colofonia viene aggiunta alla carta dopo essere stata saponificata con soda caustica. All'impasto viene poi addizionato allume (solfato doppio di alluminio e potassio) fino a che il pH sia nettamente acido. Così il sapone di resina si trasforma in resinato di alluminio e in resina libera. Questi ultimi formano un precipitato che si deposita sulle fibre alle quali rimane aderente in ogni successiva fase della fabbricazione. Le fibre così trattate risultano meno idrofile [3].

Altro agente degradante presente nella carta sono i metalli (come ferro, rame, zinco). Questi elementi sono presenti nella carta perché possono provenire dal processo di fabbricazione o dagli

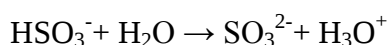
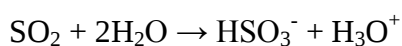
ambienti di conservazione. Questi sono considerati pericolosi perché possono agire come catalizzatori nelle reazioni di idrolisi e di ossidazione [3].

L'altro processo utilizzato nella produzione della carta che può portare alla presenza di alcuni agenti degradanti è il processo di sbiancamento. Con lo sbiancamento si procede all'abbattimento chimico di alcune sostanze presenti nelle materie prime. L'intervento tende ad aumentare il grado di bianco per migliorare il contrasto tra inchiostro e supporto cartaceo favorendo così la lettura. In questo processo si usano, di solito, composti ossidanti come l'ipoclorito di sodio, il permanganato di potassio (usato più raramente), l'acqua ossigenata oppure composti riducenti come l'idrosolfito di sodio. Gli agenti ossidanti generalmente interagiscono con le sostanze colorate presenti nella carta degradandole e trasformandole in sostanze incolori, spesso frammentandole in sostanze idrosolubili che poi possono essere facilmente eliminate con lavaggi in acqua [3]. Ma i residui acidi dovuti al processo di sbiancamento rimasti nell'impasto, con il passare del tempo, possono dare un carattere acido alla carta e portarla a subire idrolisi acida.

L'acidità estrinseca è invece dovuta all'azione combinata dell'inquinamento atmosferico e dell'umidità. Questo tipo di degrado si è manifestato in modo più accentuato con l'aumento della concentrazione di alcune specie chimiche nell'atmosfera. Così sostanze come gli ossidi di azoto o di zolfo possono reagire con le molecole d'acqua presenti nelle fibre, trasformandosi nei corrispondenti acidi e indurre il fenomeno dell'idrolisi [2].



da cui:



Data la vasta diffusione di questi tipi di inquinanti nell'atmosfera, negli ambienti museali ed espositivi è importante controllarne e limitarne le concentrazioni per una migliore conservazione dei beni cartacei.

L'altro fattore che può provocare l'idrolisi acida nei beni cartacei è l'utilizzo dei materiali da scrittura. Tra le sostanze da scrittura più pericolose si possono citare gli inchiostri ferro-gallici che, a seconda della formulazione utilizzata nella loro preparazione, nel tempo possono causare il degrado della carta. Infatti l'acido solforico (che catalizza l'idrolisi acida) e il solfato ferroso (che catalizza il processo di ossidazione della cellulosa) poiché sono entrambi solubili nell'acqua, possono migrare all'interno del manufatto cartaceo e diffondere il degrado su un'area più vasta di

quella inchiostrata [2][6]. Il degrado dovuto alla presenza di inchiostri ferro-gallici provoca perforazioni fino alla possibile perdita totale dei documenti cartacei.

Come si diceva l'acidità attacca e rompe i legami β -glucosidici delle catene di cellulosa provocandone la frammentazione. I meccanismi d'idrolisi acida (vedesi figura 2.3) cominciano con la fase di protonazione, ovvero con l'aggiunta di uno ione H^+ (figura 2.3, reazione 1), proveniente dalla dissociazione di un acido, all'atomo di ossigeno coinvolto nel legame glucosidico. Questo comporta la formazione di una carica positiva sull'atomo di ossigeno che favorisce l'addizione di una molecola d'acqua (figura 2.3, reazione 2) ad uno dei due atomi di carbonio coinvolti nel legame glucosidico, provocando poi la scissione del legame stesso. Si forma quindi un derivato glucosidico protonato che successivamente rilascia il protone (figura 2.3, reazione 3). Pertanto l' H^+ risulta essere un catalizzatore.

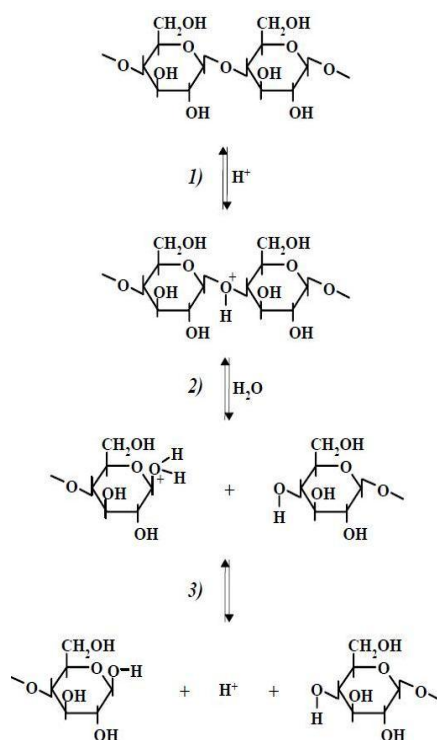


Figura 2.3. Idrolisi acida della cellulosa [7].

2.2.2. L'idrolisi basica

Quando la carta è soggetta ad un ambiente fortemente basico in condizioni di temperatura elevata (superiore a 150 °C) le catene cellulosiche subiscono l'idrolisi basica [4]. In questo caso la deprotonazione dell'ossidrile al C(2) forma una specie reattiva (lo ione alcossido $\text{-RO}^\ominus$) che attacca intramolecolarmente in modo nucleofilo il carbonio anomero provocando così il distacco della parte alcolica del glucoside (figura 2.4) [4].

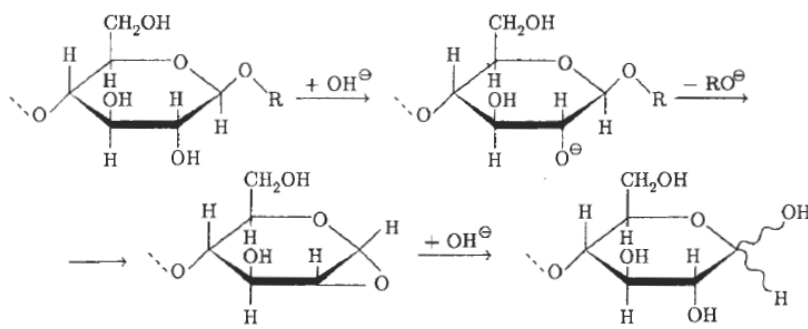


Figura 2.4. Idrolisi alcalina della cellulosa [4].

Questa scissione idrolitica può avvenire casualmente, cioè in ogni punto della catena.

In ambiente alcalino può avvenire anche il peeling off; questa reazione avviene in condizioni meno drastiche rispetto al caso precedente, ovvero a temperature inferiori ai 100 °C [4]. In questo caso il glucosio terminale della molecola della cellulosa isomerizza attraverso la forma ene-diolica nel chetoso corrispondente, su cui avviene una reazione di β -eliminazione. Se la β -eliminazione avviene al livello del C(4) si ha l'uscita della parte restante della catena (figura 2.5).

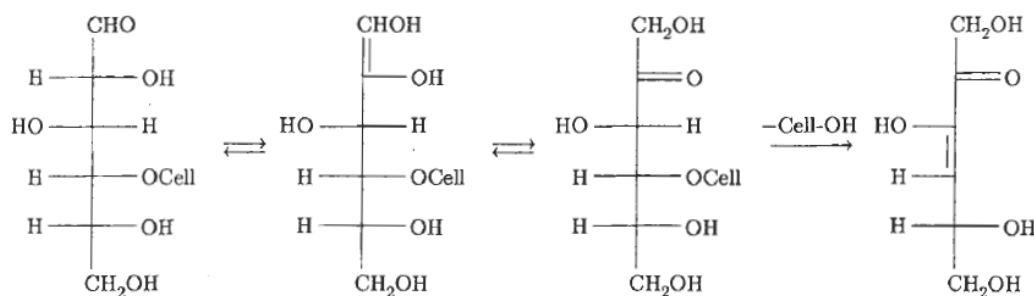


Figura 2.5. Degradazione mediante peeling off alcalino [4].

Il chetoso residuo subisce un'ulteriore trasformazione ad acido isosaccarinico. La reazione si ripete sulla nuova estremità riducente della catena in modo che la degradazione avviene attraverso il distacco di un'unità alla volta, da cui il nome del processo. In generale, avvenuto il distacco di circa 50 unità, la reazione di peeling-off si blocca per l'intervento di reazioni di terminazione del processo in cui si ha una β -eliminazione su carboni diversi dal C(4) e l'estremità riducente viene trasformata per riarrangiamento benzilico in acido metasaccarinico stabile in ambiente alcalino [4].

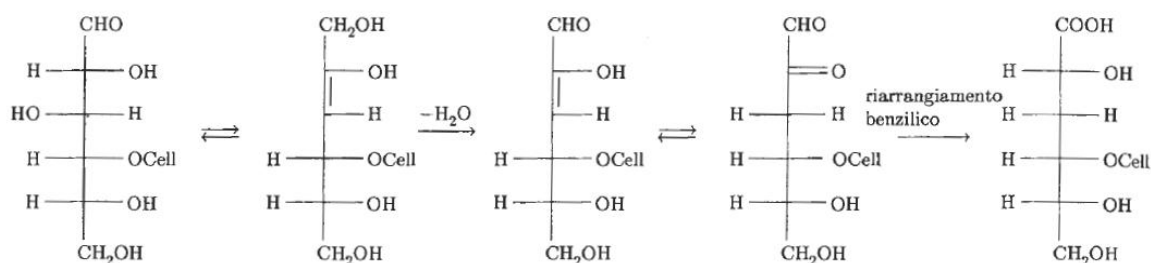


Figura 2.6. Terminazione del peeling off e formazione dell'acido metasaccarinico [4]

In generale i processi di idrolisi basica sono più uniformi rispetto a quelli di idrolisi acida perché le soluzioni alcaline hanno un'elevata capacità rigonfiante nei confronti della cellulosa [4]. Anche nel caso d'idrolisi basica, nella cellulosa si ha una diminuzione del grado di polimerizzazione [4].

2.2.3. L'ossidazione

Le conseguenze del degrado ossidativo si manifestano con un'alterazione dell'aspetto estetico della carta ovvero con fenomeni di ingiallimento e con un peggioramento delle proprietà meccaniche dovuto alle modifiche strutturali subite dalle catene cellulosiche (aumento della rigidità e della fragilità delle fibre) [2].

L'ossidazione agisce sui gruppi ossidrilici della cellulosa provocando principalmente la formazione di gruppi carbonilici (C=O) e carbossilici (-COOH) ed in alcuni casi causa l'apertura dell'anello di carbonio. Questo processo può essere innescato da diversi fattori tra i quali l'esposizione prolungata a fonti luminose intense o non adatte per la carta e la presenza di sostanze inquinanti nell'atmosfera. In figura 2.7 sono riportate le principali reazioni di ossidazione nella cellulosa.

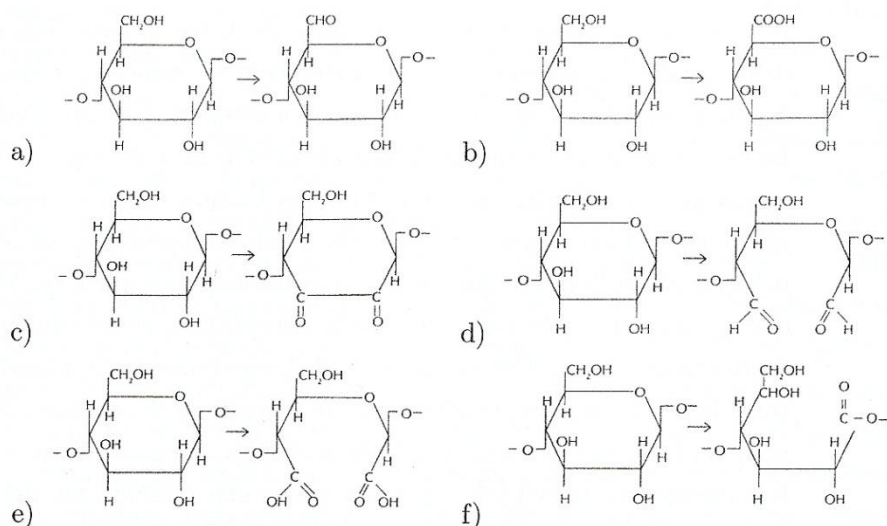


Figura 2.7. Le principali reazioni di ossidazione nella cellulosa [1].

La presenza di gruppi ossidati sul C(6), C(3) e C(2) nella cellulosa può aumentare notevolmente i fenomeni degradanti. Infatti i fenomeni d'idrolisi, sia acida che alcalina, risentono degli effetti elettronici di tali gruppi. Per esempio l'idrolisi alcalina può diventare molto più facile e avvenire anche a temperature moderate se la cellulosa presenta gruppi carbonilici sul C(2) (figura 2.8) [4].

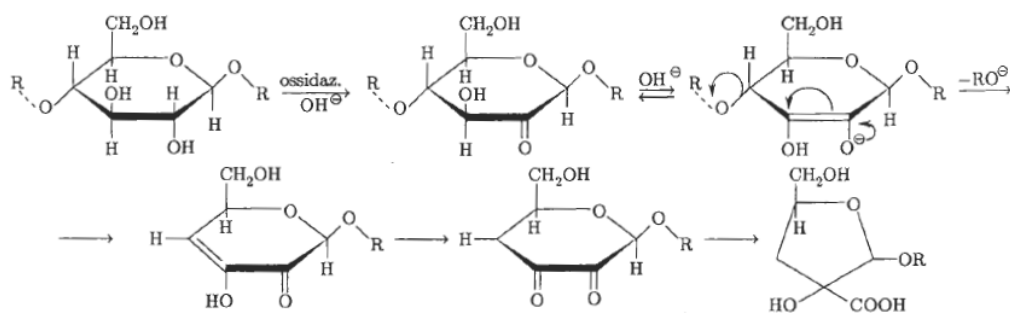


Figura 2.8. Idrolisi alcalina su cellulosa ossidata sul C(2) [4].

Anche la conversione del gruppo ossidrile primario in gruppo aldeidico ha importanti conseguenze nel favorire ulteriori modifiche nella catena cellulosica. Infatti l'idrolisi acida è accelerata a causa di un indebolimento del legame glucosidico, ma la degradazione può risultare ancora maggiore in ambiente alcalino. È stato visto che a $\text{pH}=9$ e a temperatura ambiente avvengono reazioni di β -eliminazione [4].

2.2.4. Il cross-linking

Un altro tipo di degrado che avviene nella struttura della carta è il cross-linking [8]. Questo fa sì che si creino dei legami fra catene cellulosiche adiacenti. Nel 1969 Page [9] riscontrò un aumento della forza fra le fibre di cellulosa all'aumento della temperatura. Questo risultato confermò quanto già osservato da Stamm nel 1959 [10]. Nel 1967 anche Back ed altri [11] avevano ottenuto i medesimi risultati affermando che la resistenza all'acqua aumentava nel trattamento termico della carta. Quest'aumento della resistenza può arrivare fino al 40% rispetto alla carta non trattata [12].

Uno dei meccanismi che porta alla creazione del cross-linking è il legame emiacetilico che si crea fra gruppi aldeidi (formati nel processo di ossidazione) e gruppi idrossilici (vedesi figura 2.9). Inoltre se sono presenti dei gruppi chetonici sul C(2) o C(3) della catena cellulosica, similmente a quanto detto prima, si possono creare dei legami emichetali. Pertanto una presenza maggiore di gruppi carbonilici nella struttura cellulosica favorisce maggiormente le reazioni di cross-linking [8].

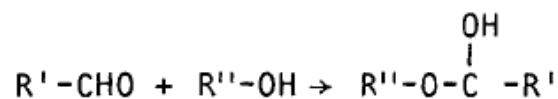


Figura 2.9. Creazione del legame fra gruppo aldeidico e il gruppo idrossilico [8].

Altra reazione che porta al fenomeno di cross-linking è dovuta alla presenza dei gruppi carbossilici formati nei processi degradativi (come idrolisi e ossidazione) della cellulosa. Questi gruppi possono dare inizio alle reazioni di tipo emiacetalico formando dei legami fra le catene cellulosiche secondo la reazione seguente [8]:

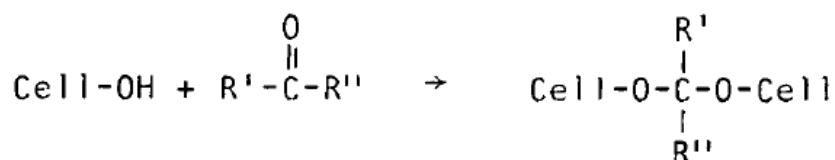


Figura 2.10. La reazione di tipo emiacetalico [8].

In letteratura si è riscontrato che nel degrado della carta si creano anche gruppi eteri che portano alla formazione di legami cross-linking. La produzione degli eteri avviene mediante la reazione fra i gruppi carbossilici e i gruppi idrossilici presenti nella catena cellulosa, secondo la reazione seguente [13][14]:

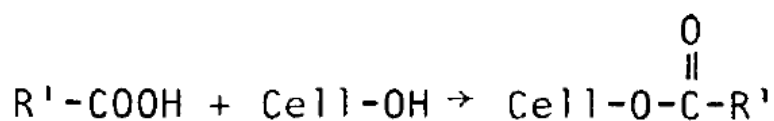


Figura 2.11. La produzione degli eteri [8].

Tutte e tre le reazioni viste (figure 2.9, 2.10, 2.11) sono catalizzate dagli acidi. Infatti alcuni studi hanno mostrato che una diminuzione del valore del pH porta ad una maggiore resistenza alla penetrazione dell'acqua a causa della creazione di legami cross-linking nella struttura cartacea. Questo fenomeno è stato riscontrato sia nei processi d'invecchiamento termico [13][15] che nei processi d'invecchiamento naturale [8].

2.2.5. Il biodeterioramento

Questo tipo di degrado è influenzato dalle caratteristiche chimico-fisiche della carta, dalle condizioni ambientali, dalla presenza di spore di funghi che in determinate condizioni attaccano la carta. Vari tipi di carta hanno sensibilità diverse al biodeterioramento. È stato osservato che la carta ricavata dal lino e dal cotone è più soggetta a questo tipo di degrado rispetto a quella ricavata dalla polpa di cellulosa chimica [1].

Per la maggior parte dei tipi di carta lo sviluppo dei funghi o dei batteri avviene quando il contenuto d'acqua supera l'11% del peso. Tuttavia perché i microrganismi si sviluppino, questa condizione deve essere mantenuta costante per un periodo di tempo che dipende dal tipo di carta e dal tipo di attacco microbico [1]. Inoltre anche l'aumento della temperatura agevola il progredire delle infezioni. I funghi e i batteri possono provocare danno al supporto cartaceo in differenti modi, per esempio: con gli enzimi, con i pigmenti e con altri prodotti secreti nel corso del loro metabolismo [1]. Infatti alcuni batteri secernano cellulasi (enzima che scinde i legami all'interno dei materiali cellulosici, compromettendo la struttura del foglio di carta, che può portare la carta alla friabilità). Invece gli enzimi idrolitici di funghi e batteri possono degradare la cellulosa causando un'idrolisi simile a quella chimica [4].

2.2.6. Il deterioramento fisico

La cellulosa tende ad instaurare un equilibrio chimico-fisico con l'ambiente e a modificare il proprio stato secondo le variazioni termoigrometriche. Brusche variazioni di umidità e temperatura, inadeguate esposizioni a luce naturale e/o artificiale, provocano nella carta variazioni che possono indurre modifiche dimensionali, ondulazioni, imbarcamento, ingiallimento e più in generale infragilimento [3].

2.2.6.1. Il fotodeterioramento

L'illuminazione dei beni culturali sia in modo naturale che in modo artificiale, se non controllato nei limiti delle normative vigenti, può avere effetti dannosi. In base al tipo di radiazione il danno subito dall'oggetto può essere diverso [16]. Per esempio le radiazioni con lunghezza d'onda più corte, come l'UV, provocano scolorimento delle opere e cedimento dei supporti.

Le radiazioni con lunghezza d'onda maggiore, come le radiazioni IR, riscaldando le superfici possono provocare dilatazioni e distaccamenti [17].

2.2.6.2. L'effetto dell'umidità e della temperatura

La causa principale della deformazione delle fibre di carta è l'assorbimento dell'acqua che facilita le reazioni d'idrolisi. L'assorbimento dell'acqua è agevolato dalla presenza dei gruppi ossidrilici lungo le catene di cellulosa che rendono le fibre idrofiliche [1].

La penetrazione dell'acqua all'interno della struttura avviene principalmente per capillarità. In questo modo l'acqua allenta i legami idrogeno tra le catene provocando un rilassamento della struttura fibrosa e diminuendo la resistenza meccanica del foglio. L'acqua, d'altra parte, entrando tra le zone amorfe delle microfibrille, ne determina l'aumento di dimensioni. L'effetto generale dell'assorbimento dell'acqua è quello di indebolire tutta la struttura cartacea [1].

Tuttavia anche la diminuzione del contenuto d'acqua nella carta può comportare danni in quanto provoca la rottura dei legami esistenti tra le fibre della cellulosa. Il restringimento delle fibre, infatti, comporta una maggiore rigidità della carta che ne varia le caratteristiche meccaniche.

Le variazioni continue di assorbimento e desorbimento dell'acqua, dovute ai cicli termoigrometrici, causano una veloce espansione e contrazione delle fibre.

La temperatura ha inoltre un'importanza fondamentale sulla velocità di tutte le reazioni chimiche: al suo aumentare vengono spesso favorite le più importanti reazioni di degrado nella cellulosa ed è per questo motivo che la temperatura deve essere contenuta entro valori consentiti.

Bibliografia Capitolo 2

- [1]. Alessia Lepore, *Rivelazione NMR single-sided degli effetti da radiazione nei biopolimeri: studio per l'applicazione ai beni culturali cartacei*, 2009/2010.
- [2]. A cura di Enrico Pedemonte, *La carta: storia, produzione, degrado, restauro*, editore Marsilio, 2008.
- [3]. Orietta Mantovani, *Chimica e biologia applicata alla conservazione degli archivi*. Pubblicazioni degli Archivi di Stato, saggio 74, Ministero per i Beni e le Attività Culturali, Direzione Generale per gli Archivi, 2002.
- [4]. Luigi Campanella, *I Materiali Cellulosici e le loro Materie Prime, Chimica per L'arte*, editore Zanichelli, 2007.
- [5]. K. Niskanen, *Papermaking Science and Technology, Book 16, Paper physics*, editore della serie: Helsinki University of Technology, 1998.
- [6]. J. G. Neevle et al. *The behaviour of iron and sulphuric acid during iron gall ink corrosion*, 1999, ISBN: 1873936923.
- [7]. G. Ceres, *Trattamenti su carte contenenti inchiostri metallo-gallici: cenni storici e studio di fattibilità di un nuovo trattamento*, 2005/2006.
- [8]. Tom Lindström ed altri. *Ageing/ Degradation of Paper*, ISSN 0284-5636 Stockholm, 1989.
- [9]. D. Page, *Tappi Journal* 52(14)(1969):6714.
- [10]. A. J. Stamm, *Dimensional stabilization of paper by catalyzed heat treatment and cross-linking with formaldehyde*, *Tappi* 42 (1959): 44-50.
- [11]. E. L. Back, *Thermal auto-crosslinking in cellulose material*. *Pulp and Paper Magazine of Canada* 68 (1967): T165-T171.
- [12]. P. Luner, *Paper permanence*. *Tappi* 52 (1969): 796-805.
- [13]. W.K. Wilson, E.J. Parks, *An Analysis of the Aging of Paper: Possible Reactions and their effects on Measurable Properties*, *Restaurator* 3(1 979):37.
- [14]. G. Ruffini, *Improvement in bonding of wood pulps by the presence of acidic groups*. *Svensk Papperstidning* 69(1966): 72-76.
- [15]. D. D. Roberson, *The Evaluation of Paper Permanence and Durability*, *Tappi* 59(12) (1976):63.
- [16]. Maria Teresa Lepone, *Il degrado dei materiali lignei indotti dalle radiazioni elettromagnetiche*, 2013, Pubblicazioni Aperte Digitali Sapienza (PADIS), <http://hdl.handle.net/10805/1972>.
- [17]. Adriana Bernardi, *Conservare opere d'arte il microclima negli ambienti museali*, ISBN 88-87243-61-1.2004.

Capitolo 3

Teoria NMR

3.1. Introduzione all’NMR

La Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) è un fenomeno che caratterizza i nuclei di molti elementi, come ^1H e ^{31}P , che assorbono energia quando posti in opportuni campi magnetici. Quando si ha questo assorbimento i nuclei si dicono in risonanza [1][2]. Le frequenze a cui avviene tale fenomeno sono proporzionali al campo magnetico esterno applicato ($\mathbf{B}_0$) secondo la relazione:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (3.1)$$

dove

$$\gamma = \frac{\mu}{I\hbar} \quad (3.2)$$

è il rapporto giromagnetico (tipico di ogni nucleo), ω_0 è la frequenza di Larmor, I , il numero quantico associato allo spin nucleare, $\hbar$, la costante di Planck/ 2π e μ il magnetone di Bohr nucleare. Attraverso la spettroscopia NMR a bassa ed alta risoluzione si ha la possibilità di avere informazioni sul comportamento dell'acqua all'interno della materia e quindi indicazioni sui cambiamenti strutturali conseguenti a determinati condizionamenti esterni. Così lo sviluppo della risonanza magnetica nucleare ha avuto un profondo impatto in molte aree della scienza ed è usata per studiare sia la struttura delle molecole in svariati composti (come quelli organici, polimeri sintetici, aggregati proteici, enzimi, acidi nucleici in soluzioni o allo stato solido) che per avere informazioni sulla struttura di molti materiali di interesse per i Beni Culturali, come i materiali ceramici, cartacei e lignei.

3.2. Fondamenti fisici della spettroscopia di risonanza magnetica nucleare

Secondo la meccanica quantistica i nuclei atomici dotati di un momento angolare totale $\mathbf{I}$ (spin) diverso da zero, posseggono un momento magnetico associato $\boldsymbol{\mu}$ dato da:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{I} \quad (3.3)$$

con valori permessi della componente nella direzione z di un arbitrario sistema cartesiano pari a:

$$\mu_z = \gamma \hbar m \quad (3.4)$$

essendo

$$I_z = \hbar m \quad (3.5)$$

ed

$$-I \leq m \leq I \quad (3.6)$$

m è il numero quantico di spin che caratterizza i possibili valori di aspettazione del momento angolare nella direzione z. Pertanto il numero totale di livelli di energia possibili in cui può trovarsi un nucleo è pari a $(2I+1)$. Quindi l' ^1H che ha spin pari a $I=1/2$ può esistere in due soli stati caratterizzati dai numeri quantici $m=+1/2$ e $m=-1/2$.

Questi due stati hanno la stessa energia ovvero sono degeneri. La degenerazione viene rimossa in presenza di un campo magnetico statico $\mathbf{B}_0$ attraverso l'interazione del momento magnetico nucleare $\boldsymbol{\mu}$ con esso. Se la direzione del campo magnetico statico coincide con l'asse z, la differenza di energia tra i due stati di spin è data da [3]:

$$\Delta E = 2\mu_z B_0 \quad (3.7)$$

Come si vede la separazione tra i livelli dipende dall'intensità del campo magnetico applicato $\mathbf{B}_0$ (figura 3.1).

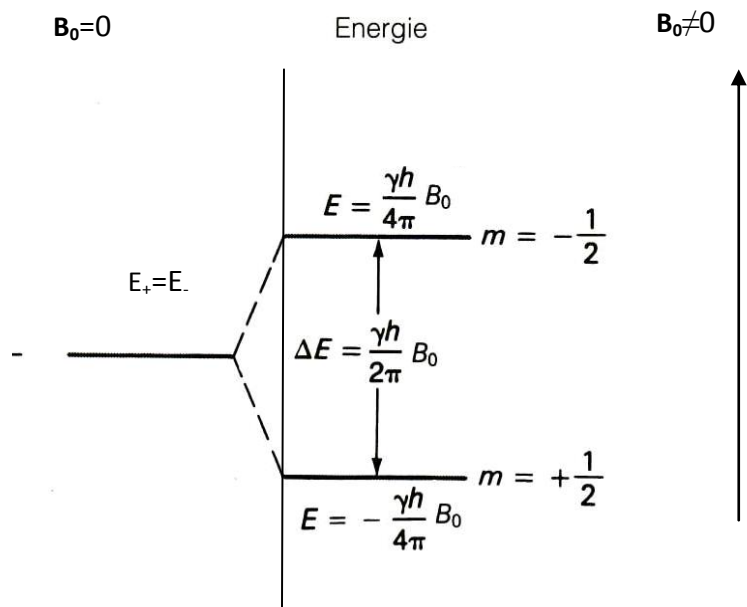


Figura 3.1. Il campo magnetico esterno rimuove la degenerazione dei livelli energetici [4].

La distribuzione dei momenti magnetici all'equilibrio a una certa temperatura privilegia gli spin che si dispongono parallelamente alla direzione del campo, in modo tale che sia più popolato lo stato a energia più bassa ($m = +1/2$, nel caso di ^1H).

Per calcolare l'eccesso di nuclei in tale stato si fa uso della statistica di Boltzmann:

$$N_{\downarrow}/N_{\uparrow} = e^{-\Delta E/KT} \quad (3.8)$$

$$\text{con } \Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (3.9)$$

e dove:

$N_{\downarrow}$, indica il numero di spin nello stato a più alta energia ($m = -1/2$);

$N_{\uparrow}$, indica il numero di protoni nello stato a più bassa energia ($m = +1/2$);

K , è la costante di Boltzmann che vale $1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$;

T , è la temperatura assoluta.

Per la (3.9), la (3.8) può essere riscritta come:

$$N_{\downarrow}/N_{\uparrow} = e^{-\gamma \hbar B_0/KT} \quad (3.10)$$

Nell'approssimazione di alta temperatura ($\gamma\hbar B_0/KT \ll 1$, cioè a temperatura maggiore di qualche grado Kelvin) la (3.10) si può sviluppare in serie e ottenere:

$$N_{\downarrow}/N_{\uparrow} = 1 - (\gamma\hbar B_0/KT) \quad (3.11)$$

da cui si vede come all'aumentare di B_0 aumenti il numero di nuclei nello stato a bassa energia. Quindi l'ampiezza del segnale in una misura di risonanza magnetica dipende dall'eccesso di protoni nello stato a più bassa energia (vedesi figura 3.2). In assenza di questo eccesso, le popolazioni dei due stati sono uguali e non si osserva nessun assorbimento (e quindi nessun segnale NMR): in questo caso il sistema si dice saturato. Altri fattori che contribuiscono ad aumentare la popolazione nello stato a energia minore, e di conseguenza a incrementare il segnale NMR, sono il rapporto giromagnetico e la diminuzione di temperatura.

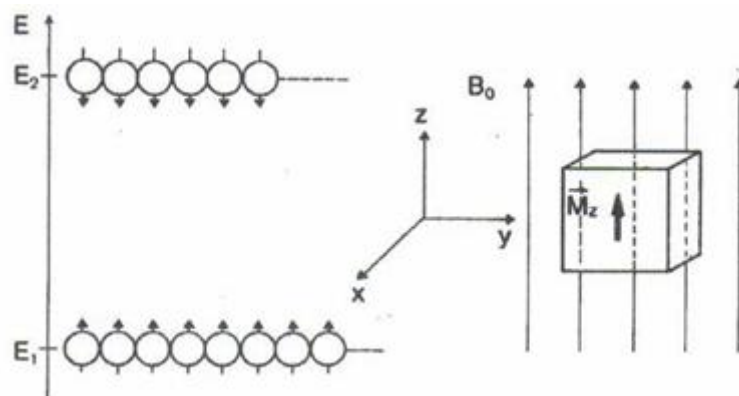


Figura 3.2. Il contributo degli spin alla magnetizzazione [4].

In NMR, come in altri tipi di spettroscopie, le transizioni tra i diversi livelli energetici possono essere promosse dall'assorbimento o dall'emissione di radiazioni elettromagnetiche di frequenza opportuna [1][2]. Tale frequenza, nel caso NMR, è proprio la frequenza di Larmor (3.1).

Dato che in NMR si studia un insieme grande di nuclei identici (nel nostro caso di ^1H) si può introdurre il vettore $\mathbf{M}$ (momento magnetico per unità di volume) come la risultante dei momenti magnetici che formano l'eccesso di popolazione in presenza di un campo magnetico statico $\mathbf{B}_0$. Per poter rilevare il vettore $\mathbf{M}$ occorre perturbare il sistema dal suo stato di equilibrio mediante un secondo campo magnetico $\mathbf{B}_1$ variabile nel tempo e perpendicolare a $\mathbf{B}_0$ [5]. Si può semplificare la descrizione utilizzando un sistema di riferimento ruotante alla frequenza di $\mathbf{B}_1$. In questo caso $\mathbf{B}_1$ si può considerare statico. Supponiamo quindi di essere nella situazione mostrata nella figura 3.3 (a) dove $\mathbf{B}_1$ è diretto lungo l'asse ruotante x' e la magnetizzazione di equilibrio lungo z . $\mathbf{M}_0$ precederà attorno a $\mathbf{B}_1$ nello stesso modo in cui i momenti magnetici nucleari $\boldsymbol{\mu}$ precedono attorno a $\mathbf{B}_0$ a causa

del momento torcente indotto da esso. La velocità angolare di precessione di $\mathbf{M}_0$ nel sistema ruotante è $\omega_1 = \gamma B_1$.

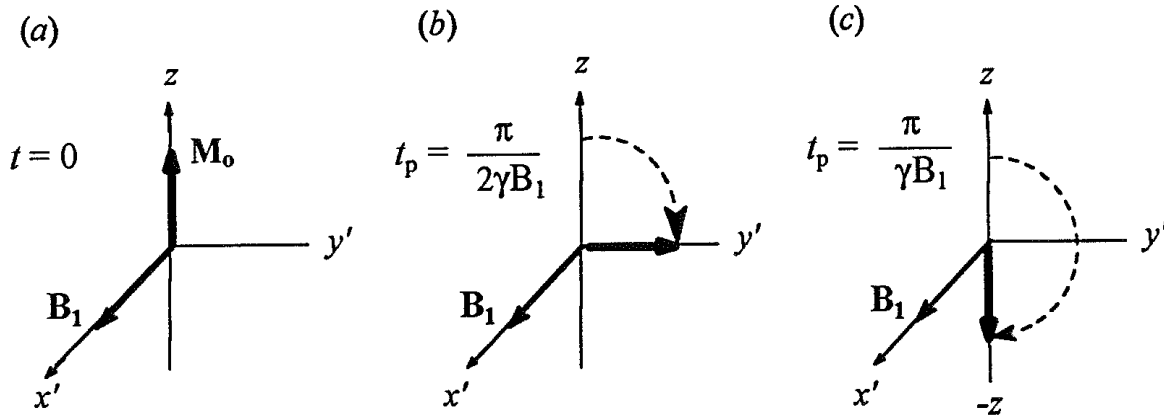


Figura 3.3. Gli effetti degli impulsi a radiofrequenza sul vettore di magnetizzazione $\mathbf{M}$ [3].

L'angolo θ di cui è ruotato $\mathbf{M}_0$ (detto angolo di flip) è dato da [1][2]:

$$\theta = \gamma B_1 t_p \quad (3.12)$$

dove t_p è il tempo di applicazione dell'impulso del campo $\mathbf{B}_1$. Se $\gamma B_1 t_{90} = 90^\circ$, si ha un impulso a 90° (figura 3.3 b), mentre dopo un impulso $\gamma B_1 t_{180} = 180^\circ$ si ha $M_z = -M_0$ (figura 3.3 c).

All'atto di spegnimento del campo a radiofrequenza (RF), a causa delle non omogeneità del campo statico e di quelle presenti nel campione dovute alle interazioni tra spin, i singoli dipoli nucleari hanno frequenze di Larmor leggermente diverse e si distribuiscono statisticamente su una superficie conica (vedesi figura 3.4 a). Questa perdita di coerenza dei momenti magnetici comporta il decadimento a zero della componente M_{xy} secondo il tempo T_2 , detto tempo di rilassamento trasversale o spin-spin [1][2]. Contemporaneamente cresce la componente longitudinale M_z che raggiungerà il valore di equilibrio M_0 (figura 3.4 b) in un tempo caratteristico T_1 detto tempo di rilassamento longitudinale o spin-reticolo [1][2].

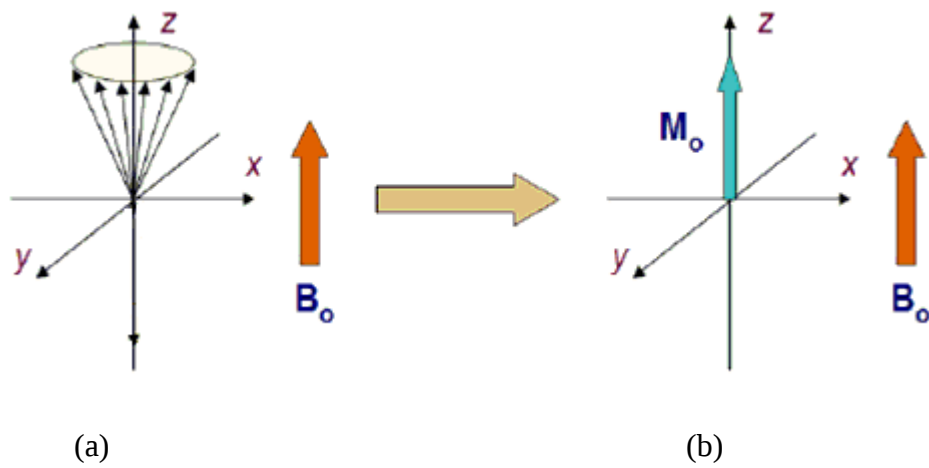


Figura 3.4. Momento magnetico risultante M_0 , parallelo al campo magnetico applicato B_0 [5].

Il segnale prodotto dalla variazione nel tempo della componente trasversale del vettore $\mathbf{M}$ è quello che viene misurato in NMR attraverso una bobina ad induzione magnetica posta in direzione ortogonale al campo esterno. Le variazioni della componente trasversale di $\mathbf{M}$ inducono nella bobina una forza elettromotrice che oscilla alla frequenza di Larmor (FID, Free Induction Decay). Il FID è caratterizzato da un'ampiezza massima che dipende dalla magnetizzazione all'equilibrio M_0 .

3.3. Il tempo di rilassamento spin-reticolo T_1

La costante di tempo T_1 caratterizza il ritorno allo stato iniziale M_0 della componente M_z del vettore di magnetizzazione macroscopica $\mathbf{M}$, che avviene nei liquidi secondo la legge esponenziale $M_z = M_0(1 - e^{-t/T_1})$ e dipende dall'efficienza con cui l'energia si trasferisce tra il sistema degli spin e l'ambiente molecolare circostante, chiamato reticolo. L'andamento qualitativo è riportato nella figura 3.5.

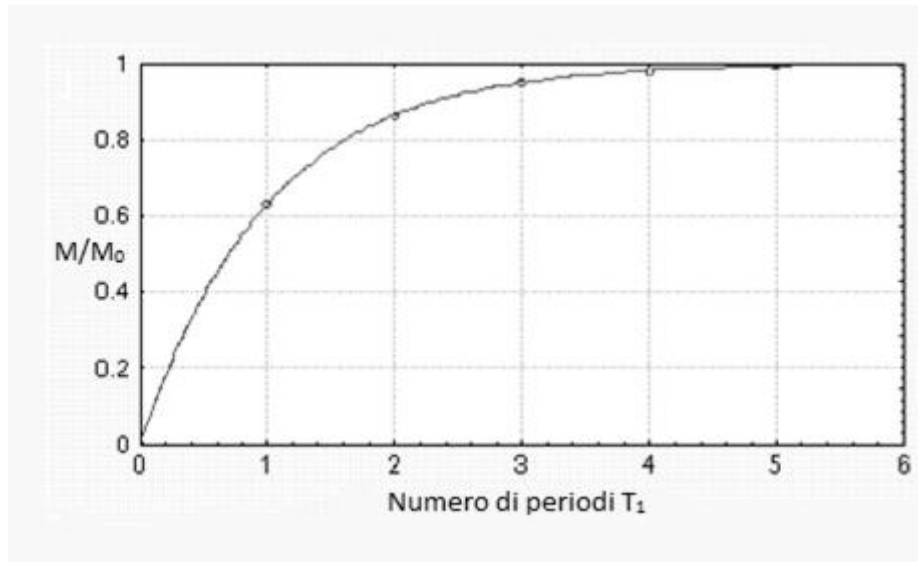


Figura 3.5. Andamento qualitativo del ritorno all'equilibrio della magnetizzazione longitudinale [6].

T_1 risulta essere legato allo spettro dei moti molecolari in base alla frequenza associata al campo magnetico statico. Il tipico comportamento di un liquido è descritta classicamente da [7][8]:

$$\frac{1}{T_1} \propto \gamma^2 B_{loc}^2 \frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} \quad (3.13)$$

dove B_{loc}^2 è il campo magnetico locale medio, fluttuante con un tempo caratteristico τ_c [7]. Attraverso il comportamento di T_1 è possibile stimare quanta parte del moto degli spin avviene alla frequenza di Larmor $\omega_0 = \gamma B_0$ e quindi contribuisce al rilassamento. Infatti se si grafica la (3.13) in funzione di τ_c questa presenterà un massimo per $1/\omega_0$, valore per il quale la velocità di rilassamento longitudinale è massimo [7]. Il confronto tra la frequenza di Larmor e il tempo di correlazione consente di introdurre, nell'ambito della teoria NMR, la distinzione tra diversi regimi dinamici [9].

3.4. Il tempo di rilassamento spin-spin T_2

Per il tempo di rilassamento trasversale T_2 si ha tipicamente [2]:

$$\frac{1}{T_2} \propto \gamma^2 B_{loc}^2 \left[\tau_c + \frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} \right] \quad (3.14)$$

che come si vede è dominato da un termine indipendente dalla frequenza. Dal rilassamento trasversale si hanno più facilmente informazioni sulla dinamica dello spin perché il termine dominante dipende direttamente da τ_c . Il decadimento della componente trasversale della magnetizzazione può essere facilmente misurato nei liquidi usando l'espressione [6]:

$$M_{xy} = M_{0xy} e^{-t/T_2} \quad (3.15)$$

L'andamento di M_{xy} è riportato nella figura 3.6.

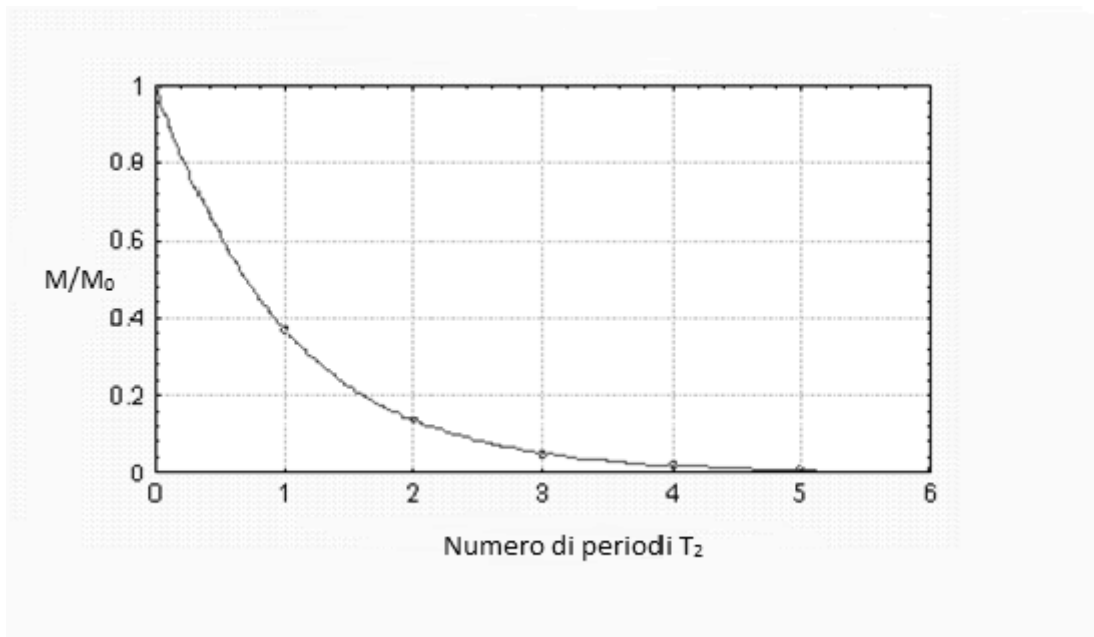


Figura 3.6. Il decadimento della componente trasversale della magnetizzazione [6].

Il processo spin-spin è di carattere entropico, dovuto alla perdita di coerenza degli spin a causa dell'interazione con i campi magnetici dipolari locali e avviene a energia costante.

I tempi di rilassamento sono legati ad alcune caratteristiche e proprietà microscopiche dei mezzi porosi, come [10]:

- al rapporto superficie / volume del poro;
- alla velocità di rilassamento superficiale (o rilassività superficiale) $\rho(r)$, ovvero all'interazione tra il fluido presente nel mezzo e le pareti del poro, che dipende dalle caratteristiche chimico-fisiche delle pareti del poro.

-alla “wettability”, che definisce il grado di affinità che ha una matrice porosa rispetto ai fluidi. Questa consente di avere informazioni sulla tendenza che un fluido ha di aderire ad una superficie solida.

Nell'ipotesi di scambio veloce tra le molecole di acqua prossime alla superficie del poro ($\tau_c \cong 10^{-8}s$) e quelle del bulk ($\tau_c \cong 10^{-12}s$), si può infatti scrivere [10]:

$$1/T_1 = 1/T_{1,bulk} + \rho_1(r) S/V \quad (3.16)$$

e un'espressione analoga si ha anche per il tempo di rilassamento trasversale [10]:

$$1/T_2 = 1/T_{2,bulk} + \rho_2(r) S/V \quad (3.17)$$

dove $\rho_{1,2}$ è il rilassamento superficiale e $T_{1,2,bulk}$ quello di bulk.

Solitamente le espressioni (3.16) e (3.17) si possono scrivere:

$$1/T_1 = \rho_1(r) S/V \quad (3.18)$$

e per il tempo di rilassamento trasversale:

$$1/T_2 = \rho_2(r) S/V \quad (3.19)$$

Le (3.18) e (3.19) rendono evidente la dipendenza dei tempi di rilassamento dal rapporto S/V del poro. Nel caso di presenza di impurezze paramagnetiche è il tempo di rilassamento trasversale T_2 ad esserne fortemente condizionato, tanto da non poter essere più preso in considerazione come parametro indicativo dei parametri geometrici del poro.

In NMR vale la seguente relazione [11]:

$$M(t) = \int P(T_{1,2}) e^{-t/T_{1,2}} dT_{1,2} \quad (3.20)$$

dove $P(T_{1,2})$ è la distribuzione di probabilità dei valori assunti dai tempi di rilassamento. La (3.20) indica come il profilo del rilassamento sia composto dalla somma di contributi di pori di varie dimensioni nella condizione in cui valgono le relazioni (3.18) e (3.19). Come vedremo in seguito, è possibile attraverso l'inversione della trasformata di Laplace (3.20) ottenere le distribuzioni dei tempi di rilassamento e quindi informazioni sulle differenti classi dimensionali dei pori costituenti i campioni analizzati.

3.5. Tecniche di misure del tempo di rilassamento longitudinale T_1

3.5.1. Inversion Recovery (IR)

Questa tecnica utilizza una sequenza di impulsi a radiofrequenza del tipo: 180_x° - τ - 90_x° -acquisizione del segnale [4][12][13]. Essa consiste in un primo impulso che ruota la magnetizzazione di 180° lungo l'asse z seguito, dopo un tempo τ , da un altro impulso a 90_x° che porta la magnetizzazione sul piano trasversale a cui segue l'acquisizione del segnale. Inizialmente i valori di τ sono molto piccoli. Successivamente, al termine di ogni acquisizione, tali valori vengono incrementati di volta in volta fino ad uguagliare il tempo in cui la magnetizzazione longitudinale raggiunge l'equilibrio. Nella figura 3.7 si riportano gli effetti della sequenza sulla magnetizzazione.

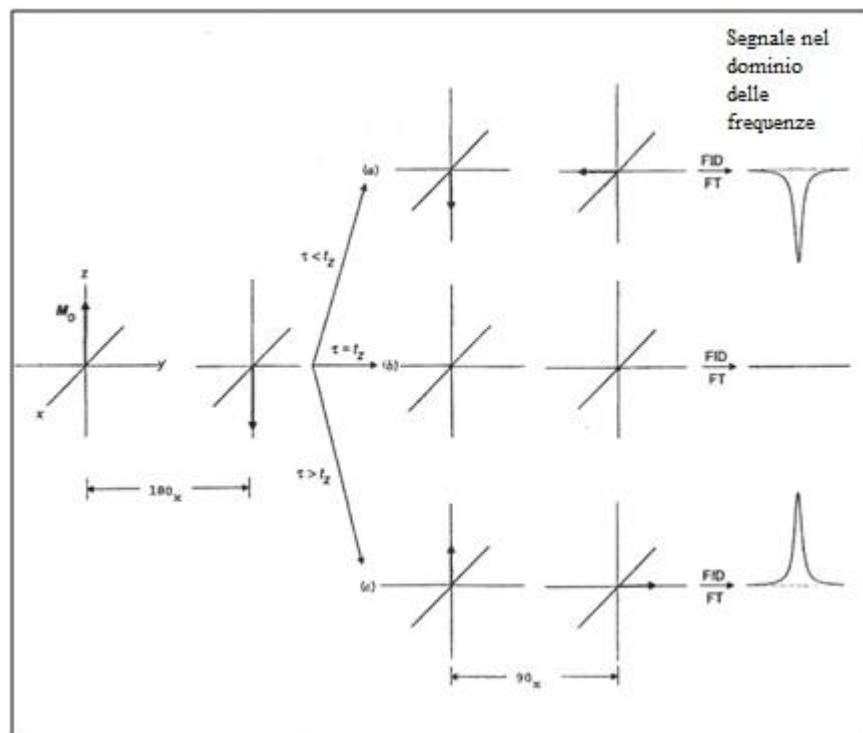


Figura 3.7. Effetti della sequenza IR sulla magnetizzazione, per la misura di T_1 [4].

3.5.2. Saturation Recovery (SR)

E' un altro metodo per misurare T_1 , che utilizza la sequenza: $90_x^\circ - \tau - 90_x^\circ -$ acquisizione del segnale [4][12][13].

L'impulso a 90_x° porta $\mathbf{M}$ dall'asse z lungo y. Aspettando un tempo τ (recovery), $\mathbf{M}$ tende a riportarsi verso l'asse z ma prima che ciò avvenga viene dato un altro impulso a 90_x° che porta la componente longitudinale di $\mathbf{M}$ nel piano x,y per poter essere rilevata. Come nell'Inversion Recovery, la sequenza si ripete variando τ ottenendo un segnale che va da zero a M_0 secondo l'equazione:

$$M_\tau = M_0 [1 - \exp(-\tau/T_1)] \quad (3.21)$$

3.6. Tecniche di misure del tempo di rilassamento trasversale T_2

3.6.1. Spin Echo

Questa tecnica utilizza per la misura di T_2 la sequenza: $90_x^\circ - \tau - 180_x^\circ - \tau -$ acquisizione del segnale [4]. Inizialmente il vettore $\mathbf{M}$ è lungo l'asse z (figura 3.8 a), dopodiché, applicando l'impulso a 90_x° , $\mathbf{M}$ viene deflessa lungo l'asse y (figura 3.8 b). Al termine dell'impulso alcuni nuclei, a causa del campo magnetico $\mathbf{B}_0$ non omogeneo, cominceranno in media a muoversi più velocemente della frequenza di Larmor (ruotando in senso orario e indicati con + in figura 3.8 c) mentre altri si muoveranno in media più lentamente (ruotando in senso antiorario e indicati con - in figura 3.8 c) [4]. Questo comporta un'apertura a ventaglio degli spin nel piano x,y provocando una diminuzione della magnetizzazione trasversale. Dopo un tempo τ si applica un altro impulso, a 180° , lungo l'asse x, per cui gli spin continueranno a precedere alla stessa frequenza e con lo stesso senso di rotazione in modo tale da annullare lo sfasamento (3.8 d). Raggiunta la rifocalizzazione (3.8 e), al tempo 2τ , si rileva il segnale di eco. All'aumentare del tempo, gli spin cominceranno di nuovo a sfasarsi ed il segnale di eco diminuirà (figura 3.9). Pertanto i dati sperimentali del decadimento del segnale vengono ottenuti ripetendo la sequenza Spin-Echo aumentando di volta in volta il valore di τ e prelevando, da ogni sequenza, il segnale di eco al tempo 2τ .

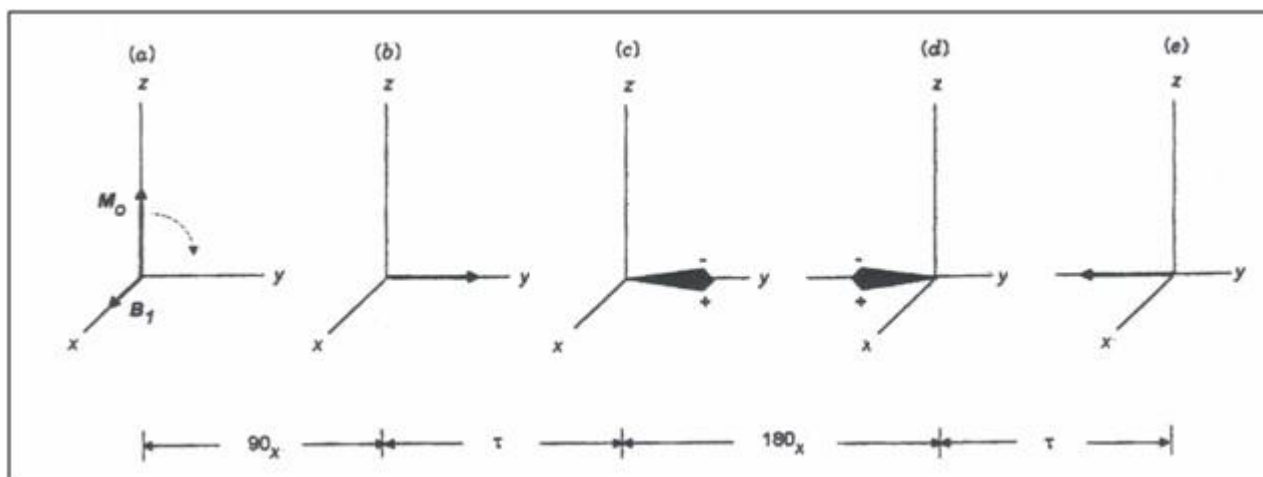


Figura 3.8. Effetti della sequenza di spin-echo per la misura di T_2 [4].

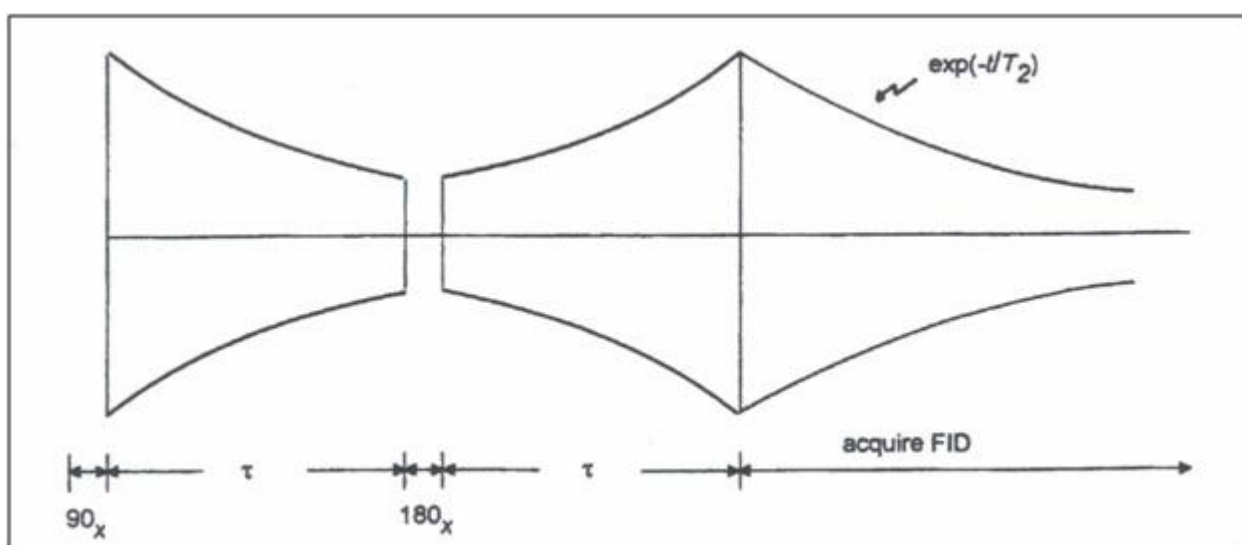


Figura 3.9. Effetto dello sfasamento degli spin sul segnale [4].

3.6.2. Carr Purcell

La sequenza Carr Purcell ($90^\circ_x - [\tau - 180^\circ_x - \tau]_n$) consiste nel ripetere in un singolo esperimento la sequenza $\tau - 180^\circ_x - \tau$ per un numero finito n di volte. Il segnale è costruito valutando le diminuzioni in ampiezza del segnale di eco che si ottengono al tempo 2τ , 4τ , ... le quali formano l'involuppo del segnale dipendente dal tempo T_2 (figura 3.10) [4]. Mentre con la Spin Echo si costruisce il segnale di rilassamento per punti, ovvero per ottenere il punto successivo si deve ripetere l'intera sequenza incrementando il valore di τ , la Carr Purcell costruisce il segnale tutto in una volta durante una singola misura e il valore di τ è scelto in modo tale da contrastare ogni probabile contributo al

rilassamento provocato da fenomeni diffusivi che in campi disomogenei implicherebbero un rilassamento più veloce [4][14].

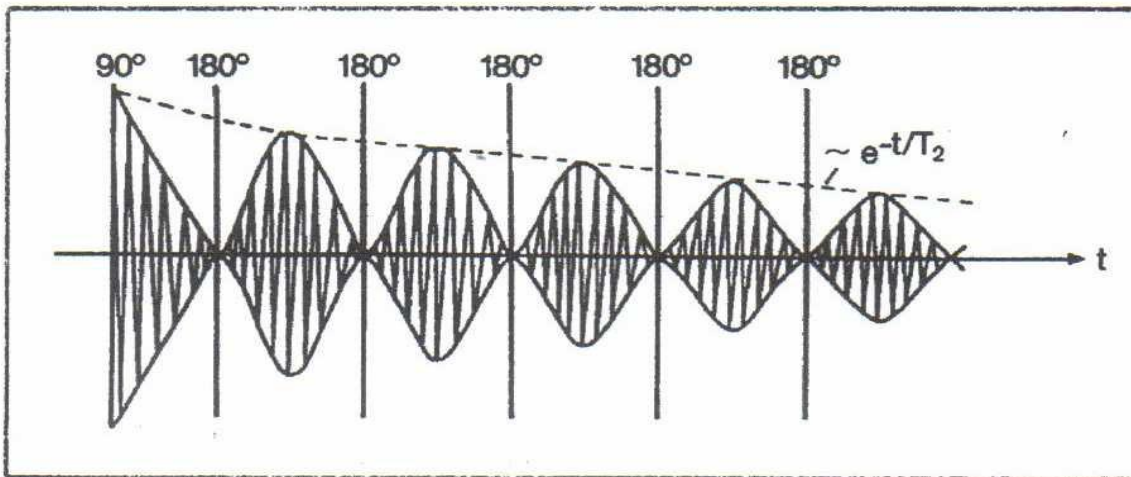


Figura 3.10. Involucro del segnale nella tecnica Carr-Purcell [4].

3.6.3. Carr Purcell Meiboom Gill (CPMG)

Questa tecnica utilizza la sequenza: $90^\circ_x - [\tau - 180^\circ_y - \tau]_n$ [2]. Essa è simile alla Carr Purcell, solo che l'impulso a 180° viene dato lungo y anziché lungo x in modo da ottenere la rifocalizzazione del segnale lungo x e questo comporta la media degli errori che possono essere commessi sulla centratura dell'impulso di 180° .

3.7. La Diffusione

Il termine diffusione indica il moto caotico e disordinato delle molecole di un sistema per effetto dell'agitazione termica (moto Browniano).

Lo spostamento quadratico medio delle molecole, in un mezzo isotropo e nell'intervallo di tempo t , è espresso dalla relazione di Einstein-Smoluchowski [15][16]:

$$\langle (\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)^2 \rangle = 6Dt \quad (3.22)$$

dove D è il coefficiente di diffusione che si misura in m^2/s .

3.8. Misura NMR del coefficiente D

Una particolare sequenza di impulsi utilizzata in spettroscopia NMR è la sequenza PFGSE (Pulsed Field Gradient Spin Echo), in cui a una sequenza spin-echo si aggiungono gradienti di campo magnetico, di ampiezza G , intervallati da un impulso a 180° . Il tempo di applicazione di ogni gradiente è δ , mentre si indica con Δ il tempo che intercorre tra le applicazioni dei due gradienti (detti gradienti di diffusione) (figura 3.11). Con 2τ si indicherà il tempo totale di applicazione.

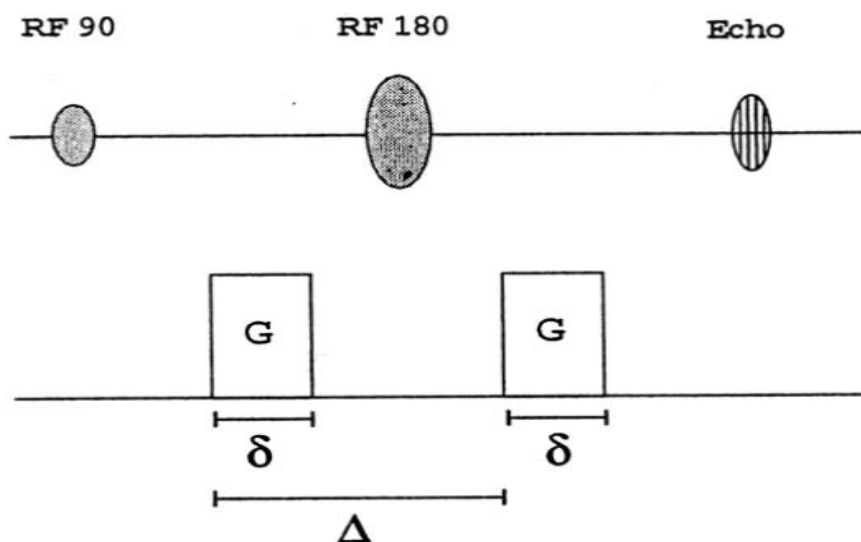


Figura 3.11. Sequenza PFGSE con i due gradienti di diffusione G applicati per un intervallo δ e distanziati tra loro di un tempo Δ [15].

Una misura di diffusione richiede che le molecole siano tracciabili perché il loro moto possa essere seguito. Gli impulsi di gradiente nella sequenza PFGSE sono utilizzati appunto per creare tale dipendenza spaziale, nell'approssimazione dell'impulso di gradiente stretto (narrow pulse approximation) in cui $\delta \ll \Delta$.

Il segnale PFGSE è legato al coefficiente di diffusione dalla relazione [17][18]:

$$E(q, \Delta) = \exp(-q^2 D \Delta) = \exp(-\gamma^2 \delta^2 G^2 D \Delta) \quad (3.23)$$

dove q è il modulo del vettore d'onda e vale $q = \gamma \delta G$ [17]. L'equazione (3.23) è nota come equazione di Stejskal-Tanner per l'attenuazione del segnale d'eco per effetto del moto browniano in caso di diffusione libera [19]. D è il coefficiente di autodiffusione. Per impulsi di gradienti finiti (δ confrontabile con Δ), nella (3.23) Δ è sostituito da $(\Delta - \delta/3)$ [17].

3.9. La diffrazione NMR

Il moto molecolare in un fluido intrappolato in un poro è fortemente dipendente dalla scala dei tempi [17]. Consideriamo una molecola con coefficiente di autodiffusione D in un poro sferico di diametro a . Per impulsi PFGSE in cui $\Delta \ll a^2/D$, l'attenuazione dell'eco sarà quello caratteristico del moto browniano eccetto che per una piccola frazione di molecole vicine alle pareti del poro (nel caso dell'acqua il coefficiente di autodiffusione o di bulk è $2.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$). Per $\Delta \gg a^2/D$ tutte le molecole, indipendentemente dalla loro posizione di partenza, possono essere trovate, con uguale probabilità, in qualsiasi parte del poro. L'equazione che descrive il segnale PFGSE in questo caso ha un'analogia con l'ottica, come è stato dimostrato nel caso di un poro rettangolare in cui è identica al pattern d'intensità di diffrazione di una singola fenditura [20][21][22]. Anche per pori sferici tale analogia è stata dimostrata [23][24].

Nel caso in cui la diffusione avviene in compartimenti interconnessi l'espressione che descrive l'intensità del segnale in un esperimento PFGSE dipende anche da una funzione periodica spaziale che caratterizza l'interconnettività [25][26].

Dalla posizione dei minimi di diffrazione del grafico del segnale di eco attenuato in funzione di q si risale alla dimensione media dei pori. Quest'ultima è infatti inversamente correlata al valore del minimo di diffrazione [23][25].

Per la scelta dei minimi occorre fare opportune considerazioni statistiche che consentono di ritenere due punti consecutivi del grafico di diffrazione statisticamente differenti [23].

3.10. La tecnica PFG-STE

Per misure in cui i tempi di rilassamento trasversali sono piccoli è più opportuno utilizzare la sequenza denominata PFG-STE (Pulsed Field Gradient Stimulated Echo). A differenza della PFGSE, essa ha tre impulsi a radiofrequenza di 90_x° . L'eco avviene ad un tempo pari a τ_1 dopo il terzo impulso a RF di 90_x° (τ_1 è anche il tempo che intercorre tra i primi due impulsi a 90_x°). I due impulsi di gradiente sono attivati dopo il primo ed il terzo impulso a RF (Figura 3.12) [4][12][13].

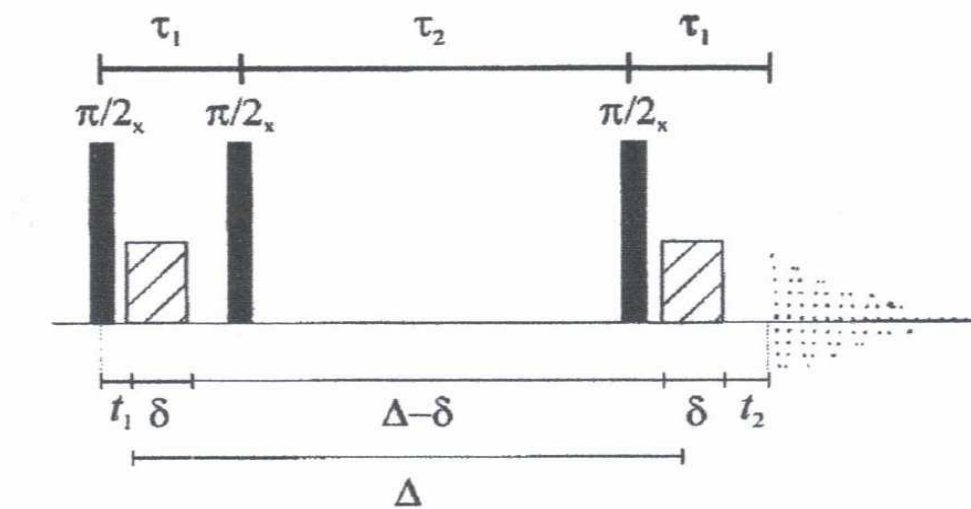


Figura 3.12. Sequenza PFG-STE [4].

A differenza della PFGSE, la tecnica PFG-STE fa in modo che nell'intervallo τ_2 (tempo tra il secondo ed il terzo impulso a 90_x°) il rilassamento dipenda dal T_1 e non dal T_2 . Questo consente di utilizzare tempi di osservazioni molto più lunghi, il T_1 è sempre più grande del T_2 tranne che nei liquidi bulk in cui è uguale.

3.11. Diffusione in un sistema confinato

Non appena il tempo Δ è confrontabile con a^2/D (con a dimensione media dei pori) una certa frazione di particelle che diffondono sentirà l'effetto del contorno e lo spostamento quadratico medio di una molecola non varierà più in modo lineare con Δ [26]. Si introduce quindi il coefficiente di diffusione apparente D_{app} che è in grado di fornire, attraverso esperimenti PFG-STE, informazioni sulla dimensione media dei pori in cui avviene la diffusione molecolare. Mitra ed altri [26] definirono tale coefficiente come:

$$D_{app}(\Delta) = \langle (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 \rangle / 6\Delta \quad (3.24)$$

che per tempi brevi (ma confrontabili con a^2/D) può essere riscritto come [26]:

$$D_{app}(\Delta) = D [1 - 4S(D\Delta)^{1/2}/9\sqrt{\pi}V + \dots] \quad (3.25)$$

dove S/V è il rapporto superficie/volume del poro. Così per tempi brevi il comportamento delle molecole non è sensibile ai dettagli della geometria ma dipende (attraverso $1/a$) dalle dimensioni medie del poro. Per tempi sufficientemente lunghi, il coefficiente di diffusione apparente tende ad un valore limite dato da D/γ dove γ è la tortuosità del mezzo [10]. Infatti se per $\Delta \rightarrow \infty$ ($\Delta \gg \frac{a^2}{D}$) D_{app} tende ad zero, allora le molecole sono confinate all'interno di pori isolati mentre se tende ad un valore asintotico finito l'acqua diffonde in un mezzo poroso ben connesso [27].

Per quanto riguarda l'andamento dei cammini quadratici medi in funzione del tempo, se l'andamento si stabilizza da un certo Δ in poi si ha un sistema poroso con pori isolati; se invece continua a crescere, si ha un sistema poroso con porosità interconnesse [28].

3.12. Diffusione anomala

Finora si è parlato di sistemi in condizioni di equilibrio. Per sistemi lontani dall'equilibrio alcuni esperimenti (il primo condotto da Solomon, Weeks e Swinney nel 1994, il secondo da Weeks, Urbach e Swinney nel 1996) hanno messo in evidenza la differenza tra diffusione normale e diffusione anomala. Tali esperimenti mostrarono come nel caso di diffusione normale, che avviene principalmente in fluidi all'equilibrio, le traiettorie delle particelle sono caratterizzate da irregolari, ma piccoli, steps, simili a quelli riportati nella figura 3.14 a, mentre nel caso di sistemi lontani dall'equilibrio le particelle risultano intrappolate per tempi lunghi in aree spazialmente ristrette o subiscono “lunghi voli spaziali” (voli di Levy, figura 3.14 b).

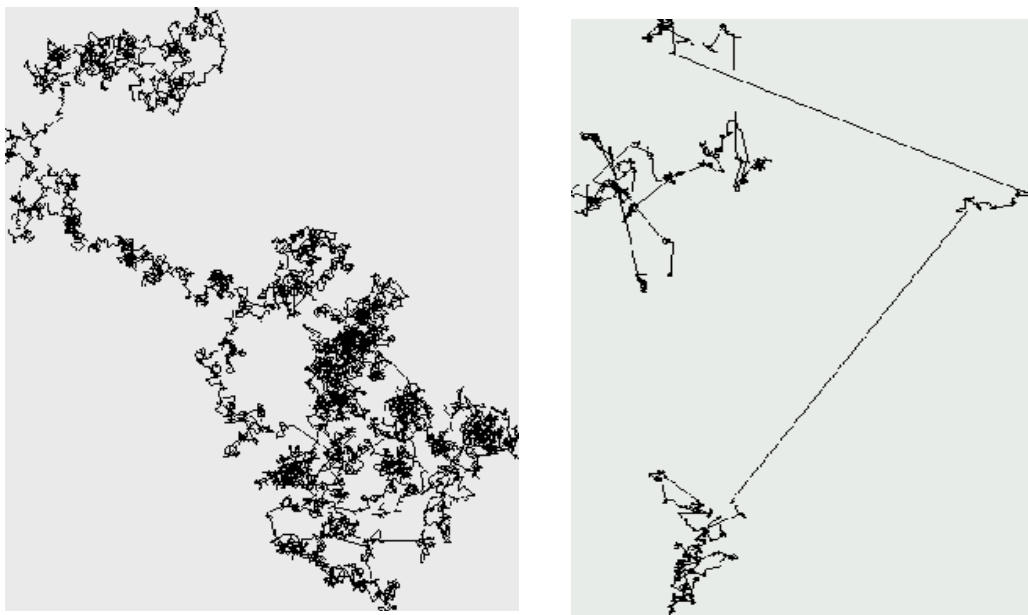


Figura 3.14. La differenza tra diffusione normale (a sinistra) e anomala (a destra). Nel caso di diffusione anomala lunghi voli si alternano all'intrappolamento di particelle in regioni localizzate, in contrasto con una distribuzione più omogenea della diffusione normale [29].

Un modo di caratterizzare la diffusione è stato quello di definire lo spostamento quadratico medio come [29]:

$$\langle r^2(t) \rangle \approx t^\alpha \quad (3.26)$$

e di classificarla attraverso l'indice di scala α . Il caso di $\alpha=1$ è il caso di diffusione normale, tutti gli altri casi rientrano nella diffusione anomala. Il caso in cui $\alpha > 1$ caratterizza i processi super-diffusivi, incluso il caso particolare di $\alpha=2$ che è detta diffusione balistica, in quanto a parità di tempo la distanza dal punto di partenza che una particella casuale raggiunge è maggiore rispetto al caso diffusivo normale, mentre il caso $\alpha < 1$ caratterizza processi sub-diffusivi, caratterizzati da una concentrazione maggiore di ostacoli.

Bibliografia Capitolo 3

- [1]. P.T. Callaghan, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*, Clarendon Press, Oxford, 1991.
- [2]. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1983.
- [3]. A. Gambaro, *Risonanza Magnetica Nucleare: appunti di lezione*, Stan's library, vol II, 2008, DOI: 10.3247/sl2nmr08.013.
- [4]. A. Fraccaro, *Nuove tecniche NMR-TD per lo studio dei materiali porosi*, 2009/2010.
- [5]. Appunti dell'Università di Perugia, *Utilizzo della Risonanza Magnetica Nucleare per misurare il rapporto giromagnetico del nucleo di idrogeno*, 2008/2009.
- [6]. G. Ginami, *Analisi delle Tecniche di Elaborazione dell'Immagine nella Risonanza Magnetica*, 2009/2010.
- [7]. A.T. Watson, C.T.P. Chang, *Characterizing Porous Media with NMR Methods*, DOI:10.1016/S0079-6565(97)00053-8, 1997.
- [8]. E. Fukushima, S. B. W. Roeder, *Experimental Pulse NMR: A nuts and bolts approach*, Addison-Wesley, DOI: 10.1016/0307-4412(82)90186-8, 1982.
- [9]. J. Klafter, J. M. Drake, *Molecular dynamics in restricted geometries*, Wiley, 1989.
- [10]. R. L. Kleinberg, W. E. Kenyon, P.P. Mitra, *Mechanism of NMR Relaxation of Fluids in Rock*, DOI:10.1006/jmra.1994.1112, 1994.
- [11]. M. H. Cohen, K.S. Mendelson, *Nuclear magnetic relaxation and the internal geometry of sedimentary rocks*, J. Appl. Phys. 53, 1127 (1982); <http://dx.doi.org/10.1063/1.330526>.
- [12]. R. S. Macomber, *A complete introduction to modern NMR spectroscopy*, John Wiley e Sons, INC, ISBN: 978-0-471-15736-6, 1998.
- [13]. J. B. Lambert, Eugene P. Mazzola, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. An introduction to principles, application and experimental methods*, Pearson education, INC, ISBN-13: 978-0130890665, 1999.
- [14]. V. Tudisca, *La funzione densità di probabilità correlata dei tempi di rilassamento per la caratterizzazione NMR di ceramiche archeologiche*, 2008/2009.
- [15]. G. Pieroni, *Nuove Metodologie per l'Analisi e Visualizzazione di Fibre Nervose Partendo da Immagini di Diffusione con Risonanza Magnetica*, URN: etd-04142009-180710, 2004.
- [16]. T.S.Gardner, Scott A. Willis, N.N.Yadav, G.Zheng, W. S. Price, *NMR Diffusion Measurements of Complex Systems*, University of Western Sydney, 2009.

- [17]. P.T.Callaghan, A.Coy ed altri, *Diffusion in porous systems and the influence of pore morphology in pulsed gradient spin-echo nuclear magnetic resonance studies*, <http://dx.doi.org/10.1063/1.463979>, 1992.
- [18]. J. Karger, W. Heink, *The propagator representation of molecular transport in microporous crystallites*, doi:10.1016/0022-2364(83)90094-X, 1983.
- [19]. W.S.Price, *NMR Studies of Translational Motion*. Cambridge University Press, ISBN-13: 9780521806961.
- [20]. D.C. Champeney, *Fourier Transformation and their Physical Applications*, New York,1982.
- [21]. D.G. Cory and A.N.Garroway, *Measurement of Translational Displacement Probabilities by NMR: an indicator of compartmentation*, DOI: 10.1002/mrm.1910140303, 1990.
- [22]. P.T.Callaghan, *NMR Imaging,nmr diffraction and applications of pulsed gradient spin echoes in porous media*, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0730-725X\(96\)00152-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0730-725X(96)00152-X), 1996.
- [23]. A. M. Torres, R. J. Michniewicz, B. E. Chapman, G.A.R. Young, P.W. Kuchel, *Characterisation of erythrocyte shapes and sizes by nmr Diffusion-Diffraction of water: correlations with electron micrographs*, DOI: 10.1016/S0730-725X(98)00005-8, 1998.
- [24]. P.W. Kuchel, R.J Vaughan, *Average lengths of chords in square*, Math.Mag.54, 1981.
- [25]. P.T. Callaghan, *Pulsed gradient spin -echo NMR for planar, cylindrical, and spherical pores under conditions of wall relaxation*, doi:10.1006/jmra.1995.1055.
- [26]. P. P. Mitra, P. N. Sen, L. M. Schwartz, *Short-time behavior of the diffusion coefficient as a geometrical probe of porous media*, DOI:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.47.8565>.
- [27]. L. L. Latour, R. L. Kleinberg, P.P. Mitra, C. H. Sotak, *Pore size distribution and tortuosity in heterogeneous porous media*, DOI:10.1006/jmra.1995.1012.
- [28]. Paul T. Callaghan, *Translational Dynamics & Magnetic Resonance, Principles of Pulsed Gradient Spin Echo NMR*, Editore: Oxford University Press, 2011.
- [29]. L. Vlahos, H. Isliker , Y. Kominis, K. Hizanidis, *Normal and Anomalous Diffusion: A Tutorial*, 2008.

Capitolo 4

Strumentazione e setting degli strumenti

4.1. NMR MOUSE

L’NMR MOUSE (NMR Mobile Universal Surface Explorer), detto anche NMR single-side, è uno strumento NMR a basso campo che utilizza come sonda l’atomo di idrogeno delle molecole d’acqua. Utilizzando questo strumento si può studiare una vasta gamma di materiali come, ad esempio, le ceramiche, le resine, i materiali organici, i pigmenti pittorici, il legno, la carta [1][2].

La caratteristica principale di questo strumento è quello di analizzare campioni di qualunque forma e volume in maniera non distruttiva [3]. Inoltre la sonda, avendo dimensioni ridotte ($5 \times 5 \times 10$) cm³ e peso pari a 2,5 Kg, è facilmente trasportabile per poter effettuare misure in situ ed è pertanto di largo uso nel campo dei beni culturali (oltre alla sonda, la strumentazione trasportabile è composta anche da un’unità elettronica e da un computer portatile) (figura 4.1).



Figura 4.1. NMR- MOUSE.

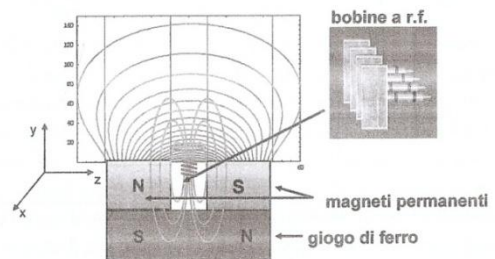


Figura 4.2. Il magnete permanente e la bobina [4].

La sonda è costituita da due magneti permanenti che generano un campo magnetico statico ($B_0 \approx 0,4$ T), racchiusi in un giogo ferroso che funziona da guida di flusso (figura 4.2). I due magneti sono separati da uno spazio in cui viene inserita una bobina a radiofrequenza. La bobina induce il campo di eccitazione B_1 e acquisisce il valore della magnetizzazione M al variare del tempo (vedesi capitolo 3). Lo spessore di penetrazione all’interno del campione da analizzare è variabile a seconda della bobina utilizzata. Infatti lo strumento ha tre tipi di bobine che possono essere cambiate in base all’esigenza dell’indagine. Le tre bobine sono da 0-2 mm, da 3-5 mm e da 7-9 mm. In questa tesi è stata utilizzata la bobina da 0-2 mm, la cui frequenza di risonanza è di 17,8 MHz e che eccita un

volume pari a circa $(0,2 \times 2,0 \times 0,8)$ cm³. Questa bobina è quella che ha il miglior rapporto segnale/rumore. L’NMR MOUSE, come si vede in figura 4.1, è gestito attraverso un computer portatile che permette di impostare i parametri della misura.

4.1.1. Scelta e impostazione dei parametri dell’NMR-MOUSE

I risultati sperimentali ottenuti con il MOUSE, mediante opportune elaborazioni, forniscono le mappe di correlazione bidimensionali dei tempi di rilassamento T_1 - T_2 . Attraverso questa correlazione si ha la distribuzione dei tempi di rilassamento $P(T_1, T_2)$ associabili alle differenti popolazioni di spin presenti nel campione. La sequenza a radiofrequenza utilizzata per le misure di correlazione (T_1 - T_2) è la Sat-CPMG [5][6]:

$$[saturazione - t_1 - \frac{\pi}{2} - \frac{t_E}{2} - \left(\pi - \frac{t_E}{2} - acquisizione - \frac{t_E}{2} \right) n]$$

costituita da una prima sequenza di Saturation Recovery (vedesi capitolo 3), ovvero da una serie d’impulsi $\left(\frac{\pi}{2}\right)$ che ruotano la magnetizzazione iniziale di un angolo di 90° portandola dall’asse z sull’asse y, separati da un intervallo di tempo T_s che decresce geometricamente come $\frac{1}{m}$ (con $m=1, \dots, 10$), seguita da un intervallo di tempo t_1 che viene incrementato, tra una misura e l’altra, in modo non lineare attraverso un fattore moltiplicativo che può essere impostato mediante il software dell’NMR MOUSE (figura 4.3). In questo modo l’evoluzione della magnetizzazione è governato dal rilassamento longitudinale. Al termine della saturation recovery viene applicata una sequenza CPMG (vedesi capitolo 3) che permette di misurare il rilassamento trasversale. Il numero n di echi è scelto in modo tale da rilevare il completo decadimento del segnale (figura 4.3) [7][8].

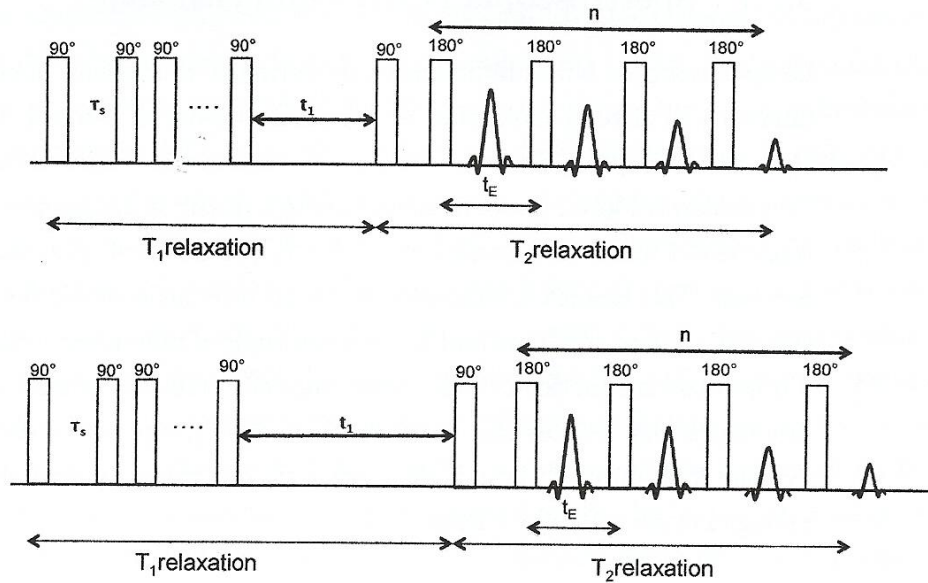


Figura 4.3. Schema dell'evoluzione della Sequenza d'impulsi SAT-CPMG [4].

I parametri impostati per la misura sono:

Scans: indica il numero di acquisizioni N effettuate per ogni punto per aumentare il rapporto segnale/rumore che cresce con $\sqrt{N}$. All'aumentare di N la durata della misura aumenta. In questo lavoro il numero di scansioni è pari a 1024.

Recycle delay: è il parametro che indica il tempo di recupero, tempo necessario perché la magnetizzazione torni all'equilibrio. Il valore scelto per questo parametro deve essere maggiore del tempo di rilassamento T_1 . Il valore tipico è circa $5T_1$: per i campioni analizzati in questa tesi è 2 s.

Gain: è il valore di amplificazione elettronica del segnale. Questo valore è diverso a seconda della bobina utilizzata. In questo lavoro è pari a 100.

Number of echoes: è il numero di echi, ossia il numero degli impulsi a 180° che vengono inviati per la misura del T_2 . Il numero degli echi influisce sulla durata della misura e può essere incrementato per visualizzare con maggiore dettaglio l'andamento del segnale FID (Free Induction Decay). Il numero di echi in questo lavoro è pari a 500.

First recovery delay: è il primo tempo di recupero, t_1 , nella *Saturation recovery* ed è pari a 0,1 ms.

Last recovery delay: è l'ultimo tempo di recupero nella *Saturation recovery*. La scelta di questo parametro è importante per effettuare un campionamento completo del rilassamento longitudinale e la sua durata è stata fissata a 4 s.

Increment factor: è il fattore moltiplicativo che incrementa il tempo di *recovery* (t_1) nella Sat-CPMG, pari a 1,3 ms.

Secondo i parametri appena riportati, il tempo necessario per eseguire ogni misura di T_1 - T_2 è di quasi 29 ore per campione.

4.1.2. Elaborazioni ottenute con l’NMR-MOUSE

I dati ottenuti dallo strumento NMR-MOUSE mediante la sequenza Sat-CPMG devono essere opportunamente elaborati per ottenere le mappe di correlazione bidimensionale di T_1 - T_2 che vedremo nel capitolo 6. Lo spettro di correlazione di T_1 - T_2 si ottiene mediante un’inversione di Laplace bidimensionale dei dati sperimentali. Tale inversione permette di ottenere la distribuzione $P(T_1, T_2)$ dei tempi di rilassamento (3.20).

La distribuzione più probabile è determinata dal fatto che l’algoritmo di elaborazione si avvale di un parametro di regolarizzazione (o di smoothing) α . Quest’ultimo è scelto in modo da minimizzare l’errore del fit e la varianza del rumore sperimentale in modo che nelle mappe di correlazione si possano distinguere tutte le popolazioni differenti di spin [6][7].

Il vantaggio delle mappe di correlazione bidimensionali, rispetto alle rappresentazioni tradizionali dei tempi di rilassamento, consiste nel risolvere alcune ambiguità che potrebbero presentarsi. Ad esempio le bidimensionali consentono di risolvere eventuali sovrapposizioni dei picchi, presenti nelle mappe relative al T_1 o al T_2 [5].

4.2. Spettrometro NMR in alta risoluzione

Le misure di diffusione sono state effettuate mediante uno spettrometro Bruker Avance 300 MHz dotato di un’unità a z-gradiente di campo ultra intenso (max intensità nominale: $1200 \frac{G}{cm}$) [9].

Questo tipo di gradiente permette di monitorare tempi di diffusione tra $(10^{-9}-10^{-14}) \frac{m^2}{s}$. Il magnete dell’Avance 300 genera un campo magnetico di 7,4 T. I criomagneti sono in grado di raggiungere campi più alti e più omogenei rispetto ai normali elettromagneti. Queste caratteristiche danno la possibilità di avere una maggiore sensibilità e risoluzione nelle misure.

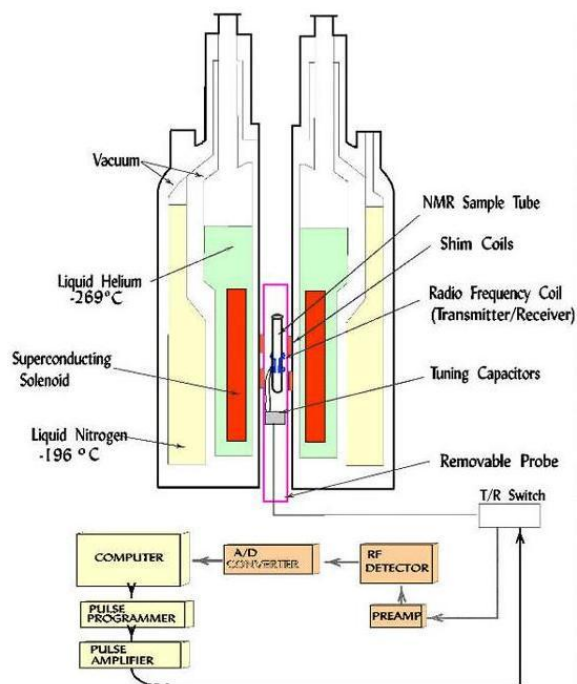


Figure 4.4. e 4.5. Spettrometro Bruker Avance 300 MHz e rappresentazione schematica dello spettrometro [10].

Il campione cartaceo da analizzare prima di essere inserito all'interno del magnete viene tagliato in piccole strisce di larghezza di 4 mm e di lunghezza 4 cm per un totale di 10 strisce, idratato per 24 ore (tempo necessario per arrivare alla saturazione) e quindi inserito in una provetta (figura 4.6).



Figura 4.6. Provetta contenente il campione di carta insieme allo spinner.

La temperatura dei campioni può essere controllata. Durante le nostre misure la temperatura è stata fissata a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

4.2.1. Scelta e impostazione dei parametri per le misure di diffusione

Per le misure di diffusione è stata utilizzata una sequenza PFG-STE (capitolo 3). Tale sequenza è stata scelta perché il rilassamento trasversale della carta è molto veloce. Infatti nei campioni utilizzati ci sono componenti della magnetizzazione che mostrano tempi T_2 quasi nell'ordine di 100 μs .

I parametri tipici impostati sono:

δ : durata dei gradienti, pari a 1,4 ms.

Δ : intervallo di tempo che intercorre tra gli impulsi di gradiente; per ogni campione varia da 10 ms fino a 60 ms (con intervalli di 5 ms).

τ : intervallo di tempo che intercorre tra i primi due impulsi a radio frequenza, pari a 2 ms.

Numero di scansioni (Number of scans): numero di scansioni fatte per ogni step di gradiente; è pari a 256.

Numero di step di gradiente (Number of gradient steps): per osservare, al completo, il decadimento dell'ampiezza del segnale di eco in funzione dell'intensità del gradiente è stato posto pari a 20.

Valore iniziale del gradiente (Gradient start value): l'intensità minima dei gradienti è stata posta uguale a 0 G/cm. Da questo valore partono i 20 step di gradiente per arrivare al valore massimo.

Valore massimo del gradiente (Maximum gradient value): è l'intensità massima dei gradienti pari a 1050 G/cm.

Seguendo i parametri appena riportati, il tempo necessario per eseguire ogni misura ad un certo big delta (Δ) è di quasi 4 ore e 20 min. Per una serie completa di misure a diversi big delta, per ogni campione, si ha una durata totale della misura di quasi 48 ore.

4.2.2. Elaborazione dei dati ottenuti mediante la diffusione

Dopo aver effettuato le misure per ogni campione, a diversi valori di Δ , si ottiene l'andamento delle ampiezze dei segnali di eco stimolato in funzione del gradiente del campo magnetico esterno.

Su questi dati è stato effettuato un fit con il decadimento Stejskal-Tanner-Kärger a due fasi in scambio lento [7].

$$E(q, \Delta) = E_1(0, \Delta) e^{-q^2 D_1 \Delta} + E_2(0, \Delta) e^{-q^2 D_2 \Delta}$$

In questa equazione $q = \gamma \delta G$, $E(q, \Delta)$ è l'ampiezza del segnale, Δ è il tempo di volo degli spin, δ è la durata del gradiente, G è l'intensità del gradiente, D è il coefficiente di diffusione apparente e γ è il rapporto giromagnetico. Questo tipo di fit permette di ottenere i coefficienti di diffusione apparente D_1 e D_2 relativi alle due popolazioni d'acqua associabili alle regioni amorfe delle microfibrille cellulosiche. E_1 e E_2 rappresentano la frazione attribuita ad ogni popolazione [7].

Nel capitolo 6 si riportano le analisi dei dati che ci hanno consentito di comprendere i cambiamenti strutturali subiti da ogni campione. Vedremo infatti come, studiando il rapporto dell'attenuazione del segnale di eco ($\frac{E(q, \Delta)}{E(0, \Delta)}$) in funzione di q^2 , si ha la possibilità di vedere se la diffusione è ristretta

oppure no [11] mentre dall'andamento del rapporto dell'attenuazione del segnale di eco ($\frac{E(q, \Delta)}{E(0, \Delta)}$) in funzione di q si ha la possibilità di valutare la dimensione media dei pori (mediante il primo minimo di diffrazione) e quindi le conseguenti variazioni morfologiche subite dai campioni in seguito ai differenti trattamenti subiti [7].

Dall'andamento dei coefficienti di diffusione in funzione del tempo di volo (Δ) si identificheranno le diverse popolazioni d'acqua presenti nella struttura cartacea mentre studiando il rapporto tra i diversi coefficienti di diffusione dei campioni si valuterà la connettività fra i pori al variare dei campioni. Si ricorda che la tortuosità (γ) è definita come [7]:

$$\lim_{\Delta \rightarrow \infty} \frac{D_{app}(\Delta)}{D_0} = \frac{1}{\gamma}$$

dove D_0 è il coefficiente di diffusione dell'acqua libera, definito come $D_0 = D_{app}(\Delta \rightarrow 0)$ mentre $D_{app}(\Delta)$ è il coefficiente di diffusione apparente al tempo $t = \Delta$. Considerando che sperimentalmente è inaccessibile arrivare a calcolare il valore del coefficiente di diffusione corrispondente a valori di $\Delta \rightarrow 0$, si è avviato a tale limite calcolando le variazioni della connettività rispetto a quelle di un campione di riferimento dato dal campione non trattato (carta Whatman n.5).

Questo tipo di considerazione è accettabile dal momento che il valore di D_0 non dipende dalle caratteristiche strutturali del campione quando il valore di Δ è molto piccolo, perché in queste condizioni il tempo a disposizione delle molecole d'acqua è talmente piccolo che non hanno il tempo di risentire dell'effetto delle pareti [7]. A questo punto si valuterà il rapporto fra i coefficienti di diffusione dei differenti campioni mediante il rapporto seguente, riportato come esempio per il caso del campione acidificato:

$$R(AC) = \frac{D_{app}(\infty)_{AC}}{D_{app}(\infty)_{TQ}} = \frac{\gamma(TQ)}{\gamma(AC)}$$

dove $R(AC)$ è la connettività del campione acidificato rispetto al campione non trattato TQ e $\frac{\gamma(TQ)}{\gamma(AC)}$ è il rapporto fra la tortuosità dei due campioni. Questo tipo di studio ci permetterà di osservare le variazioni morfologiche attraverso la variazione delle connettività [7].

Oltre al fit precedente, nel capitolo 6, si farà un'ulteriore analisi dei dati utilizzando il modello Stejskal-Tanner-Kärger ma senza imporre una relazione che specifichi il tipo di dipendenza temporale esistente tra cammino quadratico medio $\langle r^2 \rangle$ e il coefficiente di diffusione, secondo l'equazione seguente [12]:

$$\frac{E(q, \Delta)}{E(0, \Delta)} = p e^{-q^2 \frac{\langle r_1^2 \rangle}{6}} + (1 - p) e^{-q^2 \frac{\langle r_2^2 \rangle}{6}}$$

dove $\frac{E(q, \Delta)}{E(0, \Delta)}$ è il rapporto dell'attenuazione del segnale di eco, p è la frazione di popolazione associata ad una delle due componenti dell'acqua mentre $(1 - p)$ è quella associata alla seconda popolazione, q^2 è pari a $(\gamma \delta G)^2$ e infine $\langle r_1^2 \rangle$ e $\langle r_2^2 \rangle$ sono i cammini quadratici medi delle due componenti d'acqua presenti nella struttura cartacea. Graficando le variazioni del cammino quadratico medio delle molecole di acqua presenti in ogni campione in funzione dei tempi di volo (Δ) si possono osservare due tipi di andamento possibili: se l'andamento si stabilizza da un certo Δ in poi, si ha un sistema poroso con pori isolati; se invece continua a crescere, si ha un sistema poroso con porosità interconnesse. Inoltre nel caso di pori interconnessi (come vedremo essere in questo caso di studio), variazioni del valore del coefficiente angolare della retta di tendenza dei dati indicano variazioni strutturali dovute al trattamento subito dai campioni [13].

Andremo ad analizzare i dati anche dal punto di vista di una diffusione anomala [14]. In questo caso, come è stato visto nel capitolo precedente, il cammino quadratico medio non è più lineare, bensì esponenziale. Pertanto si farà un fit sui dati sperimentali utilizzando la funzione seguente:

$$\langle r_{1,2}^2 \rangle = 6 D_{(1,2)\alpha} \Delta^\alpha$$

Il valore di $\alpha \neq 1$ ci darà la possibilità di comprendere il tipo di regime diffusivo. Secondo gli studi fatti, specialmente nel campo biologico, è stato visto che se la molecola d'acqua nel suo cammino interagisce con molte strutture il valore di α diminuisce [14].

Bibliografia Capitolo 4

- [1]. C. Casieri, C. Terenzi, F. De Luca, *Noninvasive monitoring of moisture uptake in $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ polluted calcareous stones by ^1H -NMR relaxometry*, DOI: 10.1002/mrc.4173.
- [2]. C. Casieri, S. Bubici, I. Viola, F. De Luca, *A low-resolution non-invasive NMR characterization of ancient paper*, doi:10.1016/j.ssnmr.2004.02001.
- [3]. S. Viel, D. Capitani, N. Proietti, F. Ziarelli, A.L. Segre, *NMR spectroscopy applied to the Cultural Heritage: a preliminary study on ancient wood characterisation*, DOI: 10.1007/s00339-004-2535-z.
- [4]. Alessia Lepore, *Rivelazione NMR single-sided degli effetti da radiazione nei biopolimeri: studio per l'applicazione ai beni culturali cartacei*, 2009/2010.
- [5]. Maria Teresa Lepone, *Il degrado dei materiali lignei indotti dalle radiazioni elettromagnetiche*, 2013, Pubblicazioni Aperte Digitali Sapienza (PADIS), <http://hdl.handle.net/10805/1972>.
- [6]. C. Terenzi, C. Casieri, F. De Luca. *Two-dimensional longitudinal and transverse relaxation time correlation as a low-resolution nuclear magnetic resonance characterization of ancient ceramics*, DOI: 105:034901.
- [7]. A. Conti, G. Poggi, P. Baglioni, F. De Luca, *On the macromolecular cellulosic network of paper: changes induced by acid hydrolysis studied by NMR diffusometry and relaxometry*, DOI: 10.1039/C4CP00377B.
- [8]. A. Lepore, S. Baccaro, C. Casieri, A. Cemmi, F. De Luca, *Role of water in the ageing mechanism of paper*, DOI:10.1016/j.cplett.2012.01.083.
- [9]. Alexandra Parmentier, *Proprietà Diffusive di Acqua Confinata in Nanotubi di Carbonio*, Università di Roma "Sapienza", 2011/2012.
- [10]. Sito del Lakehead University, <http://lucas.lakeheadu.ca/luil/nuclear-magnetic-resonance-nmr-facility/>.
- [11]. Paul T. Callaghan, *Translational Dynamics & Magnetic Resonance, Principles of Pulsed Gradient Spin Echo NMR*, Editore: Oxford University Press, 2011.
- [12]. Jorg Kärger, Harry Pfeifer, Wilfried Heink, *Principles and Application of Self-diffusion Measurements by Nuclear Magnetic Resonance*, Advances in Magnetic and Optical Resonance Volume 12, Edited by JOHN S. WAUGH, ISBN: 978-0-12-025512-2.
- [13]. Dan V. Nicolau Jr., J F. Hancock, K. Burrage, *Sources of Anomalous Diffusion on Cell Membranes: A Monte Carlo Study*, DOI: 10.1529/biophysj.105.076869, 2007.
- [14]. Daniel S. Banks, Céécile Fradin, *Anomalous Diffusion of Proteins Due to Molecular Crowding*, DOI: 10.1529/biophysj.104.051078.

Capitolo 5

Preparazione dei campioni

5.1. Introduzione alla preparazione dei campioni

A partire dagli anni ottanta del XX secolo la comunità scientifica mondiale ha iniziato ad interessarsi al problema della conservazione della carta [1].

Visto che la carta subisce o può subire nel tempo una modificazione del suo stato originario, si può capire l'importanza della sua conservazione, che nel nostro caso significa principalmente deacidificazione dei beni cartacei.

La deacidificazione è un intervento necessario dal momento che si stima che circa il 70% dei materiali presenti nelle biblioteche e negli archivi italiani presentano un eccessivo grado di acidità, sia a causa di elementi propri della struttura cartacea sia a causa dell'acidità dovuta all'uso degli inchiostri ferro-gallici nella scrittura. Un ulteriore 25% di documenti, inoltre, è così acido da essere ormai considerato fragile [2].

Per valutare la gravità del degrado acido di un campione cartaceo se ne misura il livello di acidità. Il grado ottimale di pH della carta è intorno a 7,5 mentre tutte le opere che presentano un pH inferiore a 5 sono destinate a deteriorarsi in breve tempo [3].

Considerando i gravi danni che l'idrolisi acida può provocare sui beni cartacei e pur essendo noti i meccanismi chimici collegati all'azione dell'idrolisi acida, non sono ancora ben conosciuti i meccanismi fisici legati all'organizzazione della cellulosa nella progressione dell'idrolisi e nella sua riorganizzazione prima e dopo la deacidificazione. Da queste considerazioni è nata la decisione di analizzare, mediante il presente lavoro, tali fenomeni attraverso lo studio di campioni acidificati e deacidificati.

La deacidificazione è un intervento che mira alla riduzione del grado di acidità della carta, ma arrivare allo stato neutro non basta. Un buon metodo di deacidificazione dovrebbe lasciare un deposito basico (detto riserva alcalina) nella struttura cartacea dal momento che questa nel futuro potrebbe ritrovarsi nuovamente in condizioni che ne aumentino l'acidità, sia per motivi ambientali che per le proprie caratteristiche intrinseche. La riserva alcalina può invece proteggerla mediante la neutralizzazione dell'acido.

Le procedure di deacidificazione si dividono in metodi acquosi e non acquosi. Per quanto riguarda il trattamento acquoso il bene cartaceo viene immerso in una soluzione ottenuta aggiungendo all'acqua dei sali o delle sostanze basiche, i più comuni dei quali sono il bicarbonato di calcio e

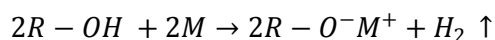
l'idrossido di calcio. L'intervento è fra i più frequenti nei laboratori di restauro, soprattutto per i libri e documenti d'archivio, eppure, nonostante gli innegabili effetti positivi, questo trattamento può produrre effetti negativi sui documenti sensibili all'acqua [3].

Invece i metodi di deacidificazione non acquosa sono applicabili sui Beni che per la presenza di inchiostri e di pigmenti non possono venire a contatto con l'acqua. In questi metodi il trattamento avviene attraverso una carta filtro o mediante tamponi di cotone imbevuti di solventi deacidificanti. Una buona tecnica di deacidificazione dovrebbe avere un effetto deacidificante nei confronti degli elementi che causano l'acidità e inoltre dovrebbe avere dei coprodotti che fungano da riserva alcalina per mantenere il pH intorno a 8-9 per poter neutralizzare l'acidità futura della carta. Il metodo che è stato applicato sui campioni oggetto di questa tesi è una deacidificazione di tipo non acquosa, mediante l'uso di nanoparticelle di idrossido di calcio (Ca(OH)_2) in un mezzo alcolico come solvente.

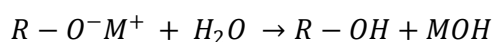
5.2. Le nanoparticelle di Ca(OH)_2

I metalli alcalino terrosi sotto forma di idrossido si sono mostrati molto efficienti nel processo di deacidificazione dei beni culturali cellulosici [4]. Infatti sono state svariate le ricerche sulla deacidificazione acquosa e non acquosa mediante l'uso di questi elementi. Come è stato detto, in questo lavoro di tesi, le nanoparticelle di idrossido di calcio (Ca(OH)_2) vengono applicate mediante un solvente alcolico.

Le nanoparticelle applicate sono state sintetizzate mediante un processo solvotermale² a due fasi [4]. Nella prima fase il calcio, sotto forma metallica, viene ossidato mediante l'uso di alcol etilico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) alla temperatura di 70°C . Questo processo porta alla produzione dell'alcolossido corrispondente:



Nella seconda fase l'alcolossido viene sottoposto ad idrolisi. In questo modo si ha la produzione di idrossido di calcio colloidale disperso in un alcol.

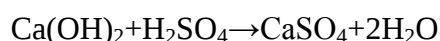


² Questo particolare processo dissolve una sostanza in un solvente ad alta temperatura e a pressioni elevate.

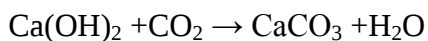
L'uso di queste nanoparticelle ha i seguenti vantaggi ³:

- è un metodo a basso costo di produzione, elemento di enorme importanza nel campo della ricerca e della conservazione dei Beni Culturali;
- è adatto ai Beni sensibili all'acqua, ovvero a quelli che a causa della presenza di pigmenti o inchiostri solubili in acqua non possono essere deacidificati mediante mezzi acquosi;
- le nanoparticelle sono molto reattive e per questo neutralizzano in modo rapido l'acidità presente nella struttura cartacea e creano un ambiente leggermente basico (riserva alcalina) [4];
- nell'applicazione non si usano clorofluorocarburi (CFC), perciò è un metodo di deacidificazione che rispetta l'ambiente;
- l'uso di solvente con bassa polarità (C₂H₅OH) offre una buona umidificazione della superficie senza danneggiarne la struttura cellulosica, ma nello stesso tempo permette una dispersione omogenea delle nanoparticelle sulla superficie del bene cartaceo.

L'applicazione di queste nanoparticelle sulla carta neutralizza l'acidità presente nei campioni secondo la seguente reazione:



Nel caso che le nanoparticelle siano in eccesso esse reagiscono con l'anidride carbonica (CO₂) atmosferica, secondo la reazione seguente (carbonatazione):



In questo modo si ha la produzione del carbonato di calcio (CaCO₃) che agisce come riserva alcalina nella struttura cartacea.

³ L'applicazione della soluzione (nanoparticelle + alcol etilico) avviene mediante l'uso di una pipetta in modo omogeneo su tutta la superficie cartacea.

5.3. I campioni

Tutti i campioni sono stati preparati utilizzando carta Whatman n. 5 di cellulosa pura (che contiene il 98% di cellulosa). Ogni campione è costituito da 12 rettangoli di dimensioni: $(3 \times 9) \text{ cm}^2$.

I campioni analizzati sono i seguenti:

-Campione non trattato (TQ)

È la carta Whatman n. 5. Dal momento che la misura dei pori e la capillarità dei campioni può venire alterata dopo che questi siano stati immersi nell'acqua [5] e dal momento che il campione TQ è il campione di riferimento, si è deciso di tenere in immersione anche questo campione per 240 secondi in acqua MilliQ (con resistenza pari a $18 \text{ M}\Omega$ a 25°C). In questo modo se altri campioni, che inevitabilmente verranno a contatto con l'acqua, subiscono delle variazioni dovute esclusivamente all'immersione anche il nostro riferimento TQ subirà la stessa modifica.

-Campione non trattato ed invecchiato per 7 giorni (TQ-W1)

Come per il campione TQ a cui si aggiungono 7 giorni d'invecchiamento idrotermico⁴ (umidità relativa $\text{RH}=75\%$ e temperatura $T=80^\circ\text{C}$).

-Campione non trattato ed invecchiato per 14 giorni (TQ-W2)

Come per il campione TQ a cui si aggiungono 14 giorni d'invecchiamento idrotermico ($\text{RH}=75\%$ e $T=80^\circ\text{C}$).

-Campione acidificato (AC)

Carta Whatman immersa in una soluzione di acido solforico (H_2SO_4) con pH pari a 2,5 per 240 secondi e lasciato per due settimane a far reagire l'acido con la cellulosa.

-Campione acidificato ed invecchiato per 7 giorni (AC-W1)

Come per il campione AC a cui si aggiungono 7 giorni d'invecchiamento idrotermico ($\text{RH}=75\%$ e $T=80^\circ\text{C}$).

-Campione acidificato ed invecchiato per 14 giorni (AC-W2)

Come per il campione AC a cui si aggiungono 14 giorni d'invecchiamento idrotermico ($\text{RH}=75\%$ e $T=80^\circ\text{C}$).

⁴ In questo metodo d'invecchiamento, i campioni sono chiusi in recipienti sigillati (da 5 L), che a loro volta vengono messi nelle stufe a 80°C . All'interno dei recipienti l'umidità è mantenuta al 75% mediante l'utilizzo di una soluzione satura di NaCl (Cloruro di Sodio).

-Campione deacidificato (D)

Carta Whatman immersa in una soluzione di acido solforico (H_2SO_4) con pH pari a 2,5 per 240 secondi e lasciata per due settimane a far reagire l'acido con la cellulosa. Successivamente la carta è stata deacidificata mediante 4 ml di soluzione di nanoparticelle di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e alcol etilico, con concentrazione di 1,5 g/L. A questo punto si aspettano due settimane di tempo per la carbonatazione.

-Campione deacidificato ed invecchiato per 7 giorni (DW1)

Come per il campione D a cui si aggiungono 7 giorni d'invecchiamento idrotermico (RH =75% e T=80 °C).

-Campione deacidificato ed invecchiato per 14 giorni (DW2)

Come per il campione D a cui si aggiungono 14 giorni d'invecchiamento idrotermico (RH=75% e T=80 °C).

-Campione non trattato con eccesso di nanoparticelle (TQ-Nano)

Campione di carta Whatman su cui sono applicate le nanoparticelle mediante 4 ml di soluzione di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e alcol etilico, con concentrazione di 1,5 g/L, seguito da due settimane di tempo per la carbonatazione.

-Campione non trattato con eccesso di nanoparticelle ed invecchiato per 7 giorni (TQ-Nano-W1)

Come per il campione TQ-Nano a cui si aggiungono 7 giorni d'invecchiamento idrotermico (RH=75% e T=80 °C).

-Campione non trattato con eccesso di nanoparticelle ed invecchiato per 14 giorni (TQ-Nano-W2)

Come per il campione TQ-Nano a cui si aggiungono 14 giorni d'invecchiamento idrotermico (RH=75% e T=80 °C).

Bibliografia Capitolo 5

- [1]. A cura di Enrico Pedemonte, *La carta: storia, produzione, degrado, restauro*. Editore Marsilio, 2008.
- [2]. Gloria Ciocchi, *Deacidificazione: un'opzione di conservazione: introduzione al problema della carta acida*, bollettino AIB, issn 1121-1490, vol. 46 n. 4 (December 2006), p. 367-376.
- [3]. Daniela Pagano, *Restauro e conservazione delle opere su carta. Materiali e tecniche*, Università degli studi di Napoli Federico II, 2007, DOI:10.6092/UNINA/FEDOA/1379.
- [4]. G. Poggi, N. Toccafondi, L. N. Melita, J. C. Knowles, L. Bozec, R. Giorgi, P. Baglioni *Calcium hydroxide nanoparticles for the conservation of cultural heritage: New formulations for the deacidification of cellulose-based artifacts*, 2014, DOI 10.1007/s00339-013-8172-7.
- [5]. Daniel Topgaard, Olle Söderman, *Diffusion of Water Absorbed in Cellulose Fibers Studied with ¹H-NMR*, 2001, DOI: 10.1021/la000982l.

Capitolo 6

Risultati sperimentali

6.1. Studio dei campioni

In questo capitolo lo studio dei campioni si divide in due parti. Nella prima parte si riportano i risultati delle analisi dei campioni studiati separatamente; nella seconda parte si riporta un confronto tra i diversi campioni e le relative considerazioni.

6.1.1. Campione non trattato (TQ)

Come è stato detto nel capitolo della preparazione dei campioni, il campione non trattato è il campione di riferimento. Le misure con l'NMR-MOUSE sono state fatte sui campioni a temperatura ambiente $T=(25\pm1)^{\circ}\text{C}$ e a umidità relativa $RH=50\%$ e sui medesimi campioni idratati a umidità relativa $RH=100\%$ (campioni ID).

Osservando la mappa di correlazione bidimensionale T_1 - T_2 del campione TQ ottenuta mediante l'elaborazione dei dati rilevati attraverso l'NMR-MOUSE (figura 6.1) si notano due zone principali. La zona superiore (up) della mappa caratterizzata dai valori più alti di T_2 è associabile alle popolazioni di spin più mobili dell'acqua localizzata nei domini amorfi delle microfibrille cellulosiche [1][2]. Invece la zona di T_2 , posta nella parte più bassa (down), è associabile all'acqua caratterizzata da scarsa mobilità, ovvero confinata in pori poco connessi con l'intorno, come confermato da quanto si ottiene nel caso del campione TQ-ID (figura 6.1). La maggiore mobilità dell'acqua nella zona up si evidenzia attraverso un incremento del tempo di rilassamento trasversale medio della parte superiore (T_{2up}) che passa da $(0,9\pm0,1)$ ms a $(3,2\pm0,2)$ ms del campione idratato. In queste mappe la distribuzione $P(T_1, T_2)$ dei tempi di rilassamento è rappresentata con dieci curve di livello in cui la linea blu rappresenta il 20% dell'altezza massima della distribuzione e la linea rossa ne indica il 90%. La linea tratteggiata corrisponde a $\frac{T_1}{T_2} = 1$, caso in cui il rilassamento avviene senza effetti di confinamento, tipico dell'acqua di bulk.

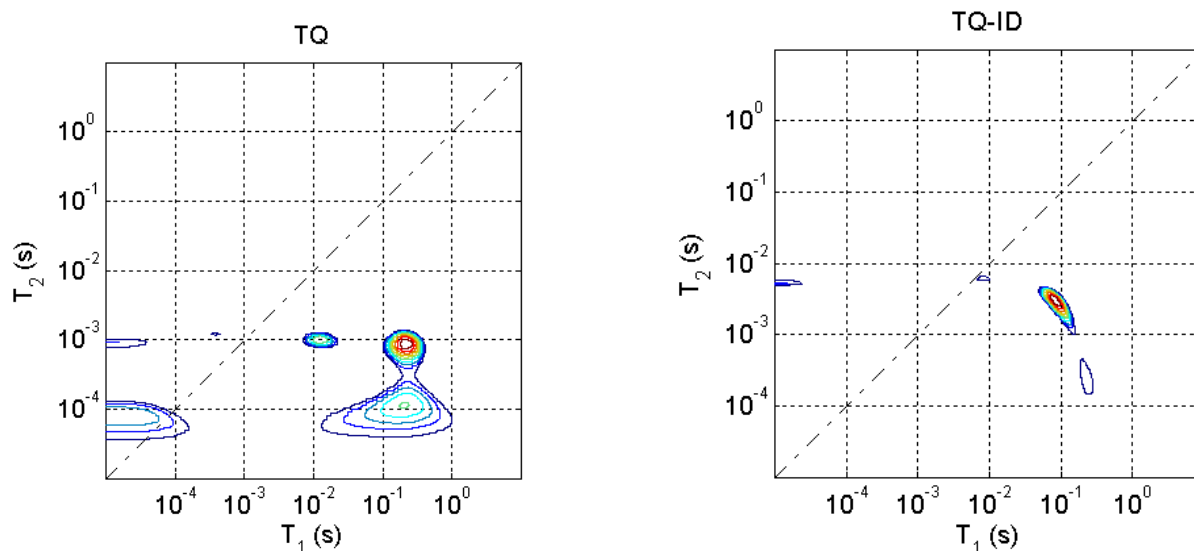


Figura 6.1. A sinistra la mappa T_1 - T_2 del campione TQ, a destra la mappa T_1 - T_2 del campione TQ-ID.

Nel caso delle misure di diffusione effettuate mediante NMR ad alto campo, queste sono state fatte sui campioni ID a temperatura di $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

Studiando l'andamento dell'ampiezza dell'eco ($\frac{E(q,\Delta)}{E(0,\Delta)}$) in funzione di q^2 , per diversi valori dei tempi di volo ($\Delta = 10 \text{ ms}, 15 \text{ ms}, 20 \text{ ms}, 25 \text{ ms}, 30 \text{ ms}, 35 \text{ ms}, 40 \text{ ms}, 45 \text{ ms}, 50 \text{ ms}, 55 \text{ ms}, 60 \text{ ms}$), si nota che l'andamento non è lineare (figura 6.2). Questo andamento è indice di una diffusione ristretta mentre nel caso di diffusione libera questo andamento sarebbe stato lineare. Si vedrà come per tutti i campioni si ha un andamento non lineare ovvero sempre una diffusione ristretta (nei grafici relativi al rapporto delle ampiezze degli echi in funzione di q^2 , per tutti i campioni, non sono riportati gli errori visto che l'obiettivo principale, graficando i dati, è di mostrare l'andamento qualitativo).

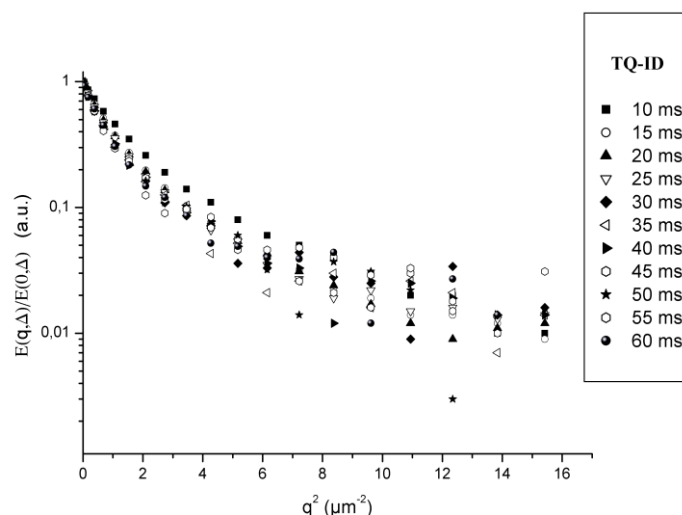


Figura 6.2. Andamento del rapporto delle ampiezze degli echi in funzione di q^2 per diversi tempi di volo Δ (ms) per il campione TQ-ID.

Analizzando i dati ottenuti dallo spettrometro, mediante il fit di Stejskal-Tanner-Kärger (vedesi capitolo 4), si può studiare anche l'andamento dei coefficienti di diffusione in funzione dei tempi di volo Δ (figura 6.3). Si notano due tipi di popolazioni d'acqua con differente mobilità. I punti nella parte superiore del grafico si riferiscono all'acqua più mobile (con coefficiente di diffusione D_{Fast}), i punti della parte inferiore si riferiscono invece ad acqua meno mobile (con coefficiente di diffusione D_{Slow}). La presenza dei due tipi di popolazioni conferma nettamente i dati di rilassamento ottenuti con l'NMR-MOUSE (nei grafici relativi all'andamento dei coefficienti di diffusione in funzione del tempo, per tutti i campioni, non sono stati riportati gli errori perché l'obiettivo principale è di mostrare la presenza di due differenti popolazioni d'acqua).

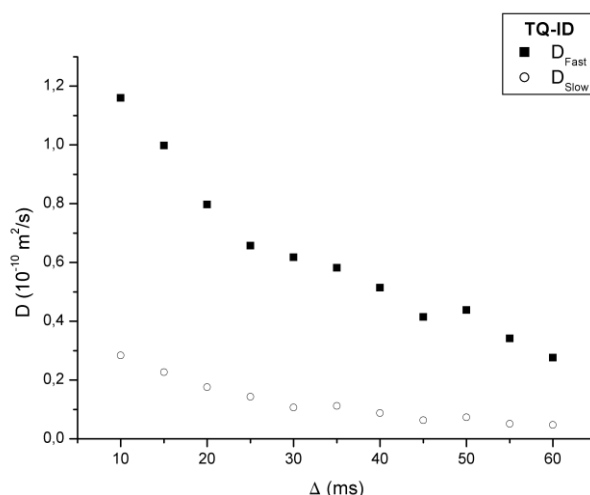


Figura 6.3. Andamento dei coefficienti di diffusione del campione non trattato in funzione dei tempi di volo Δ per il campione TQ-ID.

Studiando l'andamento del rapporto delle ampiezze degli echi ($\frac{E(q,\Delta)}{E(0,\Delta)}$) in funzione di q è possibile ottenere indicazioni sulle dimensioni medie delle cavità in cui l'acqua è confinata. Questo si ricava dai minimi di diffrazione NMR (vedesi capitolo 3). Nel grafico riportato in figura 6.4, ad esempio, dal primo minimo di diffrazione (evidenziato con la freccia) si risale ad una cavità di dimensioni d pari a $(2,5 \pm 0,1) \mu\text{m}$. Il valore dichiarato dal produttore di carta Whatman è di $2,5 \mu\text{m}$.

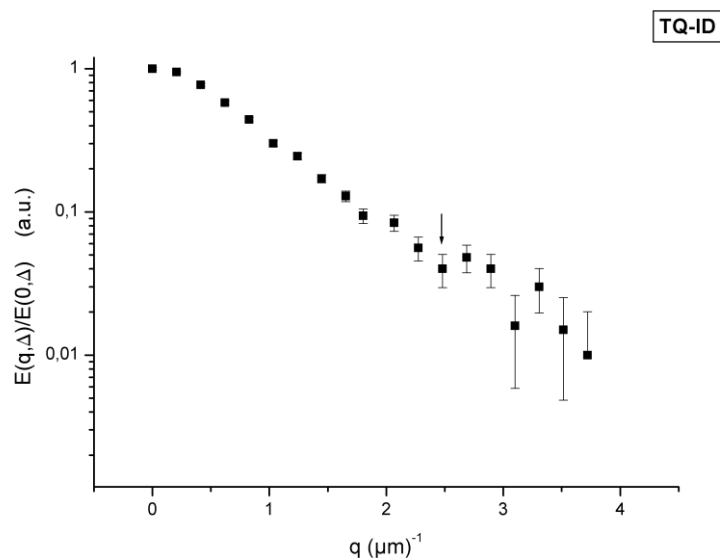


Figura 6.4. Andamento del rapporto delle ampiezze degli echi in funzione di q , per il campione TQ-ID. Gli errori che non sono evidenti nella figura sono coperti dalla forma che rappresenta ogni punto.

I dati ottenuti sono stati analizzati utilizzando il modello Stejskal-Tanner-Kärger ma senza imporre la dipendenza temporale del cammino quadratico medio. In generale, graficando l'andamento del cammino quadratico medio in funzione del tempo di volo (Δ) si ha la possibilità di osservare le variazioni strutturali nei diversi campioni mediante il confronto tra i valori dei coefficienti angolari delle rette di tendenza dei dati ricavati per ciascun campione [3].

Per quanto concerne il caso del campione TQ-ID, nel fit lineare (figura 6.5) il coefficiente angolare della retta per la componente fast è pari a $(0,07 \pm 0,01) \mu\text{m}^2/\text{ms}$ e $R^2 = 0,44$. Come per tutti gli altri campioni la componente slow non mostra variazioni significative.

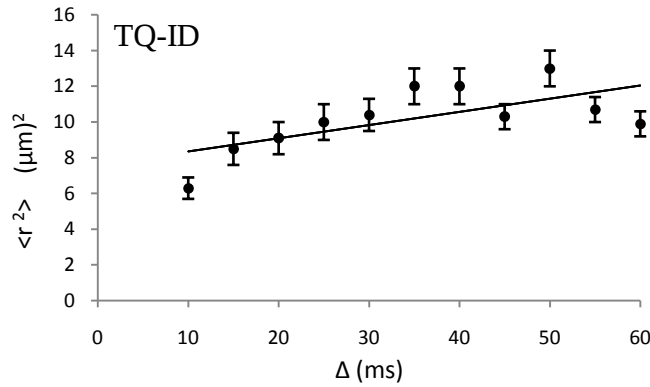


Figura 6.5. Il fit lineare del campione TQ-ID.

⁵ Il coefficiente di determinazione è più conosciuto come R^2 ed è una proporzione tra la variabilità dei dati e la correttezza del modello utilizzato. I valori prossimi a 1 dimostrano una buona adesione del fit ai dati, mentre nel caso di valori che si avvicinano più allo zero, non c'è una buona adesione.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

y_i = dati osservati; $\hat{y}_i$ = dati stimati dal modello ottenuto dalla regressione; $\bar{y}$ = è la loro media

6.1.2. Campione non trattato ed invecchiato per 7 giorni (TQ-W1)

Studiando i dati ottenuti mediante le mappe T_1 - T_2 (figura 6.6), questo campione mostra una variazione non significativa del valore di T_{2up} , ovvero la mobilità dell'acqua all'interno del campione al variare delle condizioni d'analisi non cambia rispetto al campione TQ. Infatti il campione non idratato ha un T_{2up} di $(0,9 \pm 0,1)$ ms ed il campione idratato ha un valore di T_{2up} pari a $(3,0 \pm 0,1)$ ms. In questo caso si può dire che una settimana di invecchiamento non ha avuto effetti rilevabili sulle mappe T_1 - T_2 .

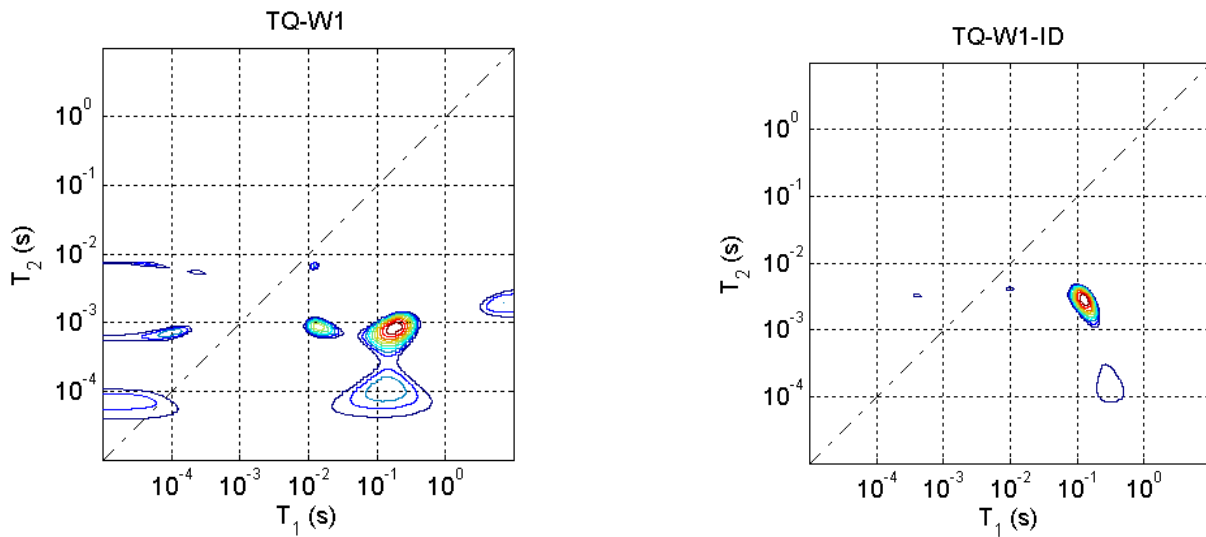


Figura 6.6. A sinistra la mappa T_1 - T_2 del campione TQ-W1, a destra la mappa T_1 - T_2 del campione TQ-W1-ID.

Studiando l'andamento del rapporto delle ampiezze degli echi ($\frac{E(q,\Delta)}{E(0,\Delta)}$) in funzione di q^2 per diversi tempi di volo (Δ), si nota un andamento non lineare, andamento tipico della diffusione ristretta (figura 6.7).

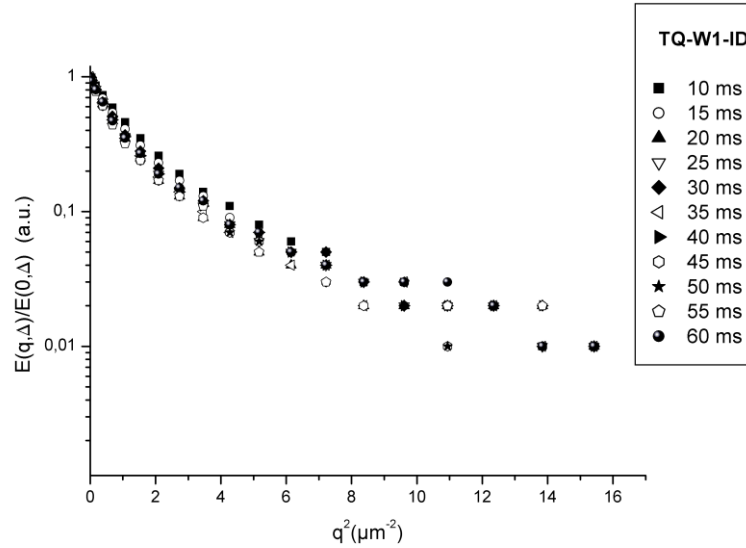


Figura 6.7. Andamento del rapporto delle ampiezze degli echi in funzione di q^2 per diversi tempi di volo Δ (ms) per il campione TQ-W1-ID.

L'andamento dei coefficienti di diffusione di TQ-W1-ID in funzione dei tempi di volo Δ mostra ancora due tipi di popolazioni d'acqua con differente mobilità (figura 6.8).

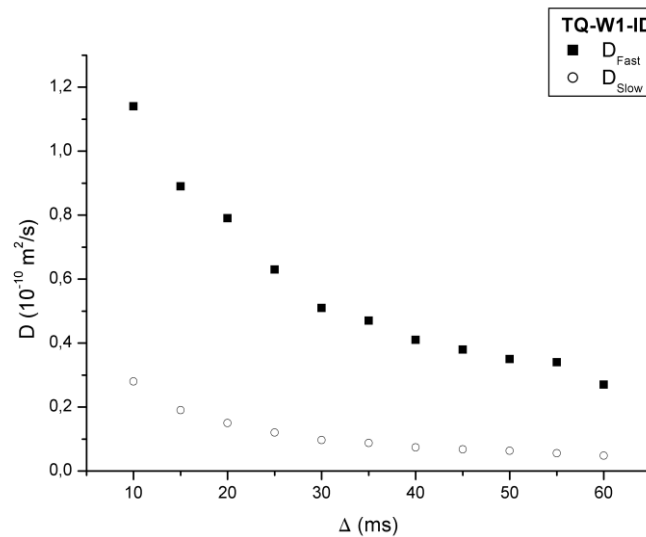


Figura 6.8. Andamento dei coefficienti di diffusione in funzione dei tempi di volo per il campione TQ-W1-ID.

Dall'andamento del rapporto delle ampiezze degli echi ($\frac{E(q,\Delta)}{E(0,\Delta)}$) in funzione di q si ricavano indicazioni sulle dimensioni medie delle cavità in cui l'acqua è confinata, mediante il primo minimo di diffrazione NMR. Questo ci consente di valutare se dopo una settimana ci sono delle variazioni che l'NMR-MOUSE non ha potuto rilevare per le sue caratteristiche strumentali. In base al primo minimo di diffrazione (figura 6.9), la misura media dei pori in questo campione è pari a $(2,2 \pm 0,1)$ μm . Questo indica una diminuzione della misura media dei pori rispetto al campione TQ-ID, per effetto dell'invecchiamento.

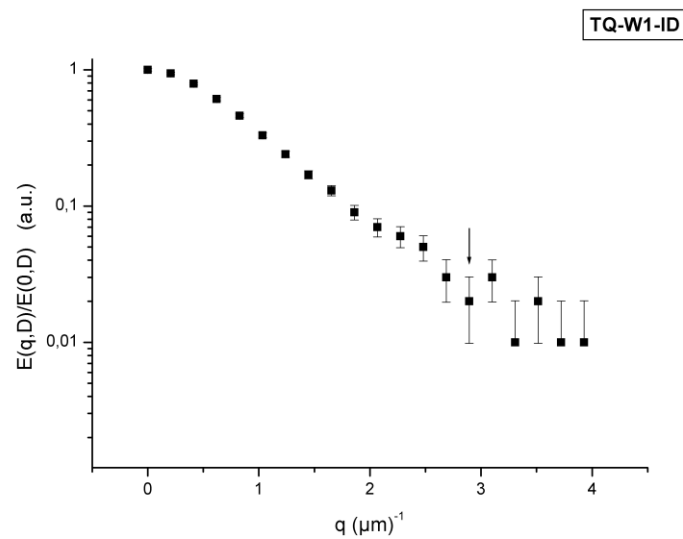


Figura 6.9. Andamento del rapporto delle ampiezze degli echi in funzione di q per il campione TQ-W1-ID.

Facendo un fit lineare sull'andamento del cammino quadratico medio in funzione del tempo di volo (Δ) si ottiene il valore del coefficiente angolare pari a $(0,06 \pm 0,01)$ $\mu\text{m}^2/\text{ms}$ con $R^2 = 0,73$ (figura 6.10).

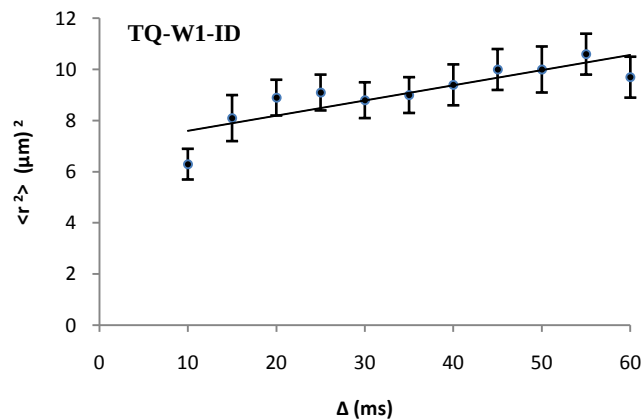


Figura 6.10. Il fit lineare del campione TQ-W1-ID.

6.1.3. Campione non trattato ed invecchiato per 14 giorni (TQ-W2)

Studiando i dati ottenuti mediante le mappe di correlazione bidimensionale T_1 - T_2 (figura 6.11) si nota ancora la presenza di due popolazioni d'acqua all'interno della struttura.

Il valore del T_{2up} nel campione non idratato è pari a $(0,8 \pm 0,1)$ ms mentre nel campione ID è pari a $(2,8 \pm 0,1)$ ms. Quest'ultimo valore indica che la mobilità dell'acqua nel campione TQ-W2-ID è diminuita rispetto al campione TQ-ID, mentre non si osservano variazioni significative rispetto al campione invecchiato di 7 giorni (TQ-W1-ID).

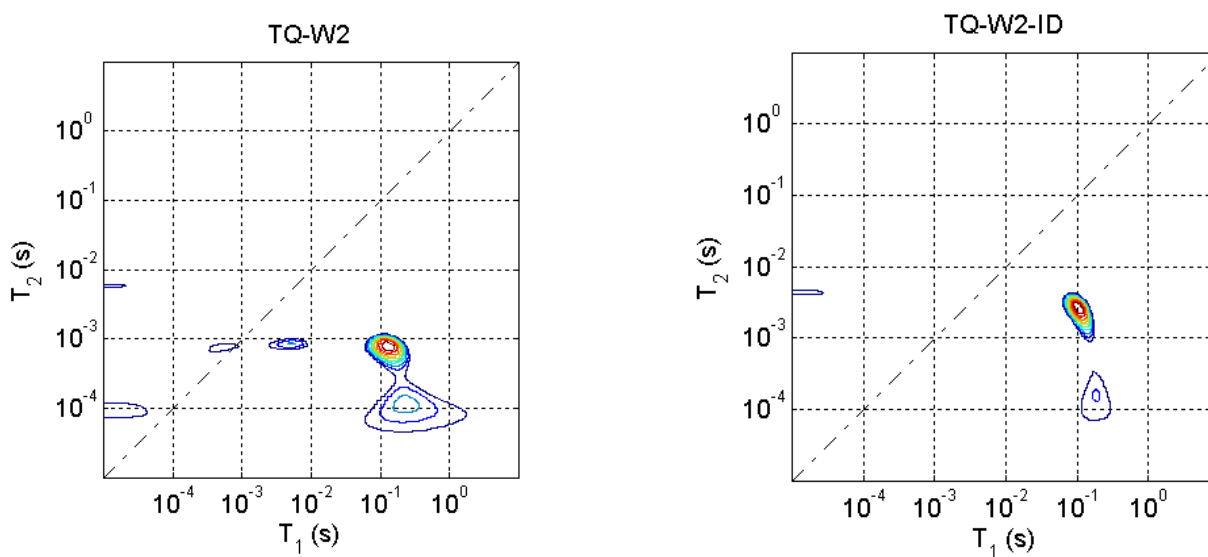


Figura 6.11. A sinistra la mappa T_1 - T_2 del campione TQ-W2, a destra la mappa T_1 - T_2 del campione TQ-W2-ID.

Come per gli altri due campioni visti in precedenza, attraverso l'NMR ad alto campo si nota anche in questo caso una diffusione ristretta dell'acqua (figura 6.12) e la presenza di due differenti popolazioni di acqua, con coefficienti di diffusione D_{Fast} e D_{Slow} (figura 6.13).

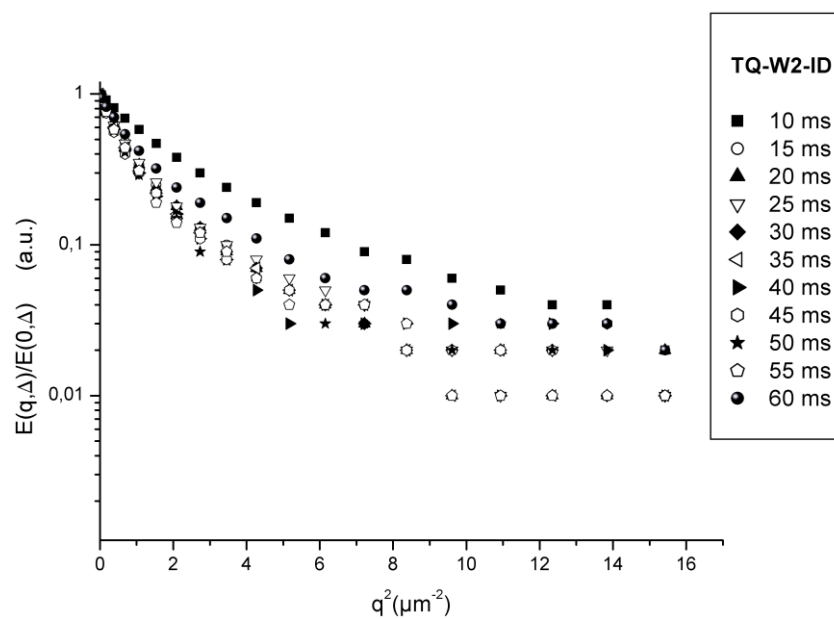


Figura 6.12. Andamento del rapporto delle ampiezze degli echi in funzione di q^2 per diversi tempi di volo Δ per il campione TQ-W2-ID.

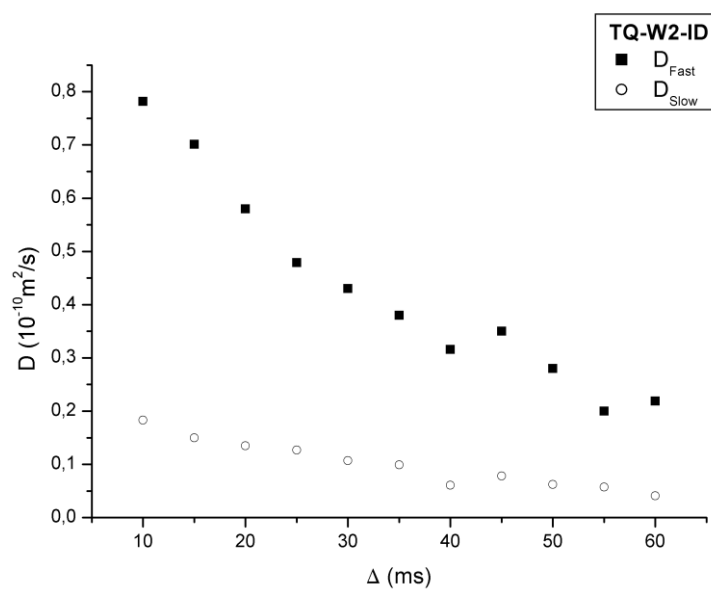


Figura 6.13. Andamento dei coefficienti di diffusione in funzione dei tempi di volo per il campione TQ-W2-ID.

Dal primo minimo del grafico della diffrazione NMR (figura 6.14) si ottiene, come misura media dei pori, il valore di $(2,0 \pm 0,2) \mu\text{m}$, indice di una diminuzione della misura media dei pori all'aumento del tempo d'invecchiamento.

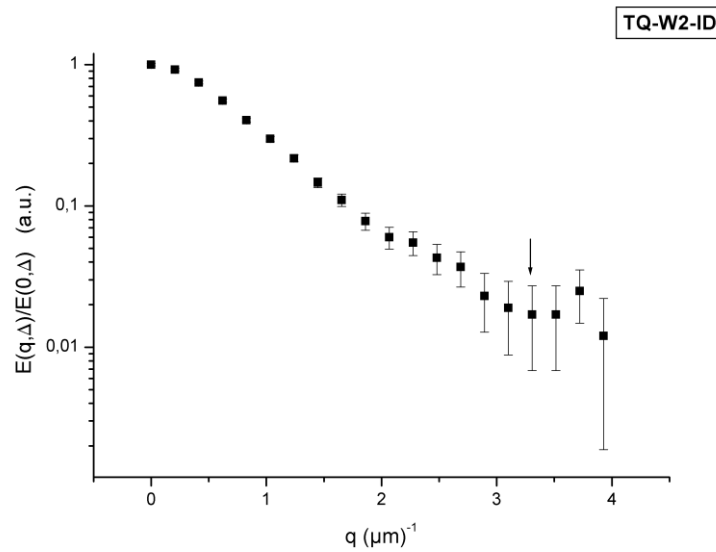


Figura 6.14. Andamento del rapporto delle ampiezze degli echi in funzione di q per il campione TQ-W2-ID.

Utilizzando il fit lineare sui dati ottenuti per il cammino quadratico medio in funzione di Δ si ottiene il valore del coefficiente angolare pari a $(0,05 \pm 0,01) \mu\text{m}^2/\text{ms}$ con $R^2 = 0,16$ (figura 6.15).

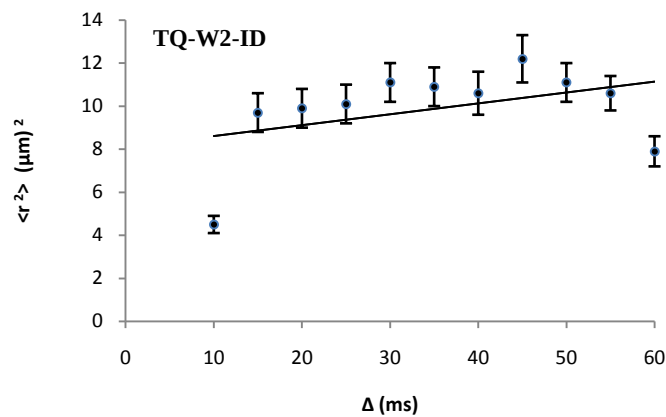


Figura 6.15. Il fit lineare del campione TQ-W2-ID.

6.1.4. Campione acidificato (AC)

Studiando i dati ottenuti mediante le mappe di correlazione bidimensionale (T_1 - T_2) relative al campione acidificato (figura 6.16) si nota un notevole incremento della mobilità dell'acqua, evidenziato dai valori più alti del T_{2up} . Infatti il valore di T_{2up} del campione TQ-ID è di $(3,2 \pm 0,2)$ ms, mentre per il campione AC-ID è $T_{2up} = (5,2 \pm 0,3)$ ms. Questo corrisponde ad un incremento della mobilità dell'acqua dovuto all'azione dell'acido sulla struttura cellulosica: l'idrolisi acida (vedesi capitolo 2) ha portato alla rottura delle catene cellulosiche nei domini amorfi permettendo una maggiore mobilità dell'acqua.

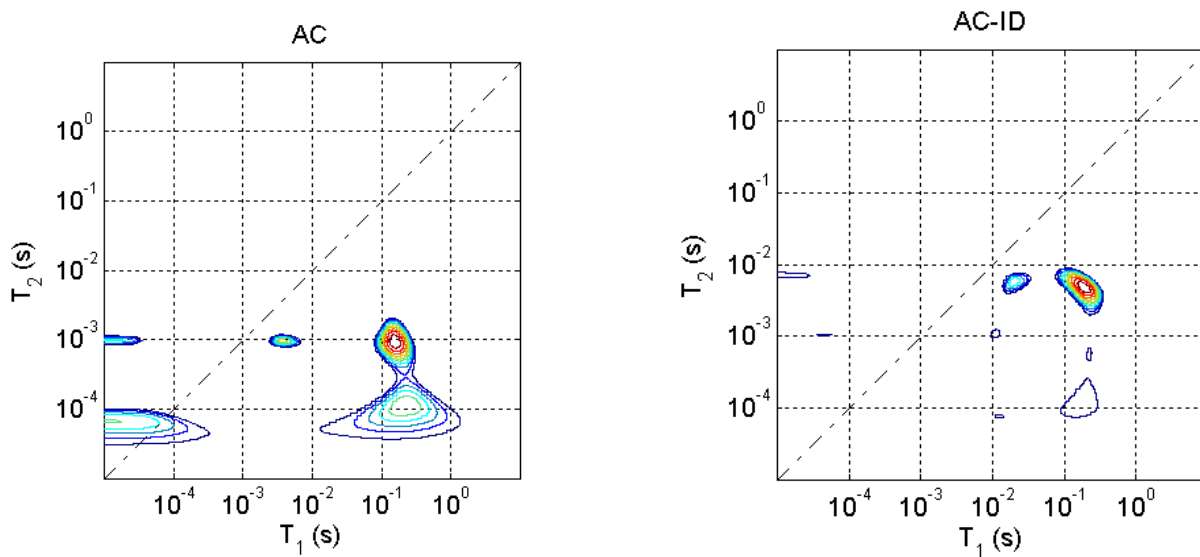


Figura 6.16. A sinistra la mappa T_1 - T_2 del campione AC, a destra la mappa T_1 - T_2 del campione AC-ID.

Anche in questo campione l'analisi dei dati ottenuti mediante le misure di diffusione con l'NMR ad alto campo mostra una diffusione ristretta e la presenza di due popolazioni d'acqua. Tali affermazioni conseguono dall'andamento osservato per il rapporto delle ampiezze degli echi ($\frac{E(q,\Delta)}{E(0,\Delta)}$) in funzione di q^2 per diversi Δ (figura 6.17) e dall'andamento dei coefficienti di diffusione del campione acidificato in funzione dei tempi di volo (figura 6.18).

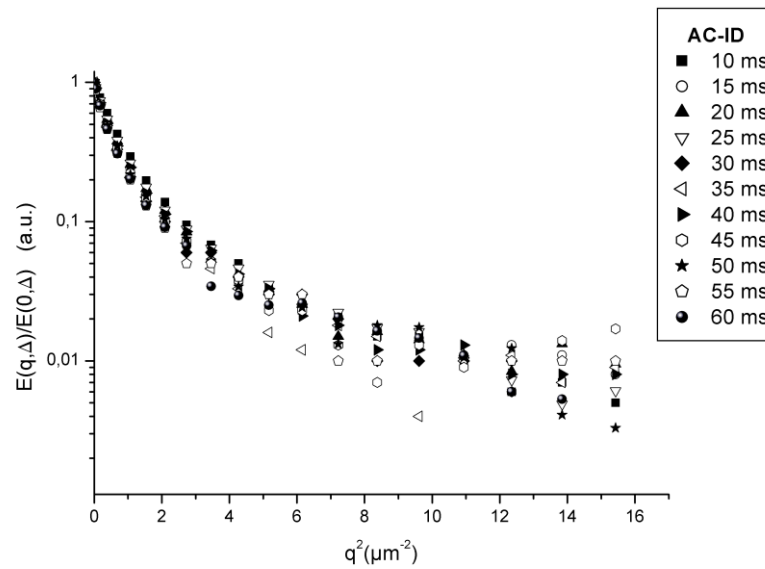


Figura 6.17. Andamento del rapporto delle ampiezze degli echi in funzione di q^2 per diversi tempi di volo Δ (ms) per il campione AC-ID.

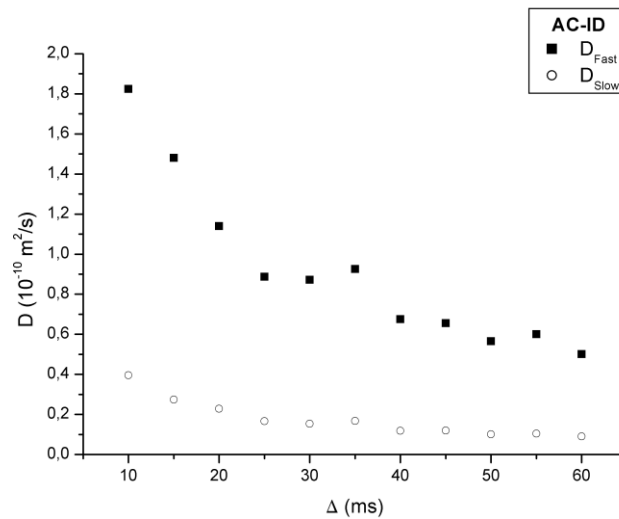


Figura 6.18. Andamento dei coefficienti di diffusione del campione AC-ID in funzione dei tempi di volo Δ (ms).

Dal primo minimo di diffrazione si ottiene come dimensione media dei pori il valore di $(3,0 \pm 0,1)$ μm , che evidenzia e conferma la rottura delle catene cellulose a causa dell'idrolisi acida (figura 6.19).

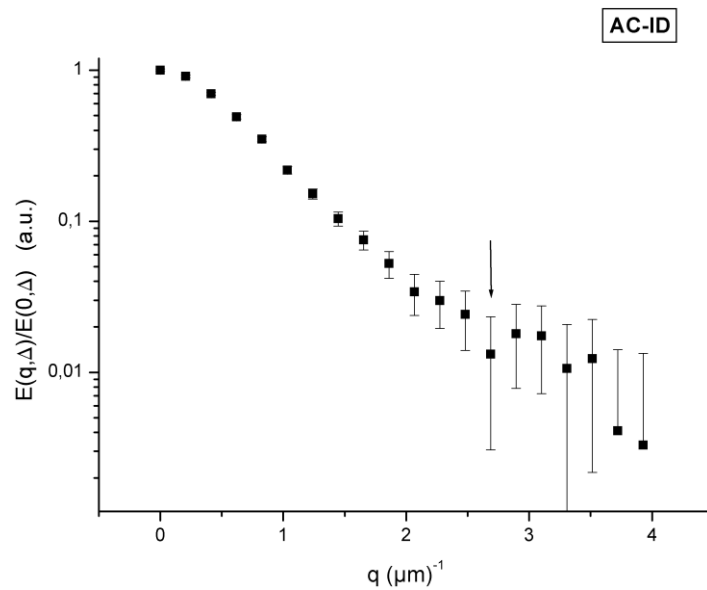


Figura 6.19. Andamento del rapporto delle ampiezze degli echi in funzione di q per il campione AC-ID.

Utilizzando il fit lineare sui dati ottenuti per il cammino quadratico medio in funzione di Δ si ottiene il valore del coefficiente angolare della retta di tendenza pari a $(0,13 \pm 0,01)$ $\mu\text{m}^2/\text{ms}$ con $R^2 = 0,88$ (figura 6.20).

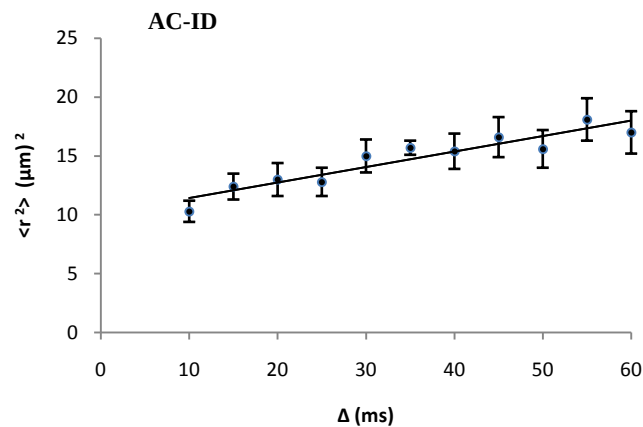


Figura 6.20. Il fit lineare del campione AC-ID.

6.1.5. Campione acidificato ed invecchiato di 7 giorni (AC-W1)

Studiando i dati ottenuti mediante la mappa di correlazione bidimensionale T_1 - T_2 del campione AC-W1-ID si nota un abbassamento del valore del T_{2up} in seguito all'invecchiamento (figura 6.21). Infatti il valore corrispondente è di $(3,0 \pm 0,1)$ ms, mentre per il campione non idratato rimane invariato rispetto al campione acidificato, con $T_{2up} = (1,0 \pm 0,1)$ ms. Come è stato visto precedentemente, le variazioni strutturali sono più visibili nei campioni idratati perché la maggiore presenza d'acqua porta ad un aumento del segnale NMR e quindi ad una migliore risoluzione dei cambiamenti strutturali.

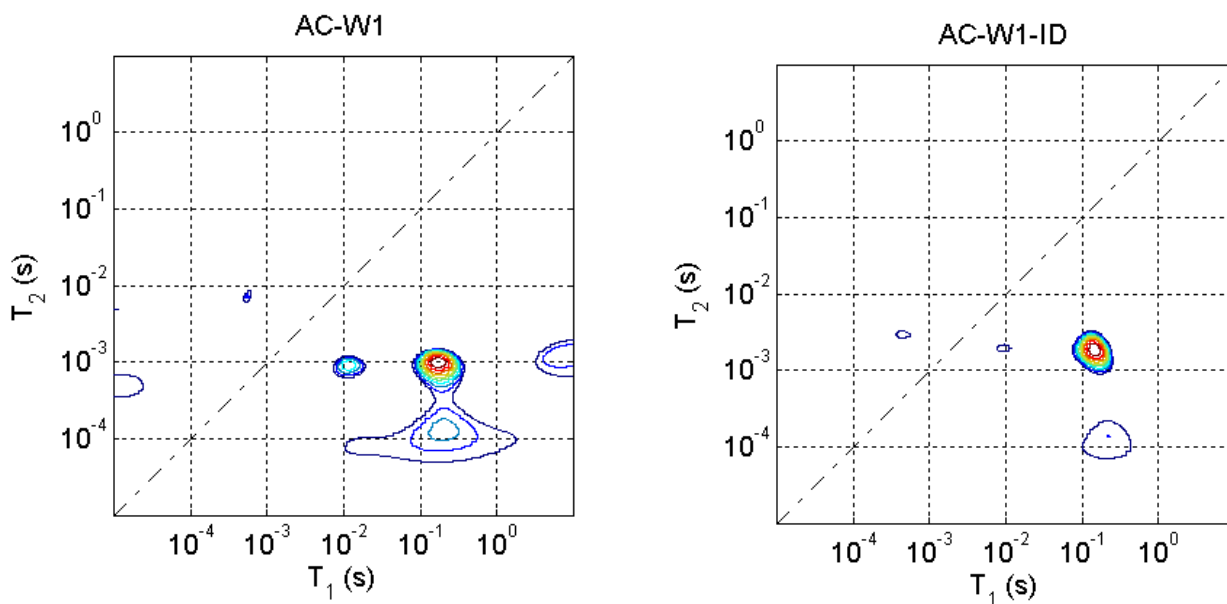


Figura 6.21. A sinistra la mappa T_1 - T_2 del campione AC-W1, a destra la mappa T_1 - T_2 del campione AC-W1-ID.

L'andamento del rapporto delle ampiezze degli echi ($\frac{E(q,\Delta)}{E(0,\Delta)}$) in funzione di q^2 per Δ differenti e l'andamento dei coefficienti di diffusione del campione AC-W1-ID in funzione dei tempi di volo mostrano una diffusione ristretta nella struttura (figura 6.22) e la presenza di due popolazioni d'acqua, come visto anche per i campioni precedenti (figura 6.23).

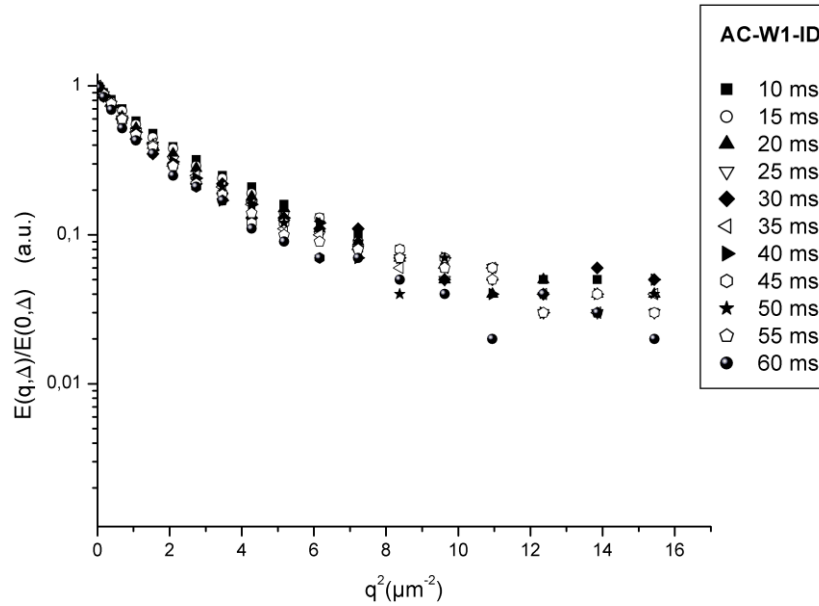


Figura 6.22. Andamento del rapporto delle ampiezze degli echi in funzione di q^2 per diversi tempi di volo per il campione AC-W1-ID.

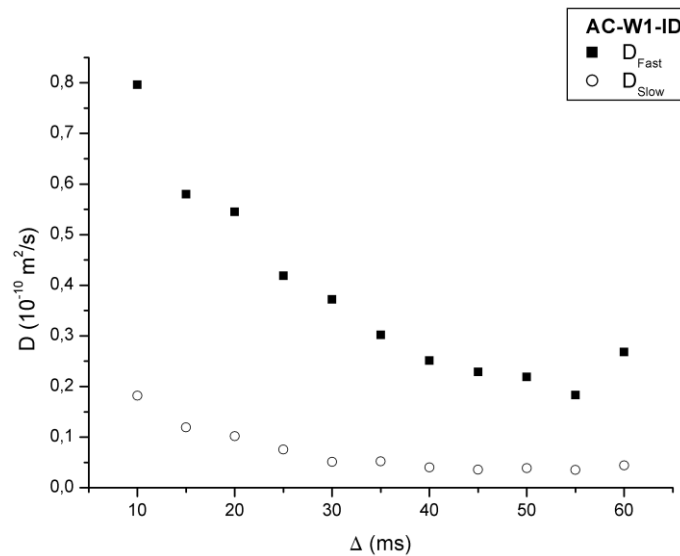


Figura 6.23. Andamento dei coefficienti di diffusione del campione AC-W1-ID in funzione di tempi di volo Δ (ms).

A conferma del risultato ottenuto mediante l’NMR-MOUSE, che mostra una chiusura delle catene cellulosiche, anche l’andamento del rapporto delle ampiezze degli echi ($\frac{E(q,\Delta)}{E(0,\Delta)}$) in funzione di q fornisce lo stesso risultato; dal primo minimo di diffrazione si ricava una misura media dei pori di $(2,2\pm0,1) \mu\text{m}$ (figura 6.24).

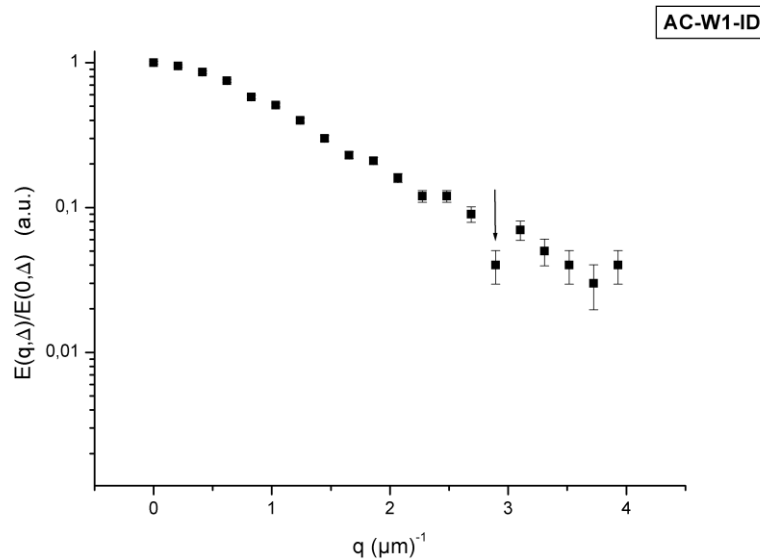


Figura 6.24. Andamento del rapporto delle ampiezze degli echi in funzione di q per il campione AC-W1-ID.

Utilizzando il fit lineare sui dati del cammino quadratico medio in funzione di Δ , si nota un abbassamento del valore del coefficiente angolare della retta di tendenza dei dati del campione AC-W1-ID rispetto a quello del campione AC-ID, ovvero si arriva a $(0,05\pm0,01) \mu\text{m}^2/\text{ms}$ con $R^2 = 0,51$ (figura 6.25). Questa diminuzione è indice di una chiusura della struttura nel processo d’invecchiamento.

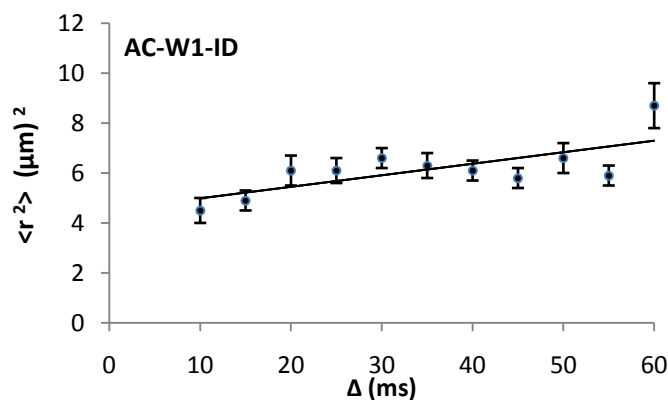


Figura 6.25. Il fit lineare del campione AC-W1-ID.

6.1.6. Campione acidificato ed invecchiato di 14 giorni (AC-W2)

Anche nel caso del campione AC-W2 e nello specifico di quello di AC-W2-ID si nota una maggiore diminuzione del valore del T_{2up} . In particolare nel caso del campione idratato si ha $T_{2up}=(1,4\pm0,1)$ ms. Anche in questo caso andando avanti con il processo d'invecchiamento si nota una minore mobilità dell'acqua dovuta ad una chiusura della struttura (figura 6.26).

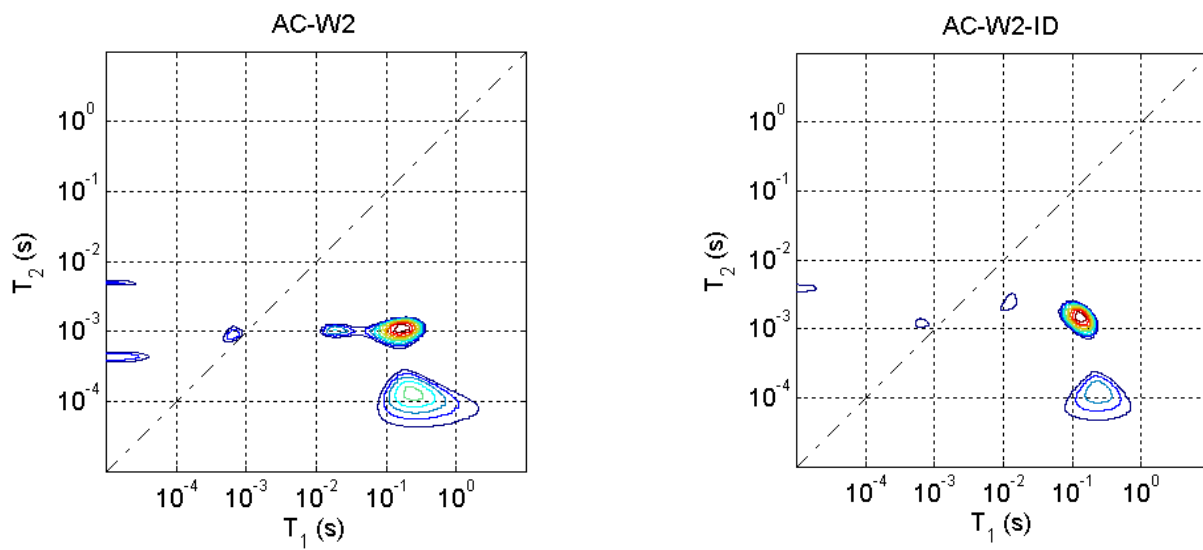


Figura 6.26. A sinistra la mappa T_1 - T_2 del campione AC-W2, a destra la mappa T_1 - T_2 del campione AC-W2-ID.

Qui di seguito sono stati riportati i grafici relativi all'andamento del rapporto delle ampiezze degli echi ($\frac{E(q,\Delta)}{E(0,\Delta)}$) in funzione di q^2 per diversi Δ e l'andamento dei coefficienti di diffusione del campione AC-W2-ID. Anche in questo campione si ha una diffusione ristretta (figura 6.27) con la presenza di due popolazioni d'acqua (figura 6.28), come per tutti i campioni finora osservati.

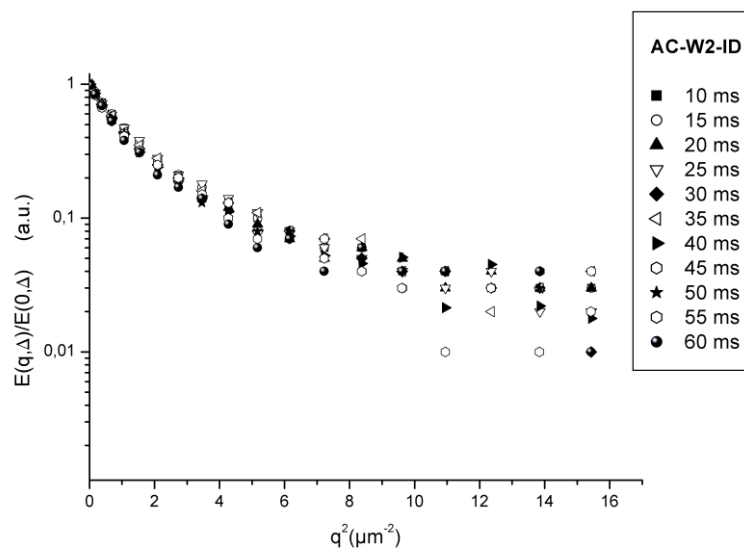


Figura 6.27. Andamento del rapporto delle ampiezze degli echi in funzione di q^2 per diversi tempi di volo Δ (ms) per il campione AC-W2-ID.

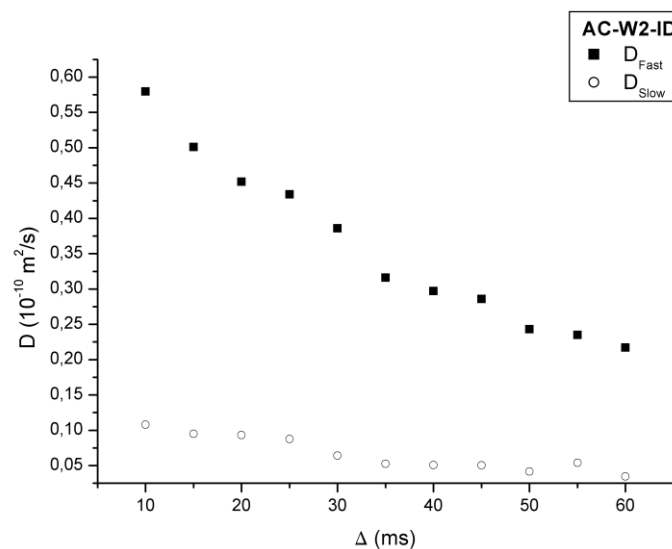


Figura 6.28. Andamento dei coefficienti di diffusione del campione AC-W2-ID in funzione dei tempi di volo Δ (ms).

Il primo minimo del grafico di diffrazione NMR (figura 6.29) fornisce una misura media dei pori pari a $(1,9 \pm 0,2) \mu\text{m}$. Anche in questo caso con l'aumento del tempo d'invecchiamento si nota una diminuzione della misura media dei pori.

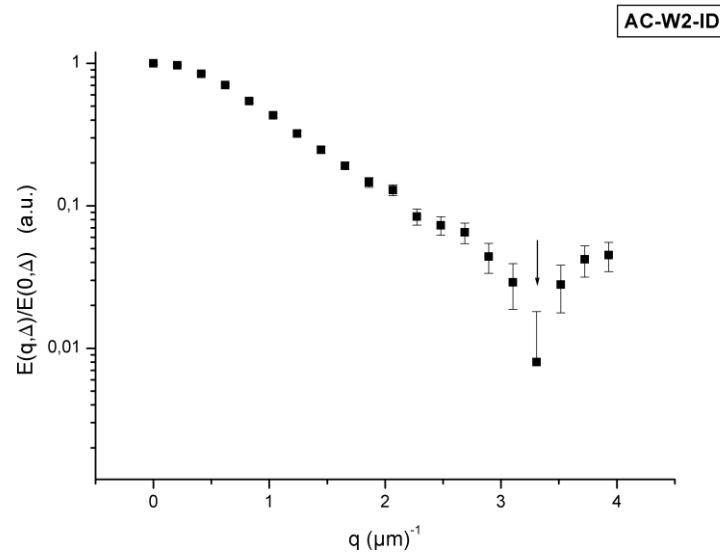


Figura 6.29. Andamento del rapporto delle ampiezze degli echi in funzione di q per il campione AC-W2-ID.

Utilizzando il fit lineare sui dati di $\langle r^2 \rangle$ in funzione di Δ si ottiene il valore del coefficiente angolare della retta di tendenza pari a $(0,04 \pm 0,01) \mu\text{m}^2/\text{ms}$ con $R^2=0,54$ (figura 6.30).

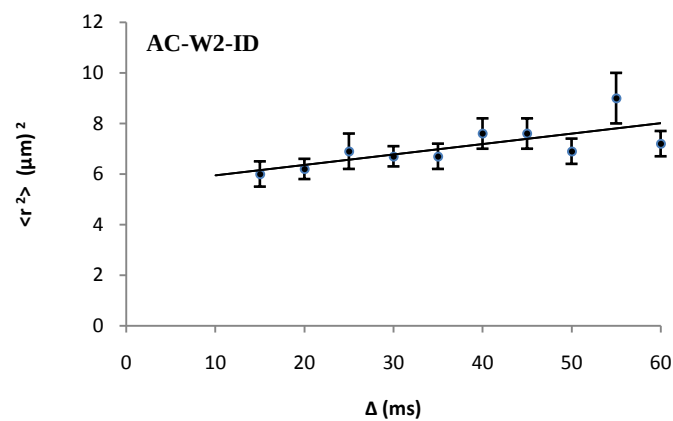


Figura 6.30. Il fit lineare del campione AC-W2-ID.

6.1.7. Campione deacidificato (D)

Studiando i dati ottenuti mediante le mappe T_1 - T_2 relative al campione deacidificato si nota che il valore del T_{2up} del campione non idratato è pari a $(1,3 \pm 0,1)$ ms (figura 6.31) mentre per il campione D-ID si ha un valore di $T_{2up} = (3,1 \pm 0,1)$ ms, valore non significativamente diverso da quello del campione TQ-ID.

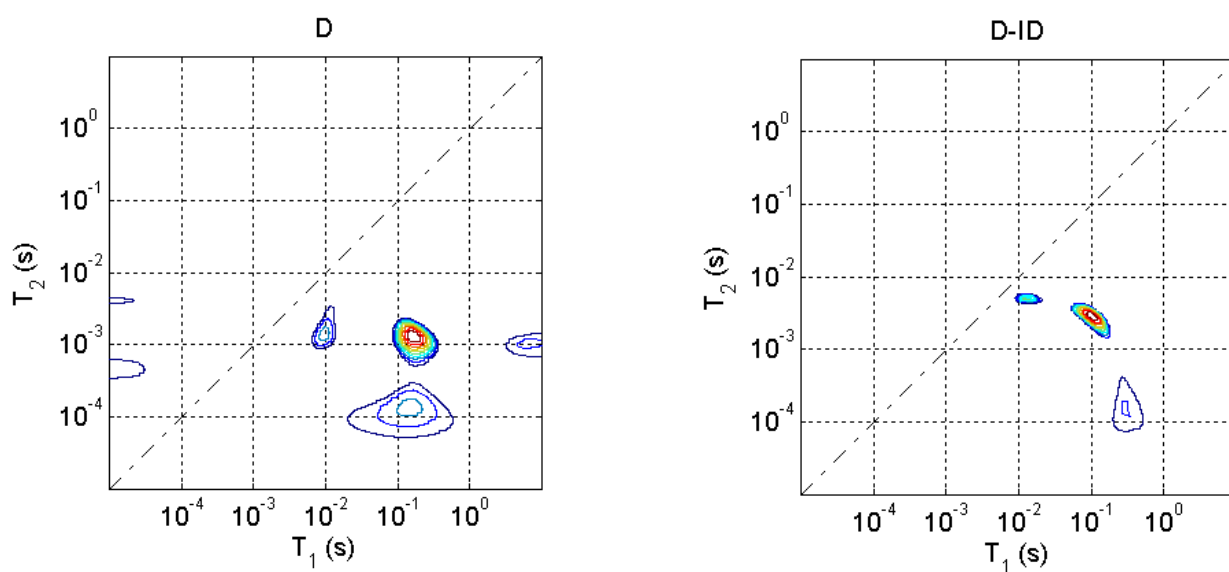


Figura 6.31. A sinistra la mappa T_1 - T_2 del campione D, a destra la mappa T_1 - T_2 del campione D-ID.

Il rapporto delle ampiezze degli echi ($\frac{E(q,\Delta)}{E(0,\Delta)}$) in funzione di q^2 per diversi Δ e l'andamento dei coefficienti di diffusione del campione D-ID in funzione di Δ indicano una diffusione ristretta per le due popolazioni d'acqua presenti all'interno della struttura cartacea (figura 6.32), caratterizzate da due coefficienti di diffusione differenti (D_{Fast} e D_{Slow}) (figura 6.33).

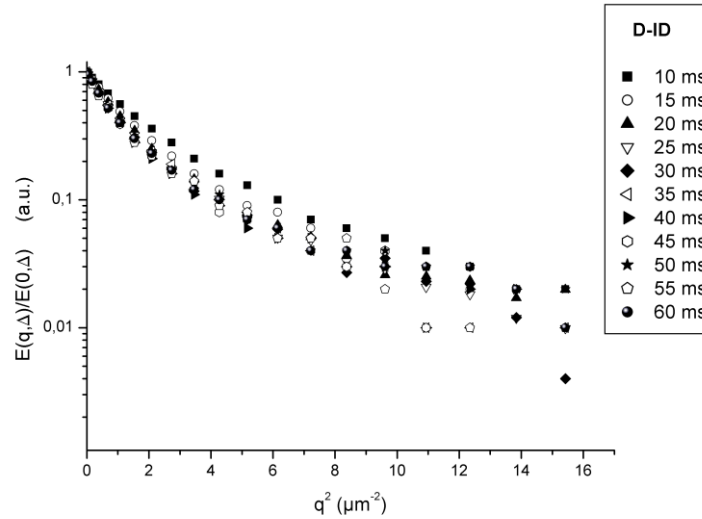


Figura 6.32. Andamento del rapporto delle ampiezze degli echi in funzione di q^2 per diversi tempi di volo Δ (ms) per il campione D-ID.

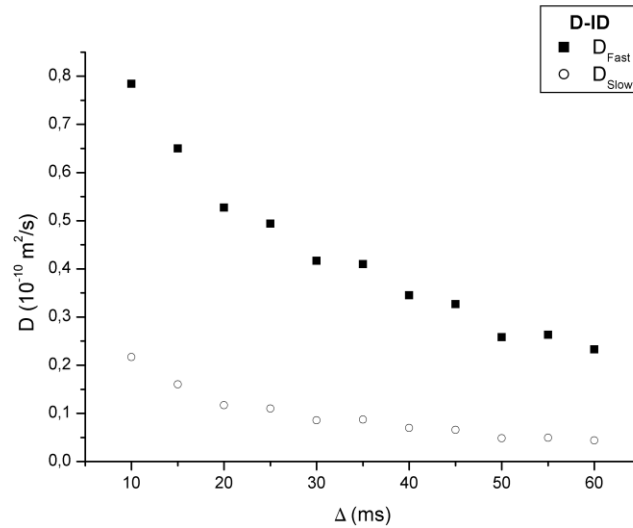


Figura 6.33. Andamento dei coefficienti di diffusione del campione D-ID in funzione dei tempi di volo Δ (ms).

Anche in questo caso attraverso lo studio dell'andamento del rapporto delle ampiezze degli echi $\left(\frac{E(q,\Delta)}{E(0,\Delta)}\right)$ in funzione di q (figura 6.34) è possibile risalire dal primo minimo di diffrazione alla misura media dei pori che è pari a $(2,3\pm0,1) \mu\text{m}$.

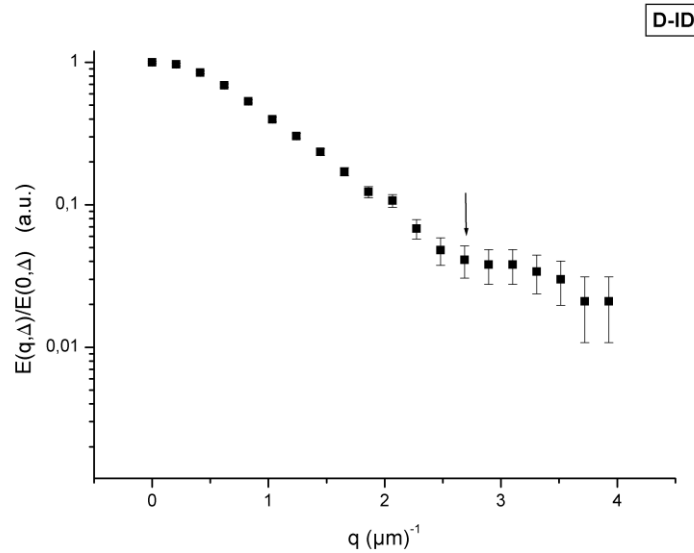


Figura 6.34. Andamento del rapporto delle ampiezze degli echi in funzione di q per il campione D-ID.

Applicando il fit lineare sui dati di $\langle r^2 \rangle$ in funzione di Δ si nota che il valore del coefficiente angolare della retta di tendenza, per il campione D-ID, è pari a $(0,07\pm0,01) \mu\text{m}^2/\text{ms}$ con $R^2=0,64$ (figura 6.35).

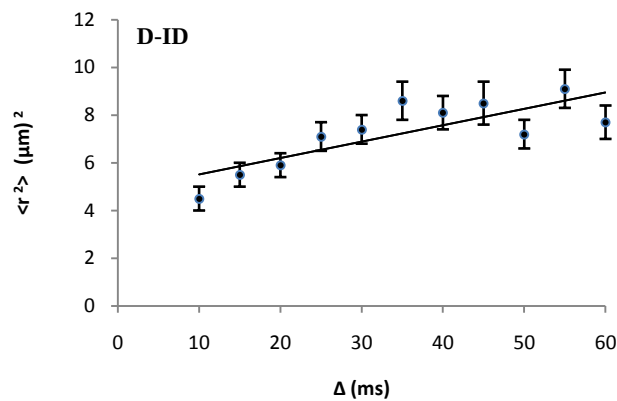


Figura 6.35. Il fit lineare del campione D-ID.

6.1.8. Campione deacidificato ed invecchiato di 7 giorni (DW1)

Studiando le mappe ottenute mediante l’NMR-MOUSE, nel campione DW1-ID (figura 6.36) non si evidenzia un abbassamento significativo del valore di T_{2up} , che è pari a $(3,0 \pm 0,1)$ ms, rispetto a quello del campione D-ID.

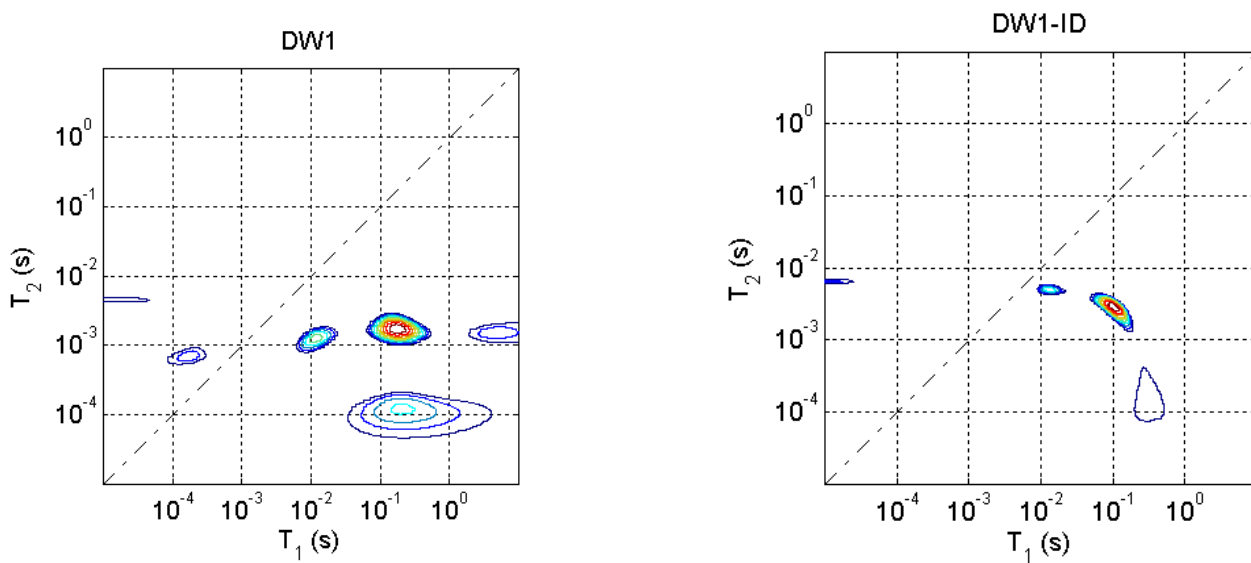


Figura 6.36. A sinistra la mappa T_1 - T_2 del campione DW1, a destra la mappa T_1 - T_2 del campione DW1-ID.

Di seguito sono riportati i grafici relativi all'andamento del rapporto delle ampiezze degli echi $\left(\frac{E(q,\Delta)}{E(0,\Delta)}\right)$ in funzione di q^2 per diversi Δ (figura 6.37) e l'andamento dei coefficienti di diffusione del campione DW1-ID in funzione di Δ (figura 6.38). Anche in questo campione si ha una diffusione ristretta con la presenza di due popolazioni d'acqua, come per tutti i campioni finora osservati.

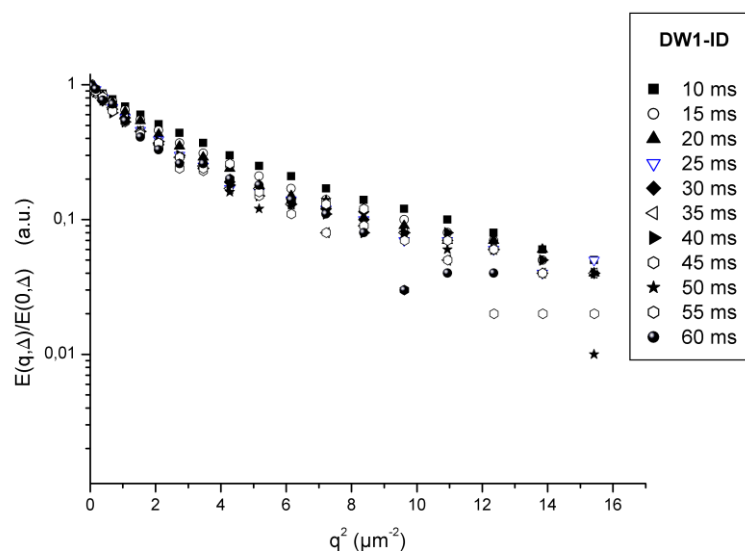


Figura 6.37. Andamento del rapporto delle ampiezze degli echi in funzione di q^2 per diversi tempi di volo Δ (ms) per il campione DW1-ID.

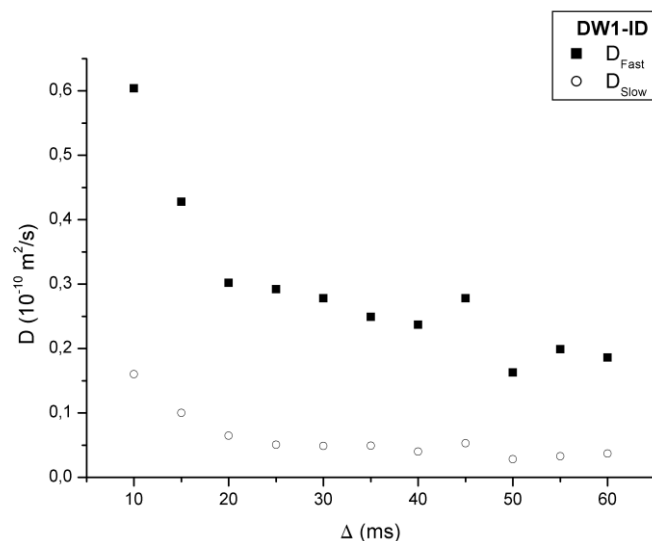


Figura 6.38. Andamento dei coefficienti di diffusione del campione DW1-ID in funzione dei tempi di volo Δ (ms).

Anche per il campione DW1-ID è stata ottenuta dal primo minimo di diffrazione la misura media dei pori pari a $(2,2 \pm 0,1) \mu\text{m}$ (figura 6.39).

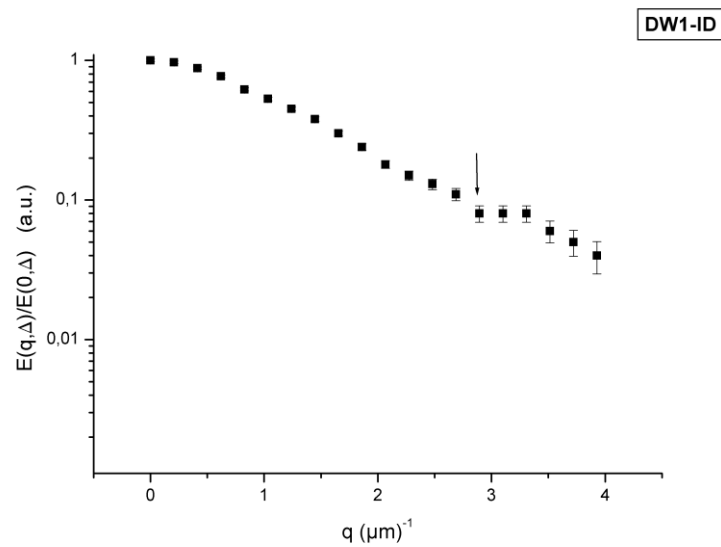


Figura 6.39. Andamento del rapporto delle ampiezze degli echi in funzione di q per il campione DW1-ID.

Anche in questo caso è stato applicato il fit lineare sui dati di $\langle r^2 \rangle$ in funzione di Δ per ottenere il valore del coefficiente angolare della retta di tendenza che è pari a $(0,07 \pm 0,01) \mu\text{m}^2/\text{ms}$ con $R^2=0,73$ (figura 6.40).

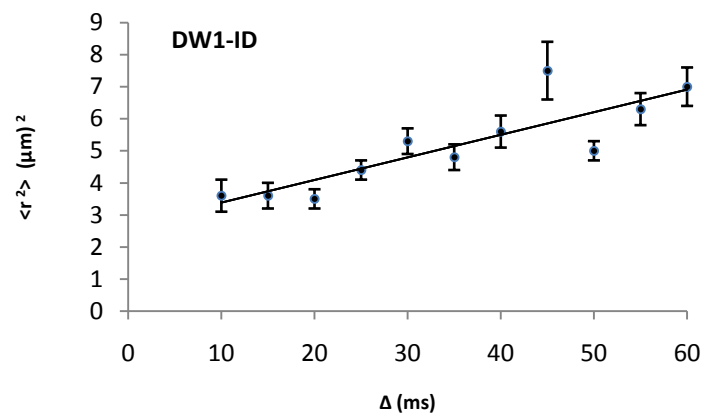


Figura 6.40. Il fit lineare del campione DW1-ID.

6.1.9. Campione deacidificato ed invecchiato di 14 giorni (DW2)

Nel caso delle mappe T_1 - T_2 relative a questo campione (DW2) si ha $T_{2up} = (1,6 \pm 0,2)$ ms, mentre per il campione DW2-ID è $T_{2up} = (2,8 \pm 0,1)$ ms. Nel caso del campione non idratato la variazione del T_{2up} rispetto al campione precedente non è significativa. Altrettanto nel caso del campione DW2-ID (figura 6.41).

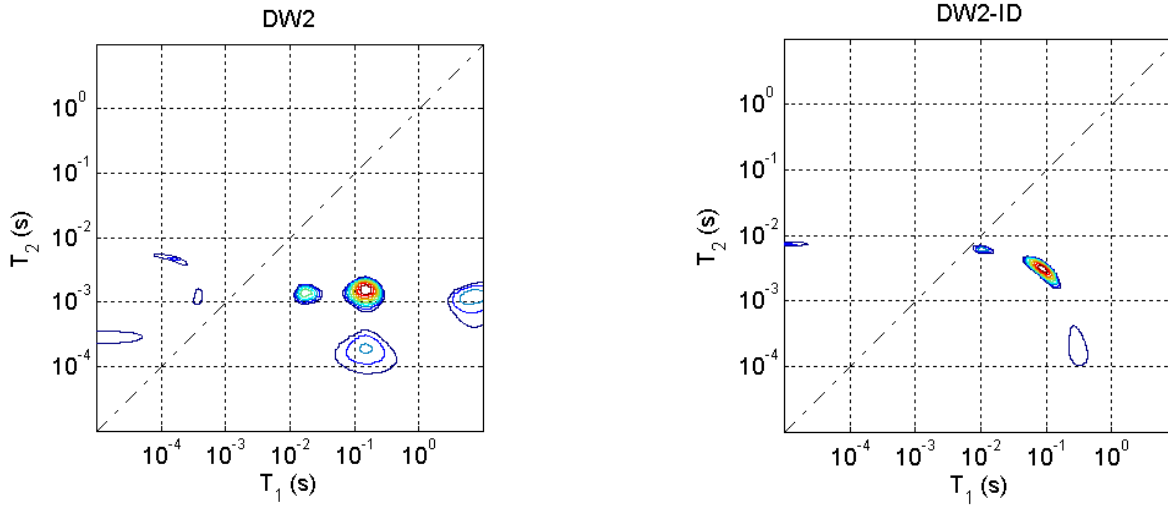


Figura 6.41. A sinistra la mappa T_1 - T_2 del campione DW2, a destra la mappa T_1 - T_2 del campione DW2-ID.

Dall'andamento del rapporto delle ampiezze degli echi ($\frac{E(q,\Delta)}{E(0,\Delta)}$) in funzione di q^2 per diversi Δ (figura 6.42) e dall'andamento dei coefficienti di diffusione del campione DW2-ID in funzione di Δ (figura 6.43) ancora una volta si verifica una diffusione ristretta con la presenza di due popolazioni d'acqua.

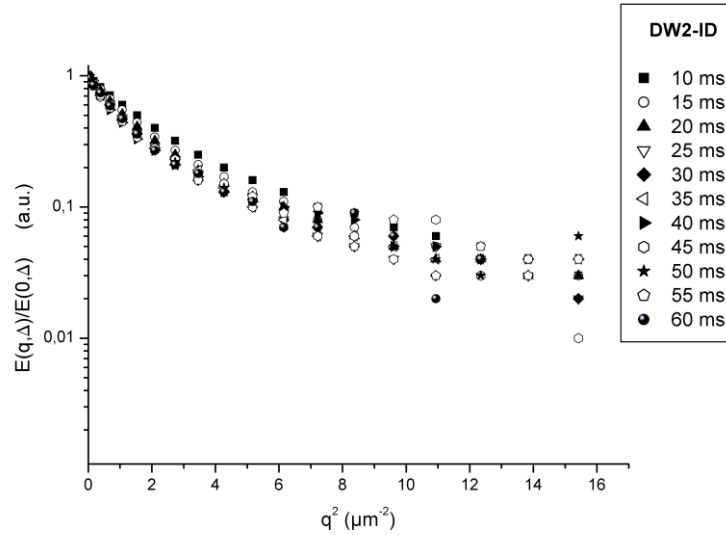


Figura 6.42. Andamento del rapporto delle ampiezze degli echi in funzione di q^2 per diversi tempi di volo Δ (ms) per il campione DW2-ID.

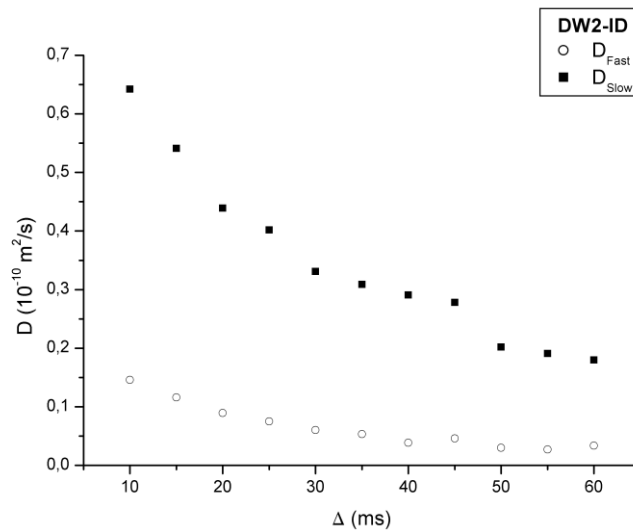


Figura 6.43. Andamento dei coefficienti di diffusione del campione DW2-ID in funzione dei tempi di volo Δ (ms).

Anche per questo campione dal primo minimo del grafico di diffrazione si ottiene la misura media dei pori pari a $(2,0 \pm 0,2) \mu\text{m}$ (figura 6.44). Anche nel caso di questo campione dopo l'invecchiamento si nota una diminuzione della misura media dei pori.

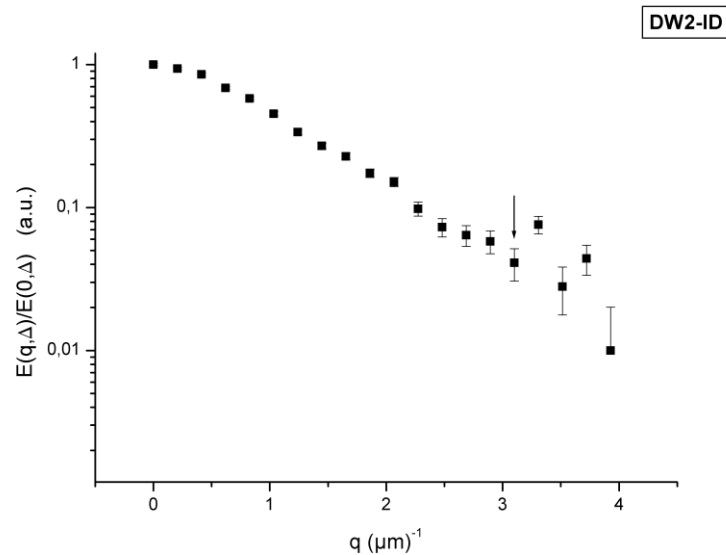


Figura 6.44. Andamento del rapporto delle ampiezze degli echi in funzione di q per il campione DW2-ID.

Utilizzando il fit lineare sui dati di $\langle r^2 \rangle$ in funzione di Δ si ottiene come coefficiente angolare della retta di tendenza il valore di $(0,05 \pm 0,01) \mu\text{m}^2/\text{ms}$ con $R^2 = 0,70$ (figura 6.45).

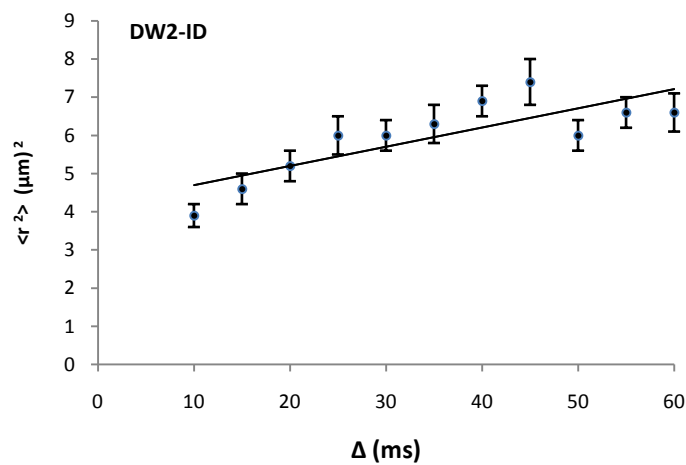


Figura 6.45. Il fit lineare del campione DW2-ID.

6.1.10. Campione non trattato, con eccesso di nanoparticelle (TQ-Nano)

Dalle mappe T_1 - T_2 , per il campione TQ-Nano si ricava che il valore del $T_{2up} = (1,1 \pm 0,1)$ ms non è significativamente differente da quello del campione TQ. Per il campione TQ-Nano-ID $T_{2up} = (4,8 \pm 0,2)$ ms è maggiore rispetto a quello ottenuto per il campione TQ-ID. Quest'aumento del valore del T_{2up} è indice di una maggiore mobilità dell'acqua (figura 6.46).

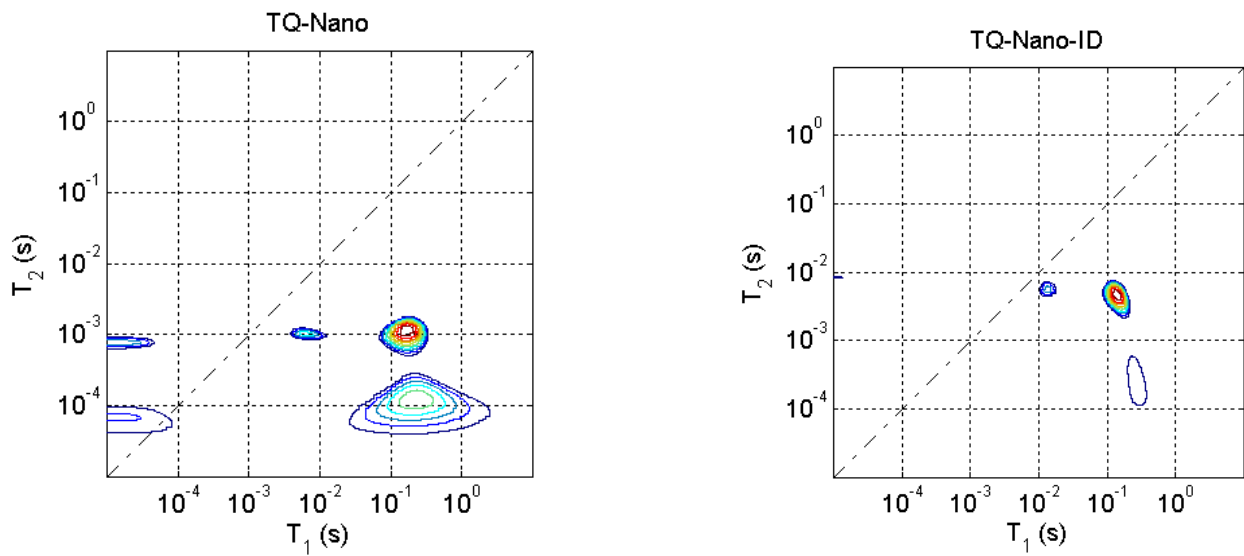


Figura 6.46. A sinistra la mappa T_1 - T_2 del campione TQ-Nano, a destra la mappa T_1 - T_2 del campione TQ-Nano-ID.

Anche nel caso del campione TQ-Nano-ID, l'analisi dei dati ottenuti mediante le misure di diffusione con l'NMR ad alto campo mostra una diffusione ristretta dell'acqua (figura 6.47) e la presenza di due popolazioni d'acqua (figura 6.48).

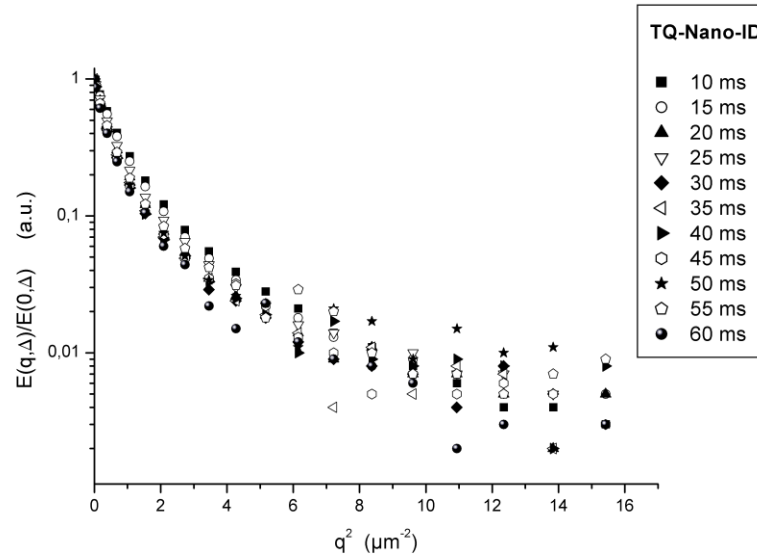


Figura 6.47. Andamento del rapporto delle ampiezze degli echi in funzione di q^2 per diversi tempi di volo per il campione TQ-Nano-ID.

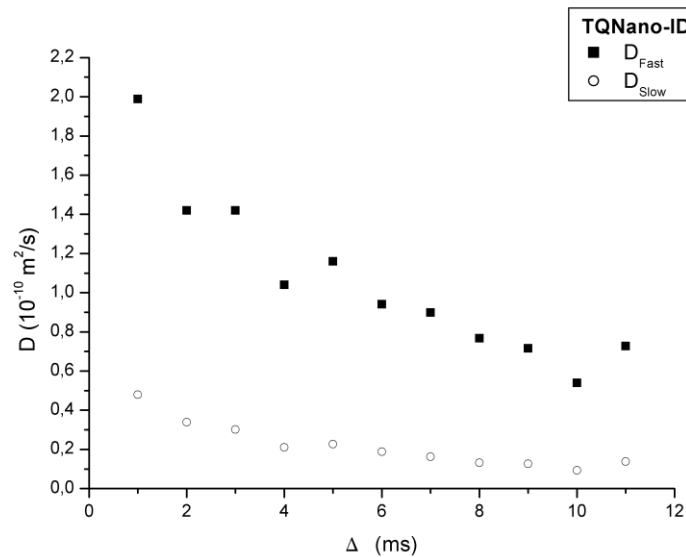


Figura 6.48. Andamento dei coefficienti di diffusione del campione TQ-Nano-ID in funzione dei tempi di volo Δ (ms).

Dal primo minimo di diffrazione si ricava la misura media dei pori pari a $(3,4 \pm 0,1) \mu\text{m}$ (figura 6.49).

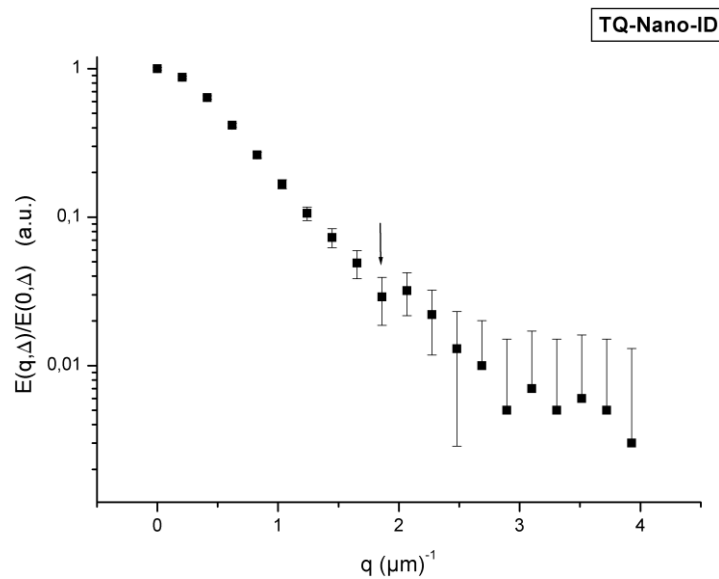


Figura 6.49. Andamento del rapporto delle ampiezze degli echi in funzione di q per il campione TQ-Nano-ID.

Anche in questo caso è stato applicato il fit lineare sui dati di $\langle r^2 \rangle$ in funzione di Δ per ottenere il valore del coefficiente angolare della retta di tendenza che è pari a $(0,27 \pm 0,03) \mu\text{m}^2/\text{ms}$ con $R^2=0,88$ (figura 6.50).

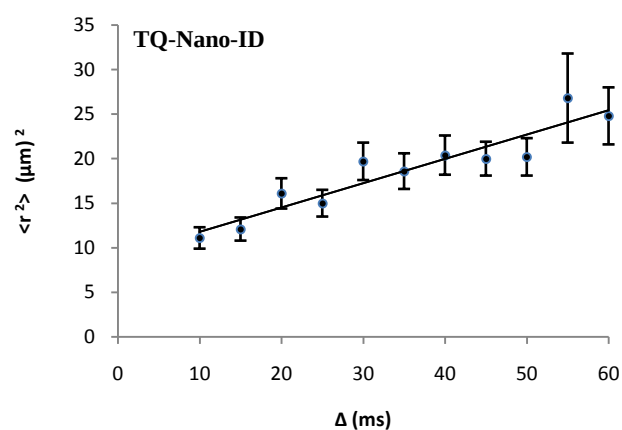


Figura 6.50. Il fit lineare del campione TQ-Nano-ID.

6.1.11. Campione non trattato, con eccesso di nano particelle ed invecchiato per 7 giorni (TQ-Nano-W1)

Nel caso di questo campione, mediante lo studio delle mappe T_1 - T_2 , non si evidenzia una variazione significativa del valore del T_{2up} rispetto al campione precedente. Infatti per il campione TQ-Nano-W1, $T_{2up}=(1,0\pm0,1)$ ms e per il campione idratato (TQ-Nano-W1-ID) si ha $T_{2up}=(4,5\pm0,2)$ ms (figura 6.51). Questo risultato mostra che lo strumento NMR-MOUSE non ha registrato nessuna variazione apprezzabile nella struttura microfibrillare della cellulosa.

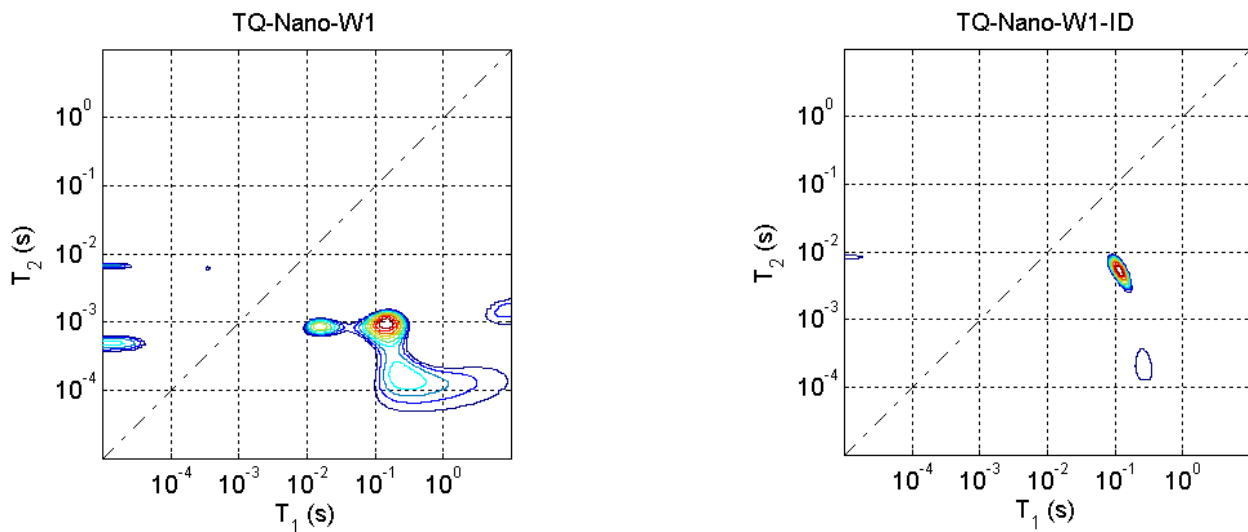


Figura 6.51. A sinistra la mappa T_1 - T_2 del campione TQ-Nano-W1, a destra la mappa T_1 - T_2 del campione TQ-Nano-W1-ID.

Anche per quanto riguarda questo campione si ha una diffusione ristretta (figura 6.52) e la presenza di due popolazioni d'acqua (figura 6.53).

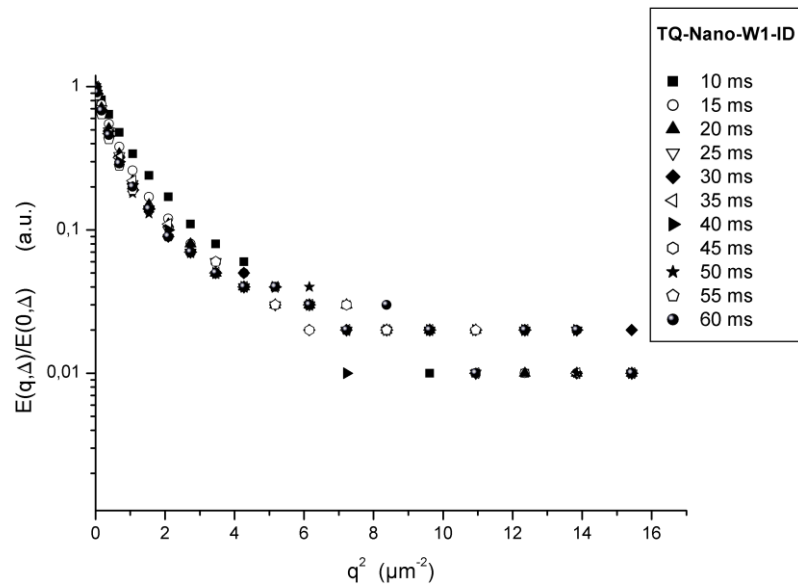


Figura 6.52. Andamento del rapporto delle ampiezze degli echi in funzione di q^2 per diversi tempi di volo per il campione TQ-Nano-W1-ID.

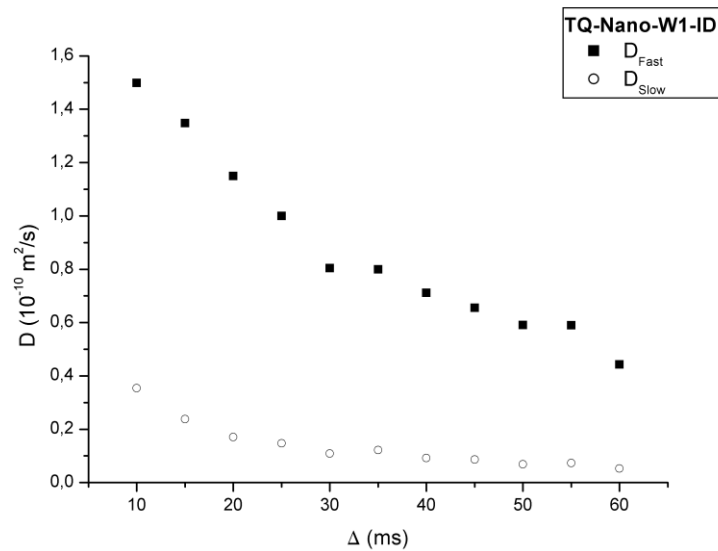


Figura 6.53. Andamento dei coefficienti di diffusione del campione TQ-Nano-W1-ID in funzione dei tempi di volo Δ (ms).

Attraverso il grafico di diffrazione ovvero dal suo primo minimo (figura 6.54) si ottiene una misura media dei pori pari a $(2,5 \pm 0,1) \mu\text{m}$.

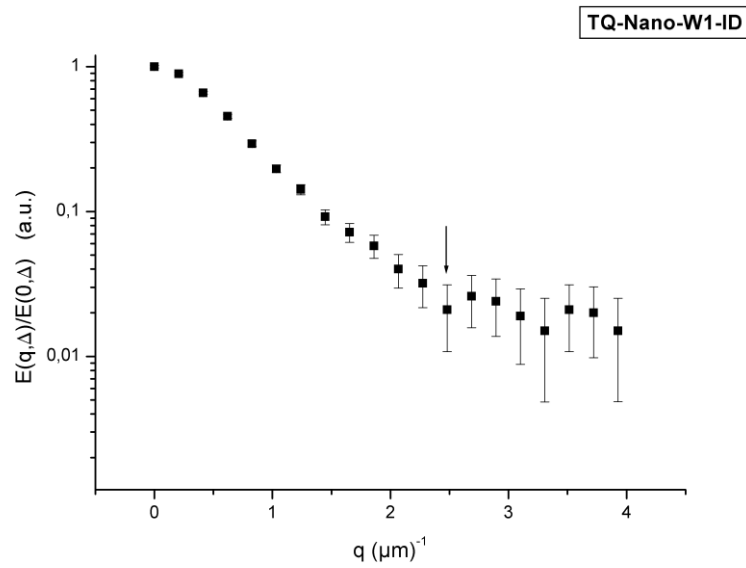


Figura 6.54. Andamento del rapporto delle ampiezze degli echi in funzione di q per il campione TQ-Nano-W1-ID.

Utilizzando il fit lineare sui dati di $\langle r^2 \rangle$ in funzione di Δ si ottiene il valore del coefficiente angolare della retta di tendenza pari a $(0,15 \pm 0,02) \mu\text{m}^2/\text{ms}$ con $R^2 = 0,73$ (figura 6.55).

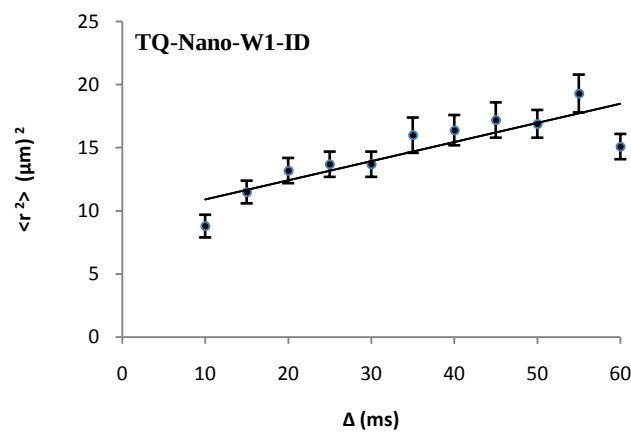


Figura 6.55. Il fit lineare del campione TQ-Nano-W1-ID.

6.1.12. Campione non trattato, con eccesso di nanoparticelle ed invecchiato per 14 giorni (TQ-Nano-W2)

Dalle mappe T_1 - T_2 si ricava un valore del T_{2up} del campione TQ-Nano-W2 pari a $(0,3 \pm 0,1)$ ms mentre per il campione TQ-Nano-W2-ID il valore di $(4,2 \pm 0,2)$ ms (figura 6.56).

Il valore del T_{2up} dal campione TQ-Nano-ID al campione TQ-Nano-W2-ID mostra una diminuzione della mobilità dell'acqua ovvero un riarrangiamento delle catene cellulosiche delle microfibrille tale da confinare maggiormente le molecole d'acqua.

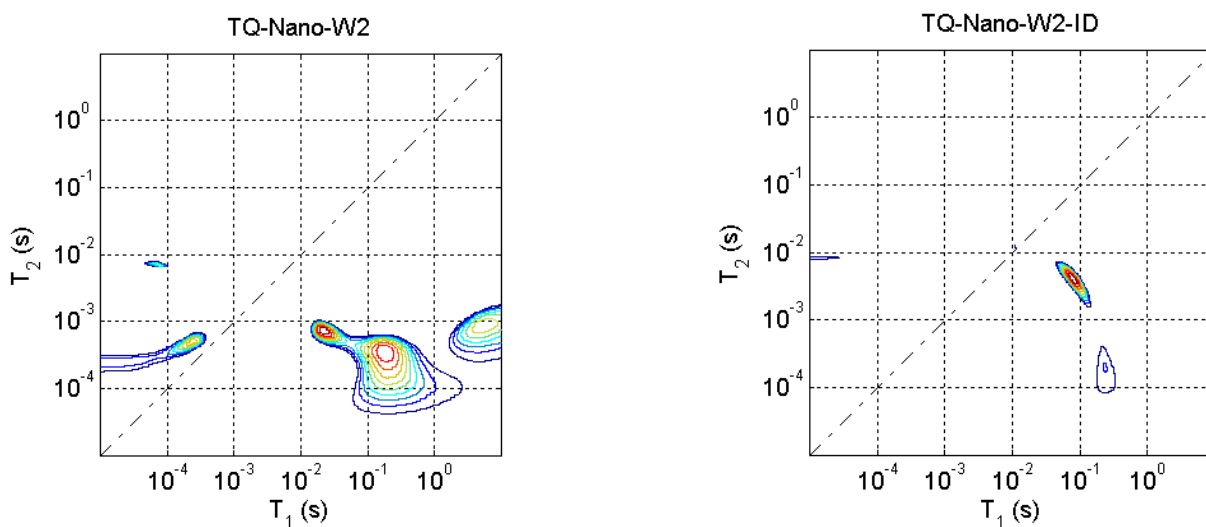


Figura 6.56. A sinistra la mappa T_1 - T_2 del campione TQ-Nano-W2, a destra la mappa T_1 - T_2 del campione TQ-Nano-W2-ID.

Si osserva sempre una diffusione ristretta (figura 6.57) e la presenza di due popolazioni d'acqua con differenti mobilità caratterizzate da due coefficienti di diffusione differenti (D_{Fast} e D_{Slow}) (figura 6.58).

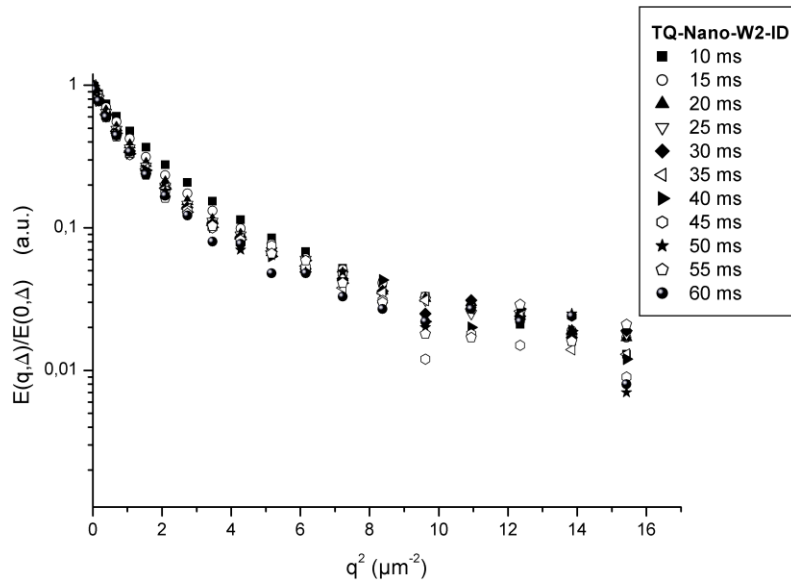


Figura 6.57. Andamento del rapporto delle ampiezze degli echi in funzione di q^2 per diversi tempi di volo per il campione TQ-Nano-W2-ID.

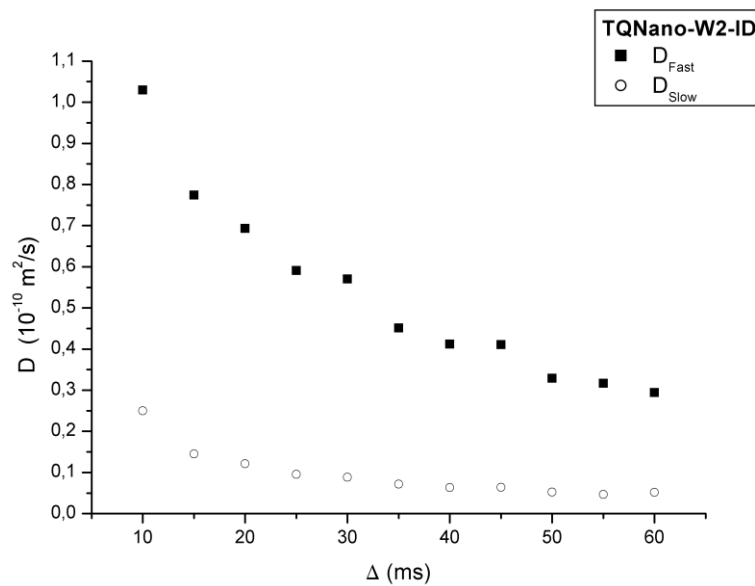


Figura 6.58. Andamento dei coefficienti di diffusione del campione TQ-Nano-W2-ID in funzione dei tempi di volo Δ (ms).

Anche in questo caso attraverso lo studio dell'andamento del rapporto delle ampiezze degli echi $\left(\frac{E(q,\Delta)}{E(0,\Delta)}\right)$ in funzione di q si ricava dal primo minimo di diffrazione (figura 6.59) una misura media dei pori pari a $(2,3\pm0,1) \mu\text{m}$.

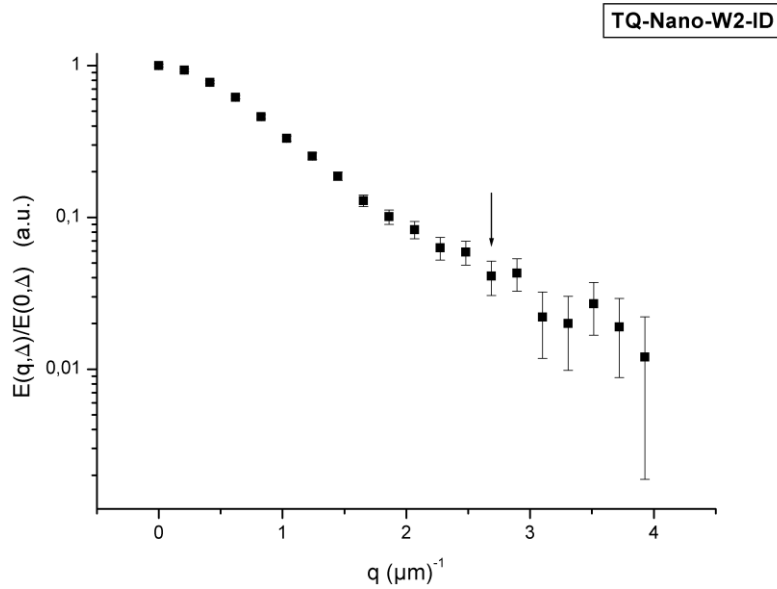


Figura 6.59. Andamento del rapporto delle ampiezze degli echi in funzione di q per il campione TQ-Nano-W2-ID.

Utilizzando il fit lineare sui dati di $\langle r^2 \rangle$ in funzione di Δ , si ottiene il valore del coefficiente angolare pari a $(0,09\pm0,01) \mu\text{m}^2/\text{ms}$ con $R^2=0,86$ (figura 6.60).

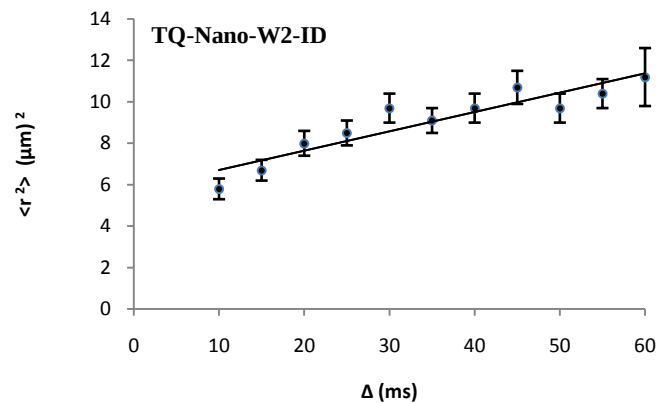


Figura 6.60. Il fit lineare del campione TQ-Nano-W2-ID.

6.2. Confronto tra i campioni analizzati

Studiando i dati ottenuti mediante l’NMR-MOUSE per il T_{2up} , riportati nella figura 6.61, si nota che l’acidificazione della carta Whatman (campione corrispondente AC-ID) porta a un netto incremento del valore del T_{2up} . Tale incremento, rispetto al campione TQ-ID, è indice di una maggiore mobilità dell’acqua dovuta all’aumento della connettività dei pori presenti nelle regioni amorfe delle microfibrille per effetto dell’idrolisi acida che causa la rottura dei legami β -glucosidici (vedesi capitolo 2).

Un altro notevole incremento del valore del T_{2up} occorre nel campione TQ-Nano-ID, rispetto al campione TQ-ID (figura 6.61), causato dall’idrolisi basica indotta dalle nanoparticelle aggiunte in eccesso. Conseguenza di tale idrolisi è la presenza di pori più connessi fra loro e quindi una maggiore mobilità dell’acqua.

Guardando i risultati dei campioni invecchiati per 7 e 14 giorni (figura 6.61) si nota che dopo l’invecchiamento, per tutti i campioni, il valore del T_{2up} diminuisce. Questo decremento del valore del T_{2up} è dovuto alla formazione di legami di cross-linking. Tali legami possono formarsi fra le diverse catene sotto condizioni ossidative (vedesi capitolo 2, sezione 2.2.4) e ostacolare la diffusione dell’acqua con conseguente decremento del valore del tempo di rilassamento T_{2up} . Questo fenomeno come si vede nel caso dei campioni acidificati è amplificato dalla presenza dell’acido che funge da catalizzatore. Infatti il campione AC-ID è quello che, sottoposto ad un invecchiamento di 7 giorni (AC-W1-ID) e anche dopo 14 giorni (AC-W2-ID), mostra la maggiore diminuzione del valore del T_{2up} , ovvero la più alta densità di cross-linking rispetto agli altri campioni (figura 6.61).

Il campione D-ID invece non mostra significative modifiche del valore del T_{2up} dopo essere stato sottoposto ad un invecchiamento di 7 giorni (DW1-ID) e anche dopo 14 giorni (DW2-ID). Questo è dovuto alla diminuzione del contenuto di acido per effetto delle nanoparticelle che possono avere anche l’effetto di limitare le reazioni di cross-linking mediante la neutralizzazione dell’acido presente nella carta. Si ricorda che le reazioni di cross-linking non sono reazioni che avvengono solo nell’invecchiamento artificiale ma anche in quello naturale [4].

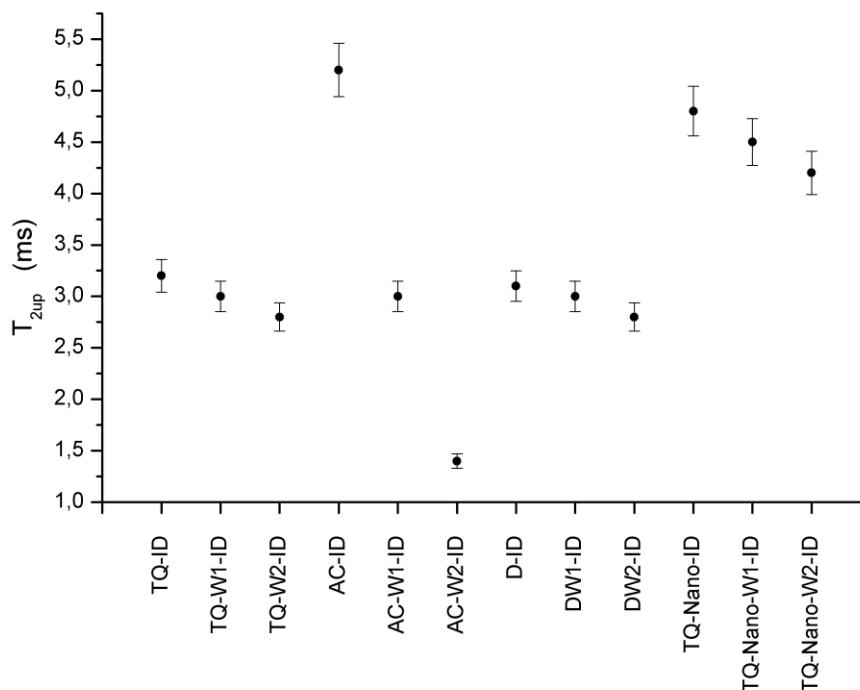


Figura 6.61. Valori del T_{2up} nei diversi campioni analizzati mediante l’NMR-MOUSE.

A conferma di quanto osservato precedentemente, è riportato nella figura 6.62 il rapporto tra l'intensità del segnale NMR ($\frac{I_{up}}{I_{down}}$) delle due popolazioni di acqua associate ai siti in alto (up, relativi all’acqua più mobile) e in basso (down, relativi all’acqua meno mobile) delle mappe T_1 - T_2 . Questo rapporto consente di evidenziare i cambiamenti morfologici dei campioni a causa del trattamento subito. Dinamiche di scambio, variazioni delle geometrie di confinamento e della connettività influiscono infatti sulla quantità di acqua confinata a cui i segnali NMR sono proporzionali. Infatti dove la struttura ha capacità maggiore di assorbire acqua l’intensità del segnale aumenta. Pertanto nel grafico sottostante (figura 6.62) laddove si ha un incremento del valore di ($\frac{I_{up}}{I_{down}}$) rispetto a quello del campione TQ-ID si ha una maggiore presenza di acqua per una maggiore connessione tra pori o per un incremento delle loro dimensioni medie a seguito dei processi d’idrolisi, come nel caso dei campioni AC-ID e TQ-Nano-ID.

A causa delle reazioni di cross-linking che portano a legami intra-catene, si ha invece una diminuzione delle dimensioni medie dei pori e della connettività, quindi un minore assorbimento di acqua nei siti e di conseguenza un minor valore di ($\frac{I_{up}}{I_{down}}$), in particolare in quelli di AC-W1-ID e AC-W2-ID rispetto al campione AC-ID. E’ interessante notare che il campione D-ID al variare del

tempo d'invecchiamento non subisce invece variazioni strutturali significative rispetto al campione TQ-ID nelle medesime condizioni d'invecchiamento.

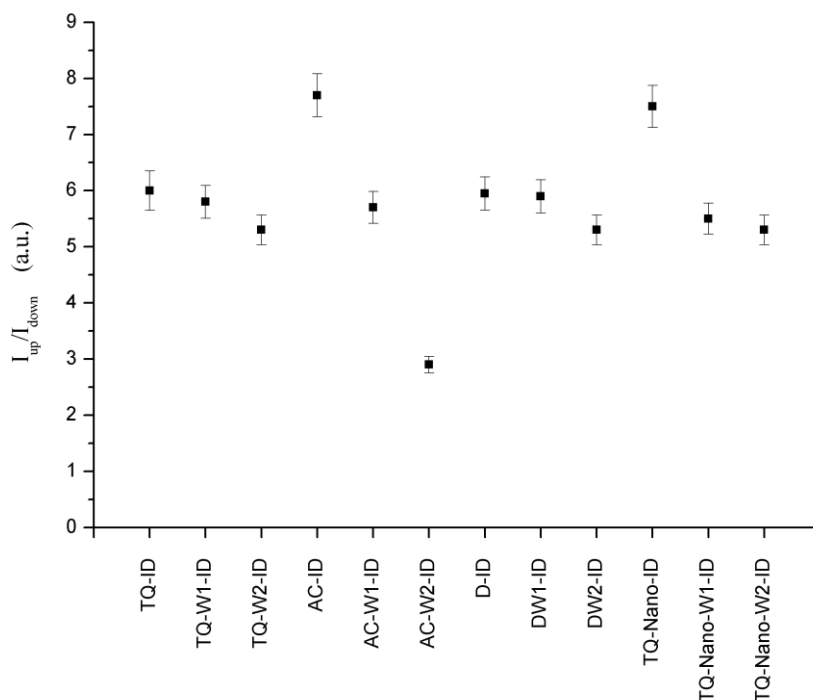


Figura 6.62. Il rapporto tra l'intensità del segnale fra le due popolazioni di acqua associate ai siti in alto e in basso delle mappe ($\frac{I_{up}}{I_{down}}$) per i diversi campioni analizzati mediante l'NMR-MOUSE.

Come è stato visto, analizzando i dati ottenuti mediante il fit di Stejskal-Tanner-Kärger in scambio lento a due fasi, per tutti i campioni l'andamento del rapporto delle ampiezze degli echi ($\frac{E(q,\Delta)}{E(0,\Delta)}$) in funzione di q^2 , per diversi Δ , fornisce un andamento non lineare, indice di una diffusione ristretta.

Dai grafici relativi all'andamento dei coefficienti di diffusione in funzione di Δ , per tutti i campioni, si è rilevata la presenza di due tipi di popolazioni d'acqua con differenti mobilità. I coefficienti di diffusione fast (figura 6.63) e slow (figura 6.64) del campione AC-ID mostrano un valore più alto rispetto a quello del campione TQ-ID. Questa variazione conferma ulteriormente quanto detto sull'azione degli acidi nella struttura cartacea. Infatti gli acidi, rompendo i legami β -glucosidici, favoriscono una diffusione più facilitata dell'acqua all'interno della struttura microfibrillare. Valori alti dei coefficienti di diffusione riguardano anche il campione TQ-Nano-ID. In questo caso l'aumento è conseguente alle reazioni d'idrolisi basica dovuta all'eccesso di Ca(OH)_2 applicate in assenza di acidi da neutralizzare.

Il campione D-ID ha valori dei coefficienti di diffusione slow e fast minori rispetto a quelli del campione TQ-ID. Questa diminuzione nasce dall'effetto consolidante delle nanoparticelle di Ca(OH)_2 , come si è visto su altri tipi di campioni [5][6].

In tutti i campioni soggetti ad invecchiamento si nota una diminuzione dei valori dei coefficienti di diffusione rispetto a quelli dei relativi campioni di riferimento non invecchiati. Come detto precedentemente in alcuni campioni il fenomeno di cross-linking per invecchiamento è più accentuato a causa della presenza dell'acido (vedesi capitolo 2).

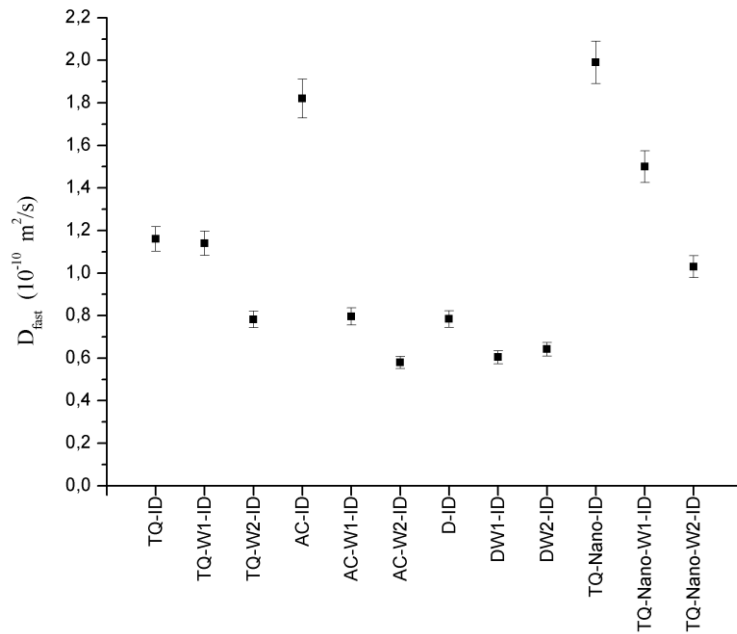


Figura 6.63. Variazioni dei coefficienti di diffusione fast dell'acqua (D_{fast}) nei vari campioni.

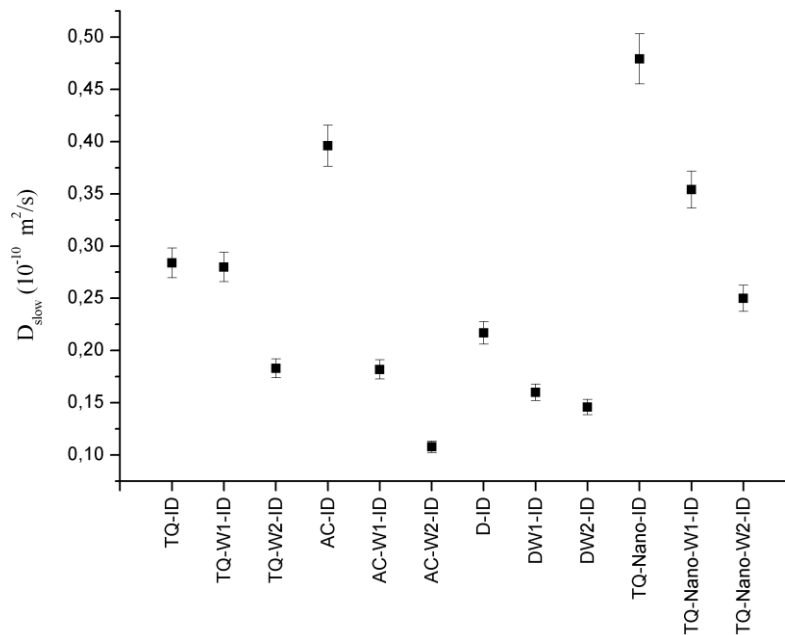


Figura 6.64. Variazioni dei coefficienti di diffusione slow dell'acqua (D_{slow}) nei vari campioni.

Qui di seguito si riportano, per tutti i campioni, i dati relativi alla connettività valutata per la componente fast (R_f) e slow (R_s) dell'acqua contenuta nei campioni (vedesi capitolo 4). I dati confermano le variazioni strutturali individuate dagli altri parametri finora discussi. Infatti si nota che i campioni soggetti ad idrolisi acida (AC-ID) e basica (TQ-Nano-ID) hanno maggiore connettività rispetto al campione TQ-ID, mentre la connettività del campione D-ID rientra nell'intervallo di connettività del campione TQ-ID per l'effetto consolidante dovuto alle nanoparticelle.

Nome del campione	R_f	R_s
TQ-ID	$1,0 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
TQ-W1-ID	$1,0 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
TQ-W2-ID	$0,8 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$
AC-ID	$1,8 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$
AC-W1-ID	$1,0 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$
AC-W2-ID	$0,8 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$
D-ID	$0,9 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$
DW1-ID	$0,7 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$
DW2-ID	$0,7 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$
TQ-Nano-ID	$2,6 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,2$
TQ-Nano-W1-ID	$1,6 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
TQ-Nano-W2-ID	$1,1 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$

Tabella 6.1. I dati relativi alla connettività ($R_{f,s}$) riscontrata per la componente fast e slow per tutti i campioni.

Nel grafico di figura 6.65 sono riportati i valori della connettività della componente fast e la corrispondente misura media dei pori per tutti i campioni, al fine di evidenziare un'eventuale connessione fra questi due parametri (i dati relativi alla componente slow seguono lo stesso andamento di quelli della componente fast). Effettivamente laddove la connettività diminuisce si ha anche una diminuzione della misura media dei pori e viceversa dove si ha una maggiore connettività la misura media dei pori aumenta.

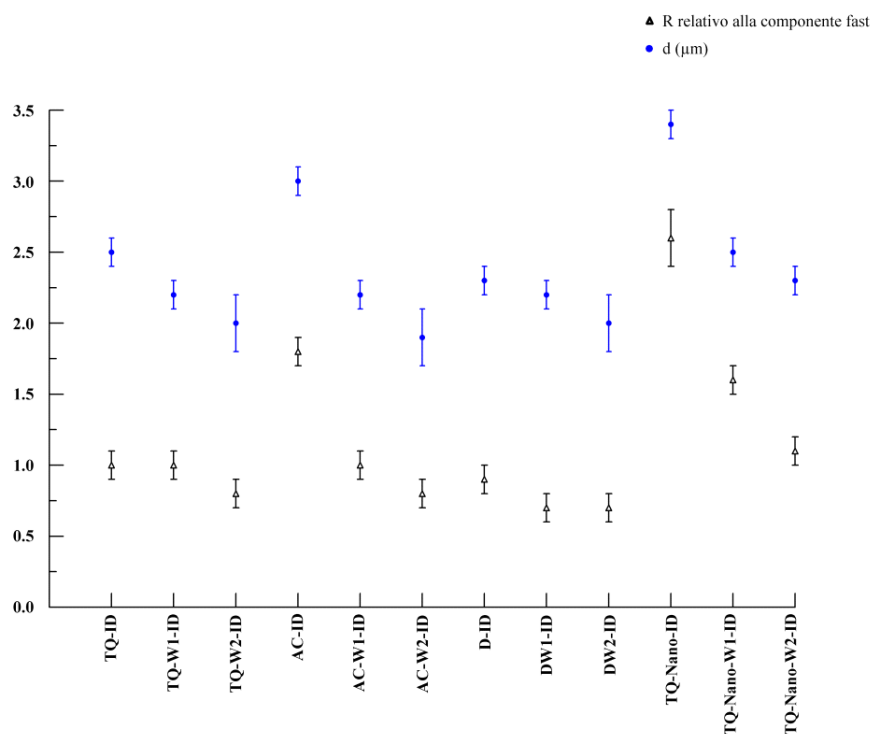


Figura 6.65. Confronto tra i valori della connettività riscontrata per la componente fast e la misura media dei pori, per tutti i campioni.

Utilizzando il modello di Stejskal-Tanner-Kärger senza ipotizzare la dipendenza temporale del cammino quadratico medio, sono stati ottenuti i valori di $\langle r^2 \rangle$ delle popolazioni d'acqua presenti nella struttura di tutti i campioni. Sono state poi considerate le variazioni del coefficiente angolare della retta di tendenza dei dati ottenuti per $\langle r^2 \rangle$ in funzione di Δ . Il coefficiente angolare può essere interpretato come il coefficiente di diffusione apparente e quindi proporzionale alla connettività [3]. Le variazioni del coefficiente angolare, riportate nella tabella 6.2 e in figura 6.66, confermano quanto detto in precedenza. Infatti passando dal campione TQ-ID al campione AC-ID si ha un netto incremento del coefficiente angolare della retta di tendenza dovuto al fenomeno dell'idrolisi acida. La stessa osservazione si deduce confrontando i valori ottenuti per TQ-ID e per TQ-Nano-ID ma a

causa dell'idrolisi basica. Gli effetti di cross-linking si evidenziano nel decremento dei valori del coefficiente angolare del fit lineare per i campioni soggetti ad invecchiamento, in particolare nei campioni acidificati e quelli con eccesso di nanoparticelle.

Nome del campione	Coefficiente angolare della componente fast ($\mu\text{m}^2/\text{ms}$)
TQ-ID	0,07±0,01
TQ-W1-ID	0,06±0,01
TQ-W2-ID	0,05±0,01
AC-ID	0,13±0,01
AC-W1-ID	0,05±0,01
AC-W2-ID	0,04±0,01
D-ID	0,07±0,01
DW1-ID	0,07±0,01
DW2-ID	0,05±0,01
TQ-Nano-ID	0,27±0,03
TQ-Nano-W1-ID	0,15±0,02
TQ-Nano-W2-ID	0,09±0,01

Tabella 6.2. Coefficienti angolari della componente fast dei campioni.

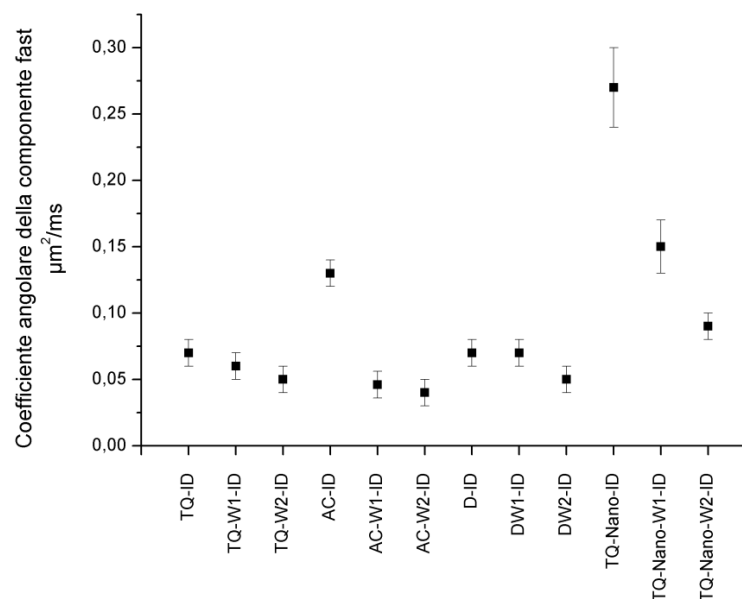


Figura 6.66. Variazioni del coefficiente angolare del fit lineare nei campioni.

Che i cambiamenti del coefficiente angolare nei diversi campioni siano correlati alle variazioni di connettività è dimostrato nel grafico 6.67. Infatti i dati ottenuti dalle misure di diffusione (la connettività) e dalle variazioni della retta di tendenza del cammino quadratico medio in funzione del tempo di volo (coefficiente angolare) hanno lo stesso andamento.

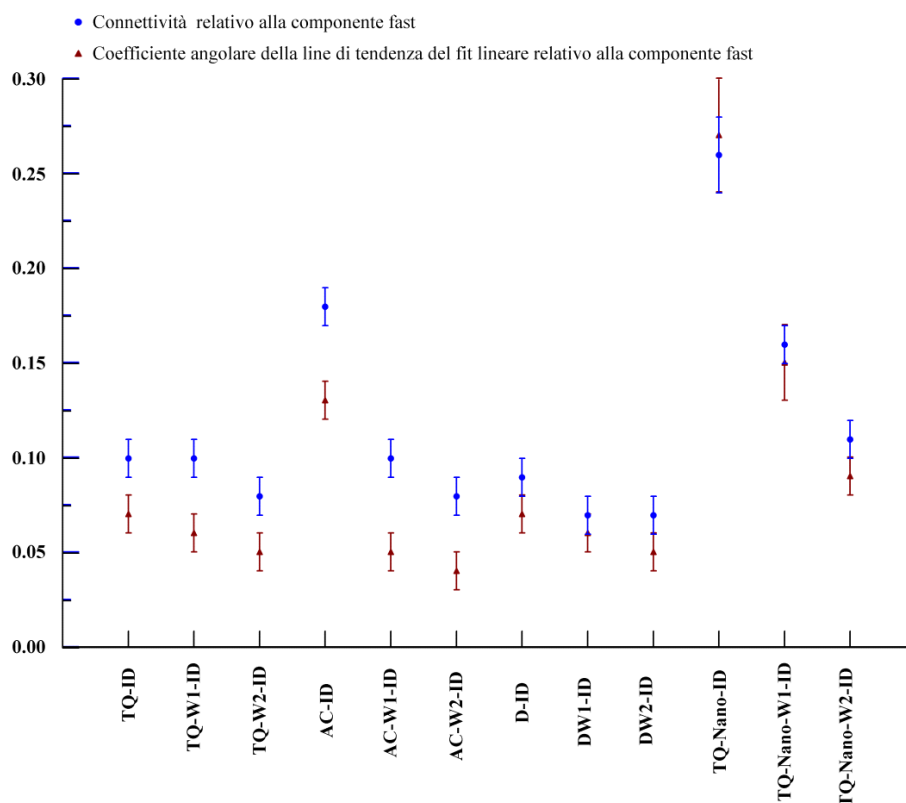


Figura 6.67. Confronto degli andamenti di R_{fast} e dei coefficienti angolari al variare dei campioni.

Inoltre è stato calcolato il valore di α come indice del regime diffusivo (capitolo 3 e 4). I valori sono riportati nella tabella 6.3. Anche se con i limiti relativi alla loro significatività statistica, i valori di α confermano il comportamento generale descritto finora. Associando la diminuzione di α al crescere degli ostacoli che l'acqua incontra nella diffusione si nota che con l'invecchiamento il valore di α effettivamente diminuisce in tutti i campioni. Come già detto prima, questo è indice di fenomeni di cross-linking all'interno della struttura e α infatti non fa altro che confermare il fatto che in questo caso l'acqua per percorrere il suo cammino all'interno della struttura incontra un maggior numero di ostacoli.

Nome del campione	α
TQ-ID	0,30±0,05
TQ-W1-ID	0,22±0,05
TQ-W2-ID	0,10±0,07
AC-ID	0,38±0,05
AC-W1-ID	0,15±0,05
AC-W2-ID	0,16±0,06
D-ID	0,32±0,05
DW1-ID	0,30±0,07
DW2-ID	0,29±0,04
TQ-Nano-ID	0,43±0,06
TQ-Nano-W1-ID	0,32±0,04
TQ-Nano-W2-ID	0,34±0,04

Tabella 6.3. Valori relativi ad α per ogni campioni.

6.3. Conclusioni

L'obiettivo di questa ricerca era la comprensione dei meccanismi fisici relativi alla organizzazione della cellulosa per effetto dell'idrolisi acida e dei processi di deacidificazione mediante l'uso di nanoparticelle d'idrossido di calcio. Sono state effettuate quindi delle analisi relative ai cambiamenti prodotti nella struttura della carta e nelle proprietà di trasporto dell'acqua in campioni variamente trattati. Gli strumenti che sono stati utilizzati si basano sulla risonanza magnetica nucleare: l'NMR-MOUSE, uno strumento a basso campo e uno spettrometro NMR.

L'NMR-MOUSE ha dato la possibilità di applicare un metodo di analisi non invasivo e non distruttivo sui campioni, cosa di fondamentale importanza per le analisi nel campo dei beni culturali. Le misure di diffusione ad alto campo hanno dato la possibilità di studiare in maniera dettagliata i cambiamenti strutturali della carta analizzata come, ad esempio, la variazione della misura media dei pori, la connettività e le proprietà di trasporto dell'acqua (misura dei coefficienti di diffusione) i cui risultati sono consistenti con i risultati ottenuti mediante l'NMR-MOUSE.

Tutte le misure effettuate, mediante l'NMR-MOUSE, sui campioni hanno mostrato la presenza di due popolazioni di spin caratterizzate da differenti tempi di rilassamento, l'una più mobile associata alle molecole d'acqua confinate nei pori più larghi e probabilmente più interconnessi delle microfibrille di cellulosa e l'altra alle molecole d'acqua presenti nei pori più piccoli e più isolati.

Anche i dati ottenuti mediante l'NMR ad alto campo ed elaborati mediante il fit di Stejskal-Tanner-Kärger mostrano due tipi di popolazioni d'acqua con differente mobilità, ovvero un'acqua più mobile (con coefficiente di diffusione D_{Fast}) e un'acqua meno mobile (con coefficiente di diffusione D_{Slow}).

In seguito all'idrolisi acida, i campioni subiscono scissioni nelle catene cellulosiche dovute all'attacco acido che rompe i legami β -glucosidici. Queste scissioni portano ad una maggiore mobilità dell'acqua all'interno della struttura microfibrillare ed è per questo motivo che nel campione acidificato si ha un innalzamento del valore del tempo di rilassamento spin-spin ($T_{2\text{up}}$). Inoltre la rottura dei legami β -glucosidici implica una maggiore connessione tra i pori con un incremento della dinamica di scambio delle molecole di acqua e quindi un innalzamento del rapporto ($\frac{I_{\text{up}}}{I_{\text{down}}}$) del campione AC-ID rispetto al campione non trattato TQ-ID.

Mediante la diffrazione NMR, per il campione acidificato si è riscontrato un incremento del diametro medio dei pori che è passato dal valore di $(2,5 \pm 0,1) \mu\text{m}$ del campione TQ-ID al valore di $(3,0 \pm 0,1) \mu\text{m}$, confermando il fatto che la struttura cartacea subisce la rottura delle catene

cellulosiche che implica la maggiore mobilità dell'acqua, come osservato dai risultati dedotti dai dati dell'NMR MOUSE.

Il processo d'invecchiamento porta alla chiusura della struttura cellulosica dovuta alla creazione di legami cross-linking. Questo tipo di riarrangiamento delle catene cellulosiche è accelerato dagli acidi. Infatti i campioni AC-W1-ID e AC-W2-ID mostrano un maggiore decremento del valore di T_{2up} e un minore assorbimento di acqua come mostrato nel grafico relativo all'andamento di I_{up}/I_{down} (vedesi figura 6.62). In seguito all'invecchiamento, anche l'NMR ad alto campo conferma quanto detto precedentemente in quanto la misura media dei pori, ottenuta dai minimi di diffrazione, diminuisce così come la connettività (vedesi figura 6.65).

Per il campione deacidificato invece si è osservato che la struttura non è più caratterizzata dall'apertura delle catene cellulosiche dovuta all'azione acida in quanto gli agenti deacidificanti, oltre a neutralizzare gli acidi nella carta, hanno riarrangiato i frammenti cellulosici agendo anche come consolidante. Infatti il valore del T_{2up} del campione D-ID è pari a $(3,1 \pm 0,1)$ ms e quello del TQ-ID è pari a $(3,2 \pm 0,2)$ ms. Inoltre osservando il valore di I_{up}/I_{down} del campione D-ID rispetto a quello del campione AC-ID si nota un significativo ridimensionamento, indice di un minore assorbimento d'acqua. L'azione da consolidante trova importanza dal momento che l'idrolisi acida porta la carta ad un infragilimento fino alla possibile perdita dei beni cartacei.

Diversamente da quanto riscontrato per i campioni acidificati, i campioni deacidificati, subendo l'invecchiamento, hanno modifiche minori nella loro struttura, indice di un'azione protettiva che le nanoparticelle hanno nei confronti della cellulosa. Questo tipo di risultato si osserva sia da quanto ottenuto dall'NMR-MOUSE che dallo spettrometro NMR. Infatti i valori relativi al T_{2up} , alla misura media dei pori e alla loro connettività, sono del tutto compatibili con i valori ottenuti per il campione TQ-ID nelle stesse condizioni d'invecchiamento (vedesi sezione 6.2).

Nel percorso di trattazione dei dati, si è anche utilizzato il modello Stejskal-Tanner-Kärger senza imporre la dipendenza temporale del cammino quadratico medio, in modo da ottenere il coefficiente angolare della retta di tendenza dei dati relativi a $\langle r^2 \rangle$ in funzione di Δ mediante un fit lineare. Le variazioni del coefficiente angolare (vedesi tabella 6.2 e figura 6.66) confermano tutte le variazioni strutturali osservate in precedenza mediante l'analisi dei dati ottenuti dall'NMR-MOUSE e dalle misure di diffusione e di diffrazione. Infatti con l'invecchiamento il valore del coefficiente angolare della retta di tendenza nei diversi campioni diminuisce, indice di fenomeni di cross-linking all'interno della struttura, mentre l'incremento del valore del coefficiente angolare per il campione AC-ID, rispetto al campione TQ-ID, conferma i fenomeni di scissione nelle catene cellulosiche a causa dell'idrolisi acida. I campioni D-ID, DW1-ID e DW2-ID non hanno variazioni significative del coefficiente angolare della retta di tendenza rispetto a quelli dei campioni TQ-ID, TQ-W1-ID e

TQ-W2-ID, mostrando che le nanoparticelle hanno un'azione protettiva dalle variazioni strutturali dovute all'idrolisi acida e dal tempo d'invecchiamento.

Si può quindi concludere che mediante le analisi effettuate si è raggiunto l'obiettivo della ricerca, in quanto si sono caratterizzate le modifiche fisiche della cellulosa in seguito all'idrolisi acida ed in seguito alla deacidificazione mediante le nanoparticelle di Ca(OH)_2 .

Secondo i risultati ottenuti in questa ricerca si deduce che le nanoparticelle di idrossido di calcio oltre alla neutralizzazione dell'acido presente nella carta hanno anche un'azione consolidante per i frammenti di cellulosa degradati in seguito alla rottura dei legami β -glucosidici; infatti si è osservato che applicando queste nanoparticelle sui campioni degradati dall'acido i parametri fisici analizzati in questa ricerca tornano nei range dei valori osservati per la carta non trattata, dimostrando l'efficacia che tale metodo di deacidificazione ha dal punto di vista fisico per la tutela e la conservazione dei beni cartacei.

Gli strumenti utilizzati in questa ricerca si sono mostrati compatibili ed adatti a fornire informazioni necessarie per raggiungere gli obiettivi prefissati in questo lavoro di ricerca. L'NMR-MOUSE ha mostrato di avere la eccellente capacità di caratterizzare le modifiche strutturali della carta mantenendo l'integrità dei campioni, argomento di assoluta importanza nel campo dei beni culturali. L'NMR ad alto campo ha fornito informazioni dettagliate sulle variazioni morfologiche dei campioni, confermando i risultati ottenuti mediante l'NMR-MOUSE. Inoltre nel processo d'analisi dei dati ottenuti mediante l'NMR ad alto campo sono stati utilizzati metodi aggiornati frequenti nel campo della biofisica ma non applicati comunemente, fino ad oggi, nel campo dei beni culturali (come le misure di connettività fra i pori partendo dalle misure del coefficiente di diffusione, il calcolo dei cammini quadratici medi delle molecole d'acqua nei campioni). Questo metodo di indagine è del tutto estendibile ad altri tipi di carta, dal momento che in base ai materiali e ai metodi diversi utilizzati nella loro produzione, essi reagiscono in modo diverso alla degradazione e ai cambiamenti ambientali, per assicurare una migliore conservazione e restauro dei beni cartacei.

Bibliografia Capitolo 6

- [1]. A. Conti, G. Poggi, P. Baglioni, F. De Luca, *On the macromolecular cellulosic network of paper: changes induced by acid hydrolysis studied by NMR diffusometry and relaxometry*, DOI: 10.1039/C4CP00377B.
- [2]. A. Lepore, S. Baccaro, C. Casieri, A. Cemmi, F. De Luca, *Role of water in the ageing mechanism of paper*, DOI:10.1016/j.cplett.2012.01.083.
- [3]. J.H. Jeon, N. Leijnse, L.B. Oddershede, R. Metzler, *Anomalous diffusion and power-law relaxation of the time averaged mean squared displacement in worm-like micellar solutions*, DOI:10.1088/1367-2630/15/4/045011, 2013.
- [4]. Tom Lindström et al. *Ageing/ Degradation of Paper*, ISSN 0284-5636 Stockholm, September 1989.
- [5]. David Chelazzi, Giovanna Poggi, Yareli Jaidar, Nicola Toccafondi, Rodorico Giorgi, Piero Baglioni, *Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: Consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials*, DOI: 10.1016/j.jcis.2012.09.069, 2012.
- [6]. P. Baglioni, D. Chelazzi, R. Giorgi, E. Carretti, N. Toccafondi, Y. Jaidar, *Commercial $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles for the consolidation of immovable works of art*, DOI 10.1007/s00339-013-7942-6 2013.

Ringraziamenti

Vorrei ringraziare il Professor Francesco De Luca per i Suoi consigli durante questo lavoro di ricerca ed anche per avermi fatto conoscere il mondo dei fisici.

Un grande ringraziamento al Professor Giovanni Battista Andreozzi per avermi insegnato come si dovrebbe fare la ricerca nel mondo di oggi. Ringrazio tutti i membri del collegio dei Docenti per i loro eccellenti consigli.

Inoltre vorrei ringraziare la Dott.ssa Maria Teresa Lepone che mi ha illuminato il cammino scientifico facendomi conoscere questo dottorato di ricerca. Un altro grande ringraziamento va alla Dott.ssa Giovanna Rogati per avermi supportato nella fase di programmazione dei software, cosa che senza di lei non sarebbe stata così piacevole. Un altro grande ringraziamento va alla Dott.ssa Alexandra Parmentier che insegnandomi con pazienza mi ha ricordato il valore dell'insegnante nell'istruzione. Sento di ringraziare anche la Professoressa Cinzia Casieri per essere stata sempre disponibile. Inoltre vorrei dire grazie al Chiarissimo Professor Piero Baglioni e alla Dott.ssa Giovanna Poggi perché hanno reso possibile questa ricerca grazie alla preparazione dei campioni.

