



LAURA BERGAMONTI^A, CLAUDIA GRAIFF^A, CLELIA ISCA^A, GIOVANNI PREDIERI^{A*},
PIER PAOLO LOTTICI^B, ROSA DI MAGGIO^C, SABRINA PALANTI^D, LARA MAISTRELLO^E,
MATTEO MONTANARI^F

^ADIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE, DELLA VITA E DELLA SOSTENIBILITÀ AMBIENTALE, UNIVERSITÀ DI PARMA

^BDIPARTIMENTO DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E INFORMATICHE, UNIVERSITÀ DI PARMA

^CDIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, AMBIENTALE E MECCANICA, UNIVERSITÀ DI TRENTO

^DISTITUTO PER LA VALORIZZAZIONE DEL LEGNO E DELLE SPECIE ARBOREE, CNR-IVALSA, FIRENZE

^EDIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA VITA, UNIVERSITÀ DI MODENA E REGGIO EMILIA

^FBIORES LAB, BOLOGNA

GIOVANNI.PREDIERI@UNIPR.IT

TRATTAMENTI SOSTENIBILI PER LA PROTEZIONE E IL CONSOLIDAMENTO DI LEGNO E CARTA

Nuove poliammidoammine (PAA) funzionalizzate sono state sviluppate per la protezione sostenibile di legno e carta. Esse sono polimeri ecocompatibili, biocompatibili, dotati di un ampio spettro di azione protettiva e attivi a bassa concentrazione. Le PAA sono veicolabili omogeneamente con mezzi acquosi all'interno dei manufatti lignocellulosici dove esercitano soprattutto le azioni deacidificante e biostatica contro batteri, funghi, muffe e insetti. Nel caso di antichi manoscritti possono fissare l'inchiostro ferro-gallico formando complessi insolubili di ferro.



Questo articolo si propone come un *account*, un resoconto dell'attività svolta nell'ultimo quinquennio dal gruppo di ricerca del prof. Predieri nel Dipartimento SCVSA UniPR (Dipartimento di Chimica, fino al 2016) e tesa a sviluppare materiali so-

stenibili per la conservazione (restauro sostenibile [1]) di manufatti ligno-cellulosici. I risultati ottenuti sono il frutto della stretta collaborazione con i gruppi del prof. P.P. Lottici (spettroscopie vibrazionali), della prof.ssa R. Di Maggio (test fisico-meccanici e spettroscopia MAS NMR), della dr.ssa S. Palanti (impregnazioni, procedure di dilavamento accelerato, test per la valutazione della resistenza ai funghi), della dr.ssa L. Maistrello (test di resistenza alle termiti) e del dr. M. Montanari (test di resistenza alle muffe). La prima parte di questo lavoro è dedicata alle proprietà del legno e della carta con focalizzazione

sulla loro struttura intima e sui metodi correntemente utilizzati per la loro conservazione. La seconda parte riguarda le poliammidoammine lineari (PAA), variamente funzionalizzate, di cui sono illustrate in modo essenziale le sintesi, le caratterizzazioni e le

applicazioni come materiali sostenibili. Infine, gli sviluppi futuri riguardano l'utilizzo di nanocellulosa cristallina (CNC), ottenuta col metodo dell'idrolisi acida controllata della cellulosa.

I trattamenti sostenibili adottati per legno e carta sono prevalentemente indirizzati all'ambito dei beni culturali, ma riguardano, nel caso del legno, anche il suo utilizzo in architettura. Per *sostenibilità* dei trattamenti di natura chimica s'intende soprattutto l'utilizzo di materiali stabili, di solventi poco volatili (quali i sistemi acquosi), di specie non rischiose per la salute degli operatori e naturalmente eco-compatibili, cioè non pericolose nel caso di rilascio nell'ambiente. Infatti l'immenso patrimonio culturale italiano è costituito da un numero incalcolabile di beni, che richiedono una continua opera di conservazione e restauro. Il contatto diretto in ambienti diversi con *polimateriali* di differente grado di conservazione sottopone l'operatore addetto alla tutela del bene a rischi multipli: chimici, fisici e microbiologici. Sono poi auspicabili trattamenti che impieghino fonti rinnovabili e processi di sintesi puliti in sistemi acquosi [2].

Materiali ligno-cellulosici

Legno

Il legno è un materiale organico ricavabile da Gimnosperme e Angiosperme [3]. Esso può essere esaminato a differenti livelli:

- i. macroscopico, legato alla morfologia del fusto d'albero;
- ii. microscopico, se l'analisi interessa la struttura cellulare;
- iii. chimico e ultracellulare, se lo studio è a livello submicroscopico e riguarda la composizione chimica.

Considerando il terzo livello, i principali costituenti del legno, presenti nelle pareti cellulari in percentuali superiori al 90%, sono macromolecole organiche: cellulosa (40-50%), emicellulosa (15-35%) e lignina (20-35%). Le prime due sono polisaccaridi, mentre l'ultima è un composto aromatico. In aggiunta, possono essere presenti composti organici (2-4,5%) e inorganici (0,2-0,6%) a basso peso molecolare, quali gomme, pectine, proteine, amidi, terpeni, fenoli, alcoli, acidi organici, monosaccaridi e disaccaridi.

La cellulosa è la maggiore componente della parete cellulare ed è presente in fibre ordinate. Essa è co-

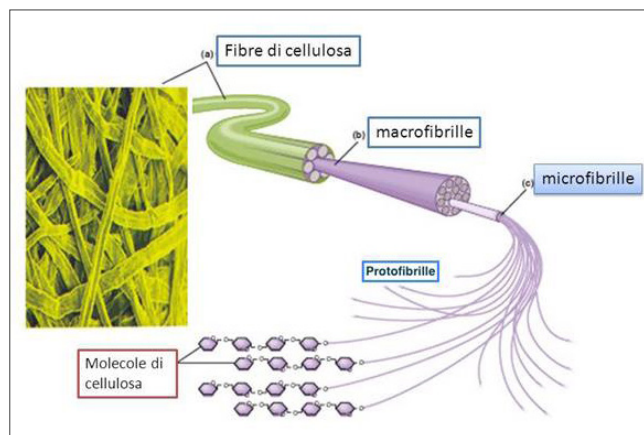


Fig. 1 - Organizzazione gerarchica della struttura della cellulosa: dalla molecole di polisaccaride alle fibre

stituita da sequenze lineari di cellobiosio ottenuto dalla condensazione tra due molecole di glucosio. Le molecole di cellulosa si aggregano quindi tra loro per formare microfibrille (possono contenere da circa 30, nelle alghe, fino a 200 catene con diametri da 5 a 15 nm) e l'aggregazione procede fino a formare le fibre, come mostrato nella Fig. 1. Le emicellulose, presenti all'esterno delle microfibrille, sono invece polisaccaridi eterogenei non lineari formati prevalentemente da glucosio, mannosio e da catene laterali di arabinosio e xilosio. Infine, la lignina impartisce rigidità al legno ed è generalmente resistente all'idrolisi causata da acidi. All'interno della parete cellulare forma un reticolo tridimensionale che si lega alla parte polisaccaridica. La lignina è costituita per la maggior parte da tre alcoli cinnamici: coniferilico, cumarilico e sinapilico. Questi tre

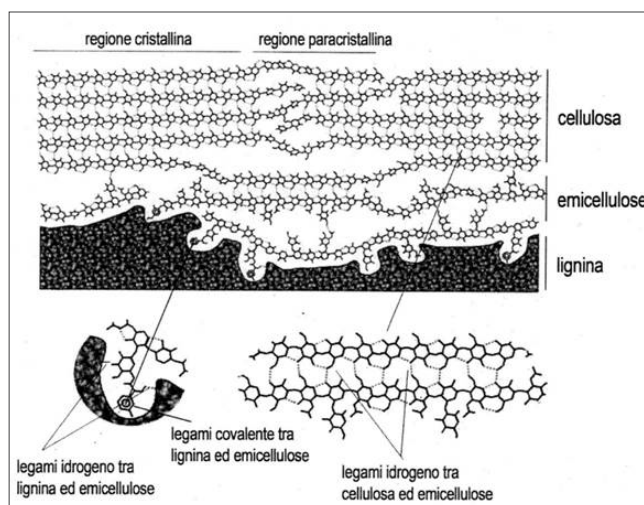


Fig. 2 - Modello schematico di interazione fra i tre polimeri principali costituenti del legno (riprodotto da ref. 4)



monomeri reagiscono in modo casuale tra loro e formano polimeri tridimensionali. La lignina si unisce a cellulosa ed emicellulosa tramite legami covalenti con quest'ultima, mentre cellulosa ed emicellulose sembra interagiscano esclusivamente con legami a idrogeno. Secondo il modello strutturale che ne deriva (Fig. 2) le emicellulose vengono a costituire una zona di transizione spiccatamente amorfa fra cellulosa e lignina. Sotto l'azione di agenti chimici o di stimoli fisico-meccanici, questa zona mostra una forte reattività ed è quella che regola la diffusione delle sostanze polari nel legno (e.g. acqua, colle), il suo comportamento igrometrico e quello viscoelastico [4].

La crescente sensibilità nei confronti dei problemi ambientali e la conseguente necessità di prendere sempre in maggiore considerazione le materie prime rinnovabili in grado di fornire caratteristiche di sostenibilità, non solo ambientale, ma anche tecnica ed economica, hanno portato alla riscoperta dell'uso del legno sia come fonte energetica, sia come materiale da costruzione [3].

Oggi il legno risulta essere il materiale più largamente usato in bio-architettura poiché possiede numerose qualità oltre ad essere rinnovabile, riciclabile e biodegradabile. Ha infatti ottime caratteristiche di isolamento termico, acustico, elasticità, flessibilità, resistenza alle sollecitazioni termiche e meccaniche, resistenza all'usura. La sostenibilità totale si ottiene con legname proveniente da boschi gestiti correttamente tramite ricrescita programmata, presenti nella zona di costruzione.

Tuttavia il legno è suscettibile di deterioramento dovuto ad agenti fisici, chimici e biologici, quali le radiazioni UV, l'umidità, il fuoco e soprattutto gli insetti e i microorganismi [5]. Pertanto si deve ricorrere a vari mezzi di protezione, in particolare impregnando i manufatti lignei con sostanze tossiche (spesso nocive per l'ambiente) contro il biodeterioramento, o modificando la superficie del manufatto [6] con vernici contenenti additivi adatti a prevenire l'assorbimento d'acqua e/o a proteggere dalle radiazioni solari. Molti dei principi attivi con caratteristiche biocide (come il CCA, rame cromato arseniato), correntemente usati in passato, sono stati banditi dalla legislazione europea nel 2003 e ulteriori restrizioni sono anche da attendersi, in particolare per le formulazioni a base di boro e rame tuttora utilizzate. Al riguardo abbiamo recentemente mostrato che

il rilascio nell'ambiente di rame e boro può essere significativamente ridotto ancorandoli a polimeri silossanici ottenuti nel legno da amminopropiltriotosilano (APTES) tramite processo sol-gel [7].

Ciononostante metodi totalmente eco-compatibili, benigni e di lunga durata sono da perseguire, utilizzando anche strategie non convenzionali, come l'uso recentissimo di estratti naturali dotati di bioattività e fissati covalentemente sulla superficie del legno mediante catalisi enzimatica [8]. Proprio in questo contesto si colloca lo studio dell'efficacia delle PAA nella protezione del legno descritto oltre.

Carta

Il componente principale della carta è la cellulosa, uno dei più importanti polisaccaridi naturali, costituita da migliaia di molecole di glucosio unite tra loro dal legame β -1,4-glicosidico, in modo tale che l'unità strutturale risulta essere il cellobiosio, come descritto nel paragrafo precedente. La cellulosa è presente in rilevante quantità nelle pareti cellulari del legno e da lì viene convenientemente estratta per la produzione della carta moderna [9]. Come evidenziato in Fig. 2, i fasci di cellulosa presentano zone ordinate (regioni cristalline) e zone disordinate (regioni amorfe o paracristalline). La resistenza strutturale nelle zone cristalline è maggiore che nelle zone amorfe e quest'ultime sono più fragili e facilmente suscettibili di attacco chimico.

Nel caso della carta i processi di deterioramento sono quelli tipici della cellulosa e sono dovuti a diversi fattori che possono essere suddivisi in due categorie: estrinseci ed intrinseci che spesso agiscono in sinergia.

Fattori estrinseci

A questa categoria appartengono (trascurando gli inquinanti atmosferici) la temperatura, l'umidità, i biodeteriogeni e la luce. L'aumento dei primi due può causare la deformazione delle fibre, modificando le dimensioni del foglio di carta e provocando la perdita di elasticità e resistenza. L'umidità eccessiva provoca rotture idrolitiche delle catene cellulose, ossidazione, acidità, macchie, deformazioni. Anche la diminuzione del contenuto di acqua può causare il restringimento delle fibre e la riduzione dello spazio tra di esse procurando una maggiore rigidità (favorendo così le rotture), riducendosi le proprietà meccaniche della carta, oltre a diminu-

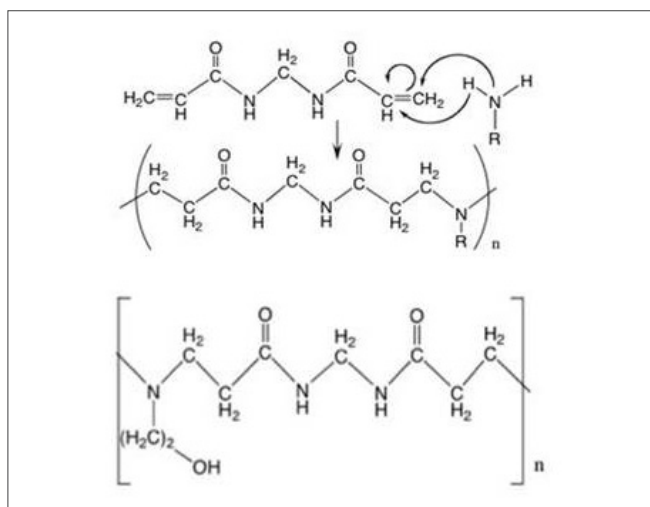


Fig. 3 - Schema della reazione di addizione di Michael fra un'ammina primaria e la metilen-bis-acrilammide (MB); per ottenere la PAA in basso, PAAOH, dotata di funzione alcolica, si è utilizzata l'etanolammina (ETA) dove $R = CH_2CH_2OH$

irne le dimensioni. Inoltre, una temperatura eccessiva, accelera fortemente i processi di ossidazione, idrolisi, invecchiamento e deformazione. Agenti biodeteriogeni sono insetti, funghi e batteri; questi ultimi causano alterazioni cromatiche e strutturali e la loro attività è promossa dall'ambiente acido.

Fattori intrinseci

Agiscono spesso in sinergia con i fattori estrinseci, soprattutto l'acqua che permette la veicolazione delle specie solubili; a questa categoria appartengono tutti quei fattori legati sia alla composizione della carta (lignine ed emicellulose), sia alla fabbricazione del foglio (agenti sbiancanti, allume, colofonia): creano generalmente acidità, e quindi fragilità della cellulosa.

Anche gli inchiostri ferro-gallici, possono portare a profonde alterazioni del supporto cartaceo. I bassi valori di pH, la presenza di ioni di metalli di transizione possono scatenare i seguenti processi di degrado:

- i) ossidazione della cellulosa, dovuta all'azione catalitica degli ioni ferro (ma anche rame e manganese possibilmente presenti) che provoca formazione di gruppi carbonilici e carbossilici, quindi imbrunimento, fragilità della carta e riduzione delle proprietà di bagnabilità;
- ii) idrolisi acida della cellulosa, dovuta all'azione del acido solforico generato nella reazione tra l'acido gallico e il solfato ferroso che provoca la rottura del legame β -acetale e pertanto riduce

- le proprietà meccaniche della carta, rendendola più fragile (perforazione del supporto);
- iii) migrazione dei componenti dell'inchiostro: acidi, tannini e ioni ferro migrano con facilità grazie alla loro affinità con la cellulosa e la loro buona solubilità in acqua, anche su fogli sottostanti, rendendo confuso lo scritto e catalizzando le reazioni di deterioramento anche in queste zone.

Da quanto esposto appare evidente che la conservazione della carta non può prescindere dalla deacidificazione sia curativa che preventiva. Infatti l'acidità è la maggiore responsabile dei processi di idrolisi delle catene cellulose con perdita delle proprietà meccaniche fino alla frattura e perforazione dei manufatti e ciascun fattore di degrado o determina una diminuzione del pH o ne trae vantaggio, come per esempio molti agenti biodeteriogeni. Pertanto è necessario intervenire sia neutralizzando gli acidi già presenti nella carta, sia creando una riserva alcalina per proteggere la carta da ulteriore futuro abbassamento del pH. A tale scopo carbonati, ossidi e idrossidi dei metalli alcalino-terrosi come calcio e magnesio sono correntemente utilizzati per facilità e rapidità di esecuzione; inoltre l'ossido e l'idrossido di calcio in eccesso si trasformano nel tempo in carbonato, generando la riserva alcalina depositata fra le fibre cellulose. Recentemente sono state proposte nuove formulazioni di nanoparticelle di $Ca(OH)_2$ disperse omogeneamente in mezzi alcolici come agenti molto efficaci per la deacidificazione di materiali cellulose (carta e canapa) inclusi manoscritti contenenti inchiostro ferro-gallico [10]. Anche in questo ambito le ricerche che abbiamo intrapreso utilizzando le PAA sono molto promettenti. Le PAA non solo hanno un'adeguata azione deacidificante, ma sono in grado anche di bloccare la crescita di taluni agenti deteriogeni e di stabilizzare le scritture con inchiostro ferro-gallico.

Poliammidoammine (PAA)

Caratteristiche delle PAA

Le PAA, studiate estensivamente dal gruppo del prof. Ferruti a Milano [11], sono polimeri lineari sintetici contenenti gruppi ammidici e gruppi amminici terziari regolarmente disposti lungo la catena e ottenuti per addizione di ammine primarie o diammine secondarie a bis-acrilamidi in solventi protici polari, soprattutto in acqua, secondo gli schemi riportati in Fig. 3 e 4. Le PAA sono polimeri

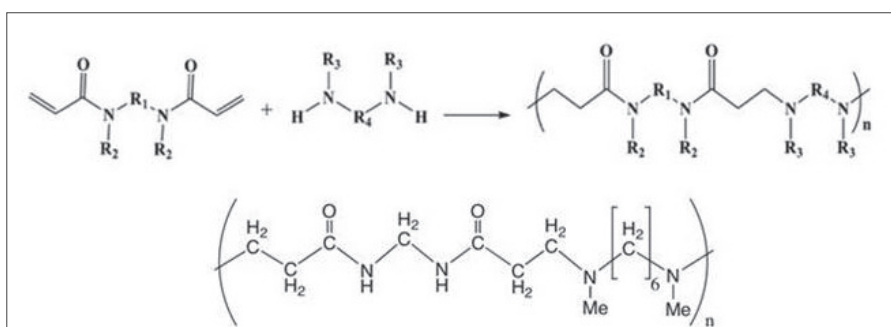


Fig. 4 - Schema di reazione di Michael fra una bis-acrilamide e una diammina secondaria e (in basso) schema della PAA N_2C_6 , ottenuto da MBA ed N,N' -dimetil-1,6-esandiammina

ecocompatibili, biocompatibili e altamente funzionali, ma che possono essere ulteriormente funzionalizzati a seconda dei gruppi presenti sulle ammine reagenti. In questo modo si possono progettare innumerevoli strutture polimeriche adatte per le applicazioni più disparate, come la rimozione di metalli inquinanti nelle acque, la sensoristica, il trasporto intracellulare di farmaci e proteine e altre in campo biomedico. Se il gruppo R dell'ammina contiene la funzionalità alcolica -OH si ottengono PAA solubili in acqua, facilmente applicabili ed eventualmente riestraibili (Fig. 3). Nel caso in cui si impieghi una diammina secondaria contenente uno scheletro alifatico lungo (C6 in Fig. 4), si possono ottenere polimeri dotati di maggiore flessibilità. Inoltre, nel caso in cui la funzione R contenga un gruppo trietossisilanico $-Si(OEt)_3$, le PAA ottenute possono dare reticolazione inorganica attraverso il processo sol-gel (Fig. 5). Si possono così formare le gabbie inorganiche dette POSS (Polyhedral Oligomeric Sil-Sequioxanes) da cui si diramano le catene organiche; in presenza di tetraalcoossilano (TEOS), che può essere aggiunto per aumentare la reticolazione inorganica, si possono formare piccoli nuclei di silice e ottenere in tal modo polimeri ibridi inorganico-organici più complessi, interpenetrabili con i polimeri lignocellulosici e non più estraibili. Questo tipo di materiale ibrido nanocomposito è il miglior candidato per conferire resistenza meccanica, consolidamento e superiore stabilità al dilavamento.

Gli studi effettuati, e descritti nei due paragrafi successivi, permettono di stilare un elenco di motivazioni che rendono

le PAA candidate di elezione per la protezione sostenibile di manufatti lignocellulosici:

- i) esse sono polimeri lineari funzionali; la funzione amminica conferisce basicità, coordinazione di cationi; la funzione ammidica conferisce richiesta strutturale, capacità di coordinazione;
- ii) sono funzionalizzabili, al fine di modulare solubilità, proprietà di trasporto, reticolazione;
- iii) sono non volatili, sicuri, benigni, eco-compatibili, bio-compatibili; utilizzabili come assorbenti dell'eparina nella dialisi renale [12] e come carrier di farmaci;
- iv) sono dotati di proprietà biostatiche/biocide verso molti organismi responsabili del degrado biotico. Dal punto di vista applicativo presentano i seguenti vantaggi:
 - i) sono facilmente veicolabili all'interno dei materiali lignocellulosici mediante immersione, impregnazione vuoto-pressione atmosferica, applicazione superficiale o mediante trasferimento da gel;
 - ii) possiedono efficace capacità deacidificante per legno e carta;
 - iii) fissano l'inchiostro ferro-gallico probabilmente formando complessi insolubili con il ferro;
 - iv) interagiscono efficacemente con la cellulosa mediante legami a idrogeno.

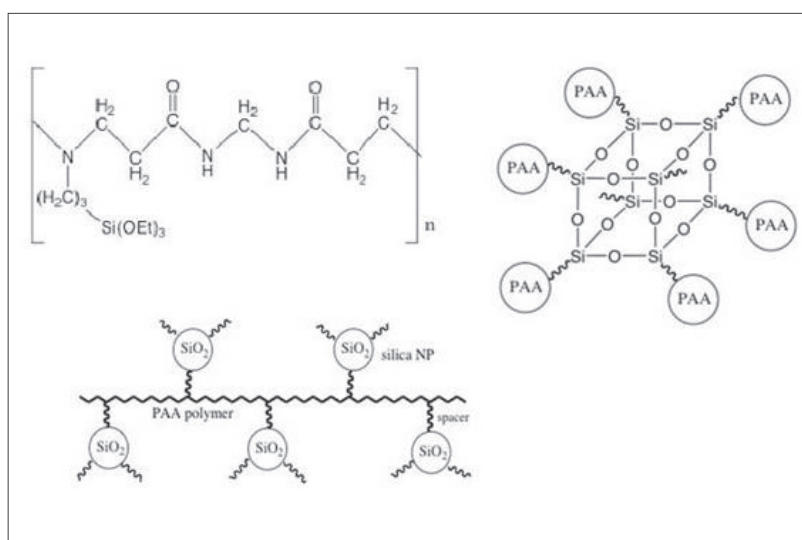


Fig. 5 - In alto a sx, polimero SiPAA, ottenuto da MBA e APTEs (amminopropiltrietossisilano); SiPAA può dare reticolazione inorganica tramite idrolisi e condensazione dei gruppi alcossisilanici formando gabbie silossaniche (POSS, vedi testo) e polimeri ibridi

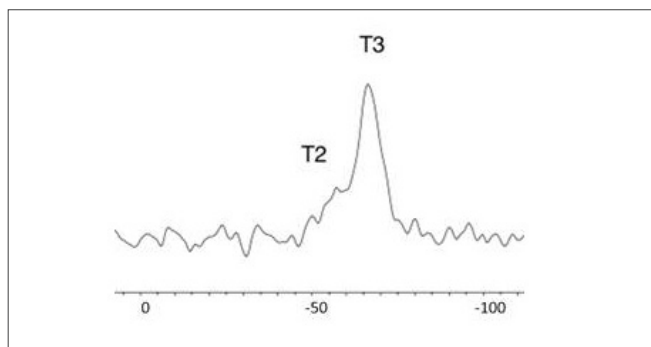


Fig. 6 - Spettro ^{29}Si MAS NMR di un campione di legno impregnato con SiPAA; si può notare la quasi completa reticolazione dei gruppi silossanici (segnale T3)

Trattamento protettivo del legno con PAA (brevettato [13])

Allo scopo di saggiare le capacità biocida/biostatiche delle PAA verso i funghi e gli insetti xilofagi, campioni standard di alburno di *P. sylvestris* sono stati impregnati con soluzioni acquose 0,15 M di PAA derivate da metilene-bis-acrilammide (MBA) per reazione con etanolamina (ETA) e amminopropiltrirossilano (APTES) in diverse combinazioni, in modo da trarre vantaggio dai diversi effetti delle due funzionalizzazioni: solubilità in acqua con ETA e reticolazione sol-gel con APTES. Nel caso di presenza maggioritaria di APTES la formulazione è stata preparata in miscele acqua/etanolo per rallentare i processi idrolitici delle funzioni alcossilaniche. Le impregnazioni sono state effettuate secondo la norma EN113:1996/A1:2004 (vuoto/pressione atmosferica).

I campioni impregnati, caratterizzati con tecniche spettroscopiche (FTIR, Raman, MAS NMR, Fig. 6) e microscopiche (ESEM con EDX), sono stati esposti all'attacco biotico di (a) di funghi basidiomiceti (*Coniophora puteana*, *Trametes versicolor* e *Poria placenta*), (b) di termiti (*Reticulitermes lucifugus* e *Kaloterms flavicollis*) e (c) di insetti coleotteri (*Stegobium paniceum*) [14].

Nel caso dei funghi le formulazioni con le PAA hanno mostrato una significativa efficacia soprattutto nel caso della presenza dei gruppi silossanici reticolanti (SiPAA) portati da APTES. La Fig. 7 illustra il grado di attacco su campioni trattati con SiPAA a confronto con i non trattati nel caso di *C. puteana* e *P. placenta*.

Nel caso delle termiti sulla base del cosiddetto *no-choice test* (nessuna scelta alternativa di nutrimento) tutte le formulazioni (PAAOH con solo fun-

zioni alcoliche, SiPAA con solo silossaniche e SiPAAOH mista) risultano ugualmente efficaci contro *R. lucifugus* inducendo una mortalità significativamente più alta (>73%) rispetto al controllo (48%) e un trascurabile attacco e consumo di legno (0,1-0,3% vs. 7% nel controllo) come è illustrato in Fig. 8. Risultati analoghi sono stati ottenuti con *K. flavicollis*; in questo caso la formulazione mista SiPAAOH si dimostra però più attiva delle altre due.

Infine anche i test contro il coleottero *S. paniceum* mostrano un'efficace azione di contrasto allo sviluppo delle larve da parte delle PAA soprattutto nel caso di PAAOH.

Può essere utile rimarcare che le PAA possono coordinare e veicolare cationi metallici e nanoparticel-



Fig. 7 - Esempio di risultati di test di attacco fungino (*P. Placenta* in alto e *C. puteana* in basso) su *mini-blocks* di alburno di *P. sylvestris*; le perdite di massa (ML) dei campioni trattati con PAA arricchito di funzioni silossaniche sono significativamente inferiori (rispettivamente 0,4 e 3,1%) a confronto con quelle dei campioni non trattati

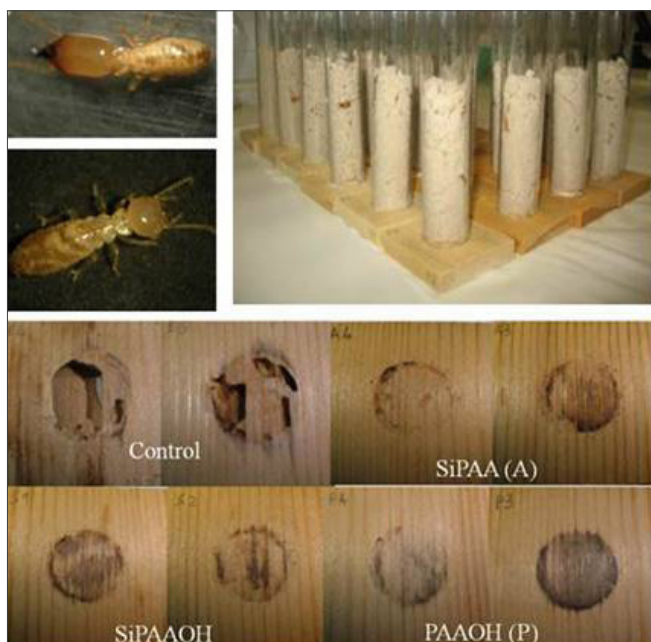


Fig. 8 - Test di resistenza alle termiti *Reticulitermes lucifugus* in accordo con la norma EN 118. In alto a sx un soldato e un operaio; a dx l'apparato sperimentale costituito da cilindri contenenti le colonie di termiti; in basso lo stato del legno alla base dei cilindri che mostra il grado di attacco delle termiti alla fine dell'esperimento. PAAOH deriva da etanolamina, SiPAA deriva da amminopropiltriectossisilano, SiPAAOH contiene entrambe le funzionalità in ugual misura

le metalliche, in modo da potenziare il loro spettro di azione. Le loro capacità coordinanti su ioni Cu^{2+} in presenza di funzioni alcoliche (PAAOH da ETA), sono state messe a fuoco mediante studi spettrofotometrici con molecole modello [15].

Infine le PAAOH possono interagire con H_3BO_3 fissandolo mediante la formazione di esteri (grazie alla funzione alcolica) e specie cationiche di ammonio terziario con $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ come controanione. La formazione di tali specie è suggerita dagli spettri ^{11}B NMR su sistemi modello (Fig. 9). Soluzioni equimolari di acido borico e PAAOH, applicate a campioni di legno, sono efficaci come ritardanti di fiamma, come mostrato in Fig. 10.

Trattamento protettivo della carta con PAA

Gli scopi perseguiti trattando la carta con le PAA sono *in primis* la deacidificazione, e, a seguire, la protezione dal degrado biotico e il consolidamento. Indagini collaterali necessarie riguardano poi il controllo degli effetti colorimetrici, degli effetti dell'invecchiamento, degli effetti sull'inchiostro (in particolare il ferro-gallico) e la valutazione delle modalità di applicazione: immersione, pen-

nello e trasferimento mediante gel rigidi di agar. Gli studi preliminari [16] sono stati condotti impregnando per immersione campioni di carta da filtro con le PAAOH, dotate di gruppi alcolici e solubili in ambiente acquoso. L'assorbimento di PAAOH può essere facilmente valutato sia dall'aumento di peso di massa anidra, sia mediante spettroscopia IR (Fig. 11). La deacidificazione risulta molto efficace utilizzando soluzioni 1 M (ΔpH 2,6), ma anche a concentrazione più bassa (0,15 M) si ottengono risultati soddisfacenti (ΔpH 2,0) passando da pH 5,4 a 7,4.

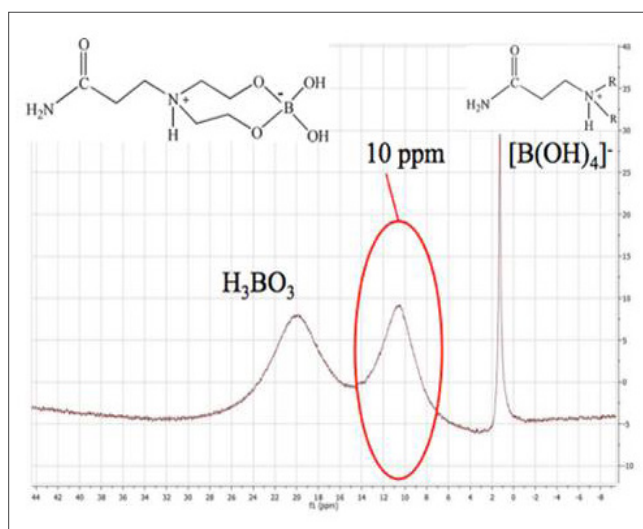


Fig. 9 - Spettro ^{11}B NMR della soluzione equimolare di ammidoammina ADE (ottenuta dalla reazione della dietanolamina con acrilammide) e acido borico in DMSO non anidro. Oltre all'acido borico non reagito ca. 20 ppm lo spettro indica la formazione di un estere (picco a 10 ppm) e dell'anione tetraidrossiborato (ca. 1 ppm) a seguito della protonazione di una molecola di ADE



Fig. 10 - Effetto di esposizione alla fiamma per 30 s su campione (dx) di legno trattato con 0,1 M PAA/ H_3BO_3 1:1 per *deep-coating* (15 s), confrontato con uno non trattato (sx)

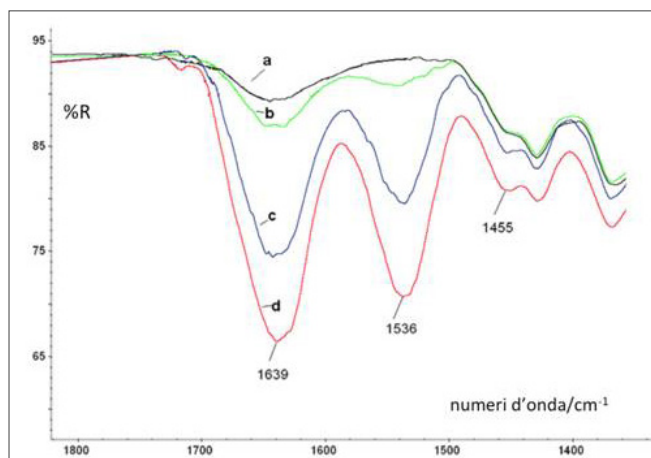


Fig. 11 - Confronto fra gli spettri FTIR di campioni di (a) carta non trattata, (b) carta trattata con soluzione di PAAOH 0,15 M, (c) 0,5 M, (d) 1 M; i picchi a 1.639 e 1.536 cm^{-1} sono quelli tipici delle ammidi, chiamati rispettivamente *ammide I* e *ammide II*

È importante sottolineare che parallelamente non si osservano significativi cambiamenti dei parametri colorimetrici (ΔE^* 0,87 per PAAOH 0,15 M).

Riguardo le indagini sul degrado biotico, test *in vitro* hanno mostrato che PAAOH possiede attività biostatica promettente contro alcune muffe del degrado della carta fra cui *P. rugosum* e *E. chevalieri*. In particolare, come illustrato in Fig. 12, è stata osservata una drastica inibizione della crescita nel caso di *E. chevalieri*, una delle muffe più frequentemente trovata negli archivi cartacei.

Lo studio sul consolidamento potenzialmente conferibile alla carta antica da parte delle PAA è stato condotto utilizzando polimeri ibridi di tipo SiPAA ottenuti da MBA e APTES con quantitativi variabili di ETA ed N_2C_6 (*N,N'*-dimetil-1,6-esandiammina, Fig. 4), una diammina secondaria a catena saturata che aumenta la deformabilità del polimero. I dati raccolti [17] mostrano che effettivamente i trattamenti per immersione con SiPAA migliorano sia le proprietà dinamico-meccaniche, sia la resistenza termica della carta usata del XVIII secolo, confermando la maggiore deformabilità dei polimeri contenenti la diammina N_2C_6 ; inoltre, ne innalzano la temperatura di combustione, che in taluni casi sale a 500 °C. Quindi si può affermare che il trattamento si candida per la protezione del substrato cartaceo di vecchi manoscritti dall'infragilimento dovuto ai fenomeni chimico-fisici di invecchiamento e dalle conseguenze di incendi accidentali.

Infine studi recentissimi [18], in corso di pubblicazione, hanno mostrato che:

- i) le PAA sono in grado di neutralizzare l'acidità indotta dall'inchiostro ferro-gallico in manoscritti antichi, sia per trattamento a pennello, sia per trasferimento con gel rigido di agar e il valore pH raggiunto si mantiene anche dopo invecchiamento accelerato;
- ii) il trasferimento con *agar-gel* produce distribuzioni più omogenee sulla superficie della carta minimizzando le alterazioni meccaniche superficiali;
- iii) nonostante il veicolo acquoso delle PAAOH, il trattamento sull'inchiostro ferro-gallico non produce sbavature probabilmente grazie alla formazione di complessi insolubili, dei quali si sta studiando la natura.

Sviluppi futuri

Le proprietà delle PAA studiate fino a questo punto ci stimolano ad intensificare ulteriormente gli sforzi di ricerca applicata per collocare le PAA fra le sostanze unanimemente riconosciute utili nel campo della conservazione benigna ed eco-compatibile del legno e della carta. Parallelamente saranno condotti studi di ricerca fondamentale per comprendere a fondo la loro capacità di interazione con i polimeri lignocellulosici, con gli ioni del ferro degli inchiostri antichi e le loro capacità di veicolare ioni e nanoparticelle metalliche.

Infine, proseguendo nella ricerca di materiali nuovi per il restauro *green*, intensificheremo le ricerche intraprese sulle nanocellulose cristalline (CNC) ottenibili dalla cellulosa per idrolisi acida controllata. Le nanocellulose, che comprendono la CNC, quella nanofibrillata e le nanofibre di cellulosa batterica,

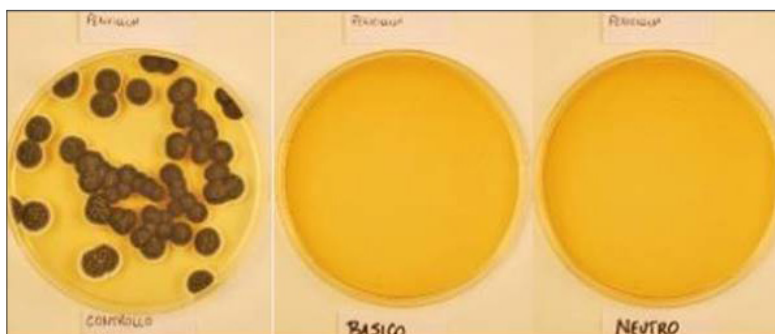


Fig. 12 - Confronto fra la germinazione di spore di *Eurotium chevalieri* su terreno di coltura MEA (*malt extract agar*) in assenza (CONTROLLO) e in presenza di PAAOH 0,15 M tal quale (BASICO) e neutralizzato con acido fosforico (NEUTRO). È evidente la totale inibizione esercitata dalla poliammidoammina



costituiscono interessantissimi *building-blocks* per la progettazione di nanomateriali [19]. Esse, derivano dalla cellulosa, il biopolimero più abbondante e rinnovabile, e hanno raggiunto un alto livello d'interesse trascinato dal *trend* della sostenibilità e dalle loro eccellenti proprietà (dimensioni nanometriche, elevata area specifica, struttura cristallina rigida, bassa densità, biocompatibilità, biodegradabilità, non tossicità). Considerando in particolare la CNC, molte sono le applicazioni in cui essa è stata proposta come componente essenziale: queste spaziano dai materiali compositi ai rivestimenti, dal settore farmaceutico a quello del packaging alimentare e al settore cartario. Recentemente abbiamo saggiato l'efficacia consolidante della CNC su campioni di legno degradato misurandone le proprietà meccaniche presso i laboratori IVALSA (Sesto Fiorentino, Dr. B. Pizzo). Soluzioni colloidali di CNC (la cui natura cristallina è stata confermata mediante XRD), preparate mediante idrolisi acida della α -cellulosa, vengono applicate su campioni di legno mediante impregnazione totale sotto vuoto. Le prove meccaniche hanno fornito risultati incoraggianti come efficacia di consolidamento in termini di percentuale di miglioramento del modulo elastico.

Ringraziamenti

Il trattamento del legno con PAA è stato finanziato dal gruppo Renner Italia SpA nell'ambito del progetto NANOSOLWOOD.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Campanella, <https://ilblogdellasci.wordpress.com/2016/02/26/restauro-verde/>
- [2] R. Caminiti, L. Campanella *et al.*, Atti del V Convegno Diagnosis for the Conservation and Valorisation of Cultural Heritage, Napoli 11-12 dicembre 2014, p. 1-10, Aracne Ed., Ariccia (RM).
- [3] S. Palanti, Durabilità del legno, Dario Flacco Ed., Palermo, 2013.
- [4] R. Nardi Berti, La struttura anatomica del legno, 2^a Ed. a cura di S. Berti, M. Fioravanti, N. Macchioni, CNR IVALSA, Firenze, 2006.
- [5] R.M. Rowell, Handbook of wood chemistry and wood composites, 2^a Ed., Taylor & Francis Group CRC Press, New York, 2013.
- [6] C.A.S. Hill, Wood modification, John Wiley & Sons, Chichester, 2006.
- [7] S. Palanti *et al.*, *BioResources*, 2017, **12**, 4943.
- [8] C. Fernandez-Costa, S. Palanti *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017; DOI: **10.1021/acssuschemeng.7b00714**
- [9] L. Campanella *et al.*, Chimica per l'Arte, Zanichelli Ed., Bologna, 2007.
- [10] G. Poggi *et al.*, *Appl. Phys. A*, 2014, **114**, 685; G. Poggi *et al.*, *J. Cult. Heritage*, 2016, **18**, 250 and references therein.
- [11] P. Ferruti, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 2013, **51**, 2319.
- [12] D. Cauzzi, G. Predieri, *et al.*, IT 2004MI0503 A1 20040617, 2004; D. Cauzzi, G. Predieri *et al.*, in P. Innocenzi, Y.L. Zub, V.G. Kessler (Eds.), *Sol-gel Methods for Materials Processing*, Springer, Kiev, 2008, 277.
- [13] L. Bergamonti *et al.*, Wood preservative compositions, WO2015004590 A1, assignee Renner Italia SpA, 2015.
- [14] L. Bergamonti *et al.*, *Holzforschung*, 2017, **71**, 65.
- [15] L. Bergamonti *et al.*, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2017, **171**, 515.
- [16] C. Isca *et al.*, *Cellulose*, 2016, **23**, 1415.
- [17] F. Girardi *et al.*, *Cellulose*, 2017, **24**, 1057.
- [18] C. Isca *et al.*, TECHNART 2017 Conference, Bilbao, 2-6 maggio 2017.
- [19] G. Predieri *et al.*, 5° Workshop Nazionale Gruppo Interdivisionale SCI-Green Chemistry-Chimica Sostenibile, Università la Sapienza, Roma, 16 giugno 2017.

Sustainable Treatments for Protection and Consolidation of Wood and Paper

A novel treatment based on polyamidoamines (PAAs) for the preservation of wood and paper against abiotic and biotic decay, with a broad protection functionality, low effective concentration, and low environmental impact, has been developed. PAAs are homogeneously vehiculable by aqueous media into lignocellulosic materials, are endowed both with biostatic activity against bacteria, fungi, moulds and insects, and deacidifying power. Concerning ancient manuscripts, they are able to fix iron-gal ink by forming insoluble iron complexes.