

S. BOTTI

Dipartimento Fusione e Tecnologie per la Sicurezza Nucleare
Laboratorio Micro e Nanostrutture per la Fotonica
Centro Ricerche Frascati

**P. DI LAZZARO, F. FLORA,
L. MEZI, D. MURRA**

Dipartimento Fusione e Tecnologie per la Sicurezza Nucleare
Laboratorio Applicazioni dei plasmi
ed esperimenti interdisciplinari
Centro Ricerche Frascati

NATURA MOLECOLARE DELL'INVECCHIAMENTO DELLA CELLULOSA INDOTTO DA RADIAZIONE ULTRAVIOLETTA E ULTRAVIOLETTA ESTREMA

RT/2023/9/ENEA

ENEA

AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

S. BOTTI

Dipartimento Fusione e Tecnologie per la Sicurezza Nucleare
Laboratorio Micro e Nanostrutture per la Fotonica
Centro Ricerche Frascati

P. DI LAZZARO, F. FLORA,
L. MEZI, D. MURRA

Dipartimento Fusione e Tecnologie per la Sicurezza Nucleare
Laboratorio Applicazioni dei plasmi
ed esperimenti interdisciplinari
Centro Ricerche Frascati

NATURA MOLECOLARE DELL'INVECCHIAMENTO DELLA CELLULOSA INDOTTO DA RADIAZIONE ULTRAVIOLETTA E ULTRAVIOLETTA ESTREMA

RT/2023/9/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

I rapporti tecnici sono scaricabili in formato pdf dal sito web ENEA alla pagina www.enea.it

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Agenzia

The technical and scientific contents of these reports express the opinion of the authors but not necessarily the opinion of ENEA.

NATURA MOLECOLARE DELL'INVECCHIAMENTO DELLA CELLULOSA INDOTTO DA RADIAZIONE ULTRAVIOLETTA E ULTRAVIOLETTA ESTREMA

S. Botti, P. Di Lazzaro, F. Flora, L. Mezi, D. Murra

Riassunto

Nell'ambito dello studio dei fenomeni di invecchiamento di carta e tessuti, in questo lavoro usiamo la spettroscopia Raman per investigare le modifiche dei legami chimici della cellulosa di tessuti di lino indotte dall'irraggiamento impulsato con radiazione ultravioletta alla lunghezza d'onda di 249 nm in aria, e con radiazione nell'estremo ultravioletto (lunghezze d'onda da 10 a 18 nm) in vuoto. I risultati ottenuti aiutano a identificare alcuni cambiamenti molecolari alla base dell'invecchiamento della cellulosa indotto da luce ultravioletta, e il ruolo dell'ossigeno atmosferico.

Parole chiave: Cellulosa; Estremo ultravioletto; Invecchiamento cellulosa; Laser eccimero; Lino; Patrimonio culturale; Plasma prodotto da scarica; Sindone; Spettroscopia Raman; Ultravioletto.

MOLECULAR MODIFICATIONS IN CELLULOSE AGING INDUCED BY ULTRAVIOLET AND EXTREME ULTRAVIOLET RADIATION

Abstract

As part of a study of aging phenomena in papers and textiles we use Raman spectroscopy to investigate changes in the chemical bonds of cellulose from linen fabrics subjected to pulsed irradiation with ultraviolet radiation at a wavelength of 249 nm in air, and with extreme ultraviolet radiation (wavelength bandwidth 10-18 nm) in vacuum. Our results help identify some molecular changes underlying radiation-induced aging of cellulose, and the role played by atmospheric oxygen.

Keywords: Cellulose; Cellulose ageing; Cultural heritage; Discharge Produced Plasmas; Excimer laser; Extreme Ultraviolet; Linen; Raman spectral imaging; Raman spectroscopy; Shroud of Turin; Ultraviolet.

INDICE

Introduzione	7
Materiali e metodi,...	8
Tessuto di lino,.....	8
Sorgente di radiazione UV,.....	9
Irraggiamenti UV,.....	9
Sorgente di radiazione EUV,.....	11
Irraggiamenti EUV,.....	13
Apparato diagnostico di spettroscopia Raman,.....	14
Risultati	14
Commenti e conclusioni	17
Ringraziamenti	19
Referenze bibliografiche	19

NATURA MOLECOLARE DELL'INVECCHIAMENTO DELLA CELLULOSA INDOTTO DA RADIAZIONE ULTRAVIOLETTA E ULTRAVIOLETTA ESTREMA

Non troverai mai la verità, se non sei disposto ad accettare ciò che non ti aspetti.

Eraclito (V secolo a.C.)

Introduzione

La fotodegradazione dei materiali cellulosici (carta, tessuti, ecc.) causata dall'esposizione alla radiazione ultravioletta (UV) è accompagnata dalla formazione di radicali reattivi e gruppi ossidati, che possono degradare e invecchiare il materiale attraverso reazioni a catena dei radicali [Phillips et al. 1985]. Spesso la fotodegradazione della cellulosa si manifesta a livello macroscopico con la colorazione del materiale. Ad esempio, l'invecchiamento della cellulosa indotto dall'esposizione alla luce UV del Sole è accompagnato all'ingiallimento delle pagine dei libri e dei tessuti. Inoltre, con l'avvento dei sistemi di ablazione controllata per la pulizia e restauro di dipinti su tessuti tramite irraggiamento laser UV, è emerso il problema di possibili effetti collaterali di invecchiamento accelerato dei substrati tessili indotto dalla stessa radiazione UV [Kolar et al. 2000]. Similmente, una sempre maggiore attenzione è rivolta ai possibili effetti di invecchiamento favoriti dai sistemi di illuminazione dei reperti cellulosici nei musei e nelle esposizioni [Cuttle et al. 1996; Iacomussi et al. 2018]. È quindi di enorme importanza pratica studiare le modifiche dei legami chimici della cellulosa indotte dall'illuminazione UV al fine di prevenire conseguenze indesiderate.

Le fibre di cellulosa pura non assorbono radiazione nell'UV, visibile e vicino infrarosso [Mosca Conte et al. 2012]. Il colore biancastro della superficie dei manufatti costituiti da fibre di cellulosa pura, ad esempio la carta di qualità oppure i tessuti di cotone e lino non colorati, è causato dalla diffusione dell'intero spettro visibile della luce dovuta alla deviazione dei raggi luminosi dal loro

percorso rettilineo. Tale diffusione avviene quando la radiazione investe materiali non assorbenti luce e costituiti da elementi arrangiati in modo irregolare, aventi dimensioni paragonabili a quelle della lunghezza d'onda della radiazione.

L'ingiallimento naturale che si osserva nei vecchi manufatti celluloseici è causato dall'azione sinergica tra l'ossigeno atmosferico e la rottura dei legami semplici C-C e C-O-C causata dall'esposizione alla radiazione UV (ad esempio emessa dal sole), anche di bassa intensità ma protratta per decenni o secoli. L'ossigeno atmosferico si inserisce nei nuovi legami chimici generando gruppi ossidati che agiscono come cromofori, cioè insiemi di atomi che creano una nuova banda di assorbimento spettrale a seguito delle transizioni elettroniche localizzate su di essi. I gruppi ossidati cromofori nella cellulosa assorbono nell'intervallo spettrale dal vicino UV fino alle minori lunghezze d'onda della luce visibile (colori viola e blu), diffondendo luce dal caratteristico colore "giallognolo da invecchiamento", variabile da paglierino a ocra, fino al marrone¹.

Analogo ingiallimento si osserva nel caso di un irraggiamento artificiale UV per pulizia o illuminazione. All'aumentare della dose² UV assorbita, la tonalità del giallo cambia da paglierino ad ocra, e infine marrone. In pratica, l'irraggiamento UV della cellulosa produce fotolisi diretta per via fotochimica che innesca fenomeni di ossidazione e disidratazione, una sorta di "invecchiamento accelerato" della carta o del tessuto.

In questo lavoro presentiamo le analisi spettroscopiche Raman su tessuti di lino irraggiati con impulsi di radiazione UV in aria, e ultravioletto estremo (EUV) in vuoto. I risultati ottenuti aiutano a individuare il peso relativo di alcune reazioni molecolari responsabili dell'invecchiamento della cellulosa, incluso il ruolo dell'ossigeno atmosferico.

1. Materiali e metodi

1.1 Tessuto di lino

Il lino è una fibra ricavata dalla pianta del *Linum usitatissimum* (L., 1753) ed è composta da cellulosa ($\approx 70\%$) ed emicellulosa ($\approx 14\%$). La parte residua è costituita da acqua, lignina, cera e sostanze pectiche. La cellulosa ($C_6H_{10}O_5$)_n è un polimero lineare costituito da migliaia di monomeri di glucosio uniti dal legame glicosidico C-O-C. Le catene sono disposte parallelamente le une alle altre e si legano fra loro per mezzo di legami idrogeno, formando una struttura parzialmente cristallina, come illustrato nella fig. 1.

¹ Il colore marrone ha le stesse coordinate cromatiche del colore giallo, ma è meno luminoso, anche se percepiamo marrone e giallo come colori totalmente diversi fra loro.

² La dose è definita come l'energia della radiazione assorbita per unità di massa o di volume del campione. Fissata la lunghezza d'onda della radiazione incidente, lo spessore di assorbimento è costante, e lo spettro UV è totalmente assorbito alla superficie del tessuto. Quindi è lecito usare la fluena (energia per unità di superficie incidente sul campione) come parametro direttamente proporzionale alla dose per la stessa lunghezza d'onda incidente.

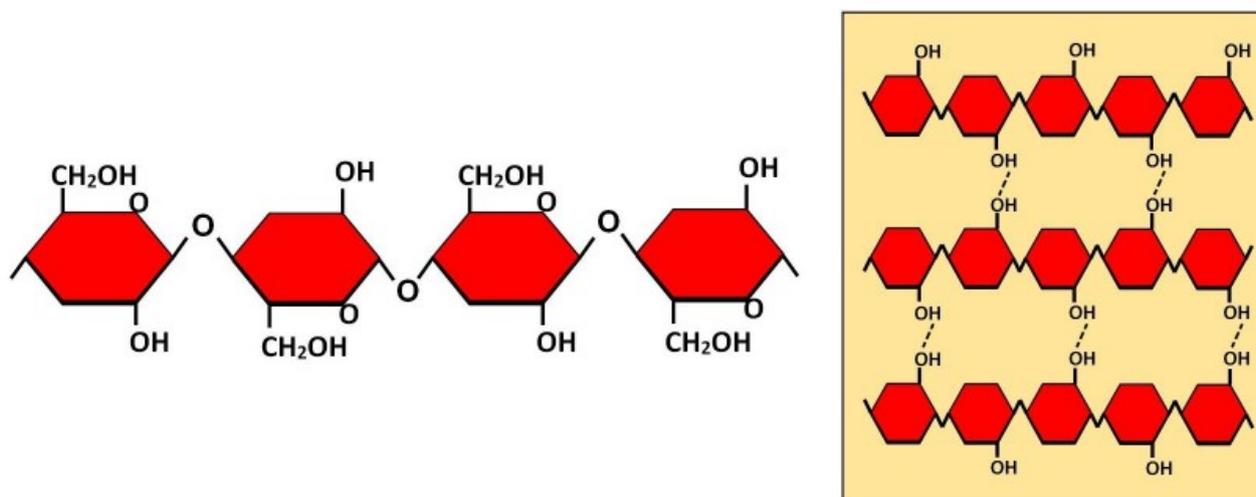


Figura 1. A sinistra, struttura elementare della cellulosa $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, che si ripete per $n \approx (2.000 - 5.000)$ volte, a formare una catena polimerica. Ciascuna catena si lega alle altre mediante legami idrogeno tra i radicali OH come mostrato a destra. Disegno degli autori.

Le fibre di cellulosa sono utilizzate da millenni per la realizzazione di svariati manufatti, fra i quali i tessuti e la carta sono quelli storicamente più importanti e più comuni ancora oggi.

Fra i tessuti cellulosici, il lino è il più resistente all'usura e all'invecchiamento. Basti pensare alle mummie nell'antico Egitto e che possiamo ammirare quasi intatte dopo oltre 4.000 anni.

Gli scampoli di lino utilizzati in questo lavoro sono stati tessuti negli anni Trenta del secolo scorso e mai usati né lavati con detersivi e sbiancanti, onde evitare la presenza di composti estranei che possano influenzare i processi molecolari nell'interazione radiazione-cellulosa.

1.2 Sorgente di radiazione UV

Negli irraggiamenti con radiazione coerente è stato usato il laser eccimeri [Di Lazzaro 2020] KrF GAM modello EX5 (http://www.gamlaser.com/ex5_laser.htm).

Abbiamo osservato che la migliore stabilità (cioè la minore deviazione standard) dell'energia dell'impulso laser si ottiene per frequenze di ripetizione maggiori o uguali a 50 impulsi al secondo (Hz). Di conseguenza, gli irraggiamenti UV descritti nel seguito sono stati effettuati a 50 Hz.

Fissata la tensione della scarica di pompaggio del mezzo attivo KrF a 13 kV, le caratteristiche sperimentali degli impulsi laser sono riportate nella tabella 1.

1.3 Irraggiamenti UV

La colorazione del lino tramite impulsi laser UV è un effetto 'a soglia di dose' [Di Lazzaro et al. 2010] perché il lino si colora solo se la dose UV supera un valore minimo che dipende dalla lunghezza d'onda della radiazione UV e dalla durata dell'impulso laser [Di Lazzaro et al. 2012].

Tabella 1. Caratteristiche degli impulsi laser KrF nel punto di lavoro $V = 13$ kV.

Lunghezza d'onda di emissione	249 nm
Frequenza di ripetizione	50 Hz
Energia per impulso	13 mJ
Deviazione standard dell'energia/impulso a 50 Hz	2%
Dimensioni del lobo centrale dell'impulso laser alla distanza di 50 mm dallo specchio di uscita	7 mm×2,9 mm
Divergenza (lato lungo × lato corto)	4,7 × 2,3 mrad
Durata impulso a metà altezza	12 ns
Durata impulso alla base	18 ns

Per trovare la dose sufficiente per la colorazione, abbiamo agito sia sul numero di impulsi consecutivi sia posizionando il tessuto a diverse distanze dallo specchio di uscita del laser, in modo da variare la superficie di lino irraggiata sfruttando la divergenza intrinseca della radiazione laser. La dose totale e il numero di impulsi laser degli irraggiamenti sono riportati nella tabella 2.

Tabella 2. Parametri dei 3 irraggiamenti sopra soglia di colorazione sul tessuto di lino, in aria. La dose totale è stata calcolata con il seguente algoritmo: $D_{tot} = \{(0,84 \times E_{si} \times N)/A\}$, dove E_{si} è l'energia del singolo impulso laser, N è il numero di impulsi laser consecutivi, $0,84$ è la frazione di energia laser contenuta nel lobo centrale di area A . La fluenza a singolo colpo $0,84 \times E_{si}/A$ deve essere sopra soglia per generare la colorazione del lino.

Numero impulsi laser	Dose totale rilasciata al tessuto (kJ/m ²) ± 14%	Colorazione del lino
500	218	Giallo (Pantone 106)
2.000	872	Giallo ocra (Pantone 116)
3.000	125	Giallo paglierino (Pantone 101)

A titolo di esempio, la fig. 2 mostra la stessa impronta colorata dal laser su lino vista in luce naturale e illuminata da una lampada di Wood (https://it.wikipedia.org/wiki/Lampada_di_Wood) senza filtri spettrali.

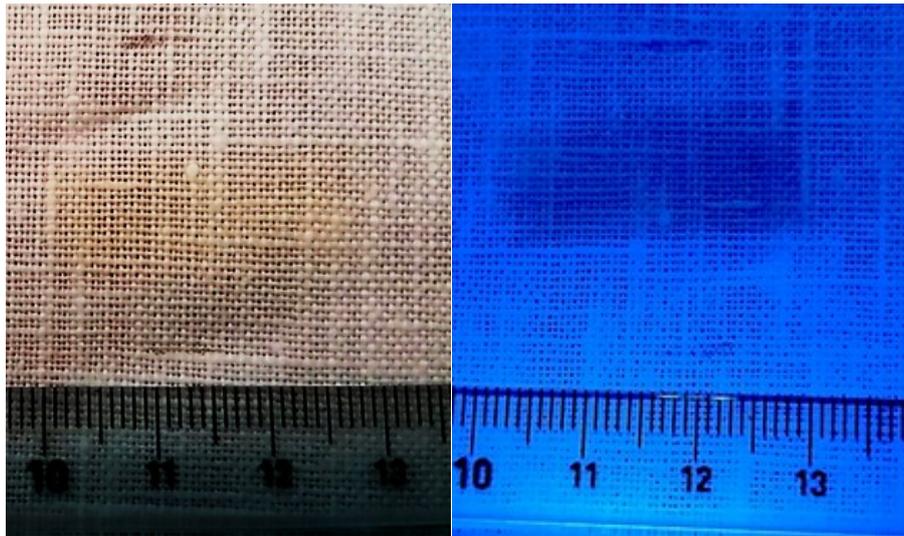


Figura 2. La zona di lino ingiallita dall'irraggiamento laser vista in luce naturale (a sinistra) e resa maggiormente visibile dall'illuminazione UV con lampada di Wood senza filtri, a destra. In questo caso, il lino era posizionato a 3,65 metri dallo specchio di uscita laser. La posizione del righello è diversa nelle due immagini. Foto degli autori.

Nella fig. 2 la zona ingiallita a causa dell'invecchiamento artificiale da irraggiamento laser UV appare debolmente contrastata in luce naturale mentre è chiaramente riconoscibile con illuminazione UV essendo più scura (meno fluorescente) del lino non irraggiato [Gilbert et al. 1980; Di Lazzaro et al. 2010; Di Lazzaro et al. 2012].

Grazie al migliore contrasto dell'immagine, la variazione di fluorescenza da illuminazione UV è stata usata anche per la misura accurata delle dimensioni del lobo centrale degli spot laser su lino, e quindi il valore dell'area per il calcolo della dose, vedi la tabella 2.

1.4 Sorgente di radiazione EUV

L'apparato *Discharge Produced Plasma* (DPP) mostrato in fig. 3 operativo presso ENEA Frascati è una sorgente impulsata di radiazione EUV incoerente basata sulla generazione di una colonna di plasma in gas xenon (Xe). Il plasma emette impulsi di radiazione EUV della durata di 100 ns FWHM nella regione spettrale 10-18 nm, con una frequenza di ripetizione fino a 10 Hz ed una instabilità (fluttuazione quadratica media dell'energia) del 3%. La DPP emette un'energia per impulso EUV di circa 30 mJ/sr, in un cono di 0,9 sr utilizzabile per irraggiamenti [Mezi et al. 2012, 2019].

La DPP è basata su due scariche elettriche: una prima scarica, lenta (20 μ s) a bassa corrente (30 A), di preionizzazione seguita, dopo circa 1 μ s di ritardo dall'inizio della prima, dalla scarica principale, veloce (240 ns di semi-periodo) ad alta corrente (12 kA di picco), che genera una colonna di plasma ad elevata temperatura.

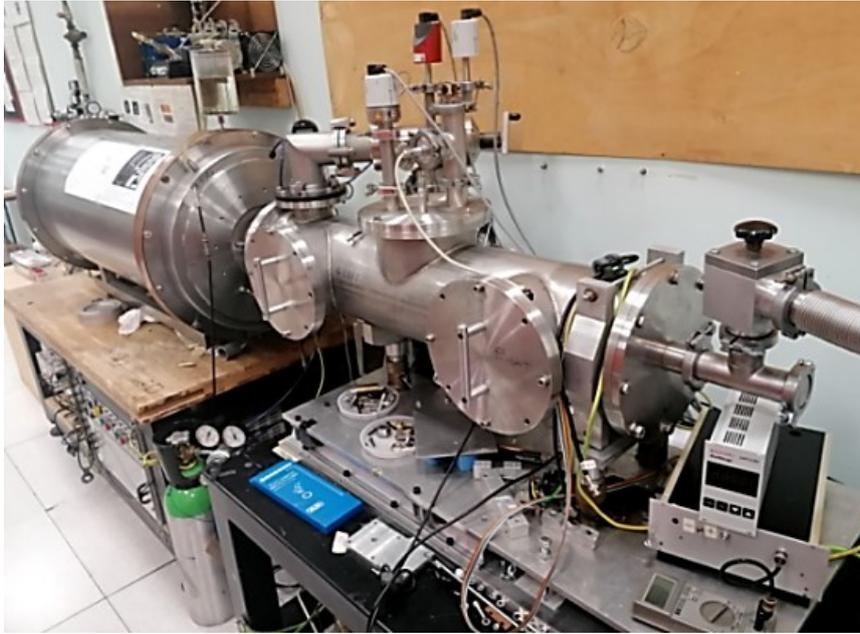


Figura 3. La sorgente di radiazione EUV a plasma prodotto da scarica, operativa presso ENEA Frascati. A sinistra il capacitore cilindrico e la sorgente, a destra la camera da vuoto per irraggiamento dei campioni. Foto degli autori.

La colonna di plasma freddo (1 eV) e bassa impedenza ($\approx 1 \text{ m}\Omega$), generato dalla scarica di pre-ionizzazione in 1 mbar di Xe contenuto in un tubo di allumina (3 mm di diametro e 10 mm di lunghezza), è compressa radialmente dal campo magnetico generato dalla corrente della scarica principale e riscaldata dalla corrente stessa. Il riscaldamento del plasma avviene prevalentemente per effetto Joule, quando la resistenza del plasma aumenta a causa della compressione radiale. Inoltre, se la densità iniziale del gas da cui si forma il plasma è abbastanza elevata e, se le condizioni di scarica consentono una rapida compressione radiale del plasma, il riscaldamento è dato da una rapidissima (pochi ns) conversione in energia termica dell'energia cinetica dell'onda di shock trasversa che si genera nel plasma mentre collassa radialmente [Koshelev et al. 2016; Mezi 2022]. Nel nostro caso, la colonna di plasma si contrae fino ad un diametro di 0,3 mm (dimensione della sorgente EUV) e una temperatura di 30-40 eV, ottimale per l'emissione EUV nell'intervallo spettrale 10-18 nm [Mezi et al. 2012, 2019; Mezi 2022].

Il plasma emette anche radiazione UV, visibile, ecc., e per selezionare la banda EUV è necessario filtrare la radiazione con un filtro di Zirconio (Zr) di spessore pari a 150 nm che trasmette il 56% della radiazione EUV nella banda 10-18 nm emessa dalla DPP, e blocca la radiazione fuori da questo intervallo spettrale [Henke et al. 1993].

Lo spettro EUV è assorbito dall'aria, pertanto gli irraggiamenti sono eseguiti in una camera da vuoto, provvista di un binario su cui scorre la piastra in cui sono posizionati i campioni da irraggiare [Mezi et al. 2012, 2019] vedi la fig. 4.



Figura 4. Foto dell'interno della camera da vuoto della DPP dove sono posizionati i campioni da irraggiare e le diagnostiche. Foto degli autori.

Durante il funzionamento nella camera da vuoto la pressione residua è di 10^{-5} mbar, oltre a una pressione di Xe di 10^{-2} mbar in equilibrio dinamico tra il flusso di Xe entrante, pari a 5-25 centimetri cubi standard al minuto (sccm), e la quantità di gas aspirata dalle pompe da vuoto.

Le diagnostiche installate sull'impianto e i rivelatori EUV assoluti consentono di effettuare sperimentazioni controllate ed affidabili, e di rilasciare dosi calibrate ai campioni irraggiati [Mezi et al. 2019].

1.5 Irraggiamenti EUV

Uno scampolo di lino è stato fissato sulla piastra porta-campioni interna alla camera da vuoto della DPP (fig. 4). Tale piastra può muoversi ortogonalmente all'asse ottico del sistema tramite una slitta motorizzata. I campioni si trovano all'interno di un involucro che assicura la schermatura da riflessioni spurie della radiazione. I fotoni EUV raggiungono il campione passando attraverso il filtro di Zr posto in un foro di 7 mm di diametro ritagliato sull'involucro. Il campione si trova a 120 mm dalla sorgente EUV ed il filtro sull'involucro dista 5 mm dal campione. La zona irraggiata è un cerchio di 7,3 mm di diametro, con un bordo netto di 10-20 μm . La disomogeneità spaziale dell'intensità EUV che incide sul filtro di Zr è di circa l'1%. Lo stesso filtro, però, è sorretto da una sottile rete di fili di Ni (spessore 0,03 mm e passo 0,33 mm) la cui ombra è proiettata sui campioni. Date le distanze e la lunghezza d'onda media di circa 14 nm, ci aspettiamo che all'interno del cerchio irraggiato siano presenti zone di penombra. Tenendo fermo il portafiltro e muovendo la piastra porta campioni, è possibile irraggiare diverse zone del lino senza aprire la camera da vuoto.

Variando il numero di impulsi EUV, su quattro diverse zone del campione di lino sono state rilasciate le seguenti dosi: 250 J/m^2 , 500 J/m^2 , 1.000 J/m^2 e 2.000 J/m^2 . Sia con illuminazione naturale che con UV da lampada di Wood, non abbiamo rilevato nessuna colorazione del lino irraggiato con EUV.

1.6 Apparato diagnostico di spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica ottica che misura le proprietà vibrazionali dei legami chimici dei materiali e può quindi essere utilizzata per l'identificazione di sostanze chimiche. Lo spettro Raman si ottiene illuminando il materiale con luce laser e usando uno spettrometro per analizzare la luce diffusa dal materiale stesso. Quando la luce laser illumina il campione, un piccolo numero di fotoni (circa 1 su 100 milioni) cambia energia a causa dell'interazione con gli stati vibrazionali del campione. La luce diffusa è filtrata per rimuovere i fotoni con energia invariata, ed è analizzata da uno spettrometro che misura la differenza tra la luce incidente e la luce diffusa dovuta alle vibrazioni molecolari. Le bande nello spettro Raman corrispondono a specifici stati vibrazionali del campione che costituiscono una sorta di "impronta digitale" dei legami chimici che permette di rilevarne la presenza. La tecnica non richiede alcuna preparazione del campione e non è necessario rimuovere o distruggere il campione o parti di esso. Per questi motivi, la spettroscopia Raman è largamente impiegata negli studi dei composti chimici [Lewis et al. 2021].

Lo strumento che abbiamo utilizzato per le misure Raman sui tessuti di lino è uno spettrometro Horiba XploRA Plus accoppiato con un microscopio confocale. La procedura utilizzata prevede di visualizzare al microscopio l'area del campione da analizzare e scegliere una regione di interesse per l'acquisizione in cui si definisce una griglia di punti. Per ciascun punto della griglia è acquisito uno spettro Raman. Da ciascuno spettro sono estrapolati i parametri utili a definire i marker spettroscopici per costruire una mappa Raman 2D che fornisce informazioni spaziali sulla composizione del campione. La mappa Raman così ottenuta è co-localizzata con l'immagine del campione visualizzata al microscopio ottico. Gli spettri Raman sono stati acquisiti nell'intervallo (70 - 4.000) cm^{-1} con i seguenti parametri: lunghezza d'onda laser 532 nm; potenza laser 25 mW; tempo di acquisizione 0,7 s; area di scansione $64 \mu\text{m} \times 66 \mu\text{m}$; passo della griglia $2 \mu\text{m}$; obiettivo 100X. Gli spettri acquisiti e processati sono 1.056 e i valori dei marker (vedi pag. 15) sono una media di quelli ottenuti per ogni singolo spettro.

2. Risultati

La figura 5 mostra gli spettri Raman del campione di lino prima dell'irraggiamento -curva blu- e dopo gli irraggiamenti UV -curva verde- ed EUV -curva rossa-. Lo spettro Raman del lino non irraggiato presenta le bande caratteristiche della cellulosa associate allo stretching del legame glicosidico C-O-C (1.100 cm^{-1}) tra i monomeri di glucosio, e del CH_2 del monomero del glucosio (1.380 cm^{-1} e 2.890 cm^{-1}). L'effetto dell'irraggiamento con radiazione UV ed EUV è la crescita sia della banda a 1.550 cm^{-1} (legame C=C-O nell'anello di glucosio), sia delle bande a 1.640 cm^{-1} e a 1.740 cm^{-1} , che sono diagnostiche dei gruppi carbonilici C=O che possono essere ulteriormente ossidati a gruppi

carbossilici, a seconda della posizione dei legami C=O nella catena di cellulosa. Le bande con uno shift Raman maggiore di 2.100 cm^{-1} sono una combinazione di queste bande.

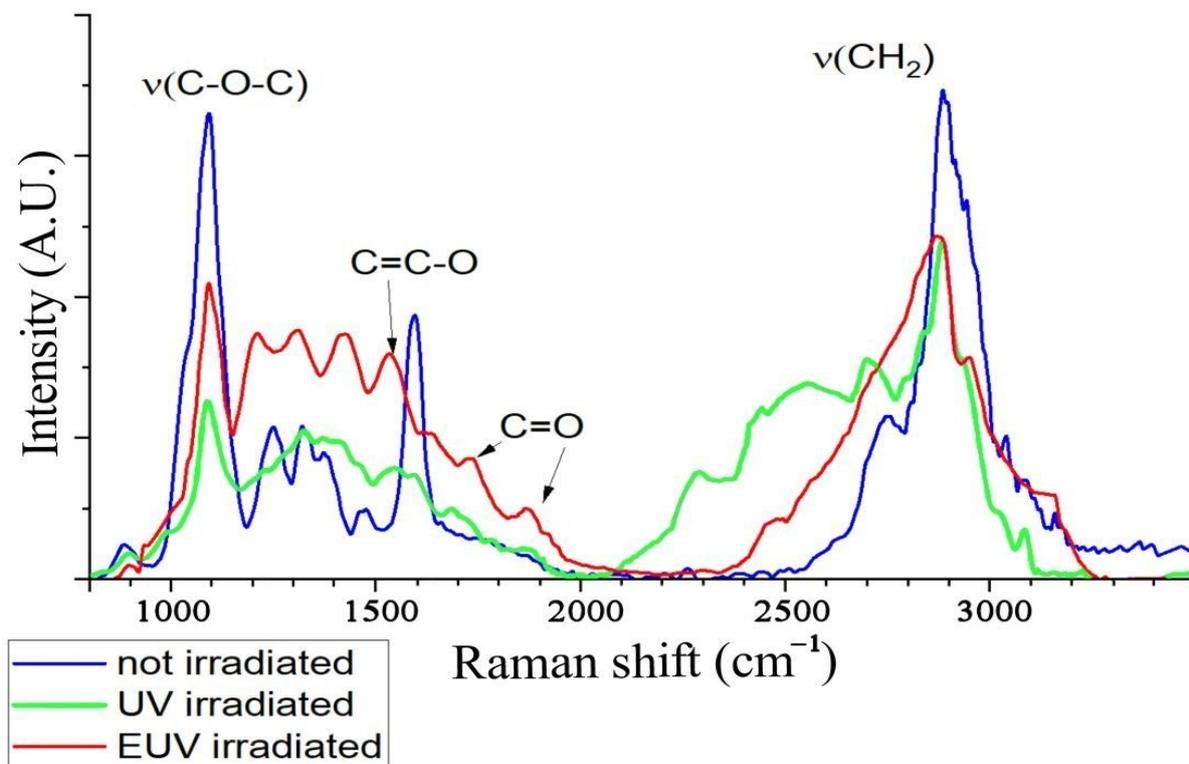


Figura 5. Spettro Raman del lino prima dell'irraggiamento (curva blu), dopo l'irraggiamento UV (curva verde) ed EUV (curva rossa), con le indicizzazioni delle principali bande. Ciascuno dei tre spettri è la media di 1.056 misure.

Considerando le intensità I dei picchi e le aree A delle mappe Raman su lino, possiamo definire i seguenti marker spettroscopici in grado di discriminare i processi di ossidazione dall'idrolisi, monitorando separatamente i loro cambiamenti [Botti et al. 2022]:

$$R_H = I_{1100}/I_{1380}$$

$$O_I = A_{1640-1850}/A_{1500-1600}$$

$$O_T = A_{1500-2800}/A_{700-3000}$$

Nella fig. 5, l'intensità della banda 1.100 cm^{-1} è proporzionale al numero di legami nella catena di cellulosa, mentre l'intensità della banda 1.380 cm^{-1} , legata alle vibrazioni dei gruppi C-H nel monomero del glucosio, è poco sensibile al grado di polimerizzazione della cellulosa. Pertanto, il rapporto di intensità $R_H = I_{1100}/I_{1380}$ dello spettro Raman è proporzionale al grado di polimerizzazione della cellulosa.

Entrambi i marker O_I e O_T descrivono il processo di ossidazione: O_T (rapporto tra l'area delle bande Raman dei gruppi funzionali ossidati nell'intervallo $1.500-2.800\text{ cm}^{-1}$ e l'area dell'intero spettro $700-3.000\text{ cm}^{-1}$) è proporzionale al numero di prodotti di ossidazione legati alla catena della cellulosa,

mentre O_I (rapporto tra l'area delle bande carboniliche nell'intervallo 1.640-1.850 cm^{-1} , che rappresentano lo stadio finale di ossidazione della cellulosa, e l'area della banda a 1.580 cm^{-1} , corrispondente alla presenza di specie intermedie) misura il grado di avanzamento del processo di ossidazione, essendo proporzionale al numero di legami doppi C=O presenti nei gruppi carbonilici. In aggiunta, introduciamo due marker in grado di discriminare la variazione dei legami C=C e C=O:

$$M_{C=C} = A_{1500-1550}/A_{700-1860}$$

$$M_{C=O} = A_{1640-1850}/A_{700-1860}$$

I valori sperimentali dei marker prima e dopo l'irraggiamento sono riportati nella tabella 3.

Tabella 3. Valori dei marker misurati sul lino prima dell'irraggiamento, dopo irraggiamento UV e dopo irraggiamento EUV. Ciascun valore rappresenta la media di 1.056 misure. Tra parentesi, le variazioni percentuali rispetto al lino non irraggiato.

	Lino vergine	Lino irraggiato con UV 125 kJ/m ²	Lino irraggiato con EUV 2kJ/m ²
O_T	0,61	0,49 (-19,7%)	0,46 (-24,6%)
O_I	0,56	1,21 (+116,1%)	0,99 (+76,8%)
R_H	2,56	0,92 (-64,1%)	0,96 (-62,5%)
$M_{C=C}$	0,05	0,16 (+220,0%)	0,14 (+180%)
$M_{C=O}$	0,11	0,17 (+54,6%)	0,15 (+36,4%)

Notiamo che la fluenza EUV (2 kJ/m²) è circa 60 volte inferiore alla fluenza UV (125 kJ/m²), ma in termini di dose, tale differenza è mitigata dal fatto che la radiazione EUV a 10-18 nm è assorbita in uno spessore di cellulosa circa 20 volte inferiore a quello necessario ad assorbire la radiazione UV. Di conseguenza, la dose (energia rilasciata per unità di volume, vedi la seconda nota a piè di pagina 8) negli irraggiamenti UV è circa 3 volte maggiore di quella rilasciata dall'irraggiamento EUV.

La tabella 3 mostra che l'irraggiamento con radiazione UV ed EUV provoca una notevole diminuzione del marker R_H e quindi la forte riduzione del grado di polimerizzazione della catena cellulosica, spiegabile con la rottura dei legami C-O-C tra i monomeri di glucosio. Inoltre, mentre il marker O_T tende a diminuire, il marker O_I aumenta drasticamente, indicando un forte avanzamento del processo di ossidazione incluso l'aumento del numero di legami C=O presenti nei gruppi carbonilici e carbossilici. Addirittura O_I più che raddoppia nel caso dell'irraggiamento con UV.

I marker $M_{C=C}$ e $M_{C=O}$ mostrano che dopo gli irraggiamenti i legami doppi C=C aumentano più di 4 volte dei legami doppi C=O (gruppi carbonilici), e che l'esposizione alla radiazione UV porta ad un maggiore aumento dei legami C=C e C=O rispetto all'irraggiamento con EUV.

3. Commenti e conclusioni

In questo lavoro abbiamo misurato gli spettri Raman di tessuti di lino prima e dopo irraggiamento con impulsi di radiazione coerente UV alla lunghezza d'onda di 249 nm in presenza di ossigeno, e con impulsi di radiazione incoerente nell'EUUV (banda spettrale da 10 a 18 nm) in assenza di ossigeno. Entrambi gli irraggiamenti generano la fotolisi dei legami cellulosici C-C, C-H, C-O, e C-O-C, che può portare alla formazione di ben 22 differenti radicali che sono i principali responsabili della degradazione della cellulosa [Niyazi et al. 2005; Vosmanská et al. 2016; Phillips et al. 1985; Merlin et al. 1980]. La formazione di tali radicali favorisce la disidratazione e l'ossidazione della cellulosa, con la formazione di un gran numero di gruppi carbossilici e carbonilici coniugati i quali assorbono la luce viola-blu dello spettro visibile, impartendo alla cellulosa un colore giallognolo [Heller et al. 1981]. Nei nostri esperimenti, gli spettri Raman mostrano un consistente aumento dei legami C=O dei gruppi carbonilici e C=C dei gruppi carbossilici dopo irraggiamento con laser UV, vedi tabella 3, confermando che l'ingiallimento di spessore micrometrico e sub-micrometrico osservato su tessuti di lino (vedi ad esempio la fig. 2) dopo irraggiamento con impulsi laser eccimeri UV ultra-brevi di poche decine di ns [Di Lazzaro et al. 2010, 2012, 2015] è associato alla foto-ossidazione della cellulosa e alla scissione delle catene polimeriche, evidenziata dalla diminuzione del grado di polimerizzazione R_H (tabella 3). Ricordando che minore il grado di polimerizzazione della cellulosa, più rapido è il suo deterioramento, abbiamo dimostrato la capacità della luce UV di generare un invecchiamento accelerato della cellulosa nella zona irraggiata.

Per quanto sopra esposto, e in riferimento alla fig. 5 e alla tabella 3, le reazioni di foto-ossidazione e fotolisi generate dagli impulsi laser UV in presenza di ossigeno portano alla formazione, fra gli altri, di gruppi -C=C- e C=O, anche coniugati, vedi ad esempio la fig. 6.

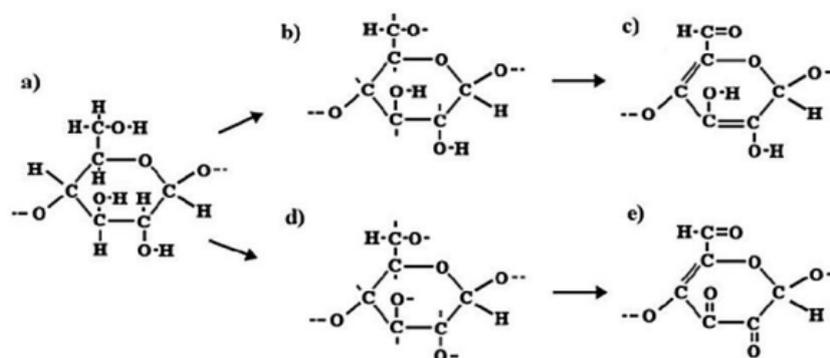


Figura 6. a) Struttura molecolare della cellulosa. Sono illustrate due possibili transizioni (a) → (b) → (c) e (a) → (d) → (e) Entrambi i percorsi iniziano dalla fotolisi UV dei legami C-C e C-O-C la quale genera ossidazione e disidratazione della cellulosa, con la progressiva trasformazione dei prodotti intermedi dell'ossidazione in gruppi carbonilici e carbossilici. I doppi legami C=C e C=O in (c) ed (e) agiscono come cromofori e sono responsabili del colore giallo della cellulosa del tessuto di lino post irraggiamento UV.

Le due transizioni ipotizzate nella fig. 6 sono esemplificative, e non esauriscono le possibili reazioni intermedie, né hanno la stessa probabilità. Ad esempio, la formazione di doppi legami C=C per disidratazione di un alcol secondario (eliminazione di un gruppo -OH e di un atomo di idrogeno legati a due carboni contigui) è favorita termodinamicamente rispetto a quella per ossidazione via eliminazione di due atomi di idrogeno da carboni contigui.

I risultati Raman dopo irraggiamento UV mostrano una forte analogia con i fenomeni di ossidazione e disidratazione osservati nell'ingiallimento di antichi tessuti di lino, come la Sindone di Torino [Jumper et al. 1984], la cui immagine giallastra ha un cromoforo consistente in gruppi coniugati C=O e C=C [Heller et al. 1981] con una larga banda di assorbimento nell'UV che decresce monotona all'aumentare della lunghezza d'onda della radiazione [Gilbert et al. 1980].

La radiazione EUV emessa dal sole è assorbita dall'atmosfera terrestre, quindi non può raggiungere la cellulosa di carta e tessuti e accelerare il loro invecchiamento. Tuttavia, il confronto dei risultati ottenuti dopo irraggiamento UV e EUV (quest'ultimo in assenza di aria) può aiutare a valutare il ruolo dell'ossigeno atmosferico nei processi fotochimici che portano all'invecchiamento della cellulosa.

Confrontando i dati della tabella 3 osserviamo che entrambi gli irraggiamenti UV ed EUV portano ad un drastico aumento del marker O_I (avanzamento del processo di ossidazione, proporzionale al numero di legami doppi C=O presenti nei gruppi carbonilici e carbossilici che sono i prodotti finali dell'ossidazione). È interessante notare che il marker O_I aumenta anche in assenza di ossigeno atmosferico, ma l'incremento è assai più marcato dopo irraggiamento UV in aria rispetto all'irraggiamento EUV in vuoto.

Il marker O_T (proporzionale a numero di gruppi ossidati legati alla catena della cellulosa) diminuisce del 20% circa dopo irraggiamento con UV, e del 25% circa dopo irraggiamento EUV.

Il marker R_H (proporzionale ai legami tra i monomeri di glucosio, quindi al grado di polimerizzazione della catena) si riduce di oltre il 62% dopo irraggiamento sia UV sia EUV.

I marker $M_{C=C}$ e $M_{C=O}$ permettono di discriminare il contributo relativo dei nuovi legami doppi C=C e C=O che agiscono da cromofori colorando il lino. Sia la radiazione UV, sia quella EUV provocano l'aumento di entrambi i marker, ma la tabella 3 mostra che l'aumento causato dall'irraggiamento UV in aria è nettamente maggiore rispetto all'irraggiamento con EUV in assenza di aria. Questo differente aumento è una delle due cause principali della mancata colorazione dei lini irraggiati con EUV. L'altra causa è il ridottissimo spessore di penetrazione della radiazione EUV nella cellulosa, limitato ai primi strati atomici [Henke et al. 1993] per cui la frazione dello spessore della parete primaria cellulare delle fibrille di lino [Fanti et al. 2010] che ha interagito con l'EUV è troppo sottile per apprezzarne l'eventuale colorazione.

Dal confronto degli effetti dell'UV e dell'EUV possiamo dedurre che la riduzione del grado di polimerizzazione (marker R_H) e il numero dei prodotti di ossidazione legati alla catena della cellulosa (marker O_T) non dipendono dalla presenza di ossigeno atmosferico. Viceversa, sia l'aumento dei legami $-C=C-$ (marker $M_{C=C}$) sia l'aumento del numero di legami doppi $C=O$ nei gruppi carbonilici e carbossilici (marker O_I e $M_{C=O}$) sono favoriti dalla presenza di ossigeno atmosferico.

Ringraziamenti

Gli autori ringraziano il Dr. Marco Ricci per i suggerimenti utili a migliorare la chiarezza delle implicazioni chimiche dei risultati.

Referenze bibliografiche

Botti S., Bonfigli F., Nigro V., Rufoloni A., Vannozzi A. (2022) Evaluating the conservation state of naturally aged paper with Raman and luminescence spectral mapping: toward a non-destructive diagnostic protocol. *Molecules* **27**, 1712 <https://doi.org/10.3390/molecules27051712>

Cuttle C., Feibse M., and Iesna F. (1996) Damage to museum objects due to light exposure. *Lighting Research Technology* **28**, 1–9. <https://doi.org/10.1177/14771535960280010301>

Di Lazzaro P., Murra D., Santoni A., Fanti G., Nichelatti E., Baldacchini G. (2010) Deep ultraviolet radiation simulates the Turin Shroud image. *Journal of Imaging Science and Technology* **54**, 040302-(6) <https://doi.org/10.2352/J.ImagingSci.Technol.2010.54.4.040302>

Di Lazzaro P., Murra D., Nichelatti E., Santoni A., Baldacchini G. (2012) Superficial and Shroud-like coloration of linen by short laser pulses in the vacuum ultraviolet. *Applied Optics* **51**, 8567-8578 <https://doi.org/10.1364/AO.51.008567>

Di Lazzaro P., Murra D. (2015) Shroud like coloration of linen, conservation measures and perception of patterns onto the Shroud of Turin. SHS web of conference, vol. 15, 00005 https://www.shs-conferences.org/articles/shsconf/pdf/2015/02/shsconf_ati2014_00005.pdf <https://doi.org/10.1051/shsconf/20151500005>

Di Lazzaro P. (2020) Propagazione di onde elettromagnetiche in plasmi da scariche gassose: il caso dei Laser Eccimeri. Rapporto Tecnico ENEA RT/2020/10/ENEA <https://iris.enea.it/retrieve/handle/20.500.12079/55101/7581/RT-2020-10-ENEA.pdf>

Fanti G., Botella J.A., Di Lazzaro P., Heimburger T., Schneider R., Svensson N. (2010) Microscopic and macroscopic characteristics of the Shroud of Turin image superficiality.

Gilbert R., Gilbert M. (1980) Ultraviolet-visible reflectance and fluorescence spectra of the Shroud of Turin. *Applied Optics* **19**, 1930-1936 <https://doi.org/10.1364/AO.19.001930>

Heller J.H., Adler A.D. (1981) A chemical investigation of the Shroud of Turin. *Canadian Society Forensic Science Journal* **14**, 81-103.

Henke B.L., Gullikson E.M., Davis J.C. (1993) X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission and reflection at $E=50-30.000$ eV, $Z=1-92$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **54**, 181-342 http://henke.lbl.gov/optical_constants

Iacomussi P., Radis M., Valpreda F., Rossi G., Di Lazzaro P. (2018) Lighting the Shroud of Turin for exhibition in 2015. *Studies in Conservation* **63**, S127-S131 <https://doi.org/10.1080/00393630.2018.1504442>

Jumper E.J., Adler A.D., Jackson J.P., Pellicori S.F., Heller J.H., Druzik J.R. (1984) A comprehensive examination of the various stains and images on the Shroud of Turin. *ACS Advances in Chemistry* **205** Archaeological Chemistry III J.B. Lambert Editor (American Chemical Society, Washington), pp. 447-476.

Kolar J., Dtrlic M., Pentzien S., Kautek W. (2000) Near UV, visible and IR pulsed laser light interaction with cellulose. *Applied Physics A* **71**, 87-90 <https://doi.org/10.1007/PL00021097>

Koshelev K.N., Kunze H., Gayazov R., Gomozov V., Ivanov V., Koloshnikov V., Korop E., Krivtsun V., Sidelnikov Yu. (2006) Radiative collapse in Z-pinch. *EUV Sources for Lithography*, chapter 6 (SPIE, Bellingham, WA) <https://doi.org/10.1117/3.613774.ch6>

Lewis I.R., Howell E. (2021) *Handbook of Raman Spectroscopy, from the Research Laboratory to the Process Line*. CRC Press Inc. ISBN 10 1439868077

Merlin A., Fouassier J. (1980) Photochemical investigations into cellulosic materials I. Free radical generation in cellulose by photosensitized excitation. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **86**, 109-121. <https://doi.org/10.1002/apmc.1980.050860108>

Mezi L., Flora F. (2012) La sorgente DPP di radiazione nell'estremo ultravioletto a scarica elettrica in gas rarefatto: principi fisici, caratterizzazione ed ottimizzazione. Rapporto Tecnico ENEA RT/2012/15/ENEA <https://iris.enea.it/handle/20.500.12079/61122>

Mezi L., Bollanti S., Botti S., Brusatin G., Businaro L., Della Giustina G., Di Lazzaro P., Fagnoni M., Flora F., Gerardino A., Murra D., Protti S., Torre A., Torti E. (2019) The ENEA discharge

produced plasma extreme ultraviolet source and its patterning applications. Proc. SPIE vol. 11042 (SPIE, Bellingham, WA, 2019), pp. 110420Z-1/110420Z-6 <https://doi.org/10.1117/12.2522469>

Mezi L. (2022) Characterization of the ENEA extreme ultraviolet radiation discharge produced plasma source, by using diamond detectors developed at the University of Rome Tor Vergata. *Il Nuovo Cimento* **45C**, 88 <https://www.sif.it/riviste/sif/ncc/econtents/2022/045/04/article/23>

Mosca Conte A., Pulci O., Knapik A., Bagniuk J., Del Sole R., Łojewska J., Missori M. (2012) Role of cellulose oxidation in the yellowing of ancient paper. *Physical Review Letters* **108**, 158301-5 <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.158301>

Niyazi F., Savenkova I. V., Zaikov G.E. (2005) Photodegradation and light stabilization of heterochain polymers. Portland: Book News, Inc.

Phillips G.O., Arthur J.C. Jr. (1985) Photochemistry and radiation chemistry of cellulose. Zeronian S.H. Editor. United Kingdom: Ellis Horwood Ltd.

Vosmanská V., Barb R.A., Kolářová K., Rimpelová S., Heitz J., Švorčík V. (2016) Effect of VUV-excimer lamp treatment on cellulose fiber. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, **21**, 337-347 <http://dx.doi.org/10.1080/1023666X.2016.1156897>

ENEA
Servizio Promozione e Comunicazione
www.enea.it

Stampa: Laboratorio Tecnografico ENEA - C.R. Frascati
marzo 2023