

INDAGINI TRAMITE HS-SPME/GC-MS SU PRODOTTI DI DEGRADO DI VARI CONSOLIDANTI PER LEGNI ARCHEOLOGICI E DI ALCUNI REPERTI TRATTATI

Ines D. Donato¹, Pasquale Agozzino², Felice Filizzola²

¹ Università di Palermo - Dipartimento di Chimica Fisica, Palermo

² Università di Palermo - Dipartimento di Chimica e Tecnologie Farmaceutiche, Palermo

Venerdì 7 Dicembre
2007
3° Intervento

Da vari lavori apparsi recentemente nella letteratura specialistica sulla conservazione dei reperti lignei, emerge il problema della presenza di componenti chimicamente aggressivi nei legni archeologici consolidati. Composti quali l'acido formico e l'acido acetico sono comunque nocivi, sia perché possono indurre ulteriori degrading nel legno già compromesso sia perché possono alterare altri materiali in intimo contatto con esso (p.e. chiodature o altre parti metalliche). Inoltre la loro presenza in un ambiente espositivo confinato può produrre danni ad altri oggetti e materiali contigui¹.

Sono state fin qui proposte varie ipotesi, secondo Glastrup² la presenza di acido formico è sostanzialmente dovuta al degrado termo-ossidativo dei polietilenglicoli usati come consolidanti, mentre l'acido acetico proverrebbe dalla solvolisi del legno, con la quantità dell'acido acetico che sembra diminuire con l'invecchiamento dei reperti e dipendere dalla tipologia del legno, *hardwood* o *softwood*.

Scopo di questo lavoro è di individuare la presenza di tali composti nei consolidanti più largamente impiegati nella conservazione dei legni ammalorati, nei legni stessi prima del trattamento ed infine in alcuni campioni di legni archeologici trattati con una opportuna miscela consolidante (PEG 3000 al 50% in PPG 425). Tale miscela ha proprietà idonee al consolidamento, poiché presenta una notevole stabilità termica, causa modeste variazioni dimensionali nei provini trattati ed ha un basso coefficiente di idratazione³.

Data la volatilità dell'acido formico e dell'acido acetico, si è scelto di impiegare per il loro campionamento la tecnica della Microestrazione in Fase Solida in spazio di testa (HS-SPME)⁴ e di effettuare l'analisi con la Gas-cromatografia capillare abbinata alla Spettrometria di Massa.

Questa tecnica permette di estrarre selettivamente i composti volatili, quali i due acidi organici in questione, dalla fase gassosa in equilibrio con i campioni, posti in piccoli contenitori ermeticamente chiusi.

La SPME⁵ è una semplice e veloce procedura di estrazione senza solvente. Una unità SPME è costituita da una fibra di silice fusa ricoperta da una "fase" adsorbente, montata su un'apposita siringa, all'interno di un ago cavo che consente di introdurla e ritrarla attraverso setti perforabili e di esporla agli analiti da estrarre. Questi verranno poi desorbiti rapidamente, per effetto termico, nell'iniettore di un gascromatografo.

L'unità può essere immersa in un campione liquido o, come in questo caso, esposta nello spazio di testa sovrastante il campione liquido o solido.

Poiché sono disponibili fibre ricoperte di varie "fasi" a diversa polarità, come quelle che si impiegano come fasi stazionarie nelle colonne cromatografiche capillari (silani, silossani, PEGs, etc.) e di differente spessore, è stato ritenuto opportuno verificare sperimentalmente con quale fibra si sarebbe potuta realizzare una estrazione migliore.

Sono state pertanto saggiate tre diverse fibre SPME (www.sigmaaldrich.com/Brands/Supelco): 70 μm Carbowax/DVB, 100 μm PDMS e 85 μm Carboxen/PDMS.

La scelta della fibra si è basata essenzialmente sul valore assunto dalla funzione F_{ij} (Equazione 1) che si ottiene tramite la equazione di Hamm⁶, una modifica di quella inizialmente introdotta da Zuba⁷, in cui, invece che all'altezza dei picchi cromatografici si fa riferimento alla loro area.

$$F_{ij} = \frac{1/n \sum_i H_{ij}}{1/f \left(1/n \sum_{ij} H_{ij} \right)}$$

Equazione 1.

Dove n = numero di analiti; f = numero di fibre saggiate; $\Sigma_i H_{ij}$ = somma delle aree dei composti con una data fibra; $\Sigma_{ij} H_{ij}$ = somma delle aree dei composti con tutte le fibre.

Dai valori di F_{ij} , riportati in Tabella I, si osserva che i migliori risultati estrattivi si sono ottenuti con la fibra 85 μm Carboxen/PDMS. Le fibre impiegate sono state introdotte in vials da mL 2, contenenti mg 100 di soluzione acquosa di acido formico ed acido acetico, entrambi alla concentrazione di 100 ppm, ed equilibrate per 25 minuti alla temperatura di $25 \pm 0,5$ °C. Il miglior tempo di equilibratura è stato determinato dopo prove condotte a 10, 15, 20, 25 e 30 minuti.

	85 μm Carboxen/PDMS	70 μm Carbowax/DVB	100 μm
F_{ij}	1,89	0,88	0,22

Tabella I. Valori di F_{ij} per le fibre: 85 μm Carboxen/PDMS, 70 μm Carbowax/DVB e 100 μm PDMS

Il sistema analitico impiegato è costituito da un gas-cromatografo Varian Star 3400 CX, accoppiato con uno Spettrometro di Massa Varian Saturn 3 con analizzatore a trappola ionica con corrente di emissione 32 μA , intervallo di massa 20 - 400 dalton, temperatura della trappola ionica $T = 180$ °C. Le separazioni cromatografiche preliminari sono state eseguite con due differenti colonne capillari: una DB-5 (J&W Scientific; www.chem.agilent.com) da m 30, diametro interno di mm 0,25, rivestita di 5% difenil-95% polidimetil silossano, con un film di μm 0,25 ed una colonna SupelcowaxTM 10 (Supelco; www.sigmaaldrich.com), più polare, da m 30, diametro interno di μm 0,25, rivestita di polietilenglicoli con film di μm 0,25.

I migliori risultati sono stati ottenuti con la colonna SupelcowaxTM 10, che è stata quindi utilizzata per svolgere tutte le separazioni cromatografiche riportate in questo lavoro.

Le condizioni gas-cromatografiche: iniettore a 250 °C, metodo splitless per 5 minuti, gas di trasporto elio a psi 12; programmata termica con isoterma iniziale 60 °C per 2,5 minuti, rampa fino a 230 °C con una velocità di 30 °C al minuto, isoterma finale di 2 minuti; quindi il tempo totale dell'analisi è di 11,17 minuti. Gli standard utilizzati per la determinazione quantitativa sono: acido acetico 99.8 % e acido formico 85 % (www.sigmaaldrich.com), le curve di calibrazione sono state costruite nell'intervallo di concentrazione 10 – 500 ppm ed i coefficienti di correlazione risultano rispettivamente: $R^2_{\text{acido acetico}} = 0,9993$, $R^2_{\text{acido formico}} = 0,9885$.

Tutte le analisi sono state eseguite su tre diversi provini di mg 100 di ogni campione e i valori riportati sono la media dei risultati ottenuti.

Sono stati anzitutto sottoposti all'analisi i seguenti consolidanti: Polietilenglicoli, PEGs, (www.sigmaaldrich.com) e (www.fluka.org) di peso molecolare 200, 400, 600, 1000, 1500, 3000, 4000 e 6000; un Polipropilenglicole, PPG 425, (www.sigmaaldrich.com), miscele di PEG 1500-PPG 425 e PEG 3000-PPG 425, Colofonia, Rosin 100 e Rosin 459 (www.brescianisrl.it/) ed un prodotto a base vinilica, Vinavil 80/20 S (www.mapei.it).

In Figura 1 sono riportati i gas-cromatogrammi relativi allo spazio di testa di alcuni consolidanti ed in Tabella II sono riportati i valori in ppm di acido acetico ed acido formico rilevati nei vari campioni esaminati.

Campioni	Ac. Acetico ppm	Ac. Formico ppm
PEG 200	39,72	228,06
PEG 400	22,61	0
PEG 425	4,31	0
PEG 1500	24,21	0
PEG 3000	47,91	0
PEG 3400	991,1	0
PEG 4000	12,99	0
PEG 600*	49,39	950,01
PEG 600*	122,83	598,11
PEG 600	0	0

Tabella II. Valori in ppm di acido acetico ed acido formico rilevati sui vari consolidanti

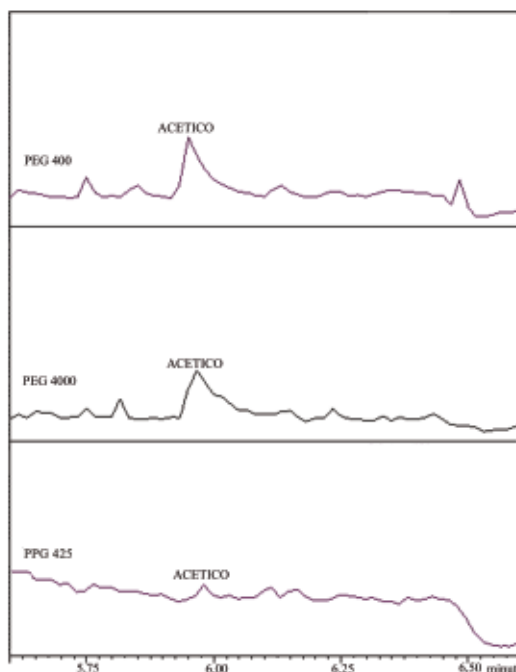


Figura 1. Gascromatogrammi in spazio di testa di alcuni consolidanti di legni ammalorati

In tutti i PEGs esaminati si riscontrano quantità variabili, dell'ordine delle decine di ppm, di acido acetico mentre è assente l'acido formico, ad eccezione che nel PEG 200, e nei due PEG 600* (Fluka). Probabilmente il piccolo peso molecolare nel primo caso, e l'invecchiamento nei secondi avevano favorito i processi ossidativi. Invece nel PPG 425 sono state rilevate solo piccole quantità di acido acetico.

Provini di Legno	MWC%	Ac. Acetico ppm	Ac. Formico ppm
Olmo	480	8,15	0
Faggio	680	3,25	0
Pino	560	13,89	91,85

Tabella III. Taxon dei legni esaminati, contenuto massimo di acqua MWC% e concentrazioni di acido acetico e formico

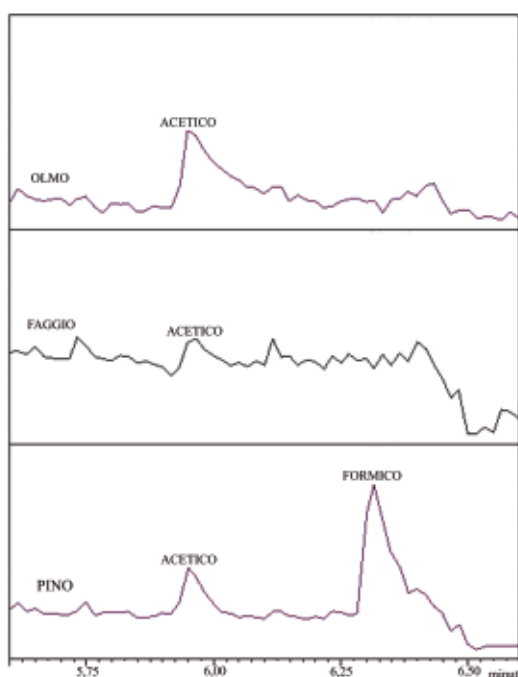


Figura 2. Gascromatogrammi in spazio di testa di tre diversi campioni di legno

Inoltre sono stati analizzati provini di legni archeologici di varie essenze (Pino, Olmo e Faggio), provenienti da relitti sommersi e con diverso stato di degrado, determinato dal contenuto massimo d'acqua, MWC%⁸. Nei campioni di Olmo e Faggio si riscontrano solo piccole quantità di acido acetico, mentre nei campioni di Pino (legno resinoso) le quantità di acido acetico sono un po' più elevate rispetto a quelle dei legni di Olmo e di Faggio e soprattutto si trova una elevata concentrazione di acido formico.

In Figura 2 sono riportati i cromatogrammi relativi ai tre legni analizzati ed i valori riscontrati sono riportati in Tabella III.

Considerato l'esiguo numero di campioni di legno non è possibile alcuna correlazione con lo stato di degrado del provino, o con il valore di MWC%.

Sono state anche effettuate delle determinazioni prima su miscele di PEG e PPG con vari rapporti percentuali e poi sui provini di legno impregnati con una miscela di PEG 3000 e PPG 425 al 50%. Le miscele PEG 1500-PPG 425 e PEG 3000-PPG 425 hanno un comportamento prevedibile in base ai loro componenti, con assenza di acido formico e piccole quantità di acido acetico. Nei legni impregnati con le miscele di PEG 3000-PPG 425 al 50% i due acidi sono entrambi presenti, ma bisogna tener conto che il processo d'impregnazione è stato effettuato in stufa alla temperatura di 50°C per un tempo prolungato, condizioni che come è noto favoriscono i processi termo-ossidativi del polimero⁹.

In Figura 3 sono riportati i cromatogrammi relativi ai tre legni impregnati ed in Tabella IV sono riportate le quantità di acido acetico e formico riscontrate per due miscele di polimeri e per tre legni con esse impregnati.

Campioni	Ac. Acetico ppm	Ac Formico ppm
PEG1500+PPG425 al 40%	10,99	0
PEG3000+PPG425 al 50%	11,33	0
PEG3000+PPG425 al 50% impregnante il Faggio	59,13	93,16
PEG3000+PPG425 al 50% impregnante il Pino	136,42	79,36
PEG3000+PPG425 al 50% impregnante l'Olmo	33,13	132,42

Tabella IV. Acidi acetico e formico su miscele di preservanti e su legni con esse impregnati

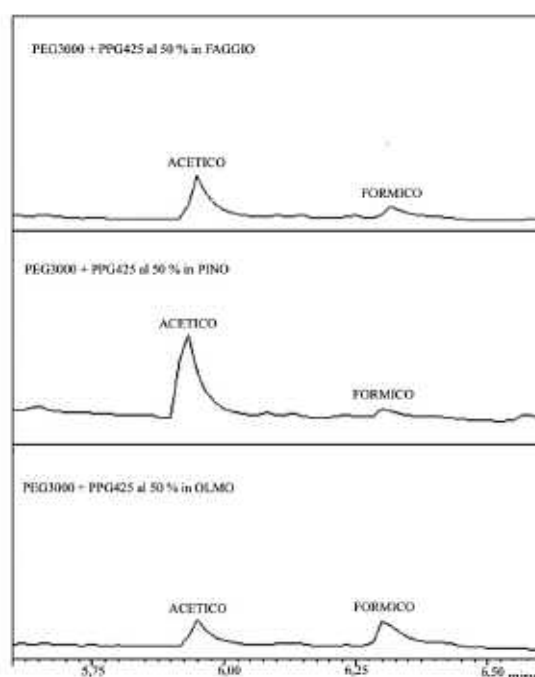


Figura 3. Gascromatogrammi in spazio di testa di legni impregnati con miscele PEG – PPG.

Poiché come consolidanti oltre ai PEGs, largamente usati, sono stati impiegati e si impiegano anche resine naturali, quali Colofonia e colofonie modificate tipo Rosin 100 e Rosin 459 ed anche polimeri vinilici, si sono voluti stimare i contenuti di acidi volatili in tali materiali. Le resine naturali, e particolarmente la colofonia, emettono l'acido acetico e soprattutto l'acido formico in elevate quantità, mentre nella resina vinilica si riscontra quasi esclusivamente acido acetico.

In Figura 4 sono riportati i cromatogrammi ed in Tabella V sono riportate le concentrazioni rilevate per i vari materiali.

Materiale	Ac. Acetico ppm	Ac Formico ppm
Colofonia	275,68	1634,32
Rosin 100	39,04	626,39
Rosin 459	45,9	173,59
Mapei 80/20	219,7	7,91

Tabella V. *Materiali impregnanti studiati e relative quantità di acido acetico e formico emessi*

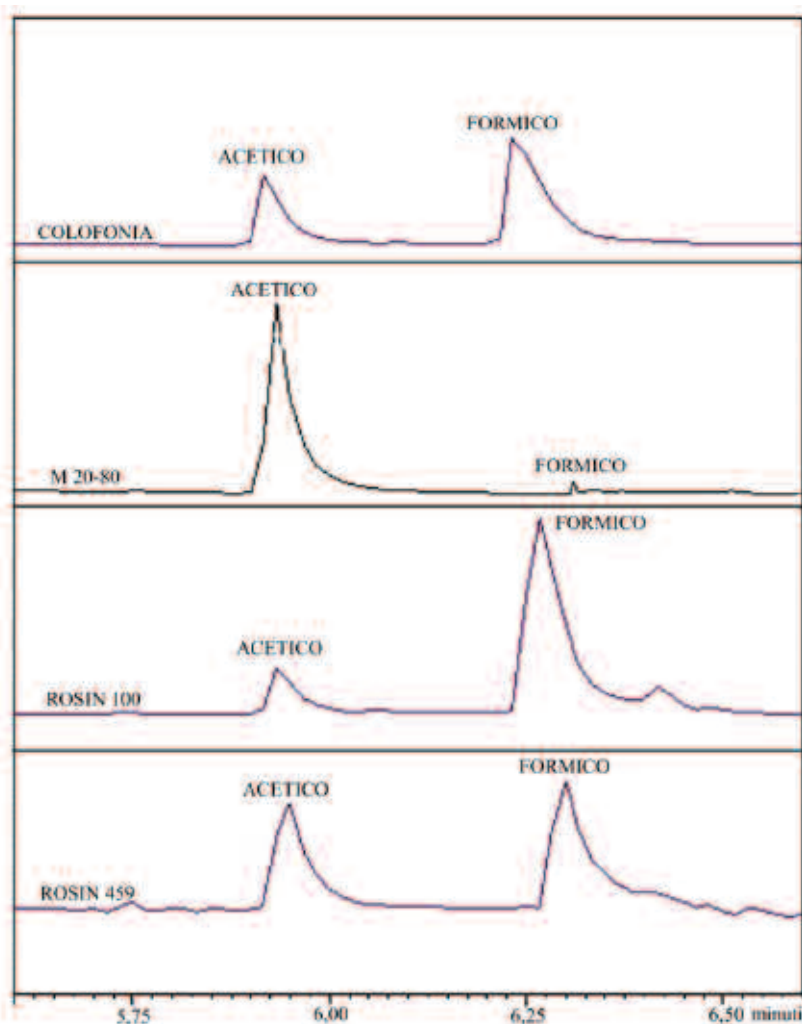


Figura 4. *Gasromatogrammi in spazio di testa di resine naturali e artificiali usate come consolidanti del legno*

I risultati ottenuti mostrano che dal punto di vista delle emissioni di acidi volatili anche questi materiali creano non pochi problemi, senza tenere in considerazione che già il trattamento con tali sostanze avviene su reperti da cui è stata allontanata l'acqua con l'acetone e l'impregnazione viene effettuata con soluzioni di queste resine in acetone, con i ben noti problemi che pone questo solvente, sia di infiammabilità che di tossicità per il personale esposto ai vapori.

Conclusioni

Da questo studio, grazie alla sensibilità della tecnica analitica ed alla selettività del metodo estrattivo, si evince che nei legni bagnati e degradati sono sempre presenti, anche se in piccole quantità, prodotti corrosivi quali l'acido acetico e formico.

I consolidanti attualmente più usati, polimeri naturali (colofonia più o meno modificata) o polimeri di sintesi quali i PEGs, sia a causa della loro stessa natura chimica che per effetto termico, favoriscono la formazione di acidi volatili a corta catena. Dovrebbero essere indagate nuove metodiche per la conservazione (tipo polimerizzazioni *in situ* in ambiente acquoso¹⁰) e analizzati gli effetti d'idonei consolidanti opportunamente caricati con deacidificanti di dimensioni nanometriche allo scopo di neutralizzare le sostanze a natura acida, deleterie per il reperto, per il consolidante e per l'ambiente museale.

Bibliografia

- AGOZZINO et al. 2008: P. Agozzino, I. D. Donato, M. Orlandi, E. Tolppa, L. Zoia, *Consolidation of waterlogged woods by in situ polymerisation of Isoeugenol*, Archetype Books ICOM (2008, in press)
- ARTHUR & PAWLISZYN 1990: C.L. Arthur, J. Pawliszyn, *Solid Phase Microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers*, in *Annal. Chem.* 62, 1990, pp. 2145-2148
- DONATO, AGOZZINO, BULONE 1998: I.D. Donato, P. Agozzino, D. Bulone, *Physico-chemical characterisation of polymeric mixtures suitable for a conservative treatment of waterlogged wood*, in *Proceedings of the 7th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference*, Grenoble 1998, pp. 322-323
- FLORIAN 1990: E. Florian, *Scope and History of Archaeological Wood*, in *Archaeological Wood Properties, chemistry and preservation* 8, Rowell Barbour, American Chemical Society, Washington, DC 1990
- GLASTRUP et al. 2006: J. Glastrup, Y. Shashoua, H. Egsgaard, M.N. Mortensen, *Formic and acetic acids in archaeological wood. A comparison between in the Vasa Warship, the Bremen Cog, the Oberländer Boat and the Danish Viking Ships*, in *Holzforschung* 60, 2006, pp. 259-264
- HAMM et al. 2003: S. Hamm, E. Lesellier, J. Bleton, A. Teapla, *Optimization of headspace solid phase microextraction for gas chromatography/mass spectrometry analysis of widely different volatility and polarity terpenoids in olibanum*, in *J. Chromatogr. A* 1018, 2003, pp. 73-83
- PAWLISZYN 1997: J. Pawliszyn, *Solid Phase Microextraction: Theory and practice*, Wiley-VCH, New York 1997
- SEONGOK, CHONGYOUNG, DONGSOOK 1997: H. Seongok, K. Chongyoung, K. Dongsook, *Thermal/oxidative degradation and stabilization of polyethylene glycol*, in *Polymer* 38, 1997, pp. 317-323
- TENNENT & BAIRD 1992: N.H Tennent, Baird, *The identification of acetate efflorescence on bronze antiquities stored in wooden cabinets*, in *The Conservator* 16, 1992, pp.39-47
- ZUBA, PARCZEWSKI, REICHENBÄCHER 2002: D. Zuba, A. Parczewski, M. Reichenbacher, *Optimization of solid phase microextraction conditions for gas chromatographic determination of ethanol and other volatile compounds in blood*, in *J. Chromatogr. B* 773, 2002, pp.75-82

Note

- 1 TENNENT & BAIRD 1992
- 2 GLASTRUP et al. 2006
- 3 DONATO, AGOZZINO, BULONE 1998
- 4 PAWLISZYN 1997
- 5 ARTHUR & PAWLISZYN 1990
- 6 HAMM et al. 2003
- 7 ZUBA, PARCZEWSKI, REICHENBÄCHER 2002
- 8 FLORIAN 1990
- 9 SEONGOK, CHONGYOUNG, DONGSOOK 1997
- 10 AGOZZINO et al. 2008