



MOIRA BERTASA<sup>A</sup>, ANTONIO SANSONETTI<sup>B</sup>,  
VALERIA DI TULLIO<sup>C</sup>, DOMINIQUE SCALARONE<sup>A</sup>

<sup>A</sup>DIPARTIMENTO DI CHIMICA E INSTM, UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TORINO

<sup>B</sup>ISTITUTO PER LA CONSERVAZIONE E LA VALORIZZAZIONE DEI BENI CULTURALI (ICVBC), CNR - MILANO

<sup>C</sup>LABORATORIO DI RISONANZA MAGNETICA "ANNA LAURA SEGRE",  
ISTITUTO DI METODOLOGIE CHIMICHE (IMC), CNR - MONTEROTONDO (RM)

MOIRA.BERTASA@UNITO.IT

## SCIENZA E CONSERVAZIONE: GEL DI AGAR A CONFRONTO

*I gel di agar trovano interessanti applicazioni nella pulitura di superfici artistiche. Nonostante l'utilizzo diffuso di questi materiali, i restauratori hanno riscontrato una notevole variabilità di prestazioni. Questo lavoro riporta alcuni dei risultati ottenuti da uno studio multi-analitico condotto su quattro tipi di agar commerciali con l'obiettivo di individuare correlazioni tra composizione/struttura delle materie prime e le prestazioni pulenti dei gel.*

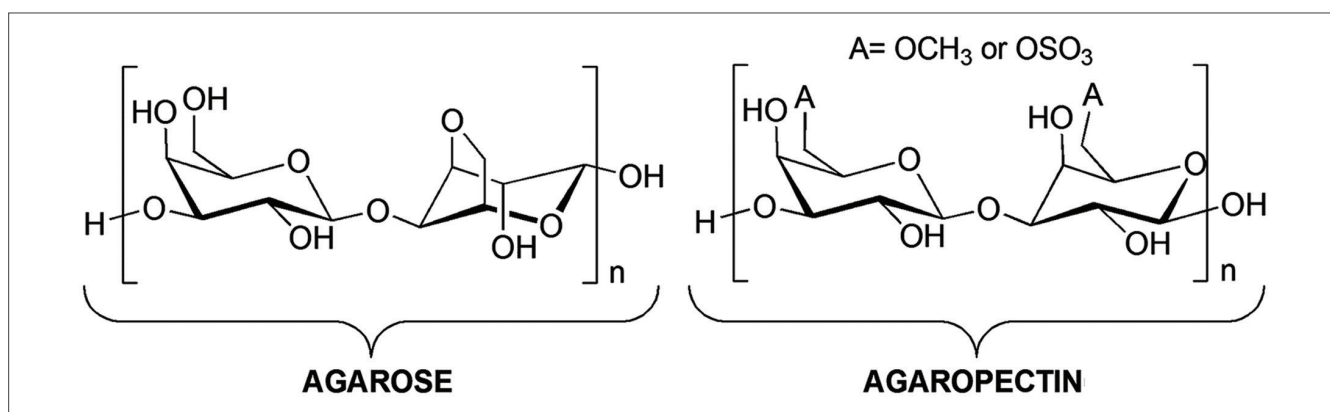


Fig. 1 - Struttura chimica dell'agar

### Introduzione

I gel sono costituiti da lunghe catene polimeriche disperse in un fluido (acqua o/e solvente organico) e interconnesse tra loro, a formare una rete tridimensionale chiamata *network* [1]. I gel sono da sempre utilizzati nella vita di tutti i giorni e sono presenti in prodotti di vario genere, dal campo della cosmesi (shampoo, gel per capelli, ecc.) al settore alimentare (addensanti). Più di recente hanno acquisito un ruolo importante come materiali pulenti nel settore della conservazione dei beni culturali [2-4]. La pulitura è una delle fasi più complesse e critiche di un intervento di restauro data l'irreversibilità dell'operazione e la ricaduta importante sulla leggibilità dell'opera. La complessità dei sistemi sporco/substrato ed i limiti delle puliture con i metodi tradi-

zionali (chimici e meccanici) hanno portato, negli ultimi anni, a ricercare nuovi materiali che permettano di soddisfare i requisiti necessari di un corretto metodo di pulitura (efficacia, sicurezza, selettività, modulabilità, ecc.). La ricerca è indirizzata allo sviluppo di nuove metodologie, possibilmente in ambiente acquoso, che dimostrino una buona efficacia di rimozione dello sporco e un rilascio controllato e limitato di acqua, in modo da potere intervenire anche su superfici parzialmente sensibili all'acqua stessa. Negli ultimi anni una varietà di materiali polimerici sono stati applicati nel campo della conservazione dei beni culturali: in particolare, la letteratura pone in evidenza il buon successo delle applicazioni dei gel di agar di cui non si conoscono ancora chiaramente i meccanismi di pulitura a causa

La Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni culturali ha assegnato il Premio di Dottorato a Moira Bertasa, per la tesi "Investigation of Agar Gels for Cleaning Artworks: Composition, Structure, Properties and Cleaning Mechanisms".



dell'intrinseca eterogeneità di composizione [5-8]. L'agar è un polimero naturale a base polisaccaridica estratto da alghe rosse dell'ordine dei Gelidiales e Gracilariales ed è costituito principalmente da due tipi di polisaccaridi, l'agarosio e l'agaropectina (Fig. 1). L'agarosio è un polimero lineare formato da unità di D-Galattosio e di 3,6-anidro-L-Galattopiranosio uniti da legami glucosidici, mentre l'agaropectina è un agarosio modificato da gruppi solfato e piruvato. Secondo gli studi riportati in letteratura [9-11], l'agarosio costituisce la frazione gelificante del gel, mentre l'agaropectina è un componente in grado di ridurre le proprietà gelificanti a causa dei sostituenti presenti in struttura, i quali possono essere eliminati o ridotti in fase estrattiva.

La ricerca condotta ha avuto l'ambizione di comprendere gli aspetti peculiari di questo polimero naturale, studiandone la composizione chimica e le proprietà strutturali legate al contenuto di acqua, nonché la mobilità dell'acqua all'interno del gel. A tale scopo sono stati studiati quattro diversi tipi di agar commerciali, destinati a settori applicativi diversi. Le materie prime scelte sono AgarArt e Agar Purissimo, utilizzate nel settore della conservazione dei beni culturali, Agar Sigma, impiegato come terreno di coltura in ambito biologico, e infine un materiale importato dal Regno Unito e utilizzato come addensante alimentare. Tutti i materiali sono stati

studiati con differenti tecniche diagnostiche, che hanno consentito di rispondere alle domande poste dai restauratori e a quelle emerse durante il periodo della ricerca.

Dal punto di vista morfologico, le quattro materie prime (in polvere) studiate non evidenziano peculiari caratteristiche distintive, che invece sono emerse dalle analisi elementari eseguite con SEM-EDS e XRF. È stato possibile differenziare due gruppi principali, da una parte le materie prime impiegate nella conservazione e dall'altra quelle utilizzate in ambito biologico e alimentare. Le analisi in spettroscopia vibrazionale e in pirolisi-GC/MS hanno permesso di individuare differenze composizionali consistenti. Gli spettri FT-Raman hanno evidenziato la presenza di glucosio libero in Agar Purissimo e Agar Food, confermata anche dalle analisi di pirolisi. Queste ultime, inoltre, hanno registrato la presenza di derivati di pirolisi riconducibili a cellulosa, probabilmente dovuti a differenti livelli di purificazione delle materie prime. Queste differenze composizionali si evincono anche dalle analisi termiche condotte sulle polveri, dove si sono riscontrate differenti stabilità termiche: a basse temperature Agar Purissimo e Agar Food manifestano perdite di peso diverse rispetto agli altri materiali, probabilmente legate al contenuto di glucosio libero riscontrato con le precedenti analisi [12].

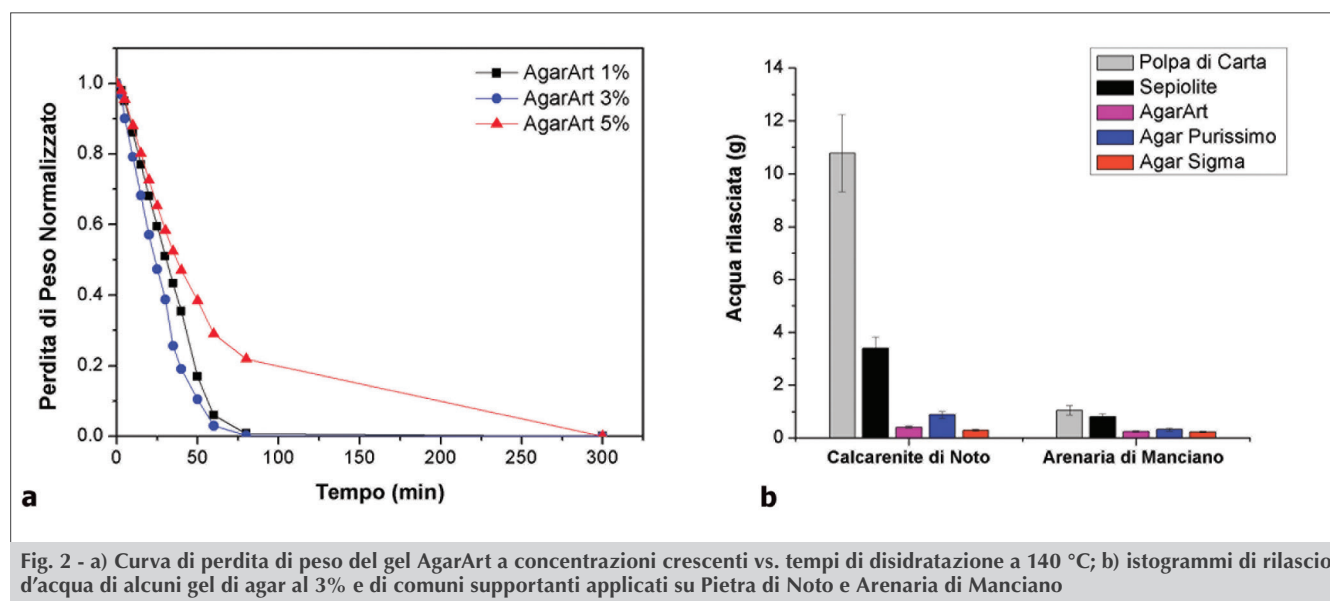


Fig. 2 - a) Curva di perdita di peso del gel AgarArt a concentrazioni crescenti vs. tempi di disidratazione a 140 °C; b) istogrammi di rilascio d'acqua di alcuni gel di agar al 3% e di comuni supportanti applicati su Pietra di Noto e Arenaria di Manciano

Lo studio dello stato dell'acqua ha previsto l'utilizzo di diverse tecniche analitiche complementari a confronto, dall'NMR-Mouse alle tecniche d'analisi termica, quali DSC e TGA. È possibile affermare come esista una stretta correlazione tra contenuto d'acqua e concentrazione del polimero: per esempio, il test d'assorbimento d'acqua per capillarità e lo studio del suo rilascio mediante misure gravimetriche evidenziano una forte dipendenza del trasporto di acqua dalla concentrazione di polimero. In particolare, i gel di agar all'1% si dimostrano essere delle riserve di acqua libera, caratteristica da tenere fortemente in considerazione nel caso di applicazioni prolungate su substrati considerati *water sensitive*. Il confronto dei diversi gel di agar applicati su sistemi a porosità crescente dimostra che, a parità di concentrazione, Agar Purissimo rilascia la maggior quantità di acqua, seguito da AgarArt e Agar Sigma; inoltre, se confrontati con i più comuni supportanti, come sepiolite o polpa di carta, i gel di agar garantiscono un miglior controllo nel rilascio della soluzione pulente (Fig. 2). Le analisi  $^1\text{H}$  NMR e termiche hanno consentito l'identificazione e la quantificazione di acqua libera e acqua legata all'interno dei gel, confermando, inoltre, quanto riscontrato gravimetricamente: a tempi di rilascio prolungato, i gel dimostrano una velocità di rilascio dell'acqua, e quindi perdita di peso, elevata, a differenza dei gel a concentrazione crescente di polimero che mostrano una perdita di peso più lenta, a causa, probabilmente, dell'ingombro del network polimerico che ostacola l'evaporazione dell'acqua. Infatti, le analisi termogravimetriche effettuate sui gel a tempi di disidratazione crescenti registrano un'iniziale rapida evaporazione di acqua intorno ai 100 °C, probabilmente riconducibile all'acqua libera (*freezable water*), seguita da una perdita di peso più lenta associabile all'acqua legata (*non-freezable bound water*). Il valore di quest'ultima è stato stimato mediante il confronto dei risultati ottenuti dalle analisi  $^1\text{H}$  NMR e DSC, studiando rispettivamente i tempi di rilassamento trasversale e i picchi endotermici dei termogrammi [13]. Ancora una volta è possibile affermare che la concentrazione del polimero di agar influenza i tempi di rilassamento del sistema: all'aumentare delle interconnessioni chimiche e fisiche tra le di-

verse catene polimeriche, che governano il processo di gelificazione, il movimento dell'acqua risulta essere sempre più ostacolato e le analisi DSC confermano questa tendenza [13].

Altre ricerche focalizzate sulle prestazioni pulenti dei diversi gel sono ancora in corso e saranno oggetto di prossime pubblicazioni.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] E. Fratini, E. Carretti, *Nanoscience for the Conservation of Works of Art*, RCS Nanoscience & Nanotechnology, 252.
- [2] L. Angelova *et al.*, *Gels in Conservation*, Archeotype Publications, London, 2017.
- [3] C. Mazzuca *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, 2014, **416**, 205.
- [4] E. Campani *et al.*, *Quaderni del Cesmar7*, Padova, 2007.
- [5] C. Canevali *et al.*, *Microchem. J.*, 2016, **129**, 249.
- [6] P. Cremonesi, *Stud. Conserv.*, 2016, **61**(6), 362.
- [7] A. Casoli *et al.*, *Cellulose*, 2013, **20**(4), 2027.
- [8] D. Gullotta *et al.*, 2014, *Herit. Sci.*, **2**(6).
- [9] C. Araki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1956, **29**, 43.
- [10] C. Araki, K. Arai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1956, **29**(3), 339.
- [11] C. Araki, K. Arai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1956, **40**(6), 1452.
- [12] M. Bertasa *et al.*, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2017, **125**, 310.
- [13] M. Bertasa *et al.*, *Microchem. J.*, 2018, **139**, 306.

### Science and Conservation: a Comparison among Agar Gels

One of the many applications of agar gels is in cleaning of art surfaces. Despite the widespread use of these materials, restorers found a remarkable performance variability. This work reports some of the results obtained from a multi-analytical study performed on four types of agar with the aim of identifying possible correlations between the composition/structure of the raw materials, and the cleaning performance of the corresponding gels.