

# ANCIENT AND MODERN PAPER CHARACTERIZATION BY FTIR AND MICRO-RAMAN SPECTROSCOPY

**Vito Librando\* and Zelica Minniti**

Chemistry Department, Università degli Studi di Catania

**Salvatore Lorusso**

Dipartimento di Storie e Metodi per la Conservazione dei Beni Culturali  
Alma Mater Studiorum Università di Bologna

*Keywords:* cellulose structure and degradation, acid substance, oxidative agents.

## 1. Introduction

For many centuries paper has been the main material for recording cultural achievements all over the world. Paper is mostly made up of cellulose with small amounts of organic and inorganic additives, which allow its identification and characterization and may also contribute to its degradation. Prior to 1850, paper was made entirely from rags, using hemp, flax and cotton fibres [1]. After this period, due to the enormous increase in demand, wood pulp began to be commonly used as raw material, resulting in the rapid degradation of paper [2].

Archives represent the historical memory of our past, many books and documents kept in libraries and archives are at risk because of their fragility. In Italy, of the over 30 million books in state libraries, at least 4.5 million are no longer freely accessible, so as to prevent any further damage to them. If no restoration is carried out in the short term, over 20 million more books will be in the same condition. In public and private institutions the situation is similar to that in the State Archives [3].

## 2. Cellulose structure

Paper consists mainly of bonded cellulose fibres that are linear polymers of glucose ( $\beta$ -D-glucopyranose) monomers linked by  $\beta$ -1,4-glycosidic bonds (Figure 1). Cellulose from native wood exhibits a degree of polymerization (number of linked monomers) up to 10 000, while that of native cotton can reach up to 15 000.

---

\* Corresponding author: [vlibrando@unict.it](mailto:vlibrando@unict.it)

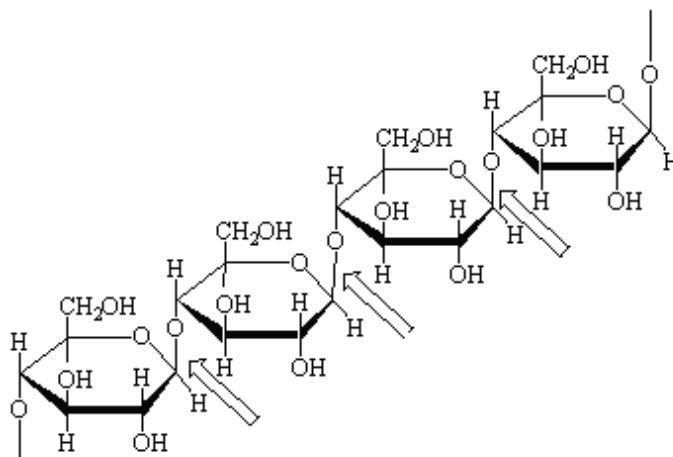


Figure 1. Cellulose chain ( $\beta$ -1,4-glycosidic bonds).

All chemical reactions occur at hemiacetal bonding (glycosidic linkage) and/or hydroxyl groups. These two reactions determine the chemical properties of cellulose. Cellulose chains are held together by strong intramolecular hydrogen bonds that promote aggregation of single chains into a highly oriented structure. Moreover, since cellulose is naturally hydrophilic, water molecules that are embedded in the cellulose matrix play a very important role in hydrogen bond formation. These aggregates are ordered up to even 80% (crystalline form) of the total chains. The remainder, unordered, constitutes the 'amorphous' form of cellulose [4]. In addition to cellulose fibres, paper contains hemicellulose (a constituent of wood), lignin and a certain amount of additives, e.g. fillers, pigments, metal ions. Paper is a relatively stable material but undergoes a natural aging process, causing cellulose degradation. This process is related to the presence of acid substances, moisture, oxidative agents or microorganisms. The presence of acid substances, in particular, resulting from the hydrolysis of cellulose appears as a shortening of its chain along with a consequent reduction in content of crystalline form [5].

### 3. Cellulose degradation

The nature of paper manufacturing can also affect its degradation. The use of wood pulp rather than rags, causes an increase in lignin content which is easier to hydrolyze. The products of lignin hydrolysis catalyze acid reaction and cause browning of the paper. Additives, bleaching substances, glues, and colours also significantly accelerate degradation.

Many additives in modern paper cause degradation: calcium carbonate (which stabilizes acid reaction) if used in large quantities can change the mechanical properties of paper.

Environmental factors can influence the physical condition of cellulose. Among

these: climate, lighting, air pollution and dust. In fact, both the absorption of water and increases in temperature catalyze hydrolysis reactions and promote microbial attack. Furthermore, incorrect lighting (artificial or natural) can cause photo-degradation phenomena.

The pollutants in the atmosphere catalyze many reactions of degradation, especially in association with water. The most harmful substances are sulphur compounds which cause oxidation. Dust increases chemical and physical damage absorbing water vapour, pollutants and microorganisms [2].

A high concentration of total suspended dusts in archives and libraries increases the alteration and degradation processes in organic materials, such as paper and parchment, especially in the case of high levels of relative humidity [6].

To prevent and better understand the dispersion of air pollutants, several mathematical models have been developed to simulate similar conditions. Particulate matter due to vehicular traffic is the greatest contribution of total particulate matter in urban areas. For this reason scientists have focused their attention on the role these pollutants have in the process of degradation related to cultural heritage.

#### **4. Scope of the work**

For this study, FTIR and Raman spectroscopy were used to characterize the cellulose in paper samples and its degradation products.

#### **5. Methods**

FTIR and Raman spectroscopy were used for the characterization of cellulose and its degradation products.

The infrared analysis was carried out at ambient temperature and humidity, spectra were obtained using a Thermo-Nicolet 6700 FTIR spectrometer with Attenuated Total Reflectance (ATR) sampling accessory (Diamond Crystal window).

Raman spectra were recorded on a Thermo Dispersive Raman DXR equipped with a 780 nm excitation laser and full range grating coupled to a micro-probe (CCD detector). The head of the micro-probe utilises 10x, 50x and 100x magnifying lenses. Neutral density filters were used to attenuate the laser power on the samples (between 1 and 10 mW).

All configuration and sampling data acquisition is shown in the individual spectra figures.

#### **6. Paper sampling**

For preliminary analysis the two analytical methods were performed on separate sample strips of the no-print area of 14 books, produced during the time span from 1934 to 2009 (Figure 2 ).



Figure 2. Sampled books.

The ATR method was used for FTIR analysis. The paper samples were fixed to the surface of the horizontal sample holder and were subjected to a certain amount of pressure in order to ensure full contact with the diamond beam window. The FTIR spectral analyses were performed at a resolution of  $4\text{ cm}^{-1}$  in the range of  $4000\text{--}550\text{ cm}^{-1}$  by iterating 32 scans for each analysis.

Raman spectra were obtained with a power of 9 mW, and a spectrograph aperture of  $50\ \mu\text{m}$ .

## 7. Results

Figure 3 shows the FTIR spectrum of modern paper (2009). It is possible to note the typical bands due to cellulose molecular vibration (Table 1).

Table 1. Wavenumbers and vibrational modes

| Wavenumber $\text{cm}^{-1}$ | Vibrational mode              |
|-----------------------------|-------------------------------|
| 3200-3400                   | OH stretching                 |
| 2890                        | CH stretching                 |
| 1600-1650                   | H <sub>2</sub> O bending      |
| 1420                        | CH <sub>2</sub> - COH bending |
| 1370; 1335; 1316            | CCH - COH bending             |
| 1150                        | COC stretching                |

The modification in the intensity of the bands can be used to interpret the structural change of the paper. Some of these bands can be assigned to one paper component; for example, the band at  $1024\text{ cm}^{-1}$  is characteristic of cellulose, while the increase in the bands at  $998$  and  $984\text{ cm}^{-1}$  suggests the presence of starch.

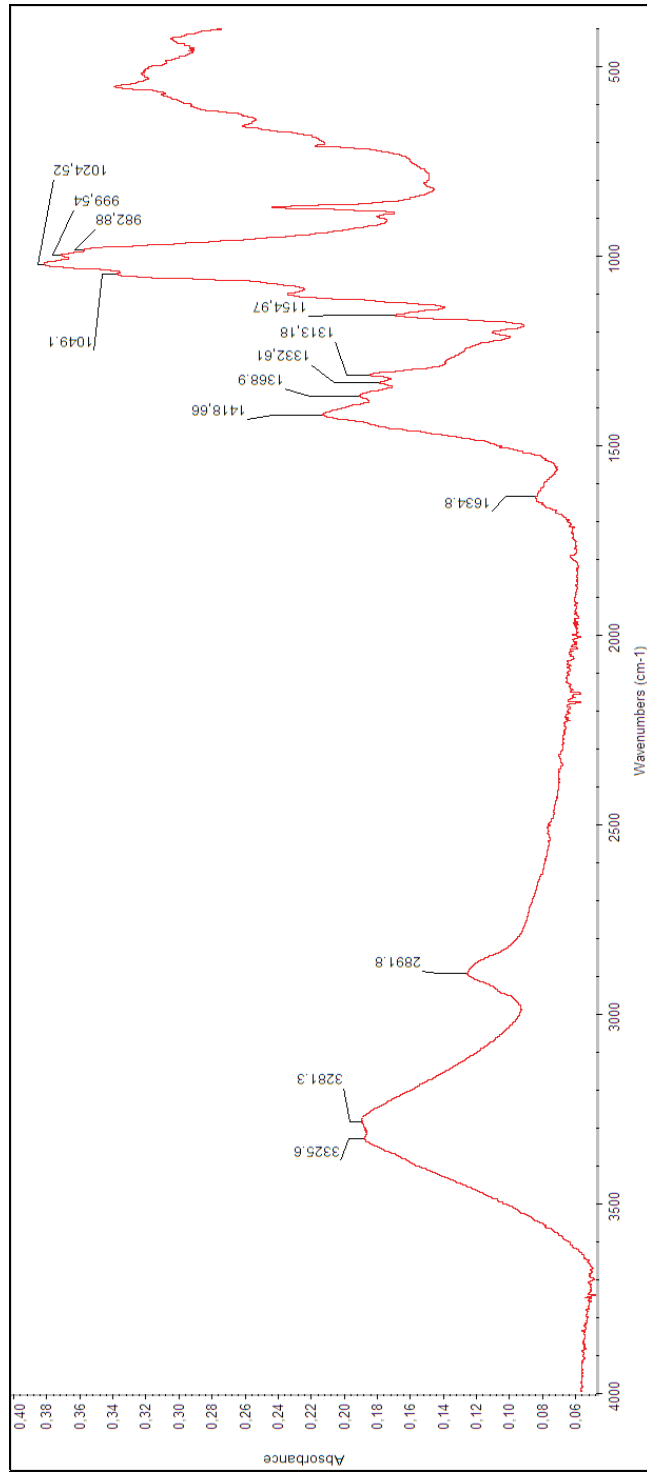


Figure 3. FTIR spectrum of modern paper (2009).

The examination of other spectral features indicates that sample A (1989) and B (1940) are papers containing animal gelatine (used for waterproofing paper) characterized by the amide I and II bands at about 1650 and 1545  $\text{cm}^{-1}$ . The slight asymmetry of the amide I band suggests the presence of another component small band at 1620  $\text{cm}^{-1}$ , typical of gypsum. Sample B contains more gypsum, as shown by the shoulders at 3519 and 3394  $\text{cm}^{-1}$  and by the increased peaks at 1620, 661 and 595  $\text{cm}^{-1}$ (Figure 4).

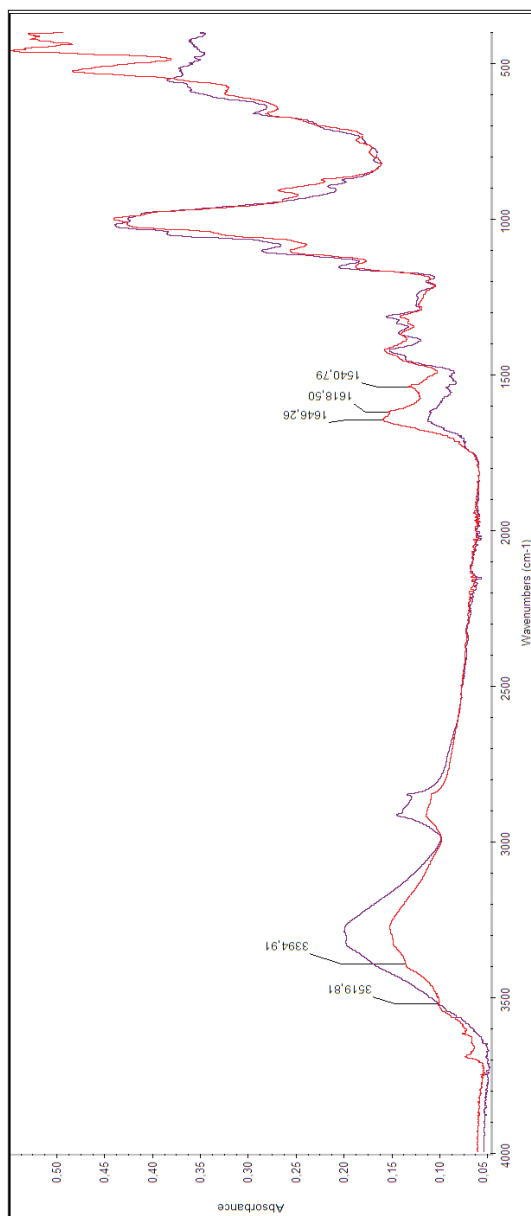


Figure 4. FTIR spectra of gelatine samples: A violet (1989), B red (1940). Green circles highlight gypsum peaks.

Sample C (1955) contains calcium carbonate (maximum absorbance at approximately  $1422\text{ cm}^{-1}$  and peak at  $869\text{ cm}^{-1}$ ) (Figure 5), while some other features in sample D (Figure 6) (small peaks at  $2851$  and  $1541\text{ cm}^{-1}$ ) are possibly due to calcium stearate [7]. In sample D also, there are shoulders of gypsum at  $3519$  and  $3394\text{ cm}^{-1}$ . The increase of  $1000$  and  $984\text{ cm}^{-1}$  bands in the fingerprints region suggests the presence of starch.

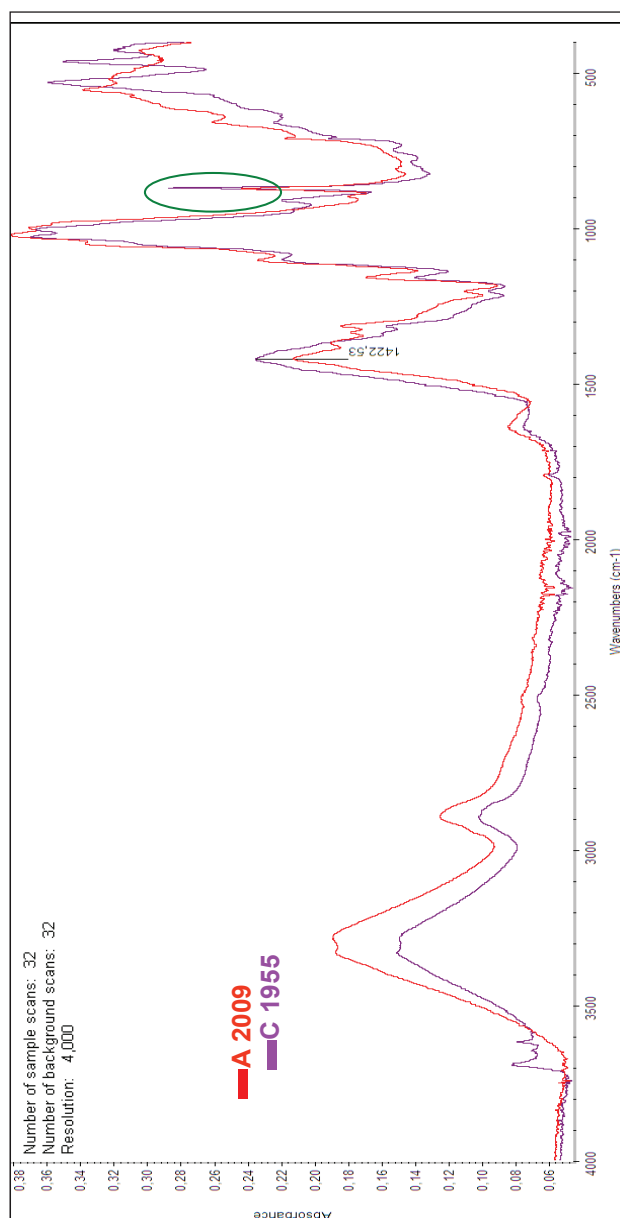


Figure 5. FTIR spectrum of modern paper A (red) compared with spectrum of sample C (1955) containing calcium carbonate: peak at  $1422\text{ cm}^{-1}$  and peak at  $869\text{ cm}^{-1}$  (green circle).

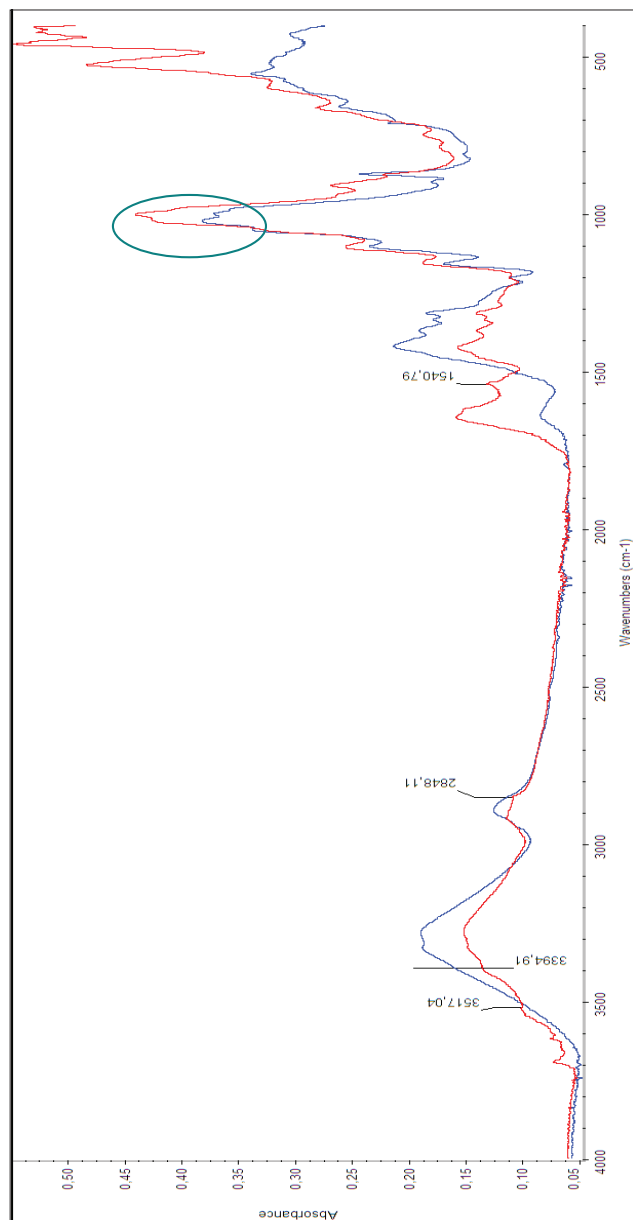


Figure 6. FTIR spectrum of modern paper (blue) compared with spectrum of sample D (red) (1940).

Small peaks at 2851 and 1541  $\text{cm}^{-1}$  are possibly due to calcium stearate; shoulders of gypsum at 3519 and 3394  $\text{cm}^{-1}$ ; increase of 1000 and 984  $\text{cm}^{-1}$  bands in the fingerprint region suggests the presence of starch.

All IR active vibrations are also Raman active vibrations, so cellulose Raman bands (from the modern paper sample) have their counterparts in the FTIR spectrum, except for the 1600-1650  $\text{cm}^{-1}$  range where the bending vibrations of the water molecules in the IR



spectra cover the lignin peak at 1600  $\text{cm}^{-1}$  that appears with a strong absorption in the Raman spectrum (Figure 7). Additional changes are observed in the 1000-1500  $\text{cm}^{-1}$  region.

The vibrational motions of non-polar groups, which usually result in weak infrared signals, give strong Raman bands.

The most intense Raman bands were located at 1377 and 1336  $\text{cm}^{-1}$  due to  $\text{CH}_2$ , 1118  $\text{cm}^{-1}$  (COC of  $\beta$ -glycosidic linkage of hemicellulose) and 1085  $\text{cm}^{-1}$  (COC of  $\beta$ -glycosidic bond of cellulose and hemicellulose). There are also, other, less intense bands that can be assigned to  $\text{CH}_2$  at 1469, 1414, 1292, 1003 and 967  $\text{cm}^{-1}$ , to CO at 1056  $\text{cm}^{-1}$  (secondary alcohol) and 1035  $\text{cm}^{-1}$  (primary alcohol) and 1145  $\text{cm}^{-1}$  due to CC (asymmetric ring stretching) (Figure 7) [8].

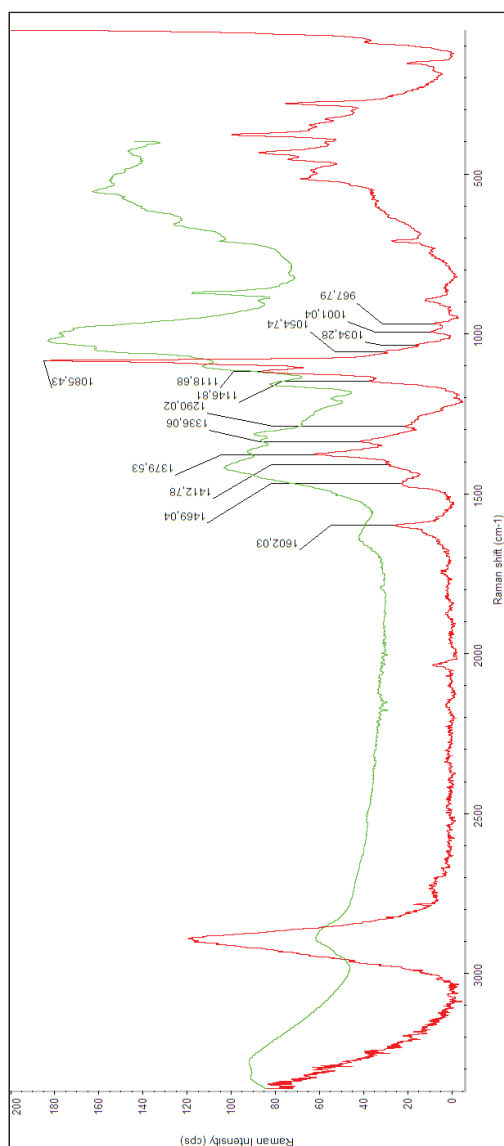


Figure 7. FTIR and Raman spectra of modern paper: bands assignment in 1000-1500  $\text{cm}^{-1}$  region.

The FTIR spectrum of modern paper is compared with some aged paper samples in order to identify the bands resulting from the process of paper degradation.

The intensity of the 900  $\text{cm}^{-1}$  bands is extremely sensitive to the amount of cellulose with an amorphous structure, that is to say, the broadening of this band reflects the higher amount of amorphous cellulose (Figure 8).



Figure 8. FTIR spectra of modern paper (red) compared with spectra of degraded paper: broadening of this band reflects higher amount of amorphous cellulose structures.

Since the structure is disordered due to changes in the angles around the  $\beta$ -glycosidic bonds and the rearrangement of the hydrogen bridges, this band is assigned to the deformation modes of COC, CCO, CCH and stretching vibrations in which the movements of the C5 and C6 are strongly involved [9 - 13].

The oxidation of the OH groups causes the formation of ketones, aldehydic and carboxylic groups with a characteristic absorption band at  $1730\text{ cm}^{-1}$  as shown in Figure 9.

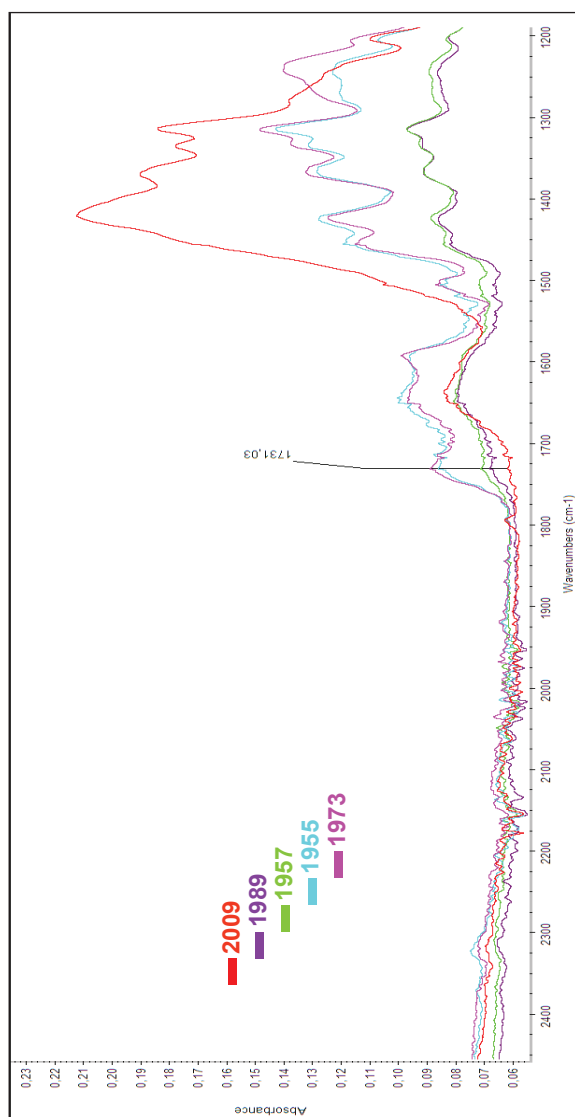


Figure 9. FTIR spectrum of modern paper (red) compared with spectrum of aged samples: 1989 (violet), 1957 (green), 1955 (turquoise), 1973 (pink). Oxidation causes a characteristic absorption band at  $1730\text{ cm}^{-1}$ .

The most pronounced changes in intensities are observed for two bands at 1425 and 1316  $\text{cm}^{-1}$  with smaller changes at the 1335 and 1370  $\text{cm}^{-1}$  frequencies (Figure 10). The 1425  $\text{cm}^{-1}$  band, which is mainly due to plane bending vibrations of the groups H-C-H and O-H-C gains intensity with the accelerated aging of cellulose, while the 1316  $\text{cm}^{-1}$  band due to C-O-H and H-C-C bending vibrations loses its intensity. Smaller changes in intensity are observed also for the 1335 and 1370  $\text{cm}^{-1}$  bands that behave similarly to the 1316  $\text{cm}^{-1}$  band and are assigned to the bending vibrations of the groups C-O-H and H-C-C [6, 9 - 13].

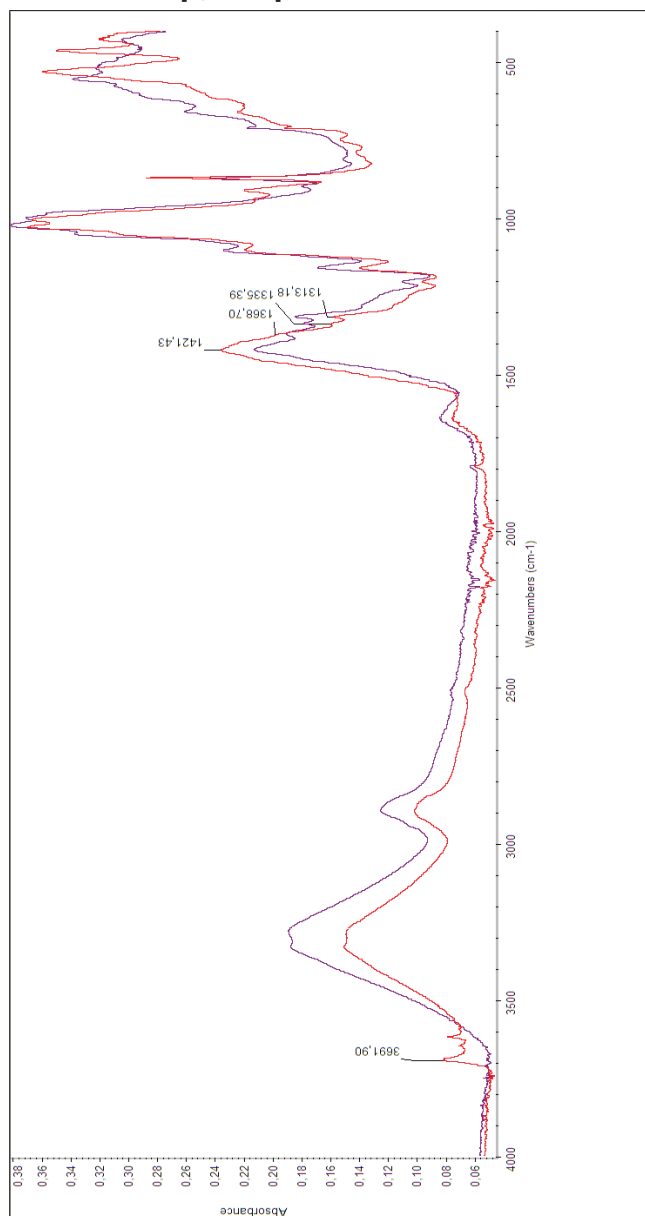


Figure 10. FTIR spectrum of modern paper (violet) compared with spectrum of aged samples: 1955 (red): 1425  $\text{cm}^{-1}$  band gains intensity with accelerated aging of cellulose, while the 1316  $\text{cm}^{-1}$  band loses its intensity. Smaller changes in intensity are observed for the 1335 and 1370  $\text{cm}^{-1}$ .

It is very difficult at this point to clearly interpret the data. However, it seems most likely that the hydrolysis of glycosidic bonds at this level of “destruction” must bring about changes in the polymeric structure mainly by forcing the rearrangement of hydrogen bonds (changing from a crystalline to an amorphous form) which in turn changes the vibrational pattern of CCH, COH, OCH and HCH bending vibrations [14]. The rearrangement in hydrogen bonding is further supported by observing a shifting of the band due to the O-H bending of the water molecules towards higher frequencies (from 1625 to 1650  $\text{cm}^{-1}$ ) (Figure. 11) [4].

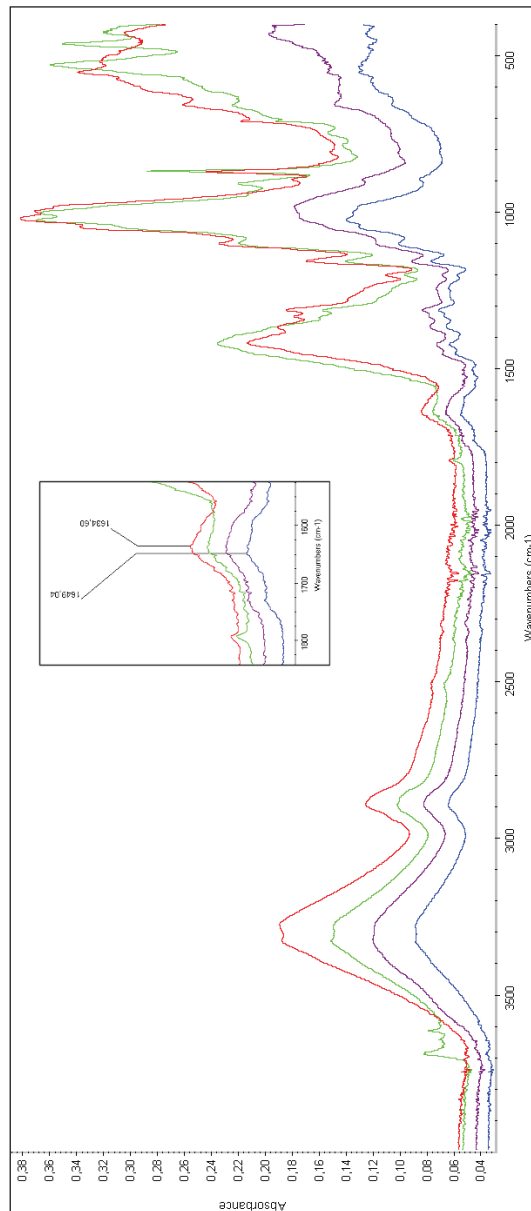


Figure 11. FTIR spectrum of modern paper (red) compared with spectrum of aged samples: 1957 (blue), 1989 (violet), 1955 (green), 2009 (red). Rearrangement in hydrogen bonding causes a shift of O-H bending band of water molecules towards higher frequency (from 1625 to 1625  $\text{cm}^{-1}$ ).

## 8. Conclusions

This work was conducted to provide a preliminary study on cellulose from deteriorated paper samples utilizing non-destructive spectroscopic techniques. Its aim was to study and better understand the degradation process of cellulose paper, in order to be able to choose the most appropriate restoration treatment for historical artifacts. The aged paper showed a pattern of carbonyl groups, whose vibration modes were observed in FTIR and Raman spectra. The use of two complementary techniques made the spectra interpretation easier.

Different paper samples of various age were compared with each other and with modern paper, in order to highlight differences between the old and the new samples and also the increase in the degradation process of the older samples. The aging process is related to the presence of acid substances and oxidative agents which cause cellulose hydrolysis and result in a shortening of its chain with changes in the amount of the crystalline form. This hydrolysis leads to changes in hydrogen bonds that influence the CCH, COH, OCH and HCH bending vibrations.

The preliminary results obtained in paper characterization will be applied to the study of ancient books and documents.

### Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge MIUR and THERMO Scientific for their financial support.

### References

- [1] ERHARDT D., TUMOSA C.S 2005, *Chemical Degradation of Cellulose in Paper over 500 Years*, Restaurator 26, 151–158, <http://www.reference-global.com/doi/abs/10.1515/rest.2005.26.3.151>.
- [2] COPEDE M. 2003, *La Carta e il suo Degrado*, IV ed., Cardini Ed., Firenze.
- [3] ZAPPALÀ A. 2004, *Reflections on the Conservation and the Conservative Restoration of Archive and Library Materials*, *Conservation Science in Cultural Heritage* – Quaderni di scienza della conservazione, 4, 195 – 207, <http://conservation-science.cib.unibo.it/article/view/577/558>.
- [4] FENGEL D., WEGENER G. 1989, *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reaction*, Walter de Gruyter, Berlin.
- [5] BROWING B.L. 1977, *Analysis of Paper*, Marcell-Dekker, New York.
- [6] LORUSSO S., NATALIA. 2005, *Air Quality in Bounded Environments*, *Conservation Science in Cultural Heritage* – Quaderni di scienza della conservazione, 4, 215 – 238, <http://conservation-science.cib.unibo.it/article/view/579/560>.
- [7] GILBERT C., KOKOT S., MEYER U. 1993, *Application of DRIFT Spectroscopy and Chemometrics for the Comparison of Cotton Fabrics*, *Applied Spectroscopy*, 47, 741-748.
- [8] LIU Y. KOKOT S. SAMBI, T.J. 1998, *Vibrational Spectroscopy Investigation of Australian Cotton Cellulose Fibres*, Part 2. A Fourier transform near-infrared preliminary study, *Analyst* 123, 1725-1728, <http://elibrary.ru/item.asp?id=936988>.
- [9] VASCO P.D., BLACKWELL J., KOENIG J.L 1972, *Infrared and Raman*

*Spectroscopy of Carbohydrates*, Part II: normal coordinate analysis of glucose, *Carbohydr. Res.*, 23, 407-416.

- [10] LIN-VIEN D., COLTHUP N.B., FATELY W.G., GRASELLI J.G. 1991, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, San Diego, CA.
- [11] ZHBANKOV R.G., ADRIANOW W.M., RATAJCZAK H., MARCHEWKA M., *Vibrational Spectra (IR and Raman) and Stereoisomers of Carbohydrates Zh. Fiz. Khim.*, 69 (1995) 553-558 (in Russian). *Russ. J. Phys. Chem.*, 68 (1995) (English translation).
- [12] ZHBANKOV R.G., ADRIANOW W.M., RATAJCZAK H., MARCHEWKA M., *Zh. Struktur. Chem. Vibrational Spectra and Stereochemistry of Mono- and Polysaccharides*, I, Anomers of D-Glucose, *Zh. Strukt. Khim.*, 36 (1995) 322-329 (in Russian). *J. Struct. Chem.*, 36 (1995) 287-294 (English translation).
- [13] WILEY J.H., ATALLA R.H. 1985, *Carbohydr.* In: R.H. Atalla, Editor, *The Structure of Cellulose* ACS Symposium Series 340, p. 151 Chicago.
- [14] TU A.T., LEE J., MILANOVICH F.P. 1979, *Laser-Raman Spectroscopic Study of Cyclohexaamylose and Related Compounds; Spectral Analysis and Structural Implications*, *Carbohydr. Res.* 76, 239-244.

#### **Caratterizzazione di carta antica e moderna a mezzo spettroscopia FTIR e Micro-Raman**

*Parole chiave: struttura della cellulosa e degradazione, sostanze acide, agenti ossidanti.*

##### **1. Introduzione**

Per molti secoli la carta è stato il materiale principale per la registrazione di conquiste culturali in tutto il mondo. La carta è in gran parte costituita da cellulosa, con piccole quantità di additivi organici e inorganici, che permettono la sua identificazione e la caratterizzazione e possono anche contribuire al suo degrado. Prima del 1850, la carta era costituita interamente da stracci, quindi costituita da canapa, lino e fibre di cotone [1]. Dopo questo periodo, a causa dell'enorme aumento della domanda, la pasta di legno ha cominciato ad essere comunemente usata come materia prima, con conseguente rapida degradazione della carta [2].

Gli archivi rappresentano la memoria storica del nostro passato, molti libri e documenti conservati nelle biblioteche e negli archivi sono a rischio a causa della loro fragilità. In Italia, tra gli oltre 30 milioni di libri nelle biblioteche statali, almeno 4,5 milioni non sono più liberamente disponibili allo scopo di prevenire ulteriori danni. In assenza di interventi di restauro, in breve tempo, oltre 20 milioni di unità saranno nelle stesse condizioni. Nelle istituzioni pubbliche o private, la situazione è quasi simile a quella degli Archivi di Stato [3].

##### **2. Struttura della cellulosa**

La carta è composta per lo più da fibre di cellulosa, che sono polimeri lineari di monomeri di glucosio (b-D-glucosio) legati da legami glicosidici b-1,4. La cellulosa derivata dal legno mostra un grado di polimerizzazione (numero di monomeri collegati) fino a 10 000, mentre quella ottenuta dal cotone fino a 15 000.

Tutte le reazioni chimiche avvengono a livello del legame emiacetale (il legame glicosidico) e/o a livello dei gruppi idrossilici. Questi due tipi di reazione determinano le proprietà chimiche della cellulosa. Le catene di cellulosa sono tenute insieme da forti legami a idrogeno intramolecolari che promuovono l'aggregazione di singole catene in struttura fortemente orientata. Inoltre le molecole di acqua, in quanto la cellulosa è naturalmente idrofila, che sono incorporate nella matrice di cellulosa svolgono un ruolo molto importante nella formazione del legame idrogeno. Questi aggregati sono

ordinati fino all'80% (forma cristalline). Il resto delle catene non ordinate è chiamata forma 'amorfa' della cellulosa [4]. In aggiunta alle fibre di cellulosa, la carta contiene emicellulosa (polioso costituente il legno), lignina e alcuni additivi, ad esempio, sostanze di carica, pigmenti, ioni metallici. La carta è un materiale relativamente stabile, ma subisce un naturale processo di invecchiamento che provoca la degradazione della cellulosa. Questo processo è legato alla presenza di sostanze acide, umidità, agenti ossidanti o microrganismi. In particolare, la presenza di sostanze acide dà fenomeni di idrolisi della cellulosa che risulta in un accorciamento delle sue catene insieme con una diminuzione del contenuto di forma cristallina [5].

### 3. Degradazione della cellulosa

La natura della manifattura della carta può influenzare anche la sua degradazione. L'uso di pasta di legno piuttosto che stracci, provoca un aumento del contenuto di lignina, che è più facile da idrolizzare. I prodotti della lignina catalizzano l'idrolisi acida e causano imbrunimento della carta. Anche gli additivi, sostanze sbiancanti, colle, coloranti accelerano notevolmente il degrado. Infatti molti additivi causano il degrado della carta moderna: il carbonato di calcio (che stabilizza la reazione acida), se usato in grandi quantità può modificare le proprietà meccaniche della carta.

Fattori ambientali come il clima, l'illuminazione, l'inquinamento atmosferico e le polveri, possono influenzare lo stato fisico della cellulosa. Infatti, sia l'assorbimento di acqua che l'aumento di temperatura catalizzano le reazioni di idrolisi e promuovono attacchi microbici. Inoltre un'illuminazione inadeguata (naturale o artificiale) può causare fenomeni di fotodegradazione.

Gli inquinanti in atmosfera catalizzano molte reazioni di degrado, specialmente in associazione con l'acqua. Infatti, una forte concentrazione di polveri totali sospese (PTS) negli archivi e nelle biblioteche aumenta i processi di alterazione e degrado dei materiali organici (come la carta e pergamena), soprattutto nel caso di elevati valori di umidità relativa [6].

Per prevenire e meglio capire la dispersione degli inquinanti atmosferici sono stati sviluppati alcuni modelli matematici per simulare la dispersione degli inquinanti atmosferici. Il particolato (PM) dovuto al traffico veicolare rappresenta il più grande contributo di PTS nelle aree urbane, per cui molti scienziati hanno concentrato la loro attenzione sul ruolo di questi inquinanti sui processi di degrado del patrimonio culturale.

### 4. Scopo del lavoro

In questo lavoro la spettroscopia FTIR e Raman sono state utilizzate per caratterizzare la cellulosa di campioni di carta e i suoi prodotti di degradazione.

### 5. Metodi

La spettroscopia FTIR e Raman sono state utilizzate per la caratterizzazione di cellulosa e dei suoi prodotti di degradazione.

L'analisi a raggi infrarossi è stata effettuata a umidità e temperatura ambiente, gli spettri sono stati acquisiti con uno spettrometro FTIR 6700 Thermo-Nicolet dotato di accessorio per la riflessione totale attenuata (ATR) con finestra in diamante.

Gli spettri Raman sono stati registrati con uno spettrometro Raman dispersivo Thermo DXR dotato di un laser a 780 nm di eccitazione e un reticolo full-range, accoppiato ad un microscopio (con sensore CCD). Il microscopio ha tre oculari con lenti di ingrandimento rispettivamente 10x, 50x e 100x. Filtri neutri di densità permettono di regolare la potenza del laser sui campioni (tra 1 e 10 mW).

Tutti i dati di configurazione e acquisizione sono riportati nelle singole figure.

### 6. Campioni di carta

Per l'analisi preliminare i due metodi di analisi sono stati utilizzati su aree non stampate dei singoli campioni di carta provenienti da 14 libri di età compresa nel periodo 1934-2009.

Le analisi FTIR sono state condotte in modalità ATR. I campioni di carta sono stati fissati sulla superficie di un supporto e sono stati posti in contatto col fascio luminoso attraverso la finestra di diamante operando una certa pressione (al fine di assicurare un pieno contatto). Le analisi spettrali FTIR sono state effettuate ad una risoluzione di  $4\text{ cm}^{-1}$  tra  $4.000\text{-}550\text{ cm}^{-1}$  mediante iterazione di 32 scansioni per ogni analisi.

Gli spettri Raman sono stati acquisiti con una potenza di 9 mW e una apertura dello spettrografo di 50 m m.



### 7. Risultati

La figura 3 mostra lo spettro FTIR della carta moderna (2009). È possibile notare le bande tipiche dovute alle vibrazioni molecolari della cellulosa; la tabella 1 elenca numeri d'onda e le assegnazioni vibrazionali per alcune di queste bande.

La modifica dell'intensità delle bande può essere utilizzata per l'interpretazione del cambiamento strutturale della carta. Alcune bande possono essere assegnate esattamente a un componente della carta come la banda a  $1024\text{ cm}^{-1}$  caratteristica di cellulosa, mentre l'incremento delle bande a  $998$  e  $984\text{ cm}^{-1}$  suggerisce la presenza di amido.

L'esame di altre caratteristiche spettrali indica che i campioni A (1989) e B (1940) sono carte che contengono gelatina animale caratterizzata dalle bande a circa  $1650$  e  $1545\text{ cm}^{-1}$  dovute all'assorbimento dell'amido I e II. La lieve asimmetria della banda dell'amido I suggerisce la presenza di un'altra piccola banda a  $1620\text{ cm}^{-1}$ , tipico di gesso. Campione B. contiene più di gesso, come dimostrano le spalle a  $3.519$  e  $3.394\text{ cm}^{-1}$  e l'incremento dei picchi a  $1620$ ,  $661$  e  $595\text{ cm}^{-1}$  (fig. 4).

Il campione C (1955) contiene carbonato di calcio (assorbimento massima a circa  $1.422\text{ cm}^{-1}$  e picco a  $869\text{ cm}^{-1}$ ) (fig. 5), mentre alcuni altri assorbimenti del campione D (fig. 6) (piccoli picchi a  $2851$  e il  $1541\text{ cm}^{-1}$ ) sono probabilmente dovuti allo stearato di calcio [7]. Anche nel campione D ci sono le spalle di gesso a  $3.519$  e  $3.394\text{ cm}^{-1}$ . L'aumento delle bande a  $1000$  e  $984\text{ cm}^{-1}$  nella regione di impronte suggerisce la presenza di amido.

Tutte le vibrazioni IR attive sono anche vibrazioni Raman attive, quindi le bande Raman (dal campione di carta moderna) hanno le loro controparti nello spettro FTIR, tranne cm  $1600$ - $1650\text{ cm}^{-1}$  regione in cui le vibrazioni di bending delle molecole di acqua coprono nello spettro IR il picco della lignina in  $1600\text{ cm}^{-1}$  che appare con un forte assorbimento nello spettro Raman (fig. 7). Ulteriori differenze sono osservabili nella regione tra  $1000$ - $1500\text{ cm}^{-1}$ .

I moti vibrazionali dei gruppi apolari che determinano di solito deboli segnali infrarossi danno bande Raman intense. Le bande Raman più intense si trovavano a  $1377$  e  $1336\text{ cm}^{-1}$  dovute ai moti del  $\text{CH}_2$ , a  $1118\text{ cm}^{-1}$  (moti del gruppo COC del legame  $\alpha$ -glicosidico dell'emicellulosa) e a  $1085\text{ cm}^{-1}$  (moti del gruppo COC di legame  $\beta$ -glicosidico della cellulosa ed emicellulosa). Inoltre, ci sono altre bande meno intense che possono essere assegnate ai moti del  $\text{CH}_2$  a  $1469$ ,  $1414$ ,  $1292$ ,  $1003$  e  $967\text{ cm}^{-1}$ , del CO a  $1.056\text{ cm}^{-1}$  (alcol secondario) e  $1035\text{ cm}^{-1}$  (alcol primario) e il  $1145\text{ cm}^{-1}$  dovuti ai moti del CC (stretching asimmetrico dell'anello) (fig. 7) [9].

Lo spettro FTIR di carta moderna è confrontato con alcuni campioni di carta invecchiata al fine di identificare le bande dovute al processo di degradazione della carta.

L'intensità della banda a  $900\text{ cm}^{-1}$  è molto sensibile alla quantità di cellulosa con struttura amorfa, ovvero l'ampliamento di questa banda riflette le maggiori quantità di struttura disordinata (fig. 8).

Dal momento che la struttura disordinata è dovuta ai cambiamenti negli angoli intorno a legami  $\beta$ -glicosidici e nel riarrangiamento dei ponti idrogeno, questa banda è assegnata al modo di deformazione di COC, CCO, CCH e vibrazioni di stretching in cui i movimenti dei C5 e C6 sono fortemente coinvolti [9 - 13].

L'ossidazione dei gruppi OH provoca la formazione di chetoni, gruppi aldeidici e carbossilici con una banda di assorbimento tipica a  $1730\text{ cm}^{-1}$ , come mostra la figura 9.

I cambiamenti più pronunciati in intensità sono osservati per due bande a  $1425$  e  $1316\text{ cm}^{-1}$  con i più piccoli cambiamenti nelle frequenze a  $1335$  e  $1370\text{ cm}^{-1}$  (fig. 10). La banda a  $1425\text{ cm}^{-1}$ , dovuta principalmente al bending sul piano dei gruppi HCH e OHC aumenta di intensità con invecchiamento della cellulosa, mentre la banda a  $1316\text{ cm}^{-1}$  dovuta al bending dei gruppi COH e HCC diminuisce di intensità. Piccoli cambiamenti di intensità si osservano anche per i picchi a  $1335$  e  $1370\text{ cm}^{-1}$  che hanno un comportamento simile a quello della banda a  $1316\text{ cm}^{-1}$  e sono assegnati ai moti di bending dei gruppi COH e HCC [6, 9 -13].

*E' molto difficile a questo punto dare un'interpretazione chiara dei dati. Tuttavia, sembra più probabile che l'idrolisi dei legami glicosidici a questo livello di "distruzione" deve provocare cambiamenti nella struttura polimerica soprattutto forzando il riarrangiamento di legami idrogeno (passando dalla forma cristallina a quella amorfa) che a sua volta cambia il modello vibrazionale di CCH, COH, OCH e HCH [14]. Il riassetto dei legami idrogeno è ulteriormente supportato dall'osservazione di uno spostamento della banda dovuta al bending dell'OH delle molecole d'acqua verso frequenze più alte (1625-1650 cm<sup>-1</sup>) (fig. 11) [4].*

#### **8. Conclusioni**

*In questo lavoro si è mostrato uno studio preliminare sulla cellulosa proveniente da campioni di carta degradata utilizzando tecniche spettroscopiche non distruttive. Esso ha avuto lo scopo di studiare e capire meglio il processo di degradazione della carta, per poter essere in grado di scegliere il trattamento di restauro più adeguato per campioni di interesse storico. La carta invecchiata ha mostrato un modello di gruppi carbonilici, i cui modi di vibrazione sono stati osservati negli spettri FTIR e Raman. L'utilizzo di due tecniche complementari ha reso l'interpretazione degli spettri più facile.*

*Diversi campioni di carta invecchiata sono stati confrontati tra loro e con campioni di carta moderna, al fine di sottolineare le differenze tra i campioni vecchi e nuovi e l'aumento del processo di degrado nei vecchi campioni. Il processo di invecchiamento è legato alla presenza di sostanze acide e di agenti ossidanti che provocano idrolisi della cellulosa con conseguente accorciamento della sua catena con cambiamenti nella quantità della forma cristallina. Questa idrolisi porta a cambiamenti nell'assetto dei legami idrogeno che influenzano i moti di bending dei gruppi CCH, COH, OCH e HCH.*

*I risultati preliminari ottenuti dalla caratterizzazione della carta verranno applicati allo studio di libri antichi e documenti.*

#### **Ringraziamenti**

*Gli autori ringraziano il MIUR e THERMO Scientific per il loro contributo finanziario.*

#### **Summary**

Archive and library materials are an important part of our national cultural heritage. In order to identify appropriate methods for the conservation and restoration of such materials, it is important to establish the current physical-chemical state of the artifact and how it can be influenced by the chemical reactions it meets with. The degree of crystallinity and orientation of the paper fibers has a significant influence on its mechanical properties. Many chemical and physical reactions can increase amorphous areas and susceptibility to biological attack, thus making the paper more brittle.

Spectroscopy is one of the most powerful tools for the characterization of paper materials and for the identification of degradation products. This paper describes the application of FTIR and Micro-Raman spectroscopy for the characterization of cellulosic materials.

#### **Riassunto**

I materiali di archivio e di biblioteca sono una parte importante del nostro patrimonio culturale nazionale. Al fine di individuare metodi adeguati di conservazione e restauro di tali materiali, è importante capire l'attuale stato fisico-chimico del manufatto e come questo può essere influenzato dalle reazioni chimiche che si verificano su di essi. Il grado di cristallinità e l'orientamento delle fibre di carta ha una notevole influenza sulle sue proprietà meccaniche. Molte sostanze chimiche e reazioni fisiche possono aumentare le zone amorphe e la suscettibilità agli attacchi biologici, rendendo la carta più fragile.

La spettroscopia è uno dei più potenti strumenti per la caratterizzazione dei materiali costituenti la carta e per l'identificazione dei prodotti di degradazione. Questo articolo descrive l'applicazione della spettroscopia FTIR e micro-Raman per la caratterizzazione dei materiali cellulósici.

### **Résumé**

Les matériels d'archives et de bibliothèque sont une partie importante de notre patrimoine culturel national. Afin de déterminer les méthodes adéquates de conservation et restauration de ces matériels, il est important de comprendre l'actuel état physico-chimique du produit manufacturé et comment celui-ci peut être influencé par les réactions chimiques qui se vérifient sur eux. Le grade de cristallinité et l'orientation des fibres de papier a une remarquable influence sur ses propriétés mécaniques. De nombreuses substances chimiques et de réactions physiques peuvent augmenter les zones amorphes et la susceptibilité aux attaques biologiques, rendant le papier plus fragile.

La spectroscopie est un des plus puissants instruments pour la caractérisation des matériaux constituant le papier et pour l'identification des produits de dégradation. Cet article décrit l'application de la spectroscopie FTIR et micro-Raman pour la caractérisation des matériaux cellulósiques.

### **Zusammenfassung**

Die Archiv- und Bibliotheksmaterialien bilden einen wichtigen Bestandteil unseres nationalen Kulturerbes. Um geeignete Konservierungs- und Restaurierungsverfahren für diese Materialien zu finden, ist es wichtig, den gegenwärtigen physikalisch-chemischen Zustand des Gegenstands zu verstehen und wie dieser durch chemische Reaktionen, die an ihm eintreten, beeinflusst werden kann. Der Kristallisationsgrad und die Ausrichtung der Papierfasern haben einen beträchtlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Viele chemische Substanzen und physikalische Reaktionen können die amorphen Zonen vergrößern und die Anfälligkeit für biologische Angriffe erhöhen und damit das Papier brüchiger machen.

Die Spektroskopie ist eines der mächtigsten Instrumente zur Charakterisierung der Materialien, aus denen das Papier besteht, und zur Identifizierung der Zersetzungsprodukte. Dieser Artikel beschreibt die Anwendung der FTIR-/Raman-Mikrospektroskopie zur Charakterisierung von Zellulosematerialien.

### **Resumen**

Los materiales de archivo y de biblioteca son una parte importante de nuestro patrimonio cultural nacional. A fin de definir métodos adecuados de conservación y restauración de dichos materiales, es importante entender el actual estado físico-químico de la pieza, y como puede verse influenciado por las reacciones químicas que se producen en ellas. El grado de cristalinidad y la orientación de las fibras de papel tienen una notable influencia en sus propiedades mecánicas. Muchas sustancias químicas y reacciones físicas pueden aumentar las zonas amorfas y la susceptibilidad a los ataques biológicos, haciendo más frágil el papel.

La espectroscopia es uno de los más potentes instrumentos para la caracterización de los materiales que componen el papel y para identificar los productos de

degradación. Este artículo describe la aplicación de la espectroscopia FTIR y micro-Raman para la caracterización de los materiales celulósicos.

#### **Резюме**

Материалы архива и библиотеки являются важной составляющей частью нашего национального культурного наследия. С целью определения адекватных методов для сохранения и реставрации данных материалов важно понять настоящее физико-химическое состояние артефакта и как его могут изменить химические реакции, влияющие на него. Степень кристалличности и ориентация волокон бумаги определяют ее механические свойства. Многие химические вещества и физические реакции могут увеличить аморфные зоны и восприимчивость к биологическим атакам, делая бумагу более хрупкой.

Спектроскопия – один из наиболее мощных инструментов для определения характеристик материалов, составляющих бумагу и определения продуктов ее деградации. Данная статья описывает применение спектроскопии FTIR и микро-Раман для характеристики целлюлозного материала.