

LA CHIMICA DEI PROCESSI AUTOCATALITICI NEL CONTESTO DELLA SINDONE DI TORINO

Raymond N. Rogers
Ricercatore
University of California, Los Alamos National Laboratory
rnrogers@att.net
17 Ottobre 2002

Riassunto

Sulla base dei dati chimici certi e delle attuali condizioni di conservazione, la Sindone di Torino non corre alcun pericolo di decomposizione autocatalitica.

Le reazioni chimiche autocatalitiche sono quelle in cui la velocità aumenta mentre i materiali reagiscono. Il fattore singolo più importante nella previsione degli effetti è la *temperatura*. Quando cambia la temperatura, cambia la velocità. L'unico grave episodio di riscaldamento che la Sindone ha sofferto è stato durante l'incendio del 1532. Tutta la decomposizione autocatalitica che avvenne allora, da lungo tempo si è arrestata poiché la Sindone è conservata a temperature normali.

L'autocatalisi non può essere discussa rigorosamente senza qualche riferimento alla matematica e alle cinetiche chimiche basilari. L'equazione fondamentale che descrive un processo autocatalitico è la seguente:

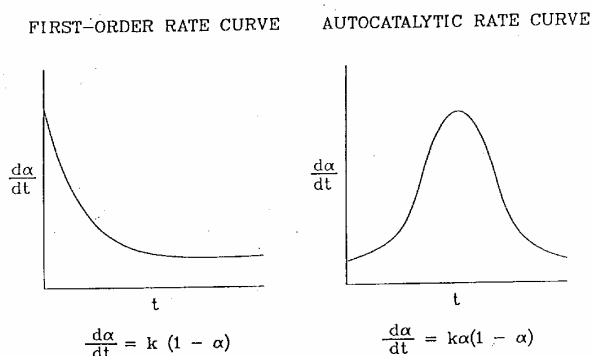
$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^p(1-\alpha)^q Z e^{-\frac{E}{RT}}$$

dove α è la frazione che ha reagito ad un certo tempo specifico t . La derivata, $d\alpha/dt$, è la velocità della reazione. E è la "energia di attivazione di Arrhenius," e Z è la "pre-esponenziale di Arrhenius." Ciascuna si applica *soltanto* ad una singola reazione, specifica e conforme, che deve essere studiata. Il valore "della velocità costante" k è differente ad ogni temperatura specifica: è una *costante* soltanto ad una temperatura e si applica *soltanto* ad una reazione specifica. I valori di E e Z sono determinati a partire da molte misure di k alle diverse temperature. Le previsioni del tempo di esistenza previsto per la Sindone non possono essere fatte in base ad una singola velocità costante. Le osservazioni fatte durante un evento di bruciatura non possono essere applicate alle velocità alle normali temperature.

E , Z e k sono i valori più importanti in una discussione sulle velocità e sui tempi di esistenza dei materiali ad esse collegati. Tutti questi valori hanno un significato fondamentale nella reazione chimica. R è "la costante dei gas (1,9872)," una costante universale che si applica a molti processi fisici e chimici disparati ed è conosciuta con grande esattezza e precisione. T è la temperatura *assoluta*, espressa in gradi Kelvin ($0K = -273.2^\circ C$). Gli esponenti p e q permettono la previsione della posizione della velocità

massima in un processo autocatalitico, cioè la quantità che ha reagito alla velocità massima - **a temperatura costante**. Gli esponenti superiori a 2 sono estremamente rari.

Esempi di curve di velocità semplici ed autocatalitiche sono mostrati nella figura. Si noti che la velocità aumenta con il tempo nella curva autocatalitica, **a temperatura costante**, fino a che non raggiunga una velocità di reazione massima. Allora la velocità diminuisce. Tuttavia, **la velocità iniziale a qualsiasi temperatura è molto più bassa della velocità massima**. La velocità di decomposizione della cellulosa è sostanzialmente zero a temperatura ambiente. Quando la cellulosa sta decomponendosi a temperatura più elevata, la velocità può essere riportata al suo valore iniziale mediante raffreddamento.



L'energia di attivazione, E , è collegata strettamente alla resistenza del legame chimico di reazione. I legami forti mostrano alte energie di attivazione quando reagiscono, legami più deboli mostrano energie di attivazione più basse. Il legame che si rompe a velocità più alta nella pirolisi iniziale della cellulosa è il legame C-OH sul gruppo funzionale idrossimetilico. Quel legame ha un'energia dell'ordine di 80 kcal/mole. Non è un legame debole.

Le energie di attivazione nei solidi, *particolarmente solidi cristallini come la cellulosa*, sono superiori ai valori per lo stesso materiale in soluzione o fuso, perché un reticolo cristallino è stabilizzato dalla sua struttura ordinata. La cellulosa si compone di catene molto lunghe di polimeri di molecole di zuccheri. Le catene sono piegate avanti e indietro in un modello regolare che mostra le proprietà della cristallinità, che è definita una "struttura fibrillare" in materiali come il lino. Alcune zone fra piccoli cristalli sono amorfe e si comportano di più come farebbe la cellulosa in una fusione. Le zone amorfe si decomporrebbero più prontamente delle zone cristalline; tuttavia, le costanti di velocità per tale decomposizione predicono una decomposizione estremamente lenta, così lenta da poter essere definita zero.

La causa principale per l'autocatalisi nella decomposizione della cellulosa è la distruzione dell'ordine cristallino quando il materiale è riscaldato ad una temperatura elevata. L'autocatalisi chimica secondaria è discussa più avanti. Le velocità nella normale fase solida della cellulosa sono sostanzialmente zero in assenza di luce a breve lunghezza d'onda.

Quando l'ordine cristallino è distrutto dal riscaldamento, l'autocatalisi coinvolge un processo come la "fusione con decomposizione." Le velocità sono molto più alte in una fusione che in

un solido; quindi la fusione aumenta la velocità di decomposizione. Quando il materiale è raffreddato sotto il punto di fusione, l'autocatalisi si arresta completamente. La differenza fra E in una fusione e in un solido cristallino è spesso vicina al calore latente di fusione. ***I materiali fusi si decompongono più velocemente dello stesso materiale in fase solida*** [Rogers, R. N., "Differential Scanning Calorimetric Determination of Kinetics Constants of Systems that Melt with Decomposition," *Thermochimica Acta* **3**, 437 (1972)].

La velocità di decomposizione di un solido cristallino dipende dalla perfezione del cristallo. Quando i cristalli sono messi sotto sforzo, sviluppano i difetti dell'alta-energia-libera e la decomposizione è molto più veloce nei punti dei difetti che nel materiale di origine. Se l'autocatalisi fosse un problema reale per la Sindone, dovrebbero essere state osservate differenze significative nei danni intorno alle cuciture delle toppe, sollecitate e tese. Non c'è segno di autocatalisi accelerata; in effetti, non c'è segno di alcuna autocatalisi. L'autocatalisi non è un rischio reale per la Sindone.

Alcune reazioni coinvolgono processi autocatalitici *chimici* di velocità in cui un prodotto (o prodotti) della reazione primaria è (sono) un catalizzatore per la reazione: la velocità aumenta mentre i prodotti catalitici si accumulano ***a temperatura costante***. Piccoli cambiamenti nella composizione del materiale di reazione possono avere effetti molto grandi sui valori di E e Z, come in ogni caso di catalisi. Se il processo è raffreddato, la velocità sarà molto più bassa, a seconda della grandezza di E e della ritenzione del prodotto catalitico (o dei prodotti catalitici).

Se i prodotti catalitici sono gas, possono fuoriuscire dalla zona di reazione dopo il raffreddamento. Il processo autocatalitico si arresta fino ad un altro episodio di riscaldamento. Non c'è alcun "effetto di memoria." Il catalizzatore chimico primario nella decomposizione della cellulosa è il vapore; quindi la cellulosa non mostra alcun effetto memoria misurabile. La Sindone dovrebbe essere stabile a temperatura ambiente quanto qualunque altro campione di lino.

Il processo primario di decomposizione di tutti i carboidrati, compresa la cellulosa (lino), è la disidratazione, la perdita di acqua. Tuttavia, la tela adsorbe ed assorbe l'acqua dall'atmosfera, secondo l'umidità relativa e la temperatura. Quando il lino è riscaldato, l'acqua immediatamente comincia ad essere disassorbita, il lino si asciuga. Ciò può avere un effetto principale sulle misure dei pesi di grandi pezzi di stoffa. È in qualche modo difficile da determinare la differenza fra acqua adsorbita ed acqua di reazione quando il lino è riscaldato. Può richiedere misure che coinvolgono gli effetti cinetici isotopici con il deuterio.

La struttura della cellulosa pura, non catalizzata, cristallina (lino) non comincia a disidratarsi ad un velocità significativa fino a circa 300°C [R. N. Rogers, *A Compilation of DTA and Pyrolysis Curves*, GMX-2-R-61-1, 1 March 1961, Published by the Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, NM, USA], ed è un processo estremamente lento alle normali temperature. I campioni legno e i tessili esistono da migliaia degli anni fa; alcuni dei più vecchi campioni di lino sono nel magnifico museo di Egittologia a Torino.

Non potrei osservare alcuna autocatalisi chimica nella cellulosa alle temperature normali. Tuttavia, se il deterioramento della Sindone è ancora una preoccupazione, l'unico modo pratico di ritardarne la velocità è di mantenerlo freddo, che presenta anche il vantaggio della riduzione dell'attacco microbiologico. Come nel caso dell'uso delle atmosfere "inerti", la conservazione a temperatura ridotta dovrebbe essere considerata con attenzione. Raffreddare troppo la temperatura potrebbe causare una tensione fisica e potrebbe portare alla frattura delle fibre. Probabilmente indurrebbe il rivestimento sottile del colore dell'immagine sulle fibre ad essere allentato in alcune zone.

In generale, secondo l'espressione di Arrhenius, le velocità delle reazioni normali sono aumentate di un fattore fra due e tre per ogni 10 gradi di aumento della temperatura. L'effetto è molto più grande quando è implicato un cambiamento di fase, per esempio la fusione. Un certo raffreddamento moderato potrebbe avere un effetto significativo sul prolungamento della durata della Sindone. Un forte congelamento severo potrebbe danneggiare la stoffa.

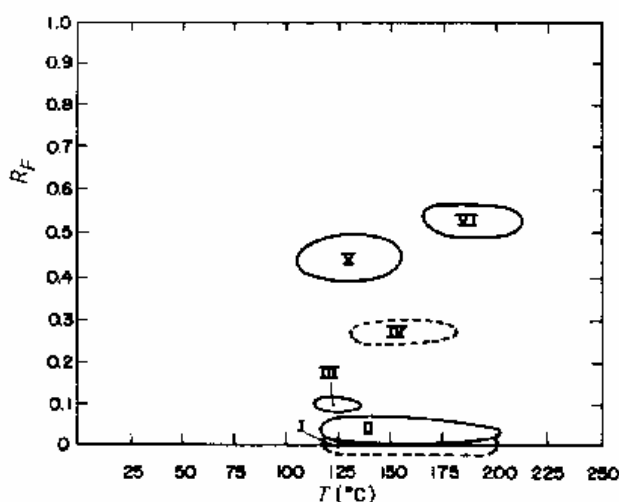
La possibilità di autocatalisi chimica nel lino dipende dai prodotti della decomposizione della cellulosa. Feigl e Anger [Feigl, F. and Anger, V., 1966, *Spot Tests in Organic Analysis*, Elsevier Pub. Co., New York.] descrivono il processo di pirolisi della cellulosa come segue: "Quando la cellulosa è riscaldata si decompone ed il vapore surriscaldato risultante reagisce con la cellulosa inalterata producendo esosi, che a loro volta si idrolizzano per dare l'idrossimetilfurfurolo." L'unico catalizzatore chimico importante per la degradazione autocatalitica della cellulosa alle alte temperature è il **vapore surriscaldato**. Il vapore surriscaldato non esiste alle temperature normali e la degradazione della Sindone non può essere chimicamente autocatalitica nelle condizioni in cui è attualmente conservata.

Studi più dettagliati hanno mostrato che i prodotti secondari condensabili della decomposizione termica della cellulosa sono il furfurolo (2-furaldeide), l'idrossimetilfurfurolo (5-idrossimetil-2-furaldeide), l'acido levulinico (acido 4-ossipentanoico) e la 3-pentenoica- γ -anidride. Nessuno di questi possono essere previsti per essere un catalizzatore significativo per la decomposizione autocatalitica del lino. Ho trovato che la cellulosa produceva relativamente più acido levulinico che furfurolo in confronto ai pentosi [Rogers, R. N., "The Chemistry of Pottery Smudging," *Pottery Southwest* 7, No. 2, 2 (1980)]. Quello non è un problema nel contesto della Sindone. L'acido levulinico è solido alla temperatura ambiente (mp 37,2C); si decompone parzialmente al suo punto di ebollizione (245C), si decompone molto più velocemente a temperature più alte ed in ossigeno, come durante l'incendio del 1532; ed è un acido organico estremamente debole che avrebbe scarso effetto sulla cellulosa. Ha una pressione del vapore significativa e si vaporizza gradualmente da qualsiasi superficie.

Ho misurato le energie di attivazione e i meccanismi di decomposizione per i diversi prodotti di decomposizione di parecchi carboidrati [Rogers, R. N. and Smith, L. C., 1970, "Application of Combined Pyrolysis - TLC to the Study of Chemical Kinetics," *J. Chromatog.* **48**, 268]. Un esempio, la decomposizione veloce e **catalizzata** del puro zucchero esoso levulosio, è indicato nella figura. Le unità dello zucchero nel lino sono glucosio, un esoso.

Ho catturato i prodotti della decomposizione su una lastra cromatografica di strato sottile in funzione della temperatura a cui il levulosio stava decomponendosi. Ho poi "sviluppato" la lastra permettendo che il 1,2-dicloroetano migrasse su di essa dalla parte inferiore a quella superiore. I prodotti più solubili e/o meno fortemente adsorbiti sono stati spinti dal solvente più lontano sulla lastra. R_f è il rapporto fra la distanza alla quale il singolo prodotto è migrato e la distanza dal bordo principale del solvente. La distanza alla quale i prodotti sono migrati e gli esami chimici locali hanno reso possibile la loro identificazione.

Questa reazione è stata scelta per illustrare una decomposizione *catalizzata* di un carboidrato. Sarebbe difficile trovare una decomposizione più veloce dei tipi di molecole che si trovano nella cellulosa (lino). È stata catalizzata con acido fosforico concentrato, un acido non volatile, forte, inorganico. L'asse verticale mostra la R_f (identità) di ogni prodotto specifico; l'asse orizzontale mostra la temperatura alla quale il prodotto è comparso. Il prodotto II è l'acido levulinico, che si decompone per produrre il prodotto VI, la 3-pentenoica- γ -anidride. L'osservazione importante è che *nessun* prodotto condensabile compare sotto circa 135°C, *anche quando la reazione è fortemente catalizzata*.



Il fatto che la Sindone sia sopravvissuta all'incendio del 1532 per 470 anni senza accelerazione evidente di qualsiasi processo di degradazione dovrebbe fornire la prova necessaria che l'autocatalisi non sia un problema. Nessuno dei prodotti osservati durante il restauro della Sindone sono stati veramente coinvolti nell'autocatalisi ed essi non dovrebbero causare timore per la longevità del panno.