

## LA TECNICA XPS: UN SUPPORTO ALLE ANALISI DELLE SUPERFICI LEGNOSE. IL CASO DEL LEGNO DI CERRO SOTTOPOSTO A RAGGI UV-C

Paola Cetera<sup>1</sup>, Teresa Lovaglio<sup>1</sup>, Luigi Todaro<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Scuola di Scienze Agrarie, Forestali, Alimentari ed Ambientali, Università degli Studi della Basilicata, Potenza (Italia); luigi.todaro@unibas.it

L'analisi XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) unitamente ad altre tecniche di spettroscopia, come l'IR a trasformata di Fourier (FTIR), consente di verificare il cambiamento nella composizione chimica dei campioni in esame. In particolare, la spettroscopia fotoelettronica a raggi X permette di sondare la superficie dei materiali, comprendere le modifiche chimiche su di essa avvenute, individuare gli elementi chimici che la compongono e, inoltre, il loro stato di ossidazione. Il trattamento con raggi UV è uno dei metodi utilizzato per riprodurre in laboratorio gli effetti di lungo termine che si hanno sulla superficie del materiale legnoso a seguito dell'esposizione solare. Lo scopo di questo studio è stato quello di produrre artificialmente, con l'ausilio di una lampada UV-C, gli effetti che le radiazioni UV hanno sul legno di cerro (*Quercus cerris* L.) e di valutare gli eventuali cambiamenti a livello chimico con l'uso della tecnica XPS. L'analisi dei risultati indica che la radiazione UV-C causa cambiamenti irreversibili nella composizione chimica dei campioni legnosi attraverso fenomeni di foto-ossidazione e foto-degradazione.

*Parole chiave:* legno, XPS, analisi di superficie, composizione chimica, degradazione.

*Keywords:* wood, XPS, surface analysis, chemical composition, degradation.

<http://dx.doi.org/10.4129/2cis-pc-tec>

### 1. Introduzione

La composizione chimica del legno è caratterizzata in prevalenza da Carbonio (50%), Idrogeno (6%), Ossigeno (42%) cui si aggiunge un 2% di Azoto e altri minerali (Vidrich, 1988). È costituito da tre principali biopolimeri: lignina, cellulosa ed emicellulosa. Questi non sono gli unici elementi presenti ma vi sono altri polimeri secondari come ad esempio i tannini, i terpeni, i flavonoidi, le cere e i grassi. È, dunque, un materiale organico suscettibile alle condizioni ambientali (Myer, 2005) poiché formato da differenti prodotti chimici.

Il legno subisce nel tempo un processo d'invecchiamento dovuto all'esposizione alla luce e agli agenti atmosferici. Tale fenomeno potrebbe essere particolarmente incisivo in futuro se si considera il rischio che radiazioni sempre più pericolose, come quelle ultraviolette (UV), possano giungere sulla terra.

La gran parte dei raggi UV che raggiunge la superficie terrestre è costituita da UV-A e in piccola parte UV-B, mentre gli UV-C, particolarmente dannosi, sono assorbiti dall'ossigeno e dall'ozono della stratosfera, sebbene alcuni fenomeni in controtendenza siano stati osservati in Australia. I livelli di UV aumentano con l'altitudine (ogni 1000 m di altezza i livelli di UV crescono del 10-12%), con l'altezza del Sole (specialmente verso mezzogiorno nei mesi estivi), mentre diminuiscono con la latitudine e la nuvolosità.

La radiazione UV, oltre ad essere captata dallo strato di ozono presente in atmosfera, è in parte riflessa dalla neve

(circa l'80%), dalla sabbia (circa il 15%) e dalla schiuma del mare (circa il 25%). Nonostante i raggi UV siano mitigati da vari fattori ambientali, rimane comunque la loro capacità di penetrazione e i potenziali danni che queste radiazioni possono provocare sulle superfici legnose esposte all'esterno.

In generale, la radiazione ultravioletta (UV) è una radiazione elettromagnetica con una lunghezza d'onda inferiore alla zona del visibile ed immediatamente superiore a quella dei raggi X. Secondo lo Standard ISO (ISO-21348) la gamma delle lunghezze d'onda UV viene suddivisa in tre bande:

1. UV-A (400-315 nm);
2. UV-B (315-280 nm);
3. UV-C (280-100 nm).

L'energia associata alle onde elettromagnetiche nella regione dell'UV, in particolare quella dei fotoni della radiazione UV-C, è sufficientemente forte da rompere parte dei legami chimici presenti nei costituenti del legno (Pandey, 2005).

Per studiare gli effetti provocati dalla radiazione UV sulla superficie del materiale legnoso, è necessario ricorrere ad un'indagine di analisi di superficie che permette di raccogliere informazioni chimiche di tipo qualitativo e quantitativo. Le principali tecniche di analisi superficiali, utili per verificare le modifiche chimico-fisiche della superficie legnosa sono riportate in Tabella 1.

Tra queste, quella che appare più idonea nella valutazione dei cambiamenti chimici, come i fenomeni di ossida-

zione che subisce la superficie esposta alle radiazioni, è la tecnica denominata XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) (Nguila Inari *et al.*, 2006).

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X, nota anche con l'acronimo ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), è una tecnica che permette di ricavare informazioni chimiche relative ai primi strati superficiali (da 1 a 10 nanometri). Con tale tecnica si ricavano informazioni sugli elementi chimici presenti (analisi qualitativa), lo stato chimico di tali elementi (analisi di speciazione) e le loro percentuali relative (analisi quantitativa). La spettroscopia fotoelettronica a raggi X si basa sull'effetto fotoelettrico introdotto da Einstein e in seguito sviluppata da Siegbahn (premio Nobel per la fisica nel 1981).

Irradiando una superficie di un materiale con raggi X con energia pari a  $E = hv$ , si ha emissione degli elettroni dei livelli energetici più interni.

$h$  indica la costante di Plank;

$\nu$  la frequenza della radiazione nella regione dei raggi-X (fra 200 e 2000 eV).

Gli elettroni degli atomi del campione si trovano su orbitali caratterizzati da una determinata energia di legame (BE). Misurando l'energia cinetica (KE) degli elettroni fotoemessi si può determinare la BE, mediante la seguente formula:

$$KE = hv - BE$$

I fotoelettroni emessi possono subire una serie di urti anelastici con gli atomi e le molecole del campione perdendo energia tale da non poter fuoriuscire da esso. Solo gli elettroni provenienti dagli strati superficiali del materiale possono essere emessi dal campione senza perdite significative di KE (energia cinetica dei fotoelettroni). È per questo motivo che tale tecnica è considerata di superficie. Gli elettroni una volta raccolti e analizzati daranno luogo ai picchi fotoelettronici caratteristici di ogni elemento e del suo intorno chimico. Le analisi XPS assumono particolare rilevanza nello studio dei processi di foto-ossidazione di superfici che si vengono a creare a seguito dell'irraggiamento artificiale in processi sperimentali d'invecchiamento. La degradazione subita dal legno, a seguito dell'irraggiamento, ha ripercussioni a livello chimico-fisico con conseguenti variazioni di colore che, in alcune specie legnose, si notano a occhio nudo solo dopo poche ore di irraggiamento (Tolvaj e Mitsui, 2005). Il colore e la sua stabilità nel tempo sono caratteristiche importanti dell'estetica dei prodotti lignei (Andrady *et al.*, 1998). Da un punto di vista scientifico può essere importante comprendere cosa accade a livello chimico sugli strati superficiali del legno sottoposto a diverse radiazioni luminose. La stessa tecnica può essere utile per studiare le degradazioni avvenute nel tempo su manufatti lignei d'interesse storico-archeologico. Queste analisi scientifiche fide potrebbero essere di aiuto per eventuali operazioni di restauro.

Il presente lavoro utilizza la tecnica XPS per determinare gli effetti delle lampade UV-C su superfici legnose di una specie molto presente sul territorio italiano ma ancora poco utilizzata nel settore industriale: il cerro

(*Quercus cerris* L.). Negli ultimi anni, gli studi condotti sul legno di cerro tendenti alla modifica di alcune caratteristiche fisico-chimiche mediante termo-trattamenti (Todaro *et al.*, 2012; Ferrari *et al.*, 2013), non considerano gli effetti degradativi provocati da invecchiamento artificiale, in particolare quelli introdotti da lampade UV-C. L'obiettivo del presente lavoro è verificare con la tecnica XPS le eventuali degradazioni chimiche derivanti da trattamenti prolungati di radiazioni UV-C.

## 2. Materiali e metodi

Il caso di studio ha riguardato le modifiche avvenute a carico delle superfici legnose di cerro sottoposte a radiazioni UV-C. Maggiori dettagli sul materiale e sull'analisi condotte sono reperibili su recenti articoli (Todaro *et al.*, 2012; Todaro *et al.*, 2014)

I campioni di legno, opportunamente preparati, avevano le seguenti misure: 50 mm di larghezza, 7 mm di spessore e 180 mm di lunghezza.

### 2.1 Raggi e camera UV-C

L'irradiazione UV-C è stata condotta in condizioni controllate (20°C e 65% di RH) usando una camera di irradiazione (1×0.52×0.68 m) rivestita con alluminio ed equipaggiata di una lampada UV-C (modello Helios Italquarz G15T8, 15W, 3.8 Jm<sup>2</sup>, posta a 1 m di distanza dal campione).

I campioni di legno sono stati irradiati per un totale di 13940 minuti.

### 2.2 Spettroscopia fotoelettronica a Raggi X

Gli spettri XPS relativi alle due tipologie di campioni sono stati acquisiti con un Leybold LH X1 (Germania), uno strumento che impiega una sorgente doppia acromatica Mg K $\alpha$  (1253.6 eV) e Al K $\alpha$  (1486.6 eV). Lo spettro Wide e le dettagliate sono stati registrati utilizzando la modalità di operazione FAT (*Fixed Analyzer Transmission*). I campioni da sottoporre ad analisi XPS sono stati tagliati a formare dei sub campioni aventi dimensioni di 10x7x5 mm. Questi sono stati posti su del nastro biadesivo di rame e su un portacampione in acciaio. I campioni sono stati poi introdotti all'interno della precamera dello strumento mediante un nastro trasportatore. Il passaggio dalla precamera alla camera di analisi è stato graduale, in quanto i campioni in esame sono passati da una pressione maggiore (10<sup>-3</sup> mbar) ad una minore (10<sup>-8</sup> mbar). I campioni all'interno della camera di analisi sono stati quindi bombardati dai raggi X, provocando il processo di fotoemissione.

## 3. Risultati e discussioni

L'esposizione alla radiazione UV-C ha portato, innanzitutto, a una variazione di colore. Maggiori dettagli sono reperibili in un articolo recentemente pubblicato di Todaro *et al.* (2014).

Per quanto riguarda le analisi XPS si sono notate delle differenze tra i risultati ottenuti dall'analisi del campione controllo e quelli ottenuti analizzando il campione sottoposto a radiazione UV-C.

In Tabella 2 si può osservare che, rispetto ai dati ottenuti sul campione controllo, quello sottoposto a trattamento UV-C ha mostrato:

- Una composizione percentuale di carbonio inferiore rispetto al controllo; si nota, infatti, una diminuzione del 10.5%.
- Un incremento del rapporto ossigeno/carbonio (O/C). Il rapporto è passato da 0.34 a 0.48. Probabilmente ciò è dovuto a una scissione dei legami insaturi e a reazioni dei radicali liberi dell'ossigeno promosse dalla radiazione UV. Si è quindi riscontrato un generale incremento del carbonio ossidato. I dati ottenuti con tale lavoro vanno in contrasto con ciò che è stato osservato in studi condotti sul legno termotreatato (Nguila Inari et al., 2006; Todaro et al., 2014). In questi casi si è ottenuto un aumento della percentuale di carbonio rispetto al controllo e una diminuzione del rapporto O/C. Questi fenomeni sono dovuti, probabilmente, ha un'importante degradazione del campione dovuta a reazioni di deidratazione dei polimeri e a perdita di composti volatili inizialmente presenti nel legno. Questi risultati contrastanti indicano che differenti trattamenti (termici o irraggiamenti UV) degradano il campione di legno in diversi modi avvantaggiando alcune reazioni chimiche rispetto ad altre (Todaro et al., 2014).

#### 4. Conclusioni

La spettroscopia XPS è una tecnica non distruttiva che permette di analizzare campioni solidi fornendo le seguenti informazioni:

- Composizione chimica delle superfici.
  - Composizioni in termini percentuali degli elementi chimici.
  - Speciazione, ossia lo stato di ossidazione degli elementi e quindi lo stato chimico ed elettronico di ciascun elemento costituente la superficie.
- L'analisi XPS presenta, però, molteplici limiti dovuti alla strumentazione utilizzata e ai fenomeni fisici coinvolti. Il campione, inoltre, può subire degradazione durante l'analisi, ciò è legato alla sensibilità del materiale e alla lunghezza d'onda della sorgente utilizzata. Si riscontra una degradazione maggiore in alcuni polimeri e in vari composti organici. Di contro, i risultati ottenuti tramite XPS sono in buon accordo con quelli ottenuti con altri metodi spettroscopici e ciò indica l'applicabilità e la complementarità di tal metodo che potrebbe essere usato come valido supporto alle varie tematiche afferenti alla Tecnologia del Legno (degradazione dei film plastici e dei supporti lignei di interesse storico, ecc.).

#### Ringraziamenti

Si ringrazia la Prof.ssa A.M. Salvi, il Prof. M. D'Auria, il Prof. A. Scopa e il dott. F. Langerame per il supporto scientifico e tecnico.

Tabella 1. Tecniche di analisi di superficie.  
 Table 1. Surface analysis techniques.

<i>Tecnica</i>	<i>Descrizione</i>	<i>Risultati</i>
ESCA o XPS "X-ray Photoelectron Spectroscopy"	La superficie di un materiale viene colpita da un fascio luminoso, questo viene assorbito e cede la propria energia agli elettroni del materiale stesso. Se l'energia fornita è sufficiente, gli elettroni vengono fotoemessi, cioè riescono ad uscire dalla superficie costituendo una corrente che può essere misurata.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Determinazione qualitativa e quantitativa della composizione chimica elementare della superficie del campione</li> <li>- Determinazione dell'intorno chimico e quindi analisi dello stato di ossidazione dei composti presenti</li> </ul>
Raman "Raman Spectroscopy"	La spettroscopia Raman è lo studio dello <i>scattering</i> (diffusione) anelastico della luce, inseguito all'interazione tra la radiazione incidente e il campione. Il campione è colpito da una radiazione monocromatica, una parte può essere assorbita, una parte può essere riflessa o trasmessa dal materiale e un'ultima porzione può essere diffusa in tutte le direzioni. L'effetto Raman si basa sul fatto che una piccola frazione della radiazione diffusa può avere frequenza diversa da quella incidente e tale differenza può essere correlata con la struttura chimica delle molecole responsabili della diffusione.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Misura delle frequenze di vibrazione della molecola</li> <li>- Informazioni su: composizione molecolare, legami, ambiente chimico, fase e struttura cristallina dei campioni in esame</li> <li>- Analisi dei materiali in più forme</li> </ul>

(Segue Tabella 1)  
 (Table 1 Continued)

FTIR “Fourier Transform Infrared Spectroscopy”	La spettroscopia IR è una tecnica analitica che si basa sull’interazione fra una radiazione elettromagnetica e la materia. È una spettroscopia di vibrazione, infatti quando una molecola viene investita da una radiazione infrarossa la cui frequenza sia compresa fra 10000 e 100 cm <sup>-1</sup> , l’energia ceduta dalla radiazione stessa viene convertita in energia vibrazionale.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Determinazione qualitativa e quantitativa di composti organici ed inorganici</li> <li>- Analisi di gruppi funzionali presenti nelle varie molecole</li> <li>- Identificazione di composti sia in forma cristallina e in forma amorfa</li> </ul>
AFM “Atomic Force Microscopy”	Il microscopio a forza atomica è un microscopio a scansione di sonda (SPM, Scanning Probe Microscope). La topografia e la morfologia del campione si ottiene sulla base dell’interazione tra il campione e una sonda. La sonda è costituita da una punta, montata su una microleva; durante la scansione, le forze di interazione tra la punta e il campione vengono monitorate mediante la deflessione della leva.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Valutazione della topografia e morfologia di materiali anche nanorugosi</li> </ul>
SEM “Scanning Electron Microscopy”	Il microscopio elettronico a scansione sfrutta l’interazione tra un fascio collimato di elettroni e il campione. Il fascio di elettroni (fascio primario) è prodotto da un filamento metallico portato ad alta temperatura. Gli elettroni vengono accelerati da una differenza di potenziale e attraversano un sistema di lenti elettromagnetiche che focalizzano il fascio e colpiscono il campione scansionando tutta la superficie. Ogni punto del campione colpito dal fascio elettronico emetterà una serie di segnali che verranno raccolti, convertiti in segnali elettrici e amplificati, trasformati in pixel ed elaborati da un computer che permette la visualizzazione delle immagini.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Valutazione della topografia e morfologia di materiali con un potere risolutivo fino a 1µm</li> </ul>

Tabella 2. Parametri spettrali XPS. Composizione % di O, C, N; rapporti O/C e N/C sulla superficie del legno di Cerro prima e dopo il trattamento.

Table 2. XPS spectral parameters. O, C, N % compositions; O/C and N/C ratios on the Turkey oak wood surface before and after treatment.

Trattamento	O (%)	C (%)	N (%)	O/C	N/C
Controllo	24.9	73.4	1.7	0.34	0.02
Controllo+ UV-C	31.7	65.7	2.6	0.48	0.03

## SUMMARY

### The XPS technique: a support for analysing the wood surface. A case study of the Turkey oak wood after UV-C irradiation

The XPS analysis (X-ray Photoelectron Spectroscopy), supported by other techniques such as Fourier transform IR (FTIR), allows to identify changes in the chemical composition of samples. In particular, the analysis of the material surface throughout the XPS, aims to understand the chemical modifications occurred,

to identify the chemical elements that compose it and, moreover, their oxidation state.

The artificially UV treatment enables to replicate the long term effect on the wood surface after sun exposure. In the laboratory, by using a UV-C lamp, the chemical changes induced by UV radiations on the Turkey oak wood (*Quercus cerris* L.) were investigated with XPS analysis.

A detailed analysis of the results indicates that the UV-C treatment caused irreversible changes in both chemical composition of the wood samples via photo-oxidation and photo-degradation processes.

**BIBLIOGRAFIA**

- Andrady A.L., Hamid S.H., Hu X., Torikai A., 1998 – *Effects of increased solar ultraviolet radiatio on materials*. Journal of photochemistry and photobiology, 46 (1-3): 96-103.
- Ferrari S., Allegretti O., Cuccui I., Moretti N., Todaro L., 2013 – *A revaluation of Turkey oak wood (Quercus cerris L.) through Combinated steaming and thermo-vacuum treatments*. BioResources, 8 (4): 5051-5066. <http://dx.doi.org/10.15376/biores.8.4.5051-5066>
- Myer K., 2005 – *Handbook of Environmental Degradation of Materials*. Norwich, NY: William Andrew Publishing.
- Nguila Inari G., Petrissans M., Lambert J., Ehrhardt J.J., Gérardin P., 2006 – *XPS Characterization of wood chemical composition after heat-treatment*. Surface and Interface Analysis, 38: 1336-1342. <http://dx.doi.org/10.1002/sia.2455>
- Pandey K.K., 2005 – *Study of the effects of photo-irradiation on the surface chemistry of wood*. Polymer Degradation and Stability, 90 (1): 9-20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.02.009>
- Todaro L., D'Auria M., Langerame F., Salvi A.M., Scopa A., 2014 – *Surface characterization of untreated nd hydro-thermally pre-treated Turkey oak wood after UV-C irradiation*. Surface and Interface Analysis. <http://dx.doi.org/10.1002/sia.5689>.
- Todaro L., Zanuttini R., Scopa A., Moretti N., 2012 – *Influence of combined hydro-thermal treatments on selected properties of Turkey oak (Quercus cerris L.) wood*. Wood Science and Technology, 46 (1-3): 563-578.
- Tolvaj L., Mitsui K., 2005 – *Light source dependence of the photodegradation of wood*. Journal of Wood Science, 51: 468-473.
- Vidrich V., 1988 – *Il legno e i suoi impieghi chimici*. Bologna, Edagricole.