

La chimica e il restauro dei manoscritti Qualche luce, molte ombre

Paolo Calvini
(Preservation Scientist)

Abstract In the last few years the development of experimental techniques and the increase of computational possibilities allowed a significant step ahead in the field of Paper Preservation Science. However, some key results are still neglected by paper scientists. This study shortly reviews some recent achievements (quoted in the bibliography) that deserve further analysis. The proposed examples are related to the rate of paper decay in accelerated ageing experiments, to the FTIR analysis of gelatine sizing, of degraded iron gall inks and of biotic foxing.

Keywords Paper. Preservation. Chemistry. Gelatine. Inks. Foxing.

Sin dall'inizio del 1900 era noto che l'acidità danneggia la carta, diminuendone la resistenza meccanica. Nel 1936 Otto J. Schierholtz brevettò un processo per la stabilizzazione chimica della carta con soluzioni acquose di bicarbonati alcalino terrosi e in seguito William J. Barrow condusse parecchi studi su carte antiche e moderne. Barrow introdusse la tecnica di deacidificazione acquosa attraverso soluzioni di idrossido e bicarbonato di calcio. Queste sostanze si carbonatano facilmente, lasciando una 'riserva alcalina' di carbonato di calcio dopo l'asciugatura all'aria del supporto cartaceo. Da allora sono state studiate diverse sostanze chimiche per il loro uso nei laboratori di restauro oppure negli impianti di deacidificazione di massa. L'efficacia di tali sostanze è stata valutata con tecniche di invecchiamento artificiale (a secco, a umido, in tubi chiusi) a intervalli di temperatura compresi in genere tra 80° e 120°C.

Come ben noto nella Chimica-Fisica, i risultati di questi test possono essere estrapolati a temperatura ambiente per mezzo dell'equazione di Arrhenius:

$$k = A \exp (-\Delta E/RT)$$

dove ΔE è l'energia di attivazione della reazione, A e R due costanti e k la costante di degradazione che dipende dalla temperatura T.

Sino agli anni '50-'60 del Novecento i risultati dei test furono applicati essenzialmente alla valutazione delle proprietà meccaniche della carta,

ma il progredire degli studi sulla composizione e degradazione dei polimeri spostò la ricerca scientifica verso le misure viscosimetriche e la loro correlazione con il grado di polimerizzazione (DP), ossia con la lunghezza media delle catene di cellulosa. Una prima valutazione della degradazione è stata basata sul calo del DP dovuto all'accorciamento delle catene, impostando la semplice relazione

$$DP_j \rightarrow DP_m + DP_n \text{ con } m + n = j$$

Questa formula indica che una catena di lunghezza j unità si rompe in due frammenti di lunghezza m e n rispettivamente. Applicando ripetutamente la formula precedente è possibile ricavare (con calcoli abbastanza complessi) la cosiddetta equazione di Ekenstam:

$$1/DP - 1/DP^\circ = kt \text{ con } DP^\circ = DP \text{ al tempo } t = 0$$

per ottenere la costante di velocità (k) della degradazione, da inserire nell'equazione di Arrhenius e valutare così la speranza di vita del supporto cartaceo.

Riportando in grafico i valori dell'inverso del DP in funzione del tempo si dovrebbe ottenere una linea retta, indice del fatto che la degradazione segue effettivamente l'equazione di Ekenstam.

Tuttavia, negli anni '80 del Novecento si osservò che gli invecchiamenti artificiali prolungati nel tempo non davano origine alla prevista linearità. Queste deviazioni dalla teoria furono ascritte alla presenza di legami deboli (difetti strutturali) all'inizio della degradazione e alla presenza di zone cristalline, molto resistenti all'acidità, alla fine. La presenza di zone cristalline nelle catene di cellulosa è stata confermata dalle misure di diffrazione dei raggi X, e spiega come mai la carta mantiene un DP relativamente alto (circa 200) anche quando ha ormai perso le sue proprietà meccaniche. Al contrario, la presenza di legami deboli rimase un problema aperto ed è ancora un argomento controverso nella letteratura scientifica. Molti Autori semplicemente evitano di effettuare prolungati invecchiamenti artificiali e interpretano tuttora i loro dati sulla base dell'equazione di Ekenstam.

Nel 1986 Marianne Marx-Figini (1986) analizzò diversi campioni di carta preidrolizzata per eliminarne i legami deboli, ma osservò che le deviazioni dall'equazione di Ekenstam restavano evidenti, anche se la preidrolisi veniva effettuata sino a valori di DP° dello stesso ordine di grandezza dei frammenti cristallini delle catene. Ovviamente questi risultati sono un controsenso.

In quegli anni ho affrontato il problema analizzando il significato dell'equazione di Ekenstam, e mi sono reso conto che basare la degradazione sulla diminuzione del DP comportava una serie non trascurabile di complicazioni teoriche. Tuttavia la degradazione poteva essere espressa in un'altra maniera, valutando l'aumento del numero di scissioni dei legami

tra gli anelli glucosidici delle catene di cellulosa. Impostando le cinetiche in funzione del numero di scissioni si ricade nelle equazioni fondamentali della Chimica-Fisica, permettendo di valutare non solo le cinetiche di idrolisi acida, ma anche le reazioni autocatalitiche, di idrolisi alcalina, di ossidazione superficiale e, probabilmente, anche di attacco enzimatico.

La fig. 1 mostra alcuni grafici teorici sviluppati dall'Autore, basati sul numero di scissioni per tempi di degradazione prolungati. In A è riportato un esempio di idrolisi acida (autoritardante); in B una reazione autocatalitica (dovuta all'emissione di sostanze volatili acide nel microambiente di conservazione); in C una doppia reazione di idrolisi e di ossidazione superficiale. Per tempi brevi di invecchiamento tutte queste reazioni si riducono all'equazione di Ekenstam, mostrata in D. È evidente che l'Equazione di Ekenstam non permette di valutare la cinetica completa, e di capire quindi il meccanismo della degradazione.

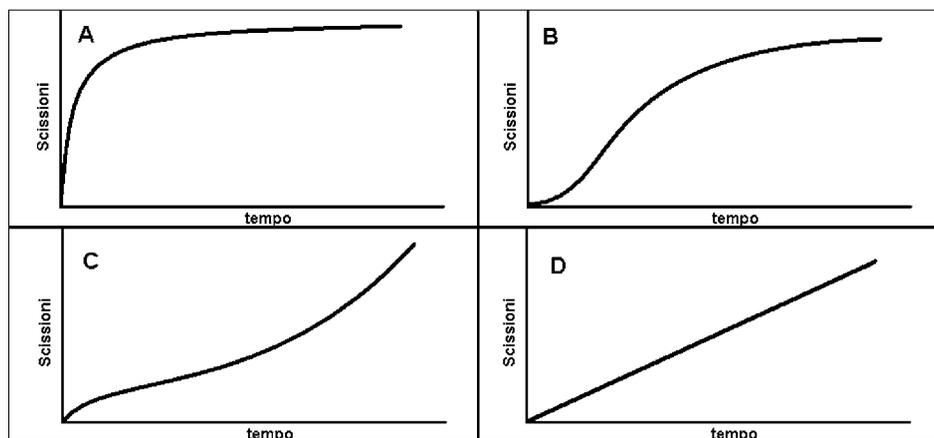
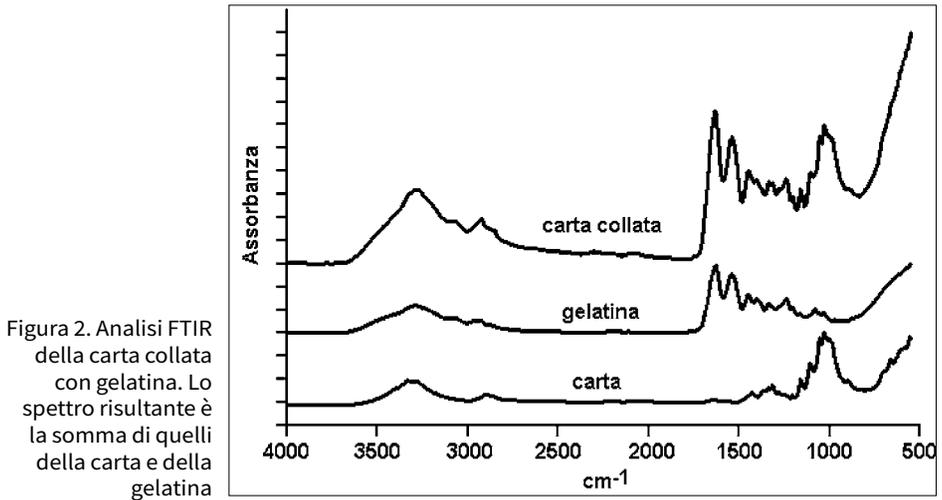


Figura 1. Cinetiche di degradazione per lunghi tempi di invecchiamento. A idrolisi acida; B idrolisi autocatalitica; C degradazione mista di idrolisi e di erosione superficiale. In D è riportato l'andamento previsto dall'equazione di Ekenstam

Tuttavia, dopo circa 10 anni dai miei primi articoli (Calvini 2005; Calvini, Gorassini, Merlani 2008; Calvini, Gorassini 2012) nessuno dei *Preservation Scientists* ha seguito i miei suggerimenti. Le ombre sulle cinetiche di degradazione rimangono e oscurano la nostra conoscenza sull'affidabilità dei test di invecchiamento artificiale e di trattamento conservativo della carta.

Una seconda caratteristica degli antichi manoscritti è la loro collatura superficiale con gelatina. È noto che la gelatina riduce la degradazione della carta, per le sue proprietà di stabilizzazione del pH e del contenuto di acqua assorbita dalle fibre (Baty, Barrett 2007). Uno studio approfondito condotto da Stephens et al. (2008) ha mostrato che manoscritti e libri antichi in buono stato hanno un pH neutro o alcalino (da 7 a 10)

e un contenuto in gelatina pari al 2-11%. Viceversa, carte poco collate risultano mediamente più degradate anche a pH neutro. L'analisi in spettroscopia infrarossa rivela la presenza di bande dovute alla gelatina, ma l'assorbimento infrarosso della cellulosa sottostante rimane sempre ben visibile (fig. 2). È possibile pertanto dedurre che la gelatina non ricopre completamente le fibre di cellulosa, ma lascia comunque la carta in grado di subire l'attacco dell'acidità.



Tuttavia, la velocità di degradazione della carta collata non è stata ancora valutata a fondo dai ricercatori. Per quanto di mia conoscenza, solo una tesi specialistica realizzata presso l'Università Ca' Foscari di Venezia (Zaccaron 2009) ha mostrato che la gelatina rallenta la degradazione della carta durante invecchiamenti artificiali condotti in tubi chiusi a 80°C. L'assenza di dati a differenti temperature non permette l'estrapolazione a temperatura ambiente per mezzo dell'equazione di Arrhenius, e la speranza di vita della carta collata con gelatina rimane ancora sconosciuta.

Un terzo componente degli antichi manoscritti e libri a stampa è l'inchiostro. È noto che l'inchiostro da stampa (a base di nerofumo e olio di semi di lino) è relativamente stabile, mentre l'inchiostro per manoscritti può arrivare a corrodere il substrato cartaceo. Quest'ultimo inchiostro è a base di solfato ferroso, noci di galla e gomma arabica in proporzioni diverse. In particolare è stato dimostrato che un eccesso di ferro comporta sviluppo di acidità, e la corrosione da inchiostri ferro-gallici è stata ampiamente studiata negli ultimi decenni. Nel 2005 Ferrer e Sistach hanno evidenziato, tramite misure all'infrarosso, che molti inchiostri degradati comportano la formazione di ossalati, indice di idrolisi acida e ossidazione

sia dei componenti organici che della carta sottostante. La fig. 3 riporta alcune analisi FTIR di inchiostri da manoscritto degradati.

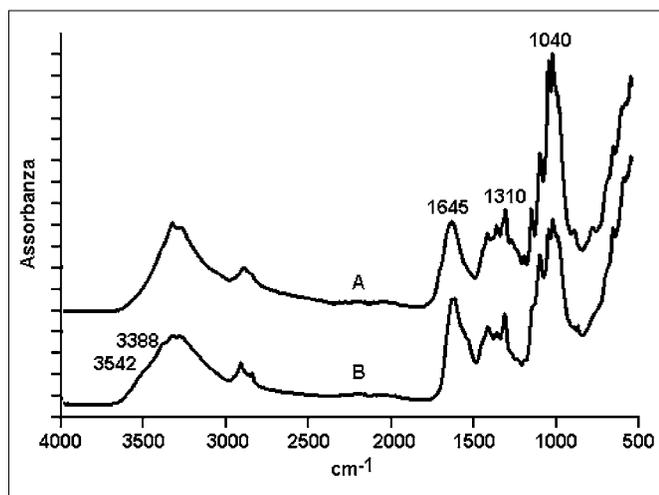


Figura 3. Analisi FTIR di alcuni inchiostri ferrogallici degradati. In A si osservano le bande degli ossalati, a 1645 e 1310 cm^{-1} . Il doppietto a 1040 cm^{-1} indica la forte idrolisi della carta sottostante. In B l'andamento ondulato a 3542 e 3388 cm^{-1} indica la presenza di solfati oltre agli ossalati

Sfortunatamente, nonostante svariati Convegni sulla corrosione da inchiostri e sugli effetti dei sali metallici sulla carta, nessun altro ricercatore ha esaminato all'infrarosso una adeguata casistica di manoscritti, degradati o meno. Per di più, anche uno studio preliminare (Zaccaron 2009) volto a valutare l'effetto dell'invecchiamento artificiale sugli inchiostri ferrogallici ha dimostrato che questo tipo di degradazione, se prolungata nel tempo, non porta alla formazione di ossalati, ma si limita alla carbonizzazione dei campioni. È necessario quindi rivedere criticamente le tecniche di invecchiamento artificiale, per la messa a punto di metodi più adatti a simulare l'invecchiamento naturale. Senza questi studi è impossibile chiarire il meccanismo effettivo della degradazione, per una migliore messa a punto delle tecniche di restauro conservativo.

Un quarto tipo di degradazione è rappresentato dalla formazione sui fogli di piccole macchie di colore rugginoso, note con il nome di foxing. Da almeno ottanta anni i ricercatori dibattono se all'origine del foxing vi sia un attacco ossidativo causato dal ferro oppure un attacco biologico da parte di funghi. In alcuni casi le analisi con la fluorescenza ai raggi X (XRF) hanno evidenziato un attacco chimico da parte del ferro, mentre in altri casi il microscopio elettronico ha permesso di identificare un attacco fungino, con spore e ife presenti sul foglio di carta. Tuttavia nella maggior parte dei casi né l'attacco chimico né quello biologico hanno permesso di assegnare con certezza l'origine delle macchie. Una recente indagine condotta presso l'Università degli Studi di Genova attraverso la spettroscopia infrarossa (Zotti,

Ferroni, Calvini 2011) ha evidenziato la presenza di metaboliti fungini in macchie di foxing, pur in assenza di spore e ife. Se ne deduce che la carta ha subito in passato un attacco fungino proveniente dal microambiente circostante, ma che i funghi non sono sopravvissuti e i residui fungini sono stati allontanati meccanicamente durante il maneggiamento dei fogli (fig. 4).

Anche in questo caso il fenomeno del foxing non è stato ulteriormente studiato con analisi approfondite che tengano conto degli ultimi risultati della ricerca.

Per riassumere, possiamo affermare che nei primi anni 2000 la chimica ha fatto notevoli passi avanti nello studio della degradazione, ma la maggior parte dei ricercatori non ne ha tenuto conto ed è rimasta ancorata alle metodologie del passato, non riuscendo a uscire dalle ombre che hanno accompagnato la ricerca nella seconda metà del Novecento.

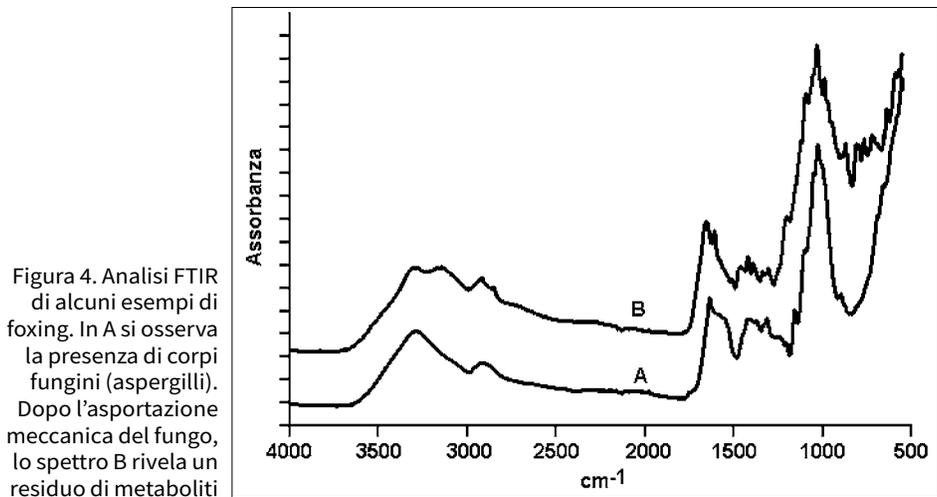


Figura 4. Analisi FTIR di alcuni esempi di foxing. In A si osserva la presenza di corpi fungini (aspergilli). Dopo l'asportazione meccanica del fungo, lo spettro B rivela un residuo di metaboliti

Bibliografia

- Baty, John J.; Barrett, Timoty (2007). «Gelatin Size as a pH and Moisture Content Buffer in Paper». *JAIC*, 46, 105-21.
- Calvini, Paolo (2005). «The Influence of Levelling-off Degree of Polymeirisation on the Kinetics of Cellulose Degradation». *Cellulose*, 12, 445-7.
- Calvini, Paolo; Gorassini, Andrea; Merlani Antonio Luigi (2008). «On the Kinetics of Cellulose Degradation. Looking Beyond the Pseudo Zero Order Rate Equation». *Cellulose*, 15, 193-203.
- Calvini, Paolo; Gorassini, Andrea (2012). « Surface and Bulk Reactions of Cellulose Oxidation by Periodate. A Simple Kinetic Model». *Cellulose*, 19, 1107-14.
- Ferrer, Núria; Sistach, Maria C. (2005). «Characterisation by FTIR Spectroscopy of Ink Components in Ancient Manuscripts». *Restaurator*, 26, 105-17.
- Marx-Figini, Marianne (1986). «The Acid-Catalized Degradation of Cellulose in the Range of Medium and Low Degree of Polimerization». *Makromol. Chem.*, 187, 679-87.
- Stephens, Catherine H.; Barrett, Timothy; Whitmore, Paul M.; Wade, Jennifer A.; Mazurek, Joy; Schilling, Michael (2008). «Composition and Condition of Naturally Aged Papers». *JAIC*, 47, 201-15.
- Zaccaron, Sara (2009). *Studio sull'azione di inchiostri ferrogallici nella degradazione della carta* [tesi di Laurea Specialistica]. Venezia: Università Ca' Foscari Venezia.
- Zotti, Mirca; Ferroni, Alice; Calvini, Paolo (2011). «Mycological and FTIR Analysis of Biotic Foxing on Paper Substrates». *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65(4), 569-78.

