

Dalla tutela al restauro del patrimonio librario e archivistico

Storia, esperienze, interdisciplinarietà

a cura di Melania Zanetti

La chimica dei nanocomposti e la loro applicazione al restauro dei manoscritti

Giovanna Poggi, Nicole Bonelli, Rodorico Giorgi, Piero Baglioni
(Università degli Studi di Firenze, Italia)

Abstract Cellulose-based artifacts are susceptible to fast degradation due to the presence of detrimental components and to the action of environmental pollutants. As a result, the acidity of pristine material increases, promoting the acid-catalysed depolymerisation of cellulose that alters the mechanical properties of paper. In this paper, the use of innovative dispersions of alkaline earth metal hydroxide nanoparticles will be discussed as a method of counteracting the degradation of paper. The application of the most recent formulations of nanoparticles dispersions for the deacidification of artworks will be highlighted. Finally, the usage of innovative gel formulations for the cleaning of cellulose-based artworks will be discussed.

Sommario 1 Premessa. – 2 Breve introduzione alle nanotecnologie. – 3 La cellulosa: chimica e degrado. – 4 I trattamenti di deacidificazione. – 4.1 Trattamenti acquosi. – 4.2 Trattamenti non acquosi. – 5 Gel innovativi per la pulitura dei manoscritti. – 6 Conclusioni.

Keywords Nanotechnology. Deacidification. Cleaning. Cellulose. Nanoparticles.

1 Premessa

Un recente studio ha messo in luce quanto preoccupante, se non drammatica, sia la situazione in cui versa il patrimonio librario e archivistico mondiale: un terzo degli oggetti, infatti, si trova in condizioni tali da richiedere un intervento conservativo immediato, pena la perdita completa della loro fruibilità. Un ulteriore terzo raggiungerà tale stato in meno di cento anni. Appare, dunque, chiaro che la preservazione del patrimonio librario debba essere una priorità nel campo della conservazione dei beni culturali e che maggiori sforzi debbano essere profusi nella ricerca di soluzioni efficaci a tale scopo.

I materiali a base cellulosica sono soggetti all'azione concomitante di idrolisi acida e ossidazione che determinano in essi i noti fenomeni di corrosione e ingiallimento. Più nello specifico, le sostanze acide presenti nella carta catalizzano la depolimerizzazione della cellulosa, con conseguente perdita delle proprietà meccaniche originali del materiale. Al fine

Studi di archivistica, bibliografia, paleografia 4

DOI 10.14277/6969-215-4/SABP-4-21 | Submitted: 2018-01-30

ISBN [ebook] 978-88-6969-215-4 | ISBN [print] 978-88-6969-216-1

© 2018 |   Creative Commons 4.0 Attribution alone

di arginare questo fenomeno, occorre portare a termine un trattamento di deacidificazione, volto alla neutralizzazione delle sostanze acide presenti nel materiale. L'impiego di soluzioni acquose semi-sature di idrossido di calcio o soluzioni di bicarbonato di calcio risulta, ad oggi, il trattamento di deacidificazione largamente impiegato nel campo della conservazione dei beni librari. Tale intervento deve essere condotto esclusivamente su opere prive di componenti sensibili all'acqua. A partire dai primi anni di questo secolo, il CSGI (Consorzio per lo Sviluppo dei Sistemi a Grande Interfase) e il Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Firenze hanno proposto un metodo innovativo per la deacidificazione basato sull'impiego di dispersioni di nanoparticelle di idrossido di calcio o di magnesio in solventi organici. Dispersioni di nanoparticelle in alcol etilico o isopropilico sono state impiegate con successo per il trattamento di legno archeologico, di carta e di tela, e hanno dimostrato la loro efficacia anche se applicate su manoscritti contenenti inchiostri metallo-gallici. Negli ultimi anni, sono stati sviluppati nuovi formulati a base di nanoparticelle di idrossido di calcio disperse in cicloesano per la conservazione dei manoscritti moderni e contemporanei, i cui inchiostri sono spesso sensibili ai solventi a bassa polarità quali gli alcol a catena corta.

I vantaggi di questa nuova tipologia di trattamento deacidificante sono numerosi: innanzitutto, i solventi presenti nelle dispersioni sono in grado di penetrare all'interno del substrato in maniera efficace e rapida, con minime interazioni con i materiali originali. In aggiunta a ciò, le nanoparticelle alcaline, che sono altamente reattive a causa della loro alta area specifica, assicurano una rapida ed efficace neutralizzazione dell'acidità ed una conversione altrettanto veloce dell'eccesso in carbonato, a formare la cosiddetta riserva alcalina.

Per tutti questi motivi, le dispersioni di nanoparticelle alcaline in solventi organici sono un metodo semplice e relativamente economico per portare a termine un intervento di deacidificazione su opere a base cellulosa. Qualora opportunamente diffuso nel campo della conservazione della carta, tale metodo potrebbe essere un potente strumento per la salvaguardia del patrimonio archivistico e librario.

In appendice parleremo brevemente anche del contributo delle nanoscienze alla delicata operazione di pulitura di opere cartacee, soffermandoci sulle nuove classi di gel introdotte nel settore del restauro al fine di superare i limiti dei tradizionali metodi di intervento.

2 Breve introduzione alle nanotecnologie

Prima di affrontare la chimica dei nanocomposti e il loro impiego nella conservazione dei manoscritti, occorre fare una breve premessa relativamente alle nanotecnologie. L'uso dei termini *nanoscienze* e *nanotecnologie* si sta

oggi diffondendo nei più disparati settori. Tali termini si riferiscono a tutte quelle discipline che si occupano di materiali aventi dimensioni comprese tra 1 e 100 nanometri, ovvero di tutti quegli oggetti le cui dimensioni sono comprese tra un miliardesimo e un decimo di milionesimo di metro. La caratteristica più interessante di questa tipologia di materiali è quella di possedere proprietà molto diverse rispetto ai corrispettivi oggetti costituiti da unità più grandi. Quando una certa quantità di materia viene suddivisa in particelle aventi dimensioni nanometriche, il rapporto tra l'area superficiale di tutte le particelle e il volume totale da esse occupato, chiamato superficie specifica, aumenta in maniera significativa. Conseguentemente, materiali nanostrutturati presentano un'elevata reattività poiché espongono una superficie maggiore all'ambiente esterno.

Nel settore della scienza della conservazione dei beni culturali, l'impiego di soluzioni nanotecnologiche si è, in maniera sempre maggiore, andato affermando negli ultimi venti anni. Ciò ha comportato un ampliamento della gamma di soluzioni a disposizione dei restauratori che dispongono oggi di strumenti semplici e affidabili nati nell'ambito della scienza dei colloidi e dei materiali. Per citare alcuni esempi, silice colloidale (Mahltig et al. 2008), nanoparticelle inorganiche (Stepien et al. 1993) e alcossisilani (Wheeler et al. 2003) sono stati proposti per la conservazione di opere lapidee e lignee. In questo ambito, il contributo del Consorzio per lo Sviluppo dei Sistemi a Grande Interfase (CSGI) e Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Firenze è stato senza dubbio pionieristico: nanoparticelle alcaline, gel, microemulsioni e soluzioni micellari possono offrire una risposta a particolari problemi conservativi difficilmente affrontabili con i tradizionali metodi di intervento (Baglioni, Chelazzi 2013; Baglioni, Chelazzi, Giorgi 2015).

3 La cellulosa: chimica e degrado

La cellulosa è un polimero naturale ottenuto dalla successione di centinaia di unità ripetenti collegate tra loro da legami β -(1,4)-glicosidici. L'unità ripetente della cellulosa è chiamata cellobiosio ed è ottenuta dalla condensazione di due molecole di D-glucosio, con la seconda molecola rotata di 180° rispetto all'asse dell'anello glicosidico. La struttura che si ottiene è lineare, tanto che si è soliti parlare di catene di cellulosa.

Il numero medio di molecole di glucosio presenti in una catena di cellulosa è chiamato 'grado di polimerizzazione' (DP); esso è il rapporto tra il peso molecolare della catena di cellulosa e il peso molecolare della singola unità di glucosio. Il DP della cellulosa nativa può variare tra 7.000 e 15.000 (Fengel, Wegener 1984). Nell'ambito della conservazione dei beni culturali, è importante parlare di grado di polimerizzazione, poiché esso è strettamente legato alle proprietà meccaniche della cellulosa: maggiore è il DP, maggiore è la resistenza della struttura.

Le singole catene di cellulosa interagiscono tra loro formando la cosiddetta struttura sopramolecolare, all'interno della quale si possono distinguere due zone: i cristalliti, zone molto ordinate e dense, che sono difficilmente interessate dal degrado; e zone amorfe, meno ordinate e compatte, molto sensibili al deterioramento. La successione di cristalliti e zone amorfe costituisce le fibrille elementari, che sono legate insieme a formare le micro-fibrille. Le fibrille a loro volta vanno a costituire le fibre, che creano una struttura flessibile e resistente, scheletro di legno, lino, cotone, carta e di tutti gli altri materiali a base cellulosica.

La rottura, o idrolisi, del legame glicosidico è catalizzata dalla presenza di sostanze acide all'interno del materiale cellulosico. Tale processo, schematizzabile come una complessa reazione a tre passaggi (Harris 1975; Banait, Jencks 1991), ha luogo anche a temperatura ambiente e può portare alla completa distruzione della parte amorfa delle catene di cellulosa (Zhang, Bommuswamy, Sinnott 1994; Lundgaard et al. 2004). L'idrolisi del legame glicosidico è influenzata da numerosi fattori, quali la concentrazione di acido nel sistema, la temperatura, la quantità di acqua presente nel substrato e il grado di cristallinità della cellulosa. Come indicato in precedenza, la diminuzione della lunghezza media delle catene a seguito di un attacco acido determina una variazione della resistenza meccanica del materiale cellulosico (Orr et al. 1954). Per assicurare la conservazione di materiale a base cellulosica è necessario inibire questo processo degradativo.

Spesso nelle opere a base cellulosica sono presenti sostanze acide: ad esempio, è noto che gli inchiostri ferrogallici, usati in Europa dal medioevo fino ai primi decenni del secolo scorso, risultano spesso avere dei pH fortemente acidi per la presenza di acido solforico al loro interno. In aggiunta a ciò, molti processi di produzione della carta usati in passato erano basati sull'impiego di sostanze acide, sia per estrarre la cellulosa dalla pasta di legno, sia per collare i fogli, in maniera da renderli pronti a ricevere colori e inchiostri (Baty, Sinnott 2005; Chamberlain 2007). È stato inoltre recentemente dimostrato che la lignina presente in carte prodotte per via meccanica favorisce l'assorbimento di biossido di zolfo, precursore dell'acido solforico, dall'ambiente esterno (Bégin et al. 1998; Tse, Bégin, Kaminska 2002).

Acidità e ossidazione sono spesso interconnesse nel promuovere il degrado della cellulosa. L'ossidazione di alcuni gruppi funzionali lungo la catena di cellulosa può determinare l'apertura dell'anello glicosidico, fenomeno che, indebolendo i legami tra le unità ripetenti, favorisce il processo di idrolisi (Sharples 1954; Feller, Lee, Bogaard 2011). Dall'altra parte, l'ossidazione della cellulosa può portare alla formazione di sostanze acide, le quali possono innescare la rottura dei legami glicosidici. L'espressione 'effetto spirale' è stata coniata per descrivere questa interazione sinergica di ossidazione e idrolisi (Iversen 1989; Shanani, Harrison 2002). Come

vedremo più avanti, il degrado caratteristico di manoscritti realizzati con inchiostri ferrogallici è un esempio lampante delle drammatiche conseguenze dell'effetto spirale.

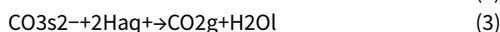
I processi di degrado dei materiali a base cellulosa sono fenomeni complessi, influenzati da numerosi fattori, e possono portare alla completa perdita delle proprietà originali dei materiali. I trattamenti conservativi non possono prevenire tutti questi cambiamenti, ma, se prontamente applicati, possono inibire i principali fenomeni di degrado, allungando la vita media delle opere d'arte a base cellulosa.

4 I trattamenti di deacidificazione

La carta è, senza dubbio, la tipologia di substrato a base cellulosa più diffusa e studiata. Per questo motivo, di seguito, si farà riferimento quasi esclusivamente a opere cartacee, sebbene quanto verrà detto relativamente ai metodi per loro conservazione possa essere esteso anche a qualsiasi bene culturale a base cellulosa.

Come il termine stesso indica, lo scopo di un trattamento di deacidificazione è quello di rimuovere le sostanze acide presenti nel substrato, neutralizzandole. Quando il valore di pH è intorno alla neutralità (tra 6,5 e 7,5 unità), sia l'idrolisi dei legami glicosidici, sia l'ossidazione sono fortemente sfavorite.

Gli idrossidi sono fra le sostanze più impiegate per la neutralizzazione dell'acidità; si tratta di materiali in grado di rilasciare ioni OH⁻; i quali, reagendo con gli ioni H⁺ dell'acido, producono una molecola di acqua (1). Qualora l'idrossido sia impiegato in quantità maggiore rispetto al necessario, esso si trasforma in carbonato, per reazione con l'anidride carbonica presente nell'atmosfera (2). Il carbonato, che costituisce la cosiddetta *riserva alcalina*, può neutralizzare le eventuali sostanze acide che si possono formare nuovamente in seguito all'invecchiamento naturale del foglio (3).



Alcuni trattamenti di deacidificazione impiegano precursori dell'idrossido, quali alcossidi o ossidi. Altri metodi, invece, si basano sull'impiego di carbonati o idrogenocarbonati. Le reazioni sopra riportate sono comunque alla base di tutti i trattamenti deacidificanti.

Un buon metodo di deacidificazione dovrebbe avere le seguenti caratteristiche: i solventi impiegati non dovrebbero essere tossici per l'operatore e pericolosi per l'ambiente; tutti i composti impiegati dal metodo dovrebbero essere inerti nei confronti dei materiali costituenti l'opera da trattare.

Prima dell'intervento, si è soliti valutare tale compatibilità mediante test preliminari. Occorre inoltre considerare il lato economico del trattamento, che assume particolare importanza qualora si debba intervenire su un elevato numero di campioni.

4.1 Trattamenti acquosi

Il metodo acquoso rappresenta, ancora oggi, una tipologia di intervento largamente impiegata nel campo della conservazione di libri e manoscritti. Tale intervento prevede l'immersione di fogli liberi in una soluzione neutralizzante costituita da bicarbonati o idrossidi di metalli alcalino-terrosi, quali calcio e magnesio. Secondo quanto riportato in letteratura, carte trattate con composti di magnesio risultano avere pH più alti di quelli misurati su opere trattate con sistemi a base di calcio (Neevel 2000).

I vantaggi di un trattamento di questo tipo sono evidenti: in ambiente acquoso l'agente neutralizzante ha un'elevata mobilità e questo può rendere il trattamento più efficace. Oltre a ciò, un lavaggio in acqua è in grado di solubilizzare parte delle sostanze originali che, nel tempo, sono ingiallite (Sequeira, Casanova, Cabrita 2006). Per questo motivo, dopo tale intervento, si è soliti procedere ad una operazione di collatura dei fogli (Giorgi, Bozzi, et al. 2005).

Di un trattamento acquoso, però, è opportuno menzionare anche alcuni possibili effetti collaterali: il dilavamento degli inchiostri o di altre sostanze originali sensibili all'acqua può danneggiare in maniera irrevocabile l'aspetto dell'opera. Oltre a ciò, occorre tenere a mente che il pH di soluzioni semi-sature di idrossido di calcio impiegate per la deacidificazione acquosa è molto alto. L'alta basicità catalizza la degradazione della cellulosa ossidata e può anche determinare il viraggio degli inchiostri per decomposizione dei complessi coloranti (Kolar 1997; Zappalà 1997; Neevel 2000; Malesič, Kolar, Strlič 2002; Sequeira, Casanova, Cabrita 2006; Stefanis, Panayiotou 2007).

4.2 Trattamenti non acquosi

Nei trattamenti non acquosi il veicolo per l'agente deacidificante è costituito da un solvente diverso dall'acqua. I solventi organici impiegati sono solitamente meno polari dell'acqua e, per questo motivo, più inerti nei confronti di inchiostri, coloranti e sostanze usate per la collatura (Sequeira, Casanova, Cabrita 2006). Spesso tali metodi possono essere impiegati anche su volumi interi, poiché compatibili con legature e coperte, per la realizzazione dei cosiddetti interventi di deacidificazione di massa.

4.2.1 Dispersioni di nanoparticelle alcaline

L'impiego di dispersioni di nanoparticelle alcaline in solventi a bassa polarità per la deacidificazione di opere a base cellulosica fu proposto per la prima volta dai ricercatori del CSGI e Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Firenze. Questo metodo è stato impiegato con successo sul legno archeologico (Giorgi, Chelazzi, Baglioni 2005; Chelazzi, Giorgi, Baglioni 2006a, 2006b; Giorgi et al. 2006; Poggi et al. 2016), sul legno degli somieri e delle casse armoniche degli organi (Giorgi et al. 2009) e su svariate tipologie di carta e tela (Giorgi et al. 2002; Giorgi et al. 2005; Poggi et al. 2010; Poggi, Baglioni, Giorgi 2011; Coccolini et al. 2011; Poggi et al. 2014; Poggi et al. 2016). Il metodo è stato apprezzato dalla comunità scientifica che si occupa della salvaguardia di opere d'arte a base cellulosica (Ball 2002) e svariati gruppi di ricerca hanno avuto modo di testarne l'efficacia su carta e tela (Sequeira, Casanova, Cabrita 2006; Stefanis, Panayiotou 2007, 2008; Bastone et al. 2017).

Prima di procedere oltre, occorrerà introdurre brevemente il termine 'dispersione', che ad alcuni potrà risultare poco familiare. Una dispersione è costituita da una fase liquida e una fase solida. La fase liquida, il cosiddetto mezzo disperdente, nel caso specifico è costituita da un alcol a catena corta, ad esempio l'alcol isopropilico, o da un solvente apolare. All'interno di questo solvente è sospesa la fase dispersa che, nel nostro caso, è costituita da nanoparticelle di idrossido di calcio o di idrossido di magnesio. Le nanoparticelle diffondono la luce visibile in ogni direzione dello spazio rendendo le dispersioni più o meno opalescenti, a seconda della concentrazione di fase dispersa nel liquido. Un'altra caratteristica delle nanoparticelle impiegate è la loro cristallinità: esse, infatti, se osservate al microscopio elettronico, si presentano come sottili piastrelle esagonali. Tale è, infatti, l'*habitus* che assumono portlandite e brucite, le fasi cristalline di idrossido di calcio e di idrossido di magnesio. Il diametro medio delle particelle presenti nelle dispersioni per la deacidificazione va da 50 a 300 nm, a seconda della strategia di sintesi impiegata per ottenerle (fig. 1).

Uno dei vantaggi legati all'uso di questi sistemi è la dimensione delle particelle. Più piccole sono le particelle, maggiore è la loro area specifica ovvero la quantità di superficie a contatto con l'ambiente esterno. Maggiore è la superficie esposta, più veloci sono le reazioni di neutralizzazione dell'acido e di trasformazione dell'eccesso di idrossido in carbonato.

Le dimensioni ridotte delle particelle sono anche in grado di assicurare un'omogenea ed efficace penetrazione all'interno dei substrati cellulosici, la cui porosità è una variabile molto difficile da controllare. Non di rado, a seguito di trattamenti deacidificanti con particelle micrometriche, si possono riscontrare sbiancamenti superficiali (Pauk 1996; Wagner, Bulska, Sobucki 2008; Buchanan et al. 2010). Essi, non solo rappresentano un danno estetico all'opera, ma implicano che l'azione deacidificante sia limitata

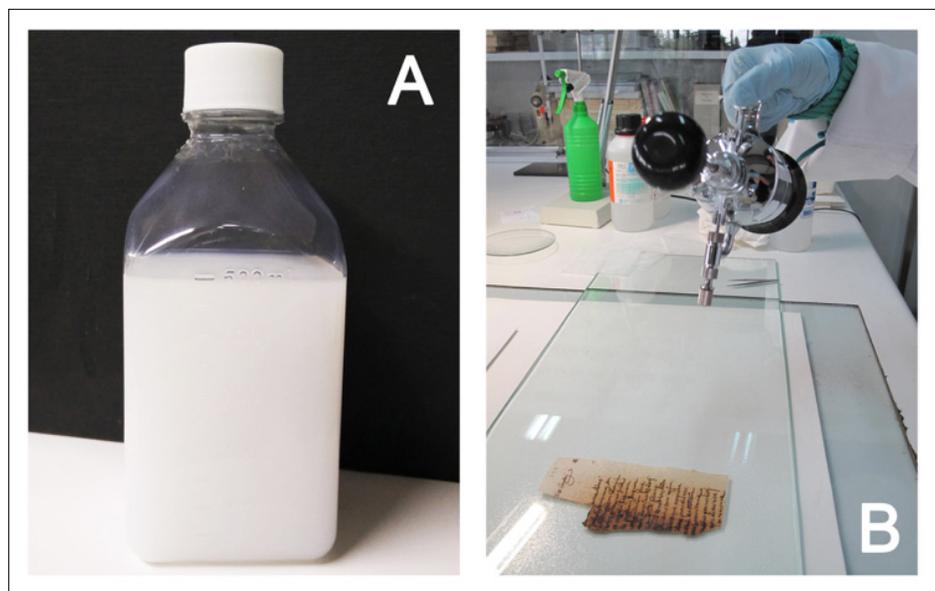


Figura 1. A) Dispersione di nanoparticelle di idrossido di calcio in etanolo. B) Applicazione di particelle su un manoscritto ferrogallico mediante spray. (Stampata con il permesso di SELIDO at IPCE, Instituto del Patrimonio Cultural de España, Madrid)

alla superficie dell'opera. In questi casi può essere consigliabile l'impiego di particelle mille volte più piccole, al fine di garantire un'ottima penetrazione nel substrato e una omogenea distribuzione tra le fibre cellulosiche.

La scelta di solventi organici meno polari dell'acqua, come detto in precedenza, può garantire una maggiore inerzia rispetto ai materiali originali dell'opera. In particolare, l'uso di alcol a catena corta permette di intervenire su manoscritti realizzati con inchiostri ferrogallici, mentre le formulazioni più recenti, in cui il mezzo disperdente è il cicloesano, possono essere impiegate in presenza di inchiostri moderni e contemporanei.

4.2.1.1 Casi studio: nanoparticelle di idrossido di calcio per la carta

I primi test applicativi di nanoparticelle di idrossido di calcio disperse in alcol isopropilico per la deacidificazione risalgono a circa quindici anni fa (Giorgi et al. 2002). La sintesi impiegata per l'ottenimento delle particelle è una co-precipitazione in fase omogenea, che ha permesso di ottenere oggetti con diametro medio di 260 nm e area specifica di 30 m²/g. L'alcol isopropilico scelto come mezzo disperdente ha una bassa tensione superficiale, ed è dunque un ottimo agente veicolante per le particelle. Inoltre, co-

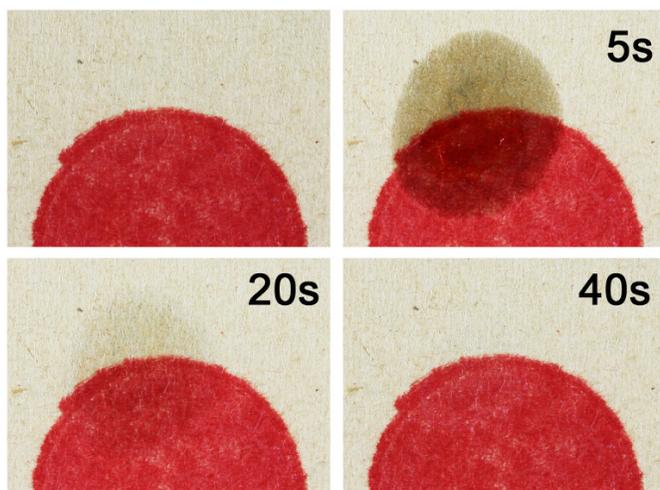


Figura 2. Test di compatibilità tra cicloesano e pennarello. Il solvente, applicato a goccia, non provoca la solubilizzazione del colore ed evapora rapidamente

me verificato mediante microscopia a scansione elettronica, esso assicura una totale compatibilità con il substrato celluloso. La dispersione alcalina è stata applicata su alcune carte acide del XIV, XVII e XIX secolo, le quali sono state poi studiate al microscopio elettronico per valutare l'adesione delle particelle alle fibre cellulosiche e la loro distribuzione all'interno della matrice porosa. Misure di pH hanno permesso di verificare la capacità neutralizzante della dispersione; i campioni, infatti, avevano un pH di partenza compreso tra 4,7 e 5,9, che, a seguito del trattamento, si è stabilizzato a valori ottimali per la conservazione della carta. Questi valori sono dovuti anche alla formazione della riserva alcalina, ovvero alla trasformazione dell'idrossido in eccesso in carbonato di calcio. Tale trasformazione, valutata mediante spettri FT-IR, ha richiesto circa due settimane.

Come precedentemente indicato, uno dei risultati più interessanti ottenuti recentemente è stata la messa a punto di dispersioni alcaline in solventi apolari. Questi sistemi sono stati sviluppati appositamente per interventi conservativi su manoscritti e disegni realizzati con tecniche moderne e contemporanee, per i quali l'impiego degli alcol a catena corta è fortemente sconsigliato (fig. 2).

La fase di sviluppo delle formulazioni ci ha permesso di selezionare il cicloesano come mezzo disperdente più adatto per la preparazione di questi sistemi. Tale solvente si è dimostrato completamente inerte nei confronti della quasi totalità dei fluidi scrittori attualmente disponibili in commercio. Dopo numerosi test preliminari, si è presentata l'occasione di applicare questo formulato su un'opera di Stefano Arienti, intitolata *Picasso*, appartenente a una collezione privata (Poggi, Giorgi, et al. 2016).

L'opera è costituita da 100 disegni su carta, realizzati dall'artista sul retro di un catalogo di una mostra del pittore spagnolo. Alcuni di questi disegni presentano bruciature, fori e increspature, con cui l'artista ha voluto trasmettere la sua poetica e il suo messaggio. Per questo motivo l'intervento non avrebbe in alcun modo dovuto modificare tali effetti. Come dimostrato tramite RTI (Reflectance Transformation Imaging) l'applicazione della dispersione alcalina in cicloesano non ha alterato la morfologia originale dell'opera. Inoltre, come previsto, le nanoparticelle di idrossido di calcio hanno stabilizzato il pH dell'opera a valori prossimi alla neutralità. Questo nuovo formulato può quindi permettere di realizzare interventi anche su opere la cui conservazione resta, al momento, largamente inesplorata.

4.2.1.2 Casi studio: nanoparticelle di idrossido di magnesio per la carta

Risale al 2005 il primo studio relativo all'applicazione di nanoparticelle di idrossido di magnesio su carte acide (Giorgi et al. 2005). Composti a base di magnesio sono alla base di Wei T'o e Bookkeeper, due metodi di deacidificazione molto noti a livello internazionale (Smith 1987; Zumbühl, Wuelfert 2001). Alcuni studiosi ritengono che i trattamenti a base di magnesio siano da preferirsi a quelli a base di calcio, poiché il carbonato di magnesio viene ritenuto capace di inibire la foto-ossidazione della cellulosa (Malešič et al. 2005). Le nanoparticelle di magnesio impiegate in questo studio del 2005 sono state ottenute mediante sintesi in fase omogenea e avevano un diametro medio di 50 nm e un'area specifica di 120 m²/g. La loro azione deacidificante è stata comparata con quella ottenuta con il metodo Wei T'o. Dopo l'applicazione, i campioni di carta sono stati sottoposti a invecchiamento artificiale, al fine di valutare l'azione protettiva dei due metodi nei confronti della cellulosa. La valutazione dello stato di conservazione della carta è stata effettuata mediante misure del grado di polimerizzazione (DP) e della resistenza meccanica. I migliori risultati in termini di resistenza all'invecchiamento sono stati ottenuti sui sistemi deacidificati con le dispersioni di nanoparticelle di idrossido di magnesio. I sistemi trattati con Wei T'o sono risultati meno protetti dall'invecchiamento, forse a causa della necessaria trasformazione del precursore in idrossido di magnesio (e poi in carbonato).

Nanoparticelle di idrossido di magnesio sono anche state impiegate su manoscritti contenenti inchiostri ferrogallici (Poggi et al. 2010; Poggi, Baglioni, Giorgi 2011). Come indicato in precedenza, gli inchiostri ferrogallici sono in grado di innescare nella carta quel complesso di reazioni dovute all'azione sinergica di idrolisi acida e ossidazione, con effetti devastanti sul materiale cellulosico. Impiegati per secoli in Europa (Del Carmine et al. 1996), questi fluidi scrittori sono ottenuti dalla reazione del solfato di ferro con l'acido gallico, a seguito della quale si producono il complesso

colorante dell'inchiostro e l'acido solforico. L'acido, come spiegato nelle pagine precedenti, è in grado di catalizzare l'idrolisi della cellulosa, mentre gli ioni ferro, solitamente presenti in largo eccesso, sono responsabili della formazione di radicali liberi per mezzo della reazione di Fenton. I radicali liberi sono coinvolti nell'ossidazione della cellulosa. La combinazione di questi meccanismi provoca la perdita di resistenza meccanica tipica dei manoscritti con inchiostri ferrogallici; in essi non è raro trovare perforazioni in corrispondenza delle zone più ricche di inchiostro. Per ovviare a questo problema, sono stati proposti alcuni metodi conservativi basati sull'impiego di sostanze antiossidanti seguito da un trattamento per la neutralizzazione dell'acidità (Malešič et al. 2005a, 2005b; Kolar et al. 2005; Neevel 1995, 2000). In alcuni studi recenti è stato dimostrato che l'attività catalitica degli ioni ferro è massima a pH 8, ma è quasi totalmente assente intorno alla neutralità (Strlič et al. 2003). Sulla base di queste evidenze scientifiche, si è deciso di utilizzare le dispersioni di nanoparticelle alcaline per neutralizzare l'acidità e, al contempo, rallentare i processi di ossidazione dovuti agli ioni ferro, realizzando, con un solo trattamento, l'inibizione di idrolisi acida e ossidazione.

Questa ipotesi di partenza è stata validata grazie ad alcune prove condotte su campioni modello; tali prove hanno dimostrato in maniera incontrovertibile che la stabilizzazione del pH intorno alla neutralità garantisce alla cellulosa una migliore resistenza all'invecchiamento idrotermico. A seguito di un trattamento idrotermico, infatti, i campioni non deacidificati si presentano fragili e ingialliti, mentre i sistemi neutralizzati hanno caratteristiche meccaniche ed estetiche molto simili a quelle dei campioni non invecchiati. Le misure del grado di polimerizzazione e del pH eseguite su tutti i sistemi, prima e dopo l'invecchiamento accelerato, hanno confermato quanto emerso dalla valutazione puramente estetica dei campioni (fig. 3).

5 Gel innovativi per la pulitura dei manoscritti

Abbiamo visto come la deacidificazione rappresenti un intervento fondamentale per la conservazione di manoscritti e altre opere a base cellulosa. È però indubbio che questa non sia la sola operazione di restauro solitamente portata a termine dai conservatori. Di seguito affronteremo, seppur brevemente, il recente contributo delle nanotecnologie alla pulitura di opere cartacee.

Nel campo del restauro la pulitura è probabilmente una delle operazioni più comuni, ma, al contempo, più complesse. Lo scopo della pulitura è la rimozione di sostanze indesiderate dall'opera d'arte. Al fine di ridurre al minimo l'interazione tra fluido pulente e opera d'arte, si è soliti, ormai da svariati anni, intervenire impiegando sistemi addensati, solitamente indicati con il termine 'gel'. I gel sono sistemi capaci di trattenere al loro

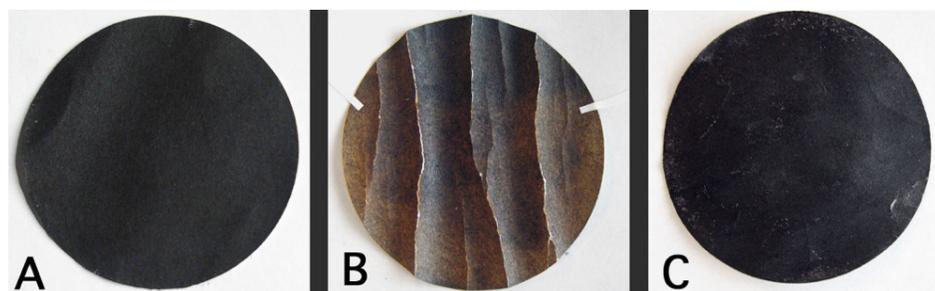


Figura 3. Confronto tra sistemi contenenti inchiostro ferrogallico prima e dopo l'invecchiamento artificiale. A) Campione non trattato e non invecchiato. B) Campione non trattato e invecchiato artificialmente. C) Campione deacidificato e invecchiato artificialmente

interno grandi quantità di liquido, che può essere rilasciato, più o meno velocemente, dopo il contatto degli stessi con un substrato. I sistemi gel tradizionalmente impiegati per la pulitura di opere su carta possono presentare però alcuni limiti applicativi: sistemi addensati ottenuti mediante derivati della cellulosa, come ad esempio il Klucel, risultano difficilmente rimovibili dopo l'applicazione, poiché poco coerenti; altri sistemi, come ad esempio il Gellano, hanno un potere ritentitivo che in alcuni casi può non essere sufficientemente elevato. Allo scopo di superare tali limiti applicativi, sono state recentemente messe a punto diverse nuove classi di gel ritentivi (fig. 4). La prima, sviluppata nell'ambito del progetto europeo Nanoforart, è costituita da gel chimici rigidi a base di pHEMA/PVP. Questi sistemi sono stati impiegati con successo per operazioni di pulitura di opere sensibili all'acqua (Domingues et al. 2013, 2014). In particolare, questa tipologia di gel ha dimostrato di essere efficace nella rimozione di depositi superficiali e di adesivi vinilici da materiale cartaceo (Poggi et al. 2013). I gel a base di pHEMA/PVP possono inoltre essere caricati con vari fluidi pulenti a base acquosa, come ad esempio soluzioni enzimatiche per la rimozione di adesivi a base di amido (Mazzuca et al. 2017). Più recentemente, nell'ambito del progetto europeo Nanorestart, sono stati sviluppati alcuni organogel chimici, a base di polimetilmetacrilato (pMMA). Gli organogel sono particolarmente adatti per la pulitura di oggetti in cui il contatto con acqua, seppur mediato da mezzi altamente ritentivi quali i gel, deve assolutamente essere evitato, o per la rimozione di materiali estremamente idrofobici, come ad esempio la cera (Pianorsi et al. 2017). La prima classe di idrogel è già disponibile in commercio, mentre la sperimentazione è ancora in corso sugli organogel chimici.



Figura 4. Gel di pHEMA/PVP durante un test applicativo per la rimozione di sporco artificiale da una stampa su carta. Si noti in particolare la trasparenza dei sistemi, che assicura un controllo totale dell'intervento di pulitura

6 Conclusioni

La depolimerizzazione della cellulosa, catalizzata dalla presenza di sostanze acide, determina una riduzione della resistenza meccanica originale dei materiali cartacei. La neutralizzazione di queste sostanze può essere efficacemente portata a termine tramite l'uso di dispersioni di nanoparticelle alcaline in solventi organici. Questi sistemi presentano una migliore efficienza rispetto ai metodi acquosi tradizionalmente impiegati nel settore della conservazione della carta, poiché garantiscono una più alta compatibilità con inchiostri, sostanze di collatura e additivi presenti nella carta. Il metodo è semplice, efficace e relativamente economico. Il trasferimento alla pratica di laboratorio di questo strumento basato sulle nanotecnologie può rappresentare un passaggio fondamentale per il progresso della conservazione di opere d'arte a base cellulosica. Qualora opportunamente diffuso nel campo della conservazione della carta, infatti, tale metodo potrebbe essere un potente strumento per la salvaguardia del patrimonio archivistico e librario.

Ringraziamenti

Gli autori desiderano ringraziare Claudius Vinicius Schettino, Barbara Cattaneo e Antonio Mirabile per le stimolanti discussioni sulla conservazione della carta. Questo lavoro è stato portato a termine grazie al sostegno finanziario del CSGI e della Comunità Europea (progetto Nanoforart - FP7-ENV-NMP-2011/282816 e progetto Nanorestart - H2020-646063).

Bibliografia

- Baglioni, Piero; Chelazzi, David (eds.) (2013). *Nanoscience for the Conservation of Works of Art*. London: The Royal Society of Chemistry.
- Baglioni, Piero; Chelazzi, David; Giorgi, Rodorico (2015). *Nanotechnologies in the Conservation of Cultural Heritage. A Compendium of Materials and Techniques*. Heidelberg; New York London: Springer.
- Ball, Philip (2002). «Nanoparticles Save Paper. A Sprinkling of Slaked Lime Conserves Old Documents». *Nature Science Update News*, October 22.
- Banait, Narinder; Jencks, William (1991). «Reactions of Anionic Nucleophiles with α -D-glucopyranosyl Fluoride in Aqueous Solution Through a Concerted, Andn (sn2) Mechanism». *Journal of the American Chemical Society*, 113(21), 7951-8.
- Bastone, Stella; Chillura Martino, Delia F.; Renda, Vincenzo; Saladino, Maria Luisa; Poggi, Giovanna; Caponetti, Eugenio (2017). «Alcoholic Nanolime Dispersion Obtained by the Insolubilisation-precipitation Method and Its Application for the Deacidification of Ancient Paper». *Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects*, 513, 241-9.
- Baty, John William; Sinnott, Michael L. (2005). «The Kinetics of the Spontaneous, Proton- and Al^{III}-catalysed Hydrolysis of 1,5-anhydrocellobitol. Models for Cellulose Depolymerization in Paper Aging and Alkaline Pulping, and a Benchmark for Cellulase Efficiency». *Canadian Journal of Chemistry*, 83(9), 1516-24.
- Bégin, Paul; Deschâtelets, Sylvie; Grattan, David; Gurnagul, Norayr; Iraci, Joe; Kaminska, Elzbieta; Woods, Donna; Zou, Xuejun (1998). «The Impact of Lignin on Paper Permanence. A Comprehensive Study of the Ageing Behaviour of Handsheets and Commercial Paper Samples». *Restaurator*, 19(3), 135-54.
- Buchanan, Sally; Bennett, Wendy; Domach, Michael; Melnick, Susan; Tancin, Charlotte; Whitmore, Paul (2010). «An Evaluation of the Bomokkeeper Mass Deacidification Process. Technical Evaluation Team Report for the Preservation Directorate, Library of Congress» [online].

- URL <https://www.loc.gov/preservation/resources/rt/bookkeeper.pdf> (2018-03-12).
- Chamberlain, Daven (2007). «Anion Mediation of Aluminium-catalysed Degradation of Paper». *Polymer Degradation and Stability*, 92(7), 1417-20.
- Chelazzi, David; Giorgi, Rodorico; Baglioni, Piero (2006a). «Nanotechnologies for the Conservation of Waterlogged Wood. The Vasa Case Studies». *Proceedings of the Heritage, Weathering and Conservation Conference - HWC-2006*. London: Taylor & Francis; A.A. Balkema Publishers, 792-802.
- Chelazzi, David; Giorgi, Rodorico; Baglioni, Piero (2006b). «Nanotechnology for Vasa Wood De-Acidification». *Macromolecular Symposia*, 238(1), 30-6.
- Coccolini, Gabriele; Giorgi, Rodorico; Micheli, Sara; Poggi, Giovanna; Rizzi, Maria (2011). «Le trecentoventiquattro incisioni de' *I Ritratti di Pittori Celebri* di Carlo Lasinio. Deacidificazione con nanotecnologie e rinforzo strutturale su tavolo a bassa pressione». *IX Congresso Nazionale IGIIC = Lo Stato dell'Arte* (Cosenza, 13-15 Ottobre 2011). Firenze: Nardini Editore, 77-82.
- Del Carmine, P.; Giuntini, L.; Hooper, W.; Lucarelli, F.; Mandò, P.A. (1996). «Further Results from PIXE Analysis of Inks in Galileo's Notes on Motion». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. Beam Interactions with Materials and Atoms*, 113(1-4), 354-8.
- Domingues, Joana; Bonelli, Nicole; Giorgi, Rodorico; Fratini, Emiliano; Gorel, Florence; Baglioni, Piero. (2013). «Innovative Hydrogels Based on Semi-interpenetrating p(HEMA)/PVP Networks for the Cleaning of Water-sensitive Cultural Heritage Artifacts». *Langmuir*, 29(8), 2746-55.
- Domingues, Joana; Bonelli, Nicole; Giorgi, Rodorico; Baglioni, Piero (2014). «Chemical Semi-IPN Hydrogels for the Removal of Adhesives from Canvas Paintings». *Applied Physics A*, 114(3), 705-10.
- Feller R.L.; Lee S.B.; Bogaard J. (2011). «The Kinetics of Cellulose Deterioration». *Advances in Chemistry. American Chemical Society*, 212, 329-47.
- Fengel, Dietrich; Wegener, Gert (1984). *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin; New York: Walter De Gruyter.
- Giorgi, Rodorico; Dei, Luigi; Ceccato, Massimo; Schettino, Claudius; Baglioni, Piero (2002). «Nanotechnologies for Conservation of Cultural Heritage. Paper and Canvas Deacidification». *Langmuir*, 18(21), 8198-203.
- Giorgi, Rodorico; Bozzi, Claudio; Dei, Luigi; Gabbiani, Chiara; Ninham, Barry W; Baglioni, Piero (2005). «Nanoparticles of Mg(OH)₂. Synthesis and Application to Paper Conservation». *Langmuir*, 21(18), 8495-501.
- Giorgi, Rodorico; Chelazzi, David; Baglioni, Piero (2005). «Nanoparticles of Calcium Hydroxide for Wood Conservation. The Deacidification of the Vasa Warship». *Langmuir*, 21(23), 10743-8.

- Giorgi, Rodorico; Chelazzi, David; Baglioni, Piero (2006). «Conservation of Acid Waterlogged Shipwrecks. Nanotechnologies for De-acidification». *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 83(4), 567-71.
- Giorgi, Rodorico; Chelazzi, David; Fratini, Emiliano; Langer, Sarka; Niklasson, Annika; Rådemar, Maria; Svensson, Jan-Erik; Baglioni, Piero (2009). «Nanoparticles of Calcium Hydroxide for Wood Deacidification. Decreasing the Emissions of Organic Acid Vapors in Church Organ Environments». *Journal of Cultural Heritage*, 10(2), 206-13.
- Harris, John (1975). «Acid Hydrolysis and Dehydration Reactions for Utilizing Plant Carbohydrates». *Applied Polymer Symposia*, 28, 131.
- Iversen, Tommy (1989). «Oxidative Decomposition of the Polysaccharide Components of the Paper» [online]. *Ageing/Degradation of Paper. A Literature Survey*, 43-7. URL https://riksarkivet.se/sve/publikationer/filer/ageing_degradation-of-paper-a-literature-survey.pdf (2018-03-12).
- Kolar, Jana (1997). «Mechanism of Autoxidative Degradation of Cellulose». *Restaurator*, 18(4), 163-76.
- Kolar, Jana; Šala, Martin; Strlič, Matija; Šelih, Vid Simon (2005). «Stabilisation of Paper Containing Iron-Gall Ink with Current Aqueous Processes». *Restaurator*, 26(3), 181-9.
- Lundgaard, Lars; Hansen, Walter; Linhjell, Dag; Painter, Terence (2004). «Aging of Oil-impregnated Paper in Power Transformers». *Power Delivery, IEEE Transactions On*, 19(1), 230-9.
- Mahltig, Boris; Swaboda, Christiane; Roessler, Albert; Böttcher, Horst (2008). «Functionalising Wood by Nanosol Application». *Journal of Materials Chemistry*, 18(27), 3180-92.
- Malesič, Jasna; Kolar, Jana; Strlič, Matija (2002). «Effect of pH and Carbohydrates on the Degradation of Alkaline Paper Factors Affecting Ageing of Alkaline Paper». *Restaurator*, 23(3), 145-53.
- Malešič, Jasna; Kolar, Jana; Strlič, Matija; Kočar, Drago; Fromageot, Dominique; Lemaire, J.; Haillant, O. (2005a). «Photo-induced Degradation of Cellulose». *Polymer Degradation and Stability*, 89(1), 64-9.
- Malešič, Jasna; Kolar, Jana; Strlič, Matija; Polanc, Slovenko. (2005b). «The Use of Halides for Stabilisation of Iron Gall Ink Containing Paper. The Pronounced Effect of Cation». *e-Preservation Science*, 2, 13-18.
- Malesič, Jasna; Strlič, Matija; Kolar, Jana; Polanc, Slovenko (2005c). «The Influence of Halide and Pseudo-Halide Antioxidants in Fenton-like Reaction Systems Containing Copper(II) Ions». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 241(1-2), 126-32.
- Mazzuca, Claudia; Poggi, Giovanna; Bonelli, Nicole; Micheli, Laura; Baglioni, Piero; Palleschi, Antonio (2017). «Innovative Chemical Gels Meet Enzymes. A Smart Combination for Cleaning Paper Artworks». *Journal of Colloid and Interface Science*, 502, 153-64.

- Neevel, Johan G. (1995). «Phytate: A Potential Conservation Agent for the Treatment of Ink Corrosion Caused by Iron-gall Inks». *Restaurator*, 16(3), 143-60.
- Neevel, Johan (2000). «(Im)possibilities of the Phytate Treatment». Neevel, Johan (ed.), *Contributions to Conservation. Research in Conservation at the Netherlands Institute for Cultural Heritage (ICN Instituut Collectie Nederland)*. London: James & James, 127-34.
- Orr, Rollin S.; Weiss, Louis C.; Humphreys, Geraldine C.; Mares, Trinidad; Grant, James N. (1954). «Degradation of Cotton Fibers and Yarns by Heat and Moisture». *Textile Research Journal*, 24(5), 399-406.
- Pauk, Sophia. (1996). «Bookkeeper Mass Deacidification Process. Some Effects on 20th-century Library Material». *Abbey Newsletter*, 20, 50-3.
- Pianorsi, Maria Diletta; Raudino, Martina; Bonelli, Nicole; Chelazzi, David; Giorgi, Rodorico; Fratini, Emiliano; Baglioni, Piero (2017). «Organogels for the Cleaning of Artifacts». *Pure and Applied Chemistry*, 69, 3-17.
- Poggi, Giovanna; Baglioni, Piero; Giorgi, Rodorico (2011). «Alkaline Earth Hydroxide Nanoparticles for the Inhibition of Metal Gall Ink Corrosion». *Restaurator*, 32(3), 247-73.
- Poggi, Giovanna; Domingues, Joana; Bonelli, Nicole; Giorgi, Rodorico; Baglioni, Piero (2013). «Nanomateriali innovativi per la conservazione dei beni culturali. Idrogel ad alta ritenzione per la pulitura delle opere d'arte. L'intervento sul Globo Terrestre della Biblioteca Civica Angelo Mai di Bergamo». *Bergomum: Bollettino della Biblioteca Civica Angelo Mai di Bergamo (anno 107)*. Bergamo: Biblioteca Angelo Mai, 209-26.
- Poggi, Giovanna; Giorgi, Rodorico; Toccafondi, Nicola; Katzur, Verena; Baglioni, Piero (2010). «Hydroxide Nanoparticles for Deacidification and Concomitant Inhibition of Iron-Gall Ink Corrosion of Paper». *Langmuir*, 26(24), 19084-90.
- Poggi, Giovanna; Giorgi, Rodorico; Mirabile, Antonio; Xing, Huiping; Baglioni, Piero (2016). «A Stabilizer-Free Non-polar Dispersion for the Deacidification of Contemporary Art on Paper». *Journal of Cultural Heritage*, 26, 44-52.
- Poggi, Giovanna; Toccafondi, Nicola; Chelazzi, David; Canton, Patrizia; Giorgi, Rodorico; Baglioni, Piero (2016). «Calcium Hydroxide Nanoparticles from Solvothermal Reaction for the Deacidification of Degraded Waterlogged Wood». *Journal of Colloid and Interface Science*, 473, 1-8.
- Poggi, Giovanna; Toccafondi, Nicola; Melita, Lucia Noor; Knowles, Jonathan; Bozec, Laurent; Giorgi, Rodorico; Baglioni, Piero; Baglioni, Piero (2014). «Calcium Hydroxide Nanoparticles for the Conservation of Cultural Heritage. New Formulations for the Deacidification of Cellulose-based Artifacts». *Applied Physics A*, 114(3), 685-93.

- Sequeira, S; Casanova, C; Cabrita, E. (2006). «Deacidification of Paper Using Dispersions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Nanoparticles in Isopropanol. Study of Efficiency». *Journal of Cultural Heritage*, 7(4), 264-72.
- Shanani, CJ; Harrison, G. (2002). «Spontaneous Formation of Acids in the Natural Aging of Paper». Daniels, V.; Donnithorne, A.; Smith, P. (eds.), *Works of Art on Paper. Books, Documents and Photographs*. London: International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 189-92.
- Sharples, A. (1954). «The Hydrolysis of Cellulose Part II. Acid Sensitive Linkages in Egyptian Cotton». *Journal of Polymer Science*, 14(73), 95-104.
- Smith, R.D. (1987). «Mass Deacidification at the Public Archives of Canada». Petherbridge, Guy (ed.), *Conservation of Library and Archives Materials and the Graphic Arts*. London: Butterworths.
- Stefanis, Emmanuel; Panayiotou, Costas (2007). «Protection of Lignocellulosic and Cellulosic Paper by Deacidification with Dispersions of Micro- and Nano-particles of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in Alcohols». *Restaurator*, 28(3), 185-200.
- Stefanis, Emmanuel; Panayiotou, Costas (2008). «Study of the Photochemical Stability of Paper Deacidified with Dispersions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Nanoparticles in Alcohols». *Restaurator*, 29(2), 125-38.
- Stepien, P; Kozlowsky, R; Tokarz, M. (1993). «Gypstop-Colloidal Silica for Protective Coating of Porous Building Materials. Practical Experience at the Wawel Castle, Cracow, Poland». Brebbia, C.A.; Frewer, R.J.B. (eds.), *Structural Repair and Maintenance of Historical Buildings III*. Southampton: Computational Mechanics Publications, 304-10.
- Strlič, Matija; Kolar, Jana; Šelih, Vid; Kocar, Drago; Pihlar, Boris (2003). «A Comparative Study of Several Transition Metals in Fenton-like Reaction System at Circum-neutral». *Acta Chim. Slov.*, 50, 619-32.
- Tse, S.; Bégin, P.; Kaminska, E. (2002). *Highlights of Paper Research at the Canadian Conservation Institute*. London: International Institution for Conservation of Historic and Artistic Works, 193-8.
- Wagner, Barbara; Bulska, Ewa; Sobucki, Wladyslaw (2008). «Magnesium Distribution in Paper Subjected to Deacidification Investigated by Means of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy». *Journal of Cultural Heritage*, 9(1), 60-5.
- Wheeler, G.; Mendez-Vivar, J.; Fleming, S. (2003). «The Use of Modified Zr-n-propoxide in the Consolidation of Calcite. A Preliminary Study Focused into the Conservation of Cultural Heritage». *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26(1/2/3), 1233-7.
- Zappalà, Mariagrazia Plossi (1997). «Conservation of Acid Paper. Studies Carried out in the Chemistry Laboratory of the Istituto Centrale per la Patologia del Libro». *Restaurator*, 18(1), 12-24.
- Zhang, Yulei; Bommuswamy, Jeyashri; Sinnott, Michael L. (1994). «Kinetic Isotope Effect Study of Transition States for the Hydrolyses of Alpha-

and Beta-Glucopyranosyl Fluorides». *Journal of the American Chemical Society*, 116(17), 7557-63.

Zumbühl, S; Wuelfert, S. (2001). «Chemical Aspects of the Bookkeeper Deacidification of Cellulosic Materials. The Influence of Surfactants». *Studies in Conservation*, 46(3), 169-80.

