

## DEACIDIFICAZIONE DI DOCUMENTI CARTACEI MEDIANTE DISPERSIONI NON ACQUOSE DI NANOPARTICELLE ALCALINE

**Rodorigo Giorgi\*, Giovanna Poggi\*\*, Piero Baglioni\*\*\***

\* Ricercatore, CSGI-Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Firenze, Via della Lastruccia 3, 50019, Sesto Fiorentino, tel:055 4573050, e-mail: giorgi@csgi.unifi.it

\*\* Dottoranda di ricerca, CSGI-Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Firenze, Via della Lastruccia 3, 50019, Sesto Fiorentino, tel:055 4573031, e-mail: poggi@csgi.unifi.it

\*\*\* Professore Ordinario, CSGI-Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Firenze, Via della Lastruccia 3, 50019, Sesto Fiorentino, tel:055 4573033, e-mail: baglioni@csgi.unifi.it

### Abstract

E' ben noto che l'acidità costituisce una grave forma di degrado del materiale cartaceo; essa, infatti, promuove i fenomeni di depolimerizzazione della cellulosa, con conseguente perdita delle tipiche proprietà meccaniche del foglio. I trattamenti di deacidificazione costituiscono pertanto la misura di restauro conservativo più diffusa e studiata.

A tutt'oggi, nel campo del restauro del materiale cartaceo, sono impiegati principalmente i trattamenti a base acquosa, la cui applicabilità è limitata solo ed esclusivamente a quei casi in cui si ha la certezza che *nessuno* dei materiali presenti sull'opera sia idrosolubile. Al fine di superare questo limite, presso il CSGI dell'Università degli Studi di Firenze sono in studio, ormai da alcuni anni, nano-dispersioni in solventi apolari (fluorurati) o a bassa polarità (alcoli), a base di idrossidi di metalli alcalino-terrosi quali magnesio e calcio. Tali dispersioni presentano alcuni vantaggi applicativi, primo fra tutti la buona compatibilità con il materiale cartaceo e con le altre sostanze additive che su di esso sono normalmente presenti.

Dopo aver studiato l'applicazione di diverse formulazioni su supporti cartacei di riferimento, in seguito sottoposti ad invecchiamento accelerato per testarne la durabilità, si è passati all'applicazione di tali deacidificanti su opere di rilievo artistico.

Nel presente contributo sono riportati i risultati delle prove eseguite sui materiali di riferimento, che sono stati caratterizzati, prima e durante il corso dell'invecchiamento, tramite termogravimetria differenziale e misura di DP.

### Introduzione

La cellulosa, costituente principale della carta, è un polimero con struttura lineare costituito da unità di glucosio collegate tra loro da un legame  $\beta$ -glicosidico che si stabilisce tra il carbonio in posizione 1 nella prima unità e il gruppo ossidrilico in posizione 4 nell'unità successiva. Ogni singola catena è costituita mediamente da 1000÷2000 molecole di glucosio. Le catene, legate da ponti ad idrogeno, sono disposte in maniera parallela le une rispetto alle altre; questo impacchettamento stretto determina la natura altamente cristallina della cellulosa, eccezion fatta per alcune parti amorfe che rappresentano le zone di maggior debolezza della struttura.

Come è noto, dal punto di vista del degrado, la cellulosa è particolarmente sensibile all'attacco acido, che provoca la rottura del ponte ad ossigeno tra le varie unità di glucosio, determinando quindi la depolimerizzazione della molecola. L'attacco acido, a differenza dell'idrolisi in ambiente basico, avviene anche a temperatura ambiente [1], motivo per cui è indispensabile procedere alla deacidificazione del materiale cartaceo, qualora al suo interno sia presente un eccesso di ioni idrogeno. Tale situazione è tipica di carte prodotte dopo la prima metà dell'Ottocento, quando le cartiere adottarono il sistema di collatura in pasta con allume e colofonia [2], sostanze entrambe acide. Una ulteriore fonte di acidità è rappresentata dagli inchiostri ferro-gallici [3-5], impiegati senza soluzione di continuità fino agli anni '30 del Novecento, quando vennero soppiantati da coloranti sintetici.

Le prime sperimentazioni di metodi di deacidificazione risalgono agli anni '60 [6, 7], quando, presa coscienza del fatto che l'acidità rappresentava un rischio per il patrimonio cartaceo mondiale, si decise di dedicarsi alla ricerca di metodi per neutralizzare gli ioni idrogeno presenti all'interno di manoscritti e libri stampati, che rischiavano di andare per sempre persi.

L'acqua di calce (soluzione acquosa satura di idrossido di calcio) è, al momento, il metodo più diffusamente impiegato per la neutralizzazione dell'acidità della carta; è però noto che in gran parte del materiale scritto sono spesso presenti sostanze idrosolubili, quali agenti collanti ed inchiostri. In questi casi (e anche in quelli in cui non si abbiano dati certi sulla natura compositiva di ciò su cui si interviene) è altamente sconsigliato l'impiego di solventi polari come l'acqua, qualora si voglia evitare la perdita di parte del materiale originario. Presso il C.S.G.I. dell'Università di Firenze sono in studio, da circa un decennio, nano-dispersioni di idrossidi di metalli alcalino-terrosi in solventi poco polari (alcoli) e in solventi apolari (fluorurati). I primi sono stati applicati

con successo, nel corso di alcuni studi precedenti, su documenti cartacei reali [8-10]. Il principio base attraverso cui operano queste dispersioni è il medesimo sfruttato nel caso dell'acqua di calce: la neutralizzazione degli ioni idrogeno avviene ad opera dell'idrossido che, se presente in eccesso, si trasforma in carbonato, il quale va a costituire una riserva alcalina. Il grande vantaggio, nel caso delle nano-dispersioni, è rappresentato dall'impiego di un solvente che abbia minor capacità solubilizzante dell'acqua, senza perdere, però, in bagnabilità della superficie.

Al fine di confrontare la deacidificazione con acqua di calce e quella realizzata attraverso l'impiego delle dispersioni nanofasiche, alcuni sistemi di riferimento, preventivamente acidificati, sono stati neutralizzati e quindi invecchiati per 960 ore in atmosfera controllata. Il loro stato di conservazione è stato monitorato nel tempo, valutandone, ad intervalli regolari, il grado di polimerizzazione e la temperatura di pirolisi, i cui aspetti teorici verranno trattati nella prossima sezione.

### Sezione sperimentale

Come sistema di riferimento è stata scelta della carta da filtro Whatman n°1 (Schleicher&Schuell) che viene solitamente impiegata in studi sul materiale cartaceo in quanto composta esclusivamente da  $\alpha$ -cellulosa, ottenuta da cotone vergine purificato e manipolato con metodi non drastici; l'impiego di sistemi più semplici di quelli reali è un passo necessario per lo studio di un metodo, dal momento che, così come accade in matematica, minore è la quantità di variabili, più semplice sarà la soluzione dell'equazione, che nel nostro caso, è l'efficacia della deacidificazione.

La carta Whatman, così come viene prodotta, non ha necessità di essere deacidificata; per questo motivo i campioni sono stati immersi per quattro ore in  $H_2SO_4$  a pH 3. Un trattamento di questo tipo ci permette di simulare una carta degradata che ancora conservi parte delle sue proprietà meccaniche; è infatti noto dalla letteratura che, una volta scesi sotto il valore di LODP (levelling-off of polymerization degree), fissato per convenzione intorno a 200, la cellulosa perde completamente le proprie proprietà meccaniche e si sgretola facilmente [11]. Tale situazione si verifica quando in essa rimangono intatte solo le zone cristalline, le quali oppongono molta resistenza all'agente degradante, che, invece, attacca più facilmente le zone a basso grado di impacchettamento.

Come indicato in precedenza, nel corso degli anni sono state messe a punto dal nostro gruppo numerose dispersioni, impiegando, principalmente, idrossidi di calcio e di magnesio, che sono elementi entrambi molto usati nel campo del restauro del materiale scrittoria. Le sintesi sono state pubblicate e descritte in lavori precedenti [8-10], motivo per cui non verranno indicate di seguito; ci preme, in questa occasione, accennare brevemente ad un sistema di recente sviluppo che riteniamo abbia molte potenzialità per l'applicazione nel campo del restauro della carta. Si tratta di una dispersione nanofasica di  $Mg(OH)_2$  in un solvente fluorurato, Galden LS/215 (Solvay-Solexis), stabilizzata tramite l'impiego di un tensioattivo quale Fluorolink 7850 (Solvay-Solexis) [12]; i solventi fluorurati, come ben noto, sono apolari e completamente inerti. L'impiego di agenti chimici di questo tipo permetterebbe di eliminare completamente il rischio di modificazioni del supporto, in vero già ridotto al minimo grazie all'impiego di alcoli.

In questo contributo focalizzeremo la nostra attenzione sul confronto tra acqua di calce e nanoparticelle di idrossido di calcio in n-propanolo; questi due metodi deacidificanti differiscono esclusivamente per il tipo di solvente poiché l'agente neutralizzante, in entrambi i casi, è costituito da  $Ca(OH)_2$ . Il campione trattato con acqua di calce è stato immerso in una soluzione satura di idrossido di calcio per 30 minuti; per quanto riguarda l'altro trattamento, si è proceduto ad applicare, mediante pennello, 1 mL di dispersione nanofasica 0,07M. È necessario sottolineare la netta differenza che vi è fra le metodiche di applicazione dei due trattamenti. In particolare, l'applicazione a pennello della dispersione di particelle nanometriche consente di quantificare l'esatta entità di fase alcalina applicata. Si è infatti scelto di fare assorbire completamente a ciascun campione una aliquota di dispersione da 1mL. L'applicazione ad immersione, invece, non permette il controllo del processo, per cui non è possibile stabilire a priori se è stata usata la stessa quantità di fase alcalina.

Conseguenza di ciò è che i risultati dei test di invecchiamento eseguiti dopo trattamento di deacidificazione possono risultare leggermente discrepanti a causa della quantità di fase alcalina applicata e pertanto vanno analizzati considerando questo margine di indeterminatezza.

Come riferimento, durante tutto il corso dello studio, è stato impiegato il campione di carta Whatman artificialmente acidificato. Riassumendo, i campioni di cui mostreremo i risultati sono i seguenti:

<i>SIGLA</i>	<i>NOME CAMPIONE</i>	<i>TRATTAMENTO SUBITO</i>
AC	Acidificato	Acidificazione H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 3 per 4 ore
AQ	Deacidificato con acqua di calce	Acidificazione H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 3 per 4 ore; immersione per 30 minuti in soluzione satura Ca(OH) <sub>2</sub>
NanoP	Deacidificato con nanoparticelle di Ca(OH) <sub>2</sub>	Acidificazione H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 3 per 4 ore; applicazione a pennello di 1 mL di dispersione alcolica di Ca(OH) <sub>2</sub>

**Figura 1.** Campioni analizzati

L’invecchiamento artificiale rappresenta un buon metodo per simulare il degrado naturale dei materiali e valutare, in particolare, gli effetti delle sostanze impiegate per contrastarlo; la carta, solitamente, viene sottoposta o ad uno stress termico (UNI 9080) o ad uno idrotermico (UNI 10256) ; il secondo tipo di invecchiamento risulta essere più incisivo e, per questo motivo, è stato scelto per i campioni a nostra disposizione, che sono costituiti, originariamente, da materiale cellulosico di ottima fattura. I campioni di carta Whatman sono stati mantenuti per 960 ore in stufa a 90°C, in un contenitore sigillato, all’interno del quale era presente una soluzione satura di KCl che assicura, alla temperatura impostata, un’umidità intorno al 78%.

I campioni sono stati caratterizzati, prima e durante il corso dell’invecchiamento, misurandone il grado di polimerizzazione (DP) e la temperatura di pirolisi. Il metodo attualmente più diffuso per la valutazione del DP di materiali cellulosici è quello viscosimetrico (UNI 8282), che è stato da noi impiegato nel corso dell’indagine; una quantità nota di campione viene sciolta in un apposito solvente (CuprilEtilenDiammina 50%), ottenendo così una soluzione di cui si valuta la viscosità, misurandone il tempo di scorrimento attraverso un capillare. Maggiore è la lunghezza media delle catene che costituiscono il nostro campione, maggiore sarà la viscosità misurata; attraverso alcune tabelle di conversione è possibile passare dal dato viscosimetrico al valore di DP che esprime il numero medio di unità glicosidiche delle catene cellulosiche presenti nel nostro sistema.

Un altro strumento utilizzato per la caratterizzazione di materiali cellulosici è la termogravimetria differenziale (DTG) [13-15]; tramite essa è possibile valutare quale sia l’andamento della perdita di peso di un campione sottoposto ad un prestabilito programma di temperatura. Un dato particolarmente interessante che si ricava da questo tipo di misure è la temperatura massima di pirolisi (associata al massimo della derivata della funzione “perdita di peso”) da cui è possibile trarre informazioni sullo stato di conservazione della cellulosa stessa. Immaginiamo di avere un campione che riteniamo essere “sano”, come ad esempio carta Whatman n°1 tal quale; effettuando una misura di DTG su di essa, ricaviamo un valore di temperatura di pirolisi che è indice dell’energia fornita al sistema per rendere massima la perdita in peso. Se trattiamo questa carta con un acido, indurremo l’idrolisi delle catene polimeriche, che produrrà specie a peso molecolare inferiore. L’energia da fornire a questo sistema degradato sarà quindi minore, poiché minori saranno i legami da spezzare. Questa minore energia richiesta si tradurrà in una temperatura di pirolisi più bassa, la cui diminuzione è da mettere in rapporto con l’avanzamento dell’idrolisi acida subita dal campione, ovvero con il suo livello di degrado. E’ stato ipotizzato, peraltro, che l’ambiente acido contribuisca in due ulteriori modi alla diminuzione della temperatura di pirolisi: da una parte determinando un minore impacchettamento delle catene di cellulosa, esponendole maggiormente al degrado termico [16, 17]; dall’altra catalizzando la deidratazione della cellulosa, prima modificazione che il materiale subisce se sottoposto ad una rampa di temperatura [18, 19]. Un trattamento di deacidificazione non è in grado di ricreare legami nella cellulosa degradata, ma può neutralizzare, più o meno efficacemente, gli ioni idrogeno, portando così ad un innalzamento della temperatura di pirolisi, arginando l’effetto negativo dell’acidità sul comportamento termico dei materiali cellulosici.

Le due tecniche appena descritte sono entrambe indagini che richiedono un campionamento, ma ci preme porre l’accento sul fatto che la prima necessita di una quantità ingente di campione (circa 250-125mg a seconda dello stato di conservazione della carta), mentre per la seconda vengono impiegati al massimo 2 mg di sostanza. Dal momento che, nel campo dello studio dei materiali cellulosici, non esistono attualmente tecniche non invasive che diano risultati significativi, la termogravimetria differenziale ci sembra essere uno dei più validi strumenti al momento a disposizione del diagnosta-conservatore.

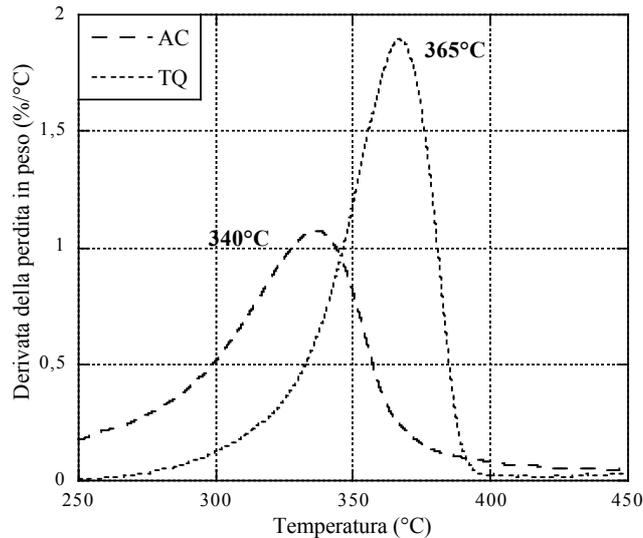
### Risultati sperimentali

A seguito dell’acidificazione il campione di carta Whatman presenta un valore di DP di 914 ( $\sigma=36$ ) ed una temperatura di pirolisi di 340°C  $\pm$  2°C; dal momento che i dati relativi ad un campione non acidificato sono,

rispettivamente, di 1134 ( $\sigma=25$ ) e  $365^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , appare evidente che il trattamento acidificante ha provocato una notevole degradazione del sistema in esame.

Dopo il trattamento deacidificante, come previsto, la temperatura di pirolisi, in entrambi i campioni, sale ad un valore confrontabile con quello del sistema non acidificato; i valori di DP riscontrati presentano un incremento rispetto al campione acidificato. Tale fenomeno è alquanto singolare e, al momento, appare ancora poco chiaro quale sia il meccanismo da cui è originato.

Prima di procedere all’invecchiamento, è stato misurato il pH dei tre campioni in questione. La definizione di pH della carta può sembrare sostanzialmente errata poiché quando si parla di pH ci si riferisce universalmente ad una soluzione. In realtà per pH della carta si intende il pH dell’acqua utilizzata per portare in soluzione tutti quei prodotti che possono trovarsi all’interno del foglio. La misura del pH è avvenuta attenendoci ad una procedura messa a punto dall’Istituto Centrale di Patologia del Libro [20] che prevede la macerazione del campione in acqua deionizzata con conseguente determinazione del pH di tale estratto.



**Figura 2.** Termogramma del confronto tra talquale e acidificato

La misura è stata da noi effettuata mediante un pHmetro Crison Basic 20, utilizzando, come estraente, un’aliquota di acqua MilliQ (pH=5,95). Il campione di carta Whatman acidificata presenta un pH di 5,6, indice di una presenza non trascurabile di ioni idrogeno; a seguito della deacidificazione, il pH, sia nel caso dell’acqua di calce che nel caso della dispersione nanofasica, si attesta intorno a 9. Un valore di questo tipo non rappresenta un rischio per il materiale cartaceo, a meno che non si sia in presenza di campioni ossidati; dal momento che i sistemi reali presentano spesso entrambi i tipi di problemi, riteniamo possa essere opportuno diminuire la capacità deacidificante di entrambi i sistemi esaminati al fine di raggiungere valori di pH della carta più vicini alla neutralità. Nel caso della dispersione nanofasica l’idea è quella di diminuire la concentrazione delle nanoparticelle. L’acqua di calce, invece, potrebbe essere impiegata più diluita; essa, infatti, ha un pH circa di 12, decisamente molto elevato, soprattutto considerando che il trattamento prevede un’immersione di trenta minuti.

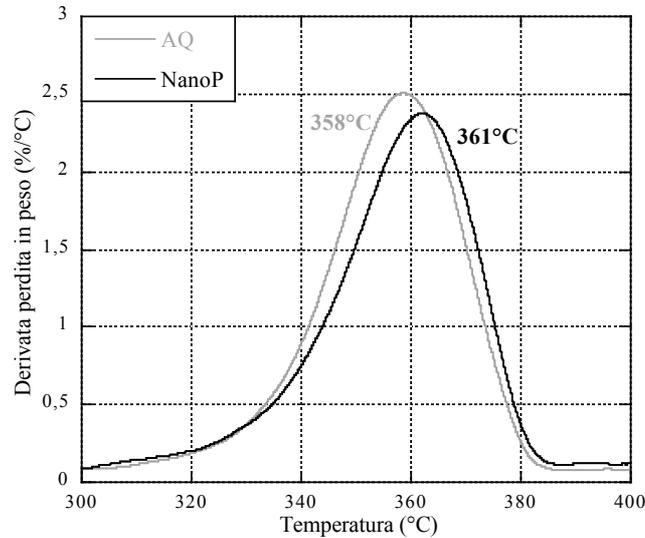
Nella tabella sottostante sono riportati tutti i dati ottenuti dai campioni prima di procedere all’invecchiamento:

	AC	NanoP	AQ
<i>pH</i>	5,6	9,0	9,1
<i>DP</i>	914	1011	995
<i>T<sub>pirolisi</sub></i>	340	361	358

**Figura 3.** Risultati della caratterizzazione dei sistemi in esame

Per maggiore chiarezza divideremo la trattazione dei dati di temperatura di pirolisi da quella delle misure di DP ottenute nel corso delle 960 ore di invecchiamento idrotermico. I campionamenti sono stati portati a termine ogni 240 ore in maniera tale da avere, al termine dell’invecchiamento, dati sufficienti per ricostruire l’andamento del degrado dei sistemi presi in esame. Tutti i valori sono riportati in una tabella posta al termine della presente sezione; in fase di commento ci limiteremo a presentare alcuni dati particolarmente rilevanti.

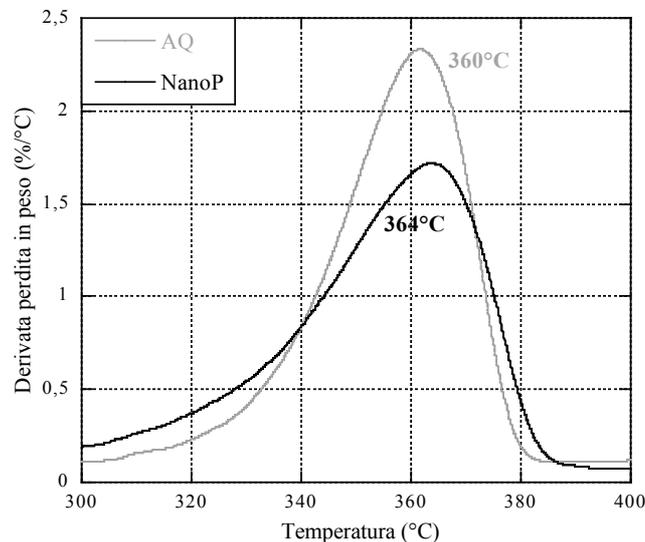
Per quanto riguarda la temperatura di pirolisi prima dell’invecchiamento i due sistemi deacidificati presentano una differenza di 3°C (a favore del trattamento con nanoparticelle), ma un tale *shift* rientra nei limiti numerici dell’errore della misura. Possiamo quindi affermare che i due trattamenti sembrano equivalersi.



**Figura 4.** Confronto tra i termogrammi al tempo zero dei due sistemi deacidificati

A metà invecchiamento (480 ore di permanenza in stufa) la situazione appare ancora molto simile, con una leggera differenza tra i valori, che, anche in questo caso, non sembra significativa. I campioni non paiono aver risentito particolarmente delle condizioni a cui sono stati sottoposti, ma presentano ancora dei valori simili a quelli iniziali.

Al termine dell’invecchiamento non registriamo particolari variazioni nella temperatura di pirolisi che è di  $360^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  per il sistema deacidificato con acqua di calce e di  $364^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  per quello trattato con la dispersione nanofasica di idrossido di calcio.



**Figura 5.** Confronto tra i termogrammi dei due sistemi deacidificati dopo 960 ore di invecchiamento

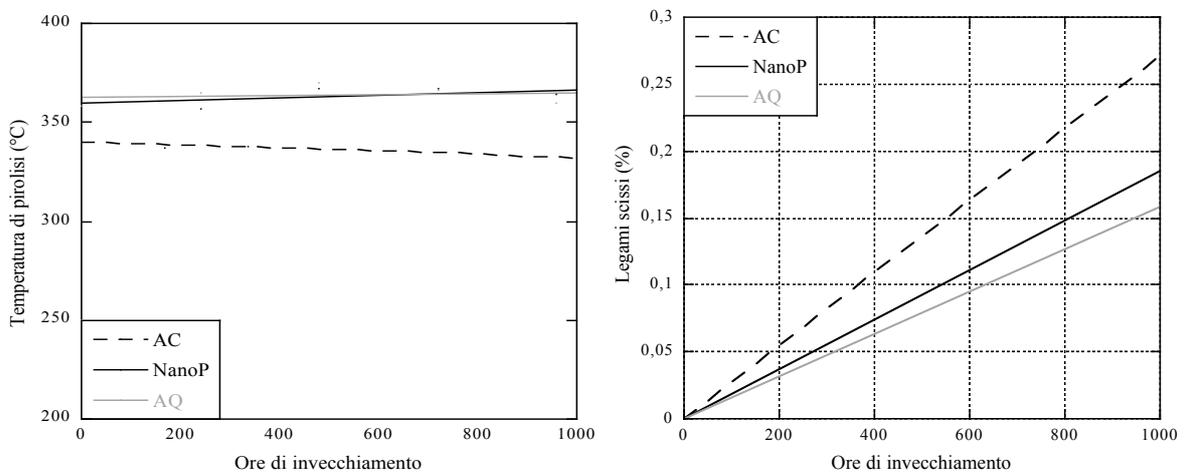
Da notare che, al termine dell’invecchiamento, il sistema acidificato presenta una temperatura di pirolisi di  $332^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Da quanto appena visto emerge che entrambi i sistemi paiono neutralizzare con efficacia gli ioni idrogeno presenti nella carta, ristabilendo, di conseguenza, un ambiente in cui la pirolisi della cellulosa richiede una maggiore quantità di energia; inoltre, grazie a questa neutralizzazione, i campioni resistono bene all’invecchiamento. Ciò, invece, non accade nel caso del campione non deacidificato che, sottoposto a stress idrotermico, va incontro ad un degrado di non lieve entità. Appare quindi evidente che la deacidificazione (con acqua di calce o con nanoparticelle *indistintamente*) comporta, per la carta, un netto incremento della resistenza all’invecchiamento idrotermico.

Anche i valori di grado di polimerizzazione sembrano mettere in luce un comportamento molto simile nei campioni deacidificati, che resistono all’invecchiamento nettamente meglio del campione acidificato. In figura 6, a destra, riportiamo l’andamento dei valori di DP nel corso delle 960 ore di permanenza in stufa; in ascissa troviamo le ore di invecchiamento, mentre in ordinata sono riportate le corrispondenti percentuali di legami scissi. Per ricavare dai dati di DP il valore percentuale dei legami scissi occorre risolvere un semplice calcolo:

$$\text{Legami scissi}(\%) = \left( \frac{2}{DP_x} - \frac{2}{DP_0} \right) \cdot 100$$

dove  $DP_x$  è il grado di polimerizzazione viscosimetrico al tempo  $x$  e  $DP_0$  è il valore al tempo zero. Grazie a questa elementare operazione si ottengono dei dati facilmente leggibili e confrontabili, che permettono di avere una chiara visione di insieme del sistema in esame.

In figura 6 si riporta anche l’andamento della temperatura di pirolisi nel corso dell’invecchiamento; entrambi i grafici sono stati ottenuti operando un fitting lineare dei dati attraverso un software commerciale [21].



**Figura 6.** Andamento della temperatura di pirolisi e della percentuale di legami scissi nel corso dell’invecchiamento

Il campione acidificato, al termine dell’invecchiamento, presenta una quantità di legami scissi di poco superiore allo 0,25%; è opportuno ricordare che la rottura dello 0,5% dei legami comporta la perdita completa delle proprietà meccaniche del campione [22]. Anche dai dati di grado di polimerizzazione emerge che la deacidificazione (sia con acqua di calce che con nanoparticelle) permette alla cellulosa di resistere bene all’invecchiamento idrotermico. I due sistemi deacidificanti sono quindi confrontabili, motivo per cui, come affermato anche in altri studi indipendenti [23], le nanoparticelle rappresentano un’ottima alternativa all’acqua di calce, che presenta, nel caso della carta, una evidente limitata applicabilità.

Come precedentemente anticipato si riportano singoli dati relativi ai campionamenti effettuati sui tre sistemi nel corso dell’invecchiamento.

		<i>Temperatura di pirolisi (°C)</i>		
<i>Ore</i>	<b>AC</b>	<b>NanoP</b>	<b>AQ</b>	
0	341	361	358	
240	337*	357	365	
480	336*	367	370	
720	334*	367	366	
960	332*	364	360	

		<i>Legami scissi (%)</i>		
<i>Ore</i>	<b>AC</b>	<b>NanoP</b>	<b>AQ</b>	
0	0	0	0	
240	0,065*	0,040	0,036	
480	0,130*	0,105	0,105	
720	0,195*	0,139	0,113	
960	0,260*	0,167	0,138	

\*dati estrapolati

\*dati estrapolati

**Figura 7.** Tabella riassuntiva dei dati di DTG e grado di polimerizzazione nel corso dell’invecchiamento

## Applicazioni su sistemi reali e sviluppi futuri

A seguito di queste prove è stato possibile passare da studi prettamente accademici all’applicazione delle nano-dispersioni su sistemi reali di notevole valore storico-artistico; in particolare abbiamo avuto l’opportunità di applicare la medesima dispersione studiata nel presente lavoro su *I Ritratti dei Pittori Celebri* opera proveniente dal Gabinetto Disegni e Stampe del Museo Correr di Venezia ed attualmente in restauro presso il laboratorio Disegni e Stampe dell’Opificio delle Pietre Dure di Firenze. L’opera è composta da 324 incisioni realizzate a Firenze alla fine del Settecento e poi venute in possesso di una ricca famiglia Veneta, i Bevilacqua La Masa, che decise di raccoglierle all’interno di quattro volumi rilegati. Nei supporti cartacei su cui, all’epoca della “riedizione”, sono state montate le incisioni è stato rilevato un elevato tenore di acidità, ma la presenza di moltissime sostanze idrosolubili, sia sulle incisioni che sulle medesime carte di supporto, ha indirizzato la committenza ed i restauratori verso un trattamento non acquoso.



**Figura 8.** *I Ritratti di Pittori Celebri*. Esempio di una incisione incollata su un supporto celluloso in pessimo stato di conservazione. Si noti in particolare l’aspetto “fragile” della carta

Prima di procedere alla deacidificazione sono state portati a termine alcuni saggi preliminari su frammenti del supporto non ricollocabili, saggi che ci hanno permesso di mettere a punto una procedura ottimale di intervento; i risultati del restauro, durante il quale è stato anche possibile studiare la tecnica di realizzazione e procedere al recupero di alcune zone lacunose, saranno oggetto di un lavoro più ampio di prossima pubblicazione.

Per quanto concerne la ricerca di base, è nostra intenzione procedere alla sperimentazione di altre dispersioni nanofasiche, con particolare attenzione ai solventi fluorurati, che hanno molte delle caratteristiche richieste alle sostanze da impiegare per interventi di conservazione e restauro, prima fra tutte l’elevata inerzia chimica. In particolare, si procederà in tempi brevi, alla sperimentazione, su sistemi di riferimento, della dispersione di  $Mg(OH)_2$  in Galden LS/215, impiegata, finora, solo per la deacidificazione di legno archeologico sommerso [12].

## Conclusioni

Nel presente lavoro sono stati presi in considerazione due metodi di deacidificazione che differiscono esclusivamente per la natura del solvente, in un caso acqua, nell’altro alcol n-propilico. L’impiego dell’acqua di calce è sconsigliato in tutti i casi in cui si sospetti la presenza, nel materiale da deacidificare, di sostanze idrosolubili, quali collanti e pigmenti. In questi casi sarebbe meglio impiegare solventi meno polari, quali gli alcoli.

Il confronto tra acqua di calce e dispersione nanofasica è stato portato a termine trattando alcuni sistemi di riferimento preventivamente acidificati; al fine di massimizzare le eventuali differenze fra le due sostanze deacidificanti, i campioni, insieme al riferimento acidificato, sono stati sottoposti ad invecchiamento idrotermico per 960 ore. Dall’osservazione dei dati ottenuti caratterizzando i suddetti campioni nel corso dell’invecchiamento, siamo giunti alle seguenti conclusioni: in primis, se la carta è acida, situazione molto comune nei sistemi reali, la sua resistenza all’invecchiamento è molto bassa. La semplice deacidificazione permette, però, il ristabilimento di tale resistenza, motivo per cui riteniamo che un intervento di questo tipo sia da portare a termine nel corso di quasi tutti i restauri di materiale cartaceo; per quanto riguarda, poi, i due metodi di deacidificazione presi qui in considerazione, essi sono risultati confrontabili, sia in termini di efficacia nella neutralizzazione (medesimi valori di pH) sia nella stabilità in condizioni di stress idrotermico. Ciò ci porta a concludere che la dispersione di idrossido di calcio in n-propanolo da noi messa a punto rappresenta una valida

alternativa alla *classica* acqua di calce, il cui limite è legato alla presenza di solvente altamente polare, potenzialmente dannoso per il materiale originario idrosolubile.

### Ringraziamenti

Gli autori desiderano ringraziare Angelica Bartoletti per il fondamentale contributo nella fase di esecuzione degli esperimenti e l'Opificio delle Pietre Dure, nelle persone di Sara Micheli, Giancarlo Lanterna, Cecilia Frosinini, Gabriele Coccolini, Isetta Tosini e Maria Rizzi per aver reso possibile la sperimentazione delle nano-dispersioni su *I Ritratti dei Pittori Celebri*. Per il contributo finanziario si ringrazia il Consorzio Interuniversitario per lo Sviluppo di Sistemi a Grande Interfase, CSGI, Firenze.

### BIBLIOGRAFIA

1. Fengel D. e Wegener G., "*Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions*". 1984, Berlin, New York: Walter de Gruyter.
2. Hunter Dade, ed. "*Papermaking through Eighteen Centuries*". 1930, William Edwin Rudge: New York.
3. Calvini P. e Gorassini A., "*The Degrading Action of Iron and Copper on Paper. A FTIR - Deconvolution Analysis*" in "*Restaurator*", 2002. **23**: p. 205-221.
4. Kolar J., et al., "*Historical Iron Gall Ink Containing Documents. Properties Affecting Their Condition*" in "*Analytica Chimica Acta*", 2006. **555**: p. 167-174.
5. Rouchon-Quillet V., et al., "*The Impact of Gallic Acid on Iron Gall Corrosion*" in "*Applied Physics*", 2004. **A 79**: p. 389-392.
6. Kathpalia Y.P., "*Deterioration and conservation of paper, part IV: neutralisation*" in "*Indian Pulp and Paper*", Ottobre 1962: p. 226-232.
7. Zappalà Antonio, "*Gli interventi di deacidificazione*", in *Introduzione agli interventi di restauro conservativo di beni culturali cartacei*. 1990: Udine. p. 93-131.
8. Giorgi Rodorico, et al., "*Nanoparticles of Mg(OH)<sub>2</sub>: Synthesis and Application to Paper Conservation*" in "*Langmuir*", 2005. **21**: p. 8495-8501.
9. Giorgi Rodorico, et al., "*Nanotechnologies for Conservation of Cultural Heritage: Paper and Canvas Deacidification*" in "*Langmuir*", 2002. **18**: p. 8189-8203.
10. Giorgi Rodorico, et al. "*A New Method for Paper Deacidification Based on Calcium Hydroxide Dispersed in Nonaqueous Media*". *Preprint of IIC Baltimore Congress 2002, Works of Art on Paper, Books, Documents and Photographs: Techniques and Conservation*. 2-6 Settembre 2002. Baltimore (U.S.).
11. Calvini P., "*The influence of levelling-off degree of polymerisation on the kinetics of cellulose degradation*" in "*Cellulose*", 2005. **12**: p. 485-496.
12. Giorgi Rodorico, et al. "*Nanoscience contribution to preservation of acidic shipwrecks*". *Proceedings of The 10th ICOM-CC conference on Wet Organic Archaeological Materials - WOAM 2007*. 10th-15th of September 2007. Amsterdam (NL).
13. Franceschi E., et al., "*Thermoanalytical contribution to the study on paper degradation*" in "*Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*", 2001. **66**: p. 349-358.
14. Müller-Hagedorn M. e Bockhorna H., "*A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species*" in "*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*", 2003. **68**: p. 231-249.
15. Sandu I.C.A., et al., "*Thermogravimetric study of ageing of lime wood supports of old paintings*" in "*Polymer Degradation and Stability*", 2003. **80**: p. 83-91.
16. Giorgi Rodorico, et al., "*Conservation of acid waterlogged shipwrecks: nanotechnologies for deacidification*" in "*Applied Physics A: Materials Science & Processin*", 2005. **83**: p. 669-673.
17. Giorgi Rodorico, et al., "*Nanoparticles of calcium hydroxide for wood conservation. The deacidification of the Vasa warship*" in "*Langmuir*", 2005. **21**: p. 10743-10748.
18. Chelazzi David, et al., "*Nanotechnology for Vasa wood de-acidification*" in "*Macromolecular Symposia*", 2006. **238**: p. 30-36.
19. Chelazzi David, et al. "*Nanotechnologies for the conservation of waterlogged wood: the Vasa case studies*". *Heritage, Weathering and Conservation conference (HWC-2006)*. 2006. Rotterdam.
20. Ruggiero D., "*La misura del pH dei documenti*" in "*Bollettino dell'Istituto Centrale di Patologia del Libro*", 1986. **40**: p. 145-156.
21. Software Synergy, *KaleidaGraph. Tools for Discovery*. 1986-2005.
22. Orr R.S., et al., "*Degradation of Cotton Fibers and Yarns by Heat and Moisture*" in "*Textile Research Journal*", 1954. **24**(5): p. 399-406.
23. Sequiera S., et al., "*Deacidification of paper using dispersions of Ca(OH)<sub>2</sub> nanoparticles in isopropanol. Study of efficiency*" in "*Journal of Cultural Heritage*", 2006. **7**: p. 264-272.

