

IL LABORATORIO DI CHIMICA DELL'ISTITUTO CENTRALE PER LA PATOLOGIA DEL LIBRO di Marina Bicchieri

La tutela del patrimonio culturale scritto implica la necessità di conoscere la storia e la chimica dei materiali che compongono libri e documenti, nonché le loro interazioni con l'ambiente di conservazione. L'articolo tratta i fattori di degradazione e i metodi di intervento conservativo, presentando l'attività di ricerca del laboratorio di chimica dell'Istituto centrale per la patologia del libro.

INTRODUZIONE

La cultura scritta, sia essa contenuta in libri, documenti d'archivio o opere grafiche, rappresenta un patrimonio di incalcolabile valore: raccoglie e racconta, infatti, la nostra storia. Ma questo immenso patrimonio è destinato ad una lenta agonia. I supporti scrittori e le legature sono sottoposte ad invecchiamento naturale e perdono le loro caratteristiche di resistenza; gli inchiostri sbiadiscono o impartiscono acidità al supporto scrittoria, danneggiandolo fino a forarlo.

L'invecchiamento naturale, processo evolutivo spontaneo e irreversibile, sarebbe di per sé abbastanza lento se non intervenissero altre cause, come la conservazione in luoghi non idonei nei quali, oltre a processi degradativi di tipo chimico, si instaurano processi di degradazione biologica.

La funzione del chimico, nel mondo della conservazione del Bene Culturale scritto, è molteplice. Da un lato, indagando sulla struttura dei materiali, studia metodi e prodotti atti a prevenire ulteriori degradazioni e dall'altro interviene nel restauro scientifico e conservativo. Accanto a questo ruolo operativo, ve n'è uno prettamente storico: lo studio dei materiali non può prescindere dalla ricerca sulla loro genesi ed evoluzione e permette, così, di approfondire alcuni temi di storia della chimica.

Occorre sottolineare che il restauro, nella moderna accezione del termine, non consiste più in una semplice attività di tipo artigianale, ma presuppone una stretta collaborazione fra diverse figure professionali (chimico, fisico, biologo, geologo, ingegnere, architetto, archivista, bibliotecario o storico dell'arte, restauratore e fotografo) ed è una realtà,

almeno per i Centri istituzionali del Ministero, come l'Istituto Centrale per la Patologia del Libro (ICPL), nel settore biblioteche.

La moderna concezione della conservazione del patrimonio librario affonda le sue radici nella conferenza di San Gallo del 1898, che riunì i delegati di dodici paesi e mise in luce l'esigenza di organizzare studi e ricerche scientifiche sulle problematiche della conservazione. Nel 1938 Alfonso Gallo istituì l'Istituto di Patologia del Libro, il cui vecchio logo (fig.1) ben riassume la volontà del fondatore di unificare in un unico luogo di cultura tutte le competenze umanistiche e scientifiche necessarie ad un corretto approccio alla tutela del bene culturale librario. L'ordinamento del Regio Istituto di Patologia del Libro e le competenze di ogni laboratorio al suo interno furono stabilite col R.D. 1444 del 1940.

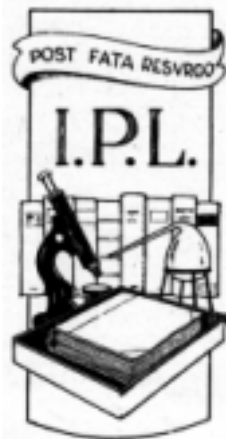
Con DPR 805 del 1975 fu approvata l'organizzazione del Ministero per i beni culturali e ambientali che non modificò le attribuzioni dei laboratori, rifacendosi per queste all'art 3. del R.D. 1444/1940, che prevedeva, oltre ai compiti istituzionali di studio e ricerca nel settore della conservazione e tutela del patrimonio librario, che i laboratori scientifici (chimica, fisica, biologia, tecnologia e bibliologia) funzionassero "da centri di perfezionamento per laureati provenienti da Università italiane e straniere". L'ordinamento interno dell'Istituto centrale per la patologia del libro, approvato nel 1977, stabilisce nell'articolo 7 che "il laboratorio di chimica effettua ricerche e studi di chimica con particolare riguardo alle cause chimiche delle alterazioni e ai metodi per arrestarle e prevenirle".

L'evoluzione delle tecniche e delle conoscenze, nonché le nuove leggi via via approvate, hanno parzialmente modificato

le attività istituzionali degli Istituti centrali e dei laboratori, ampliando maggiormente il ruolo di ricerca e di didattica, ma la

filosofia iniziale è rimasta pressoché immutata.

Figura 1. Antico logo dell'Istituto



La più recente legislazione, D.P.R. 441/2000, nell'art. 11 decreta che "gli istituti centrali svolgono in autonomia funzioni di ricerca, indirizzo e coordinamento tecnico nei settori della inventariazione, catalogazione, conservazione e restauro" e che "ai sensi dell'art. 9 del decreto legislativo [368/1998] presso l'Istituto centrale del restauro, l'Opificio delle pietre dure e l'Istituto centrale per la patologia del libro operano scuole di alta formazione e di studio"

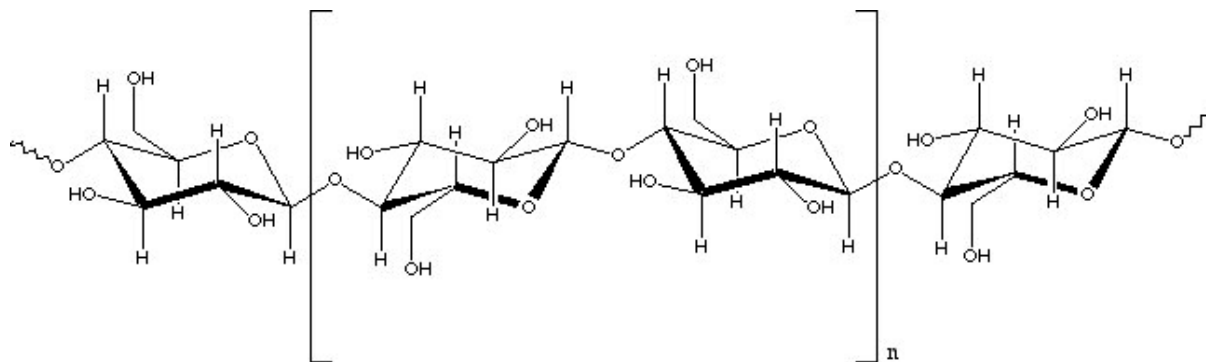
Gli scopi della ricerca che si svolge nel laboratorio di chimica si possono riassumere nei seguenti punti:

- studiare la struttura dei materiali e il loro chimismo;
- studiarne le interazioni con l'ambiente di conservazione ed i meccanismi di invecchiamento;
- formulare modelli teorici che possano correttamente descriverli e simularli;
- connotare un documento o un'opera grafica, cioè riconoscere e caratterizzare supporti scrittori, pigmenti, inchiostri, materiali di carica, preparazioni pittoriche, collanti e adesivi, impurezze metalliche; analizzare i materiali impiegati nella legatura (cuoi, pelli, pergamene, tessuti, legno, metalli);

- rilevare la presenza di danni o di restauri precedenti: disuniformità negli strati pittorici, acidità diffusa o localizzata, penetrazione di inchiostri, ingiallimenti localizzati o diffusi, variazioni cromatiche dei colori o degli scritti, presenza di prodotti non "originali" sia nelle parti scritte o dipinte, sia nelle legature;
- analizzare i prodotti di degradazione, ovvero riconoscere e, ove possibile, dosare i gruppi funzionali caratteristici di processi ossidativi o idrolitici, verificare se la struttura (micro) cristallina dei supporti si sia modificata e se ci siano variazioni nella composizione dei pigmenti o degli inchiostri;
- comprendere se sia necessario restaurare e indicare il corretto metodo di intervento;
- individuare prodotti e trattamenti in grado di prevenire ulteriori degradazioni;
- mettere a punto metodi di analisi distruttivi e non.

Nel seguito verranno brevemente descritti i due principali supporti scrittori e le cause di degradazione, per poi dare un cenno ai risultati delle più recenti ricerche portate a termine o in atto.

Figura 2. Struttura della cellulosa



CARTA

La cellulosa (fig. 2) rappresenta il componente principale della carta¹, nella quale sono presenti anche altre sostanze: collanti (rendono la cellulosa meno igroscopica e le consentono di accogliere la scrittura), materiali di carica (impartiscono maggiore opacità e consistenza al foglio) ed eventualmente coloranti.

Come tutti i materiali di origine naturale, anche la cellulosa risente del trascorrere del tempo e ... invecchia. Ciò causa modifiche strutturali che possono essere accelerate da cause esterne e da fattori interni (fig. 3). Questi ultimi dipendono dall'instabilità intrinseca dei materiali e sono correlati ai metodi di fabbricazione e all'impiego della carta come supporto scritto.

La maggiore richiesta di fibra dopo l'invenzione della stampa, ha fatto sì che si passasse nel 1843 dall'uso di stracci di lino, canapa o cotone all'impiego di impasti provenienti dal legno. Le carte

così fabbricate contengono percentuali variabili di lignina² e di emicellulose³, molto più facilmente degradabili della cellulosa. Già in precedenza, dopo il 1774, anno della scoperta del cloro, l'uso di suoi derivati per la sbianca di stracci colorati aveva introdotto una maggiore degradazione della fibra di cellulosa, per formazione di gruppi ossidati e acidi.

Le moderne paste chimiche, le semichimiche, le cellulose ad alta resa, ecc., anche se indubbiamente migliori di quelle meccaniche da legno, non offrono le stesse garanzie della pasta straccio, specialmente per la loro differente sensibilità all'assorbimento di inquinanti. Contemporaneamente l'evoluzione delle tecniche di raffinazione delle materie prime fibrose ha introdotto un'eccessiva frammentazione della fibra, con conseguente scadimento delle proprietà meccaniche. Col tempo cambiarono anche i collanti: le colle vegetali (Cinesi, Arabi) furono sostituite dalla gelatina animale (Fabriano, tra la fine del XIII e l'inizio del XIV sec.). Ciò non causò alcun problema chimico, fino al XVII sec. quando invalse l'uso di aggiungere allume, sale a idrolisi acida, alla gelatina, per indurirla,

¹ La cellulosa è un polimero naturale, la cui unità monomerica è il D(+) glucosio, mentre quella strutturale è il (+) cellobiosio. I monomeri sono legati tramite legami β -glucosidici. L'orientamento spaziale delle molecole di glucosio, nella formazione della macromolecola, fa sì che la cellulosa sia lineare, insolubile in acqua, resistente alle sollecitazioni meccaniche e che possa dar luogo a strutture con elevata cristallinità. Nelle piante le catene cellulosiche si legano fra loro, tramite legami idrogeno, per dar luogo alla formazione di *microfibrille*, che a loro volta si raggruppano in *fibrille*. Queste si legano fra loro per formare le *fibres*.

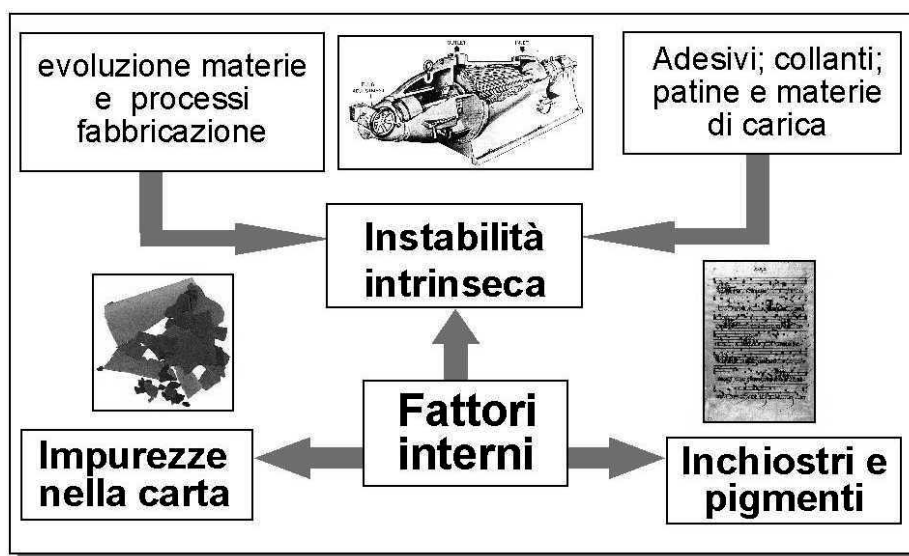
² La lignina è costituita da un insieme di polimeri aromatici ramificati e non ha struttura cristallina. Può essere allontanata dal legno per trattamento con acqua calda (limitatamente alle frazioni solubili), per idrolisi acida, per estrazione con solventi (alcoli, fenoli,...) acidificati e per estrazione con alcali e con soluzioni saline.

³ L'emicellulosa è costituita da un insieme di polimeri (polisaccaridi) lineari o ramificati a basso peso molecolare e non possiede struttura cristallina. Può essere estratta dal legno per trattamento con alcali (idrossido di sodio o di potassio al 10÷25% p/V)

migliorarne gli effetti sulla spandibilità dell'inchiostro e renderla meno facilmente aggredibile da parte di agenti biologici. Nacquero di conseguenza carte acide per fabbricazione. Nel 1807 si iniziò ad operare la "collatura in pasta" con colofonia e allume che impartiscono al foglio un pH fortemente acido (circa 4.5). Il passaggio dalla fabbricazione a mano a quella alla macchina continua ha fatto perdere al foglio di carta l'isotropia nelle proprietà meccaniche, causando una

maggiore facilità di strappo nella direzione di macchina. Anche la presenza di sali metallici nella carta non è trascurabile: impurezze possono essere contenute già nel legno da cui si ottiene la carta, possono provenire dalle macchine impiegate per la fabbricazione, o sono presenti nell'acqua, ma bisogna anche ricordare che i metalli sono i principali costituenti di molti inchiostri e di numerosi minerali da cui si ottengono i pigmenti per inchiostri e miniature.

Figura 3. Cause interne di danno per la carta



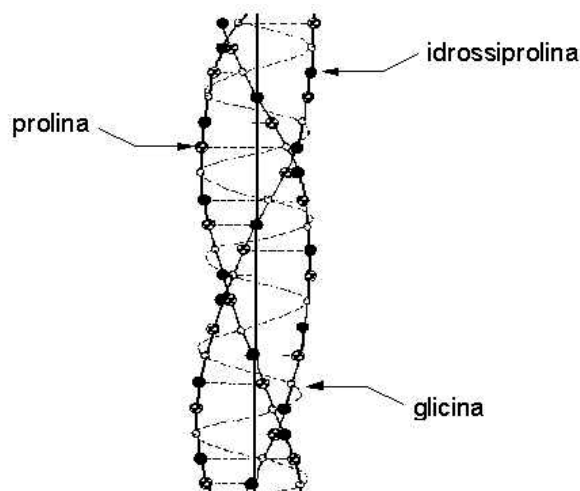
Tutti questi fattori causano sia depolimerizzazione (le catene di cellulosa si spezzano per rottura dei legami glucosidici con conseguente peggioramento delle caratteristiche meccaniche della carta) sia ossidazione (formazione di doppi legami sull'anello o di particolari gruppi funzionali).

L'idrolisi frammenta la macromolecola di cellulosa, con formazione di gruppi acidi e di nuove unità terminali e la carta diventa fragile ed acida, l'ossidazione causa modifiche strutturali nei singoli monomeri che compongono la cellulosa, diminuisce la resistenza meccanica della carta, ne causa l'ingiallimento e ne aumenta l'acidità. L'ossidazione può anche essere accompagnata da depolimerizzazione.

PERGAMENA

La pergamena si prepara a partire dalle pelli di diversi animali. I processi di fabbricazione prevedono la scuoiatura dell'animale, la conservazione della pelle sotto sale, per evitarne la putrefazione, il suo rinverdimento (serie di lavaggi in acqua), un primo trattamento con calce (prima calcinazione), seguito dalla depilazione. Ottenuta la pelle depilata, si procede ad una seconda calcinazione, seguita da un primo lavaggio, al montaggio della pelle su telai, alla scarnitura, ad un secondo lavaggio su telaio, all'essiccamento all'aria, con eventuale aggiunta di gesso e, finalmente, alla lisciatura.

Figura 4. Struttura della fibra di collagene



La pelle da cui si vuole ottenere la pergamena non subisce alcun trattamento di concia. Anticamente la depilazione si otteneva impiegando infusi vegetali stagionati, sterco o farina in cui si erano sviluppati batteri idrolitici. La calce è stata introdotta in Europa dopo l'VIII secolo. Taluni artigiani solevano trattare la pelle finita con chiara d'uovo, grassi, oli vegetali e piccole quantità di tannino o di allume (ottenendo così una parziale concia). Tali trattamenti avevano lo scopo di conferire maggiore stabilità al prodotto finito nei riguardi delle variazioni termoigrometriche. Il collagene (fig. 4), che è il componente principale della pergamena, è costituito da tre amminoacidi⁴, prolina, idrossiprolina e

glicina, disposti ad elica ed intrecciati fra loro per formare una fibra assai resistente. Qualesiasi danno al collagene si ripercuote, a livello macroscopico, in un danno alla pergamena o per perdita della struttura elicoidale in seguito alla rottura dei legami idrogeno (alterazione strutturale) o in seguito alla frammentazione della

caratteristiche di insolubilità, sono i costituenti principali dei tessuti animali e a questa categoria appartiene il *collagene*.

Le proteine presentano una *struttura primaria*, che rappresenta il modo in cui i singoli atomi sono legati fra loro per dar luogo alla catena polipeptidica, ed una *struttura secondaria*, dovuta al modo in cui le catene si dispongono nello spazio.

Nel collagene tre catene peptidiche, in cui si ripetono gli amminoacidi *prolina*, *idrossiprolina* e *glicina*, sono intrecciate fra loro, formando una tripla elica (Fig. 4). Le tre catene sono fortemente legate fra loro, tramite legami idrogeno (*tropocollagene*). Le tre catene hanno uguale lunghezza e due sono identiche per quanto concerne la sequenza degli amminoacidi che si ripetono nella catena. Più fibre di tropocollagene accostate formano le *fibrille*, che unite tra loro danno luogo alla *fibra di collagene*. Questo è insolubile in acqua, è fortemente igroscopico e può formare legami idrogeno.

Il numero di legami idrogeno tra le catene determina le caratteristiche della pergamena: se ci sono molti legami idrogeno, la pergamena risulta rigida, se questi sono pochi la pergamena è morbida.

⁴ Gli *amminoacidi* sono i componenti delle *proteine* e contengono un gruppo amminico (-NH₂) ed un gruppo carbossilico (COOH). Quando due o più amminoacidi si uniscono fra loro, si ha la formazione di *peptidi* ed il legame che si forma (-NHCO-) è detto *legame peptidico*. A seconda del numero di amminoacidi che si legano fra loro, le molecole risultanti vengono chiamate *dipeptidi*, *tripeptidi*, etc. fino ad arrivare ai *polipeptidi* (per convenzione fino ad un peso molecolare 10.000 tali composti vengono detti polipeptidi, al di sopra di questo valore prendono il nome di *proteine*).

Le *proteine* possono essere *fibrose* (insolubili in acqua) o *globulari* (solubili in acqua o in soluzioni acquose di acidi o di basi). Quelle fibrose, per le loro

macromolecola, per idrolisi ed ossidazione.

Anche per la pergamena i danni sono essenzialmente dovuti a difetti di fabbricazione o ad un ambiente inadatto.

I fattori interni di danno (fig. 5) dipendono essenzialmente dalla "storia" dell'animale da cui è stata ricavata la pelle, dai metodi di fabbricazione e all'uso di inchiostri metallici.

La pelle può presentarsi più o meno danneggiata in dipendenza dalle malattie sofferte dall'animale o dalle ferite subite.

Una salatura poco efficace facilita l'azione di enzimi e batteri, causando la putrefazione. Un eccesso di calce rende la pergamena biancastra, arida, secca, ruvida, poco elastica e fortemente igroscopica, un difetto di calce la rende grassa e untuosa.

La preparazione moderna, con procedimenti di levigatura troppo rapidi, schiaccia e altera la struttura producendo un materiale più delicato e meno adatto alla conservazione rispetto alle pergamene antiche.

Ai danni causati dall'erroneo impiego di prodotti chimici, si sommano quelli meccanici, che si possono verificare nelle fasi di scuoiatura, montaggio, scarnitura e levigatura.

Infine, anche se la pergamena, proprio per la sua fabbricazione (alto contenuto di calcio e, di conseguenza, buona riserva alcalina), è meno soggetta della carta agli attacchi acidi, pur tuttavia si possono verificare casi di perforazione per eccessiva acidità degli inchiostri o per un difetto di calce in fabbricazione.

Gli inchiostri a base di metalli possono, inoltre, indurre delle degradazioni che causano la "migrazione" del colore dal *recto* al *verso* del documento.

FATTORI DEGRADANTI ESTERNI

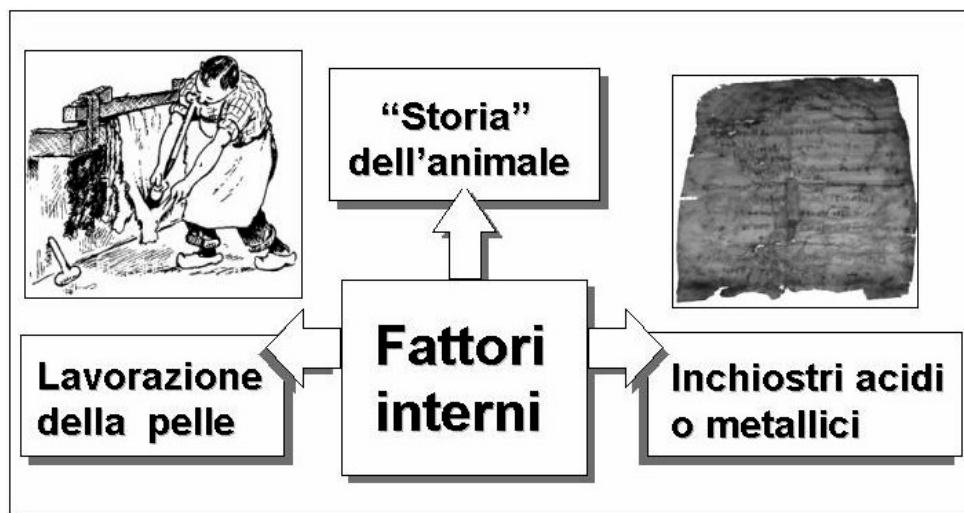
Oltre alle cause derivanti dalla struttura chimica dei materiali, bisogna tener conto delle condizioni ambientali di conservazione e dell'uso (fig. 6).

La temperatura accelera tutte le reazioni di deterioramento (idrolisi, ossidazione con rottura di legami chimici e formazione di gruppi cromofori). Tali reazioni producono ingiallimenti e fragilità della carta, indurimento delle pelli, accartocciamento della pergamena e perdita delle proprietà meccaniche degli adesivi. Gli effetti dell'umidità sono particolarmente visibili su materiali di origine organica che tendono a mettersi in equilibrio con l'umidità relativa dell'ambiente di conservazione e subiscono fenomeni di isteresi igrometrica, in conseguenza dei quali il contenuto d'acqua dipende dalla "storia" che ha subito il materiale, cioè dal numero, dalla durata e dall'entità delle variazioni di umidità alle quali è stato sottoposto. A livello macroscopico si notano deformazioni e rigonfiamenti. L'umidità troppo bassa indurisce le pelli e le pergamene e dissecca alcuni adesivi. Le variazioni di temperatura e umidità troppo brusche provocano danni di tipo meccanico (curvature dei supporti con distacco di pigmenti e inchiostri, deformazioni delle legature, ecc.).

In un ambiente non adatto alla conservazione insorgono anche problemi di origine biologica: insetti, microrganismi (funghi e batteri) e mammiferi (roditori, uomo) possono condurre alla totale distruzione dei materiali librari, particolarmente biodegradabili.

Anche se i materiali scrittori o grafici sono conservati all'interno di edifici e sono abbastanza protetti dall'effetto delle radiazioni solari, tuttavia la luce naturale, penetrata attraverso porte e finestre e quella delle sorgenti artificiali hanno un notevole effetto dannoso, che dipende da lunghezza d'onda, dall'intensità della radiazione, dal tempo di esposizione, dal tipo di materiale (la lignina, ad esempio, si degrada molto più della cellulosa). In ordine decrescente sono più degradanti i raggi γ , i raggi x , l'U.V., il visibile, l'I.R., le onde radio.

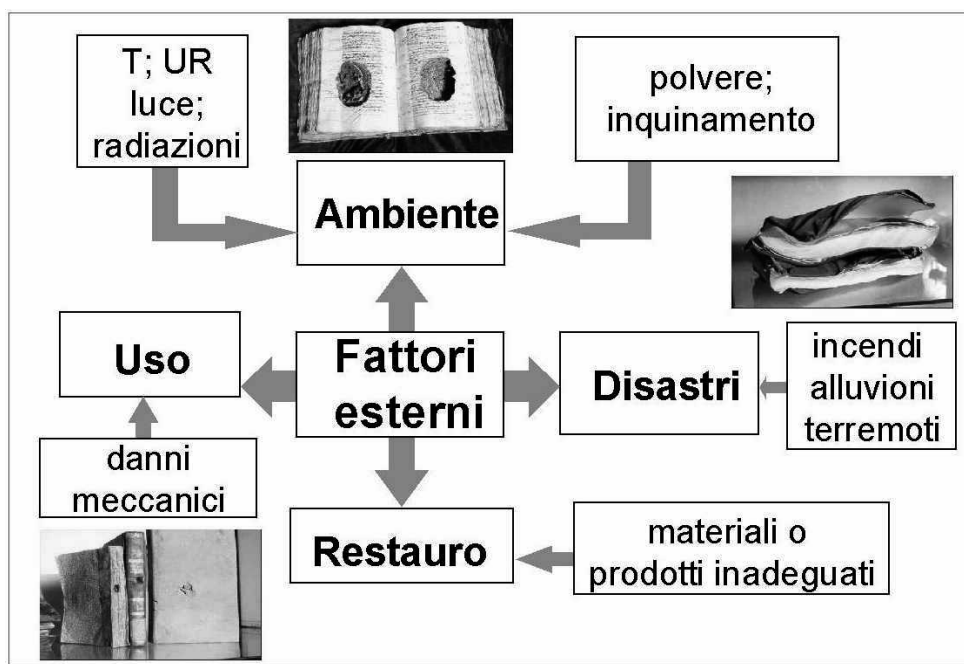
Figura 5. Cause interne di degradazione di materiali membranacei



Un altro problema è originato dalla presenza di impurezze estranee nell'aria,

o dalla modifica della sua composizione, specie nelle aree industriali.

Figura 6. Cause esterne di degradazione di materiali librari



L'idrogeno solforato reagisce con alcuni metalli formando solfuri scuri che provocano alterazioni nei pigmenti; l'anidride solforosa, ossidandosi a solforica, in un processo catalizzato da metalli pesanti (ferro, rame, ecc.) e in presenza di umidità, può produrre acido solforico e provocare l'idrolisi acida di molti materiali di origine organica; l'azione dei composti solforati è potenziata dalla presenza di ossidanti come ad esempio gli ossidi di azoto,

mentre i cloruri di origine marina, di per sé non "inquinanti", sono fortemente igroscopici e causano un maggiore assorbimento d'acqua nei materiali, favorendo le reazioni idrolitiche e l'insorgere di attacchi biologici.

Nell'atmosfera inquinata, inoltre, avvengono reazioni fotochimiche innescate dalle radiazioni solari che portano ad un accumulo di ossidanti (ad esempio ozono) molto dannosi per la conservazione.

È possibile poi che si verifichino eventi eccezionali (guerre, terremoti, incendi, alluvioni) e si deve ricordare che una consultazione irresponsabile, il contatto con grasso e sudore delle mani e gli atti vandalici causano notevoli e spesso irreparabili danni.

Per ultimo tra le cause di degradazione è doveroso menzionare il restauro sbagliato, o non necessario, con un particolare riferimento ai trattamenti chimici troppo drastici o semplici "trattamenti di bellezza", quali la sbianca ossidante, che dopo un iniziale effetto estetico positivo, possono indurre una notevole diminuzione delle caratteristiche meccaniche.

ATTIVITÀ DEL LABORATORIO

Le ricerche svolte nel corso degli anni hanno toccato tutti i campi della conservazione del patrimonio librario, dalla ricerca teorica sui singoli materiali, al ravvivamento degli inchiostri sbiaditi, alla ricerca di fungicidi, di prodotti per la disinfezione e la disinfestazione, ai metodi di deacidificazione (di massa e di carte singole), di riduzione, allo studio di nuovi collanti, adesivi o protettivi.

L'attività, rispecchiando le personalità dei direttori che si sono via via succeduti alla guida del laboratorio di chimica, ha assunto connotazioni più applicative o teoriche e ciò ha reso il laboratorio particolarmente vivace in tutti i rami della ricerca finalizzata alla conservazione di beni librari ed ha condotto all'introduzione di notevoli innovazioni nel campo speculativo e applicativo.

Negli ultimi dieci anni è cambiata la filosofia del restauro, che prevede ora l'impiego di procedure sempre meno invasive, nel rispetto dell'originalità del bene culturale⁵. Ciò ha indirizzato

maggiormente la ricerca verso una più approfondita conoscenza della chimica dei materiali per mettere in atto procedimenti di prevenzione, di diagnostica non distruttiva e di restauro conservativo, che consentano di ripristinare le caratteristiche chimico-fisiche e meccaniche dei documenti, senza, possibilmente introdurre permanentemente sostanze estranee.

La ricerca, sia sui meccanismi di degradazione che su nuovi prodotti per la conservazione, viene condotta su campioni modello, modificati chimicamente (per esposizione a vapori acidi, a sostanze inquinanti, a ossidanti, a radiazioni ionizzanti, all'azione di biodeteriogeni) in modo da simulare gli originali. Su questi campioni, che vengono sottoposti ad invecchiamenti accelerati secondo metodi standardizzati, si possono condurre analisi distruttive appositamente concepite e messe a punto per il riconoscimento ed il dosaggio di gruppi funzionali caratteristici. Si possono poi studiare quali tecniche non distruttive siano in grado di fornire informazioni compatibili con quelle ottenute distruttivamente, che siano applicabili agli originali e siano in grado di indirizzare il restauro e la conservazione.

Appare evidente che la ricerca deve sempre più essere multidisciplinare e coinvolgere anche strutture esterne all'Istituto, che possiedano strumenti e competenze complementari a quelle del nostro laboratorio. Tra le tecniche impiegate con successo, citiamo la spettroscopia Raman (in collaborazione con il Dipartimento di Fisica, Università Roma Tre, sezione INFN), le tecniche elementari XRF e PIXE (in collaborazione con i Laboratori Nazionali del Sud di Catania, sezione INFN), la spettroscopia LIBS (in collaborazione con l'Istituto di Fisica atomica e Molecolare - CNR, Pisa), le tecniche calorimetriche (in

⁵ I trattamenti chimici di restauro per la carta implicano, quando indispensabili, la deacidificazione (o neutralizzazione) delle funzioni acide, la riduzione dei gruppi ossidati (recentemente messa a punto nel nostro laboratorio), l'eventuale ricollatura con adesivi artificiali provenienti da modifiche della cellulosa, che si impiegano

anche nel risarcimento di lacune, strappi, ... Per la pergamena si effettuano solo trattamenti di pulizia a secco o con solventi volatili, l'ammorbidimento con acqua micronizzata o con soluzioni acqua/alcol etilico, oltre al risarcimento di eventuali strappi, con i medesimi adesivi impiegati per la carta o con colle d'amido.

collaborazione col Dipartimento di Chimica, Università di Roma "La Sapienza"). Altre collaborazioni sono in via di perfezionamento, per l'applicazione di tecniche ESCA, EPR e NMR.

Gli studi più recenti si sono indirizzati alla comprensione dei meccanismi di degradazione della cellulosa e della pergamena, in funzione dell'ambiente di conservazione, alla creazione di modelli teorici applicabili agli originali, alla ricerca di riducenti delle funzioni ossidate, responsabili di variazioni nella stabilità meccanica e nel colore, soprattutto nella cellulosa.

I riducenti devono rispondere a svariati requisiti: devono essere in grado di agire in fase eterogenea (fase liquida del riducente e supporto solido da ridurre); non reagire troppo rapidamente con la cellulosa, per evitare la rottura meccanica delle pareti cellulari delle fibre, causata da un troppo rapido e violento sviluppo di idrogeno all'interno delle fibre; essere selettivi nella riduzione delle funzioni carboniliche a funzioni alcoliche ed eventualmente in grado di agire sui doppi legami carbonio-carbonio. I composti impiegati, inoltre, non devono causare danni chimici alla macromolecola, ad esempio per formazione, nel tempo, di sottoprodotti acidi o ossidanti, anzi devono essere in grado di esplicare un'azione protettiva nei confronti dell'invecchiamento. Devono, infine, essere atossici o scarsamente tossici, per poter essere impiegati dai restauratori.

Indagini preliminari hanno permesso di scegliere dei composti appartenenti alla classe degli amminoborani (*t*-butilammino borano e complesso borano-ammoniacale), altamente selettivi, efficaci e in grado di sbiancare otticamente la carta, eliminando i gruppi cromofori e ripristinando le originali funzioni alcoliche nella catena di cellulosa. Per estendere il campo di applicazione dei composti studiati, si è analizzata la possibilità di impiegarli in ambiente non acquoso, ottenendo ottimi risultati (l'efficacia nella riduzione dei gruppi carbonilici, varia da 88% in ambiente acquoso a 77% in ambiente alcolico e si mantiene costante anche dopo prolungato invecchiamento accelerato). Un ulteriore passo avanti nella ricerca di metodi

innovativi di intervento non invasivo, si è avuto quando si è analizzata la possibilità di accoppiare la deacidificazione alla riduzione, effettuando un singolo trattamento, in fase non acquosa ed impiegando, per neutralizzare le funzioni acide, un fungistatico atossico (propionato di calcio), che accoppia all'azione deacidificante quella di protettivo nei confronti di attacchi fungini.

La ricerca, condotta su carte fortemente idrolizzate e ossidate ha messo in evidenza che la scelta dei prodotti (propionato di calcio, complesso borano-ammoniacale ed alcol etilico) è perfettamente compatibile con il supporto cellulosico e che l'effetto combinato di deacidificazione e riduzione conduce ad una stabilizzazione maggiore delle carte di quanto non si ottenga con la sola deacidificazione. Il trattamento, eseguito in via sperimentale e preliminarmente in collaborazione col laboratorio di restauro dell'Istituto, poi messo a punto presso il laboratorio di chimica, durante lo svolgimento di una tesi di laurea, è stato applicato a documenti originali, in collaborazione con l'Istituto Nazionale per la Grafica e poi perfezionato nel corso dell'ultimo anno, con applicazioni a vari tipi di supporti cartacei, recanti mediazioni grafiche differenti. Il metodo messo a punto affianca al risparmio economico (in termini di costo dei prodotti e di tempo di impiego del restauratore), la possibilità di operare su volumi non scuciti, consentendo di mantenere integre le legature originali.

Un altro problema molto scottante è quello connesso al *foxing*, che si manifesta sulla carta sotto forma di macchie deturpanti di colore bruno-rossastro, bruno o giallastro, generalmente di dimensioni ridotte e con bordi più o meno netti e regolari. Molte di queste macchie, se eccitate da radiazioni UV, sono fluorescenti.

I meccanismi di formazione del *foxing* sono stati studiati sin dagli anni '30, senza, però raggiungere a risultati conclusivi. In talune macchie si è trovata la presenza di batteri o specie fungine, in altre la presenza di ferro, in altre ancora la presenza di rame.

Indagini condotte presso il nostro laboratorio sia su macchie di *foxing* reali,

sia su macchie artificialmente indotte hanno permesso di evidenziare come il fenomeno sia sempre accompagnato da una ossidazione molto spinta della catena di cellulosa, caratterizzata da un elevato contenuto in gruppi carbonilici (circa il doppio di quelli presenti nella carta indenne da macchie) e dalla presenza di doppi e tripli legami carbonio-carbonio, chiaramente visibili in IR.

Altre analisi su campioni di *foxing* causato dalla presenza di ferro, condotte in collaborazione con i Laboratori Nazionali del Sud, Catania, e con l'Istituto di Fisica atomica e Molecolare, Pisa, hanno evidenziato delle interessanti relazioni tra il contenuto in calcio delle macchie, quello in ferro e la valenza dello ione ferro (II o III): il contenuto in calcio delle zone "foxate" è nettamente inferiore a quello della carta indenne, ciò indica che sussiste la possibilità di spostamento degli ioni calcio da parte di quelli ferro, con formazione di legami stabili ferro-cellulosa. Quest'ultimo argomento è ancora in studio per approfondire la natura di tali legami e per mettere a punto metodi di intervento.

Un'altra attività che coinvolge il laboratorio è correlata alla caratterizzazione di pigmenti in miniature o opere grafiche, sia per fini prettamente conoscitivi e storici, sia per la scelta di appropriati metodi di conservazione.

La scelta dei prodotti da impiegare nel restauro è infatti subordinata alla composizione dei pigmenti impiegati dall'artista e occorre sottolineare che a tale scopo è indispensabile poter ricorrere solo a tecniche non distruttive. Negli ultimi anni sono stati analizzati, in collaborazione con altri enti di ricerca, numerosi documenti, tra cui citiamo, ad esempio il "Trionfo d'amore" attribuito a Botticelli e l'"Incipit" dei Trionfi nel MS 143, datato 1485, della Biblioteca Classense di Ravenna; l'"Exultet" di Salerno, del XIII secolo, la "Bibbia Amiatina" del VII secolo, appartenente alla Biblioteca Nazionale Centrale di Firenze; la "Chartula di Assisi", documento autografo di S. Francesco, risalente alla fine del XIII secolo; alcune stampe di Ottaviani, colorate a tempera, del XVIII secolo, appartenenti al Quirinale e numerosi manoscritti. Quando necessario il laboratorio ha anche

assicurato il supporto tecnico e scientifico durante le operazioni restauro. Ciò si è verificato specialmente in occasione di collaborazioni con l'Istituto Nazionale per la Grafica, ad esempio nel restauro di lucidi architettonici di Cambellotti, di un cartone preparatorio del Domenichino, dell'opera grafica di De Nittis, delle stampe di Ottaviano. L'Istituto Nazionale per la Grafica, infatti, malgrado l'importanza e l'entità delle sue collezioni, non ha al suo interno un laboratorio di chimica che possa affiancare i restauratori.

Attualmente sono in corso studi sulle interazioni ferro-cellulosa, si sta indagando l'esatta natura del legame borani-residui acidi nella carta, si stanno mettendo a punto metodi di invecchiamento e di caratterizzazione delle pergamene e si stanno saggiando nuovi prodotti per il loro ammorbidimento.

In ultimo vorrei menzionare che presso il laboratorio, assiduamente impegnato in progetti CNR ed Europei, si svolgono tesi di laurea in chimica, borse di studio e di perfezionamento ed assegni di ricerca.

CONCLUSIONI

Il campo di azione nel settore beni culturali è vastissimo e rimane ancora molto da scoprire e da capire. Resta solo da dirimere un problema fondamentale: per quanto tempo ancora noi dei Beni Culturali saremo in grado di tutelare le nostre opere d'arte? Recentemente il governo sta conducendo una strategia che sembra voler portare alla privatizzazione del patrimonio nazionale. Se, malgrado le innumerevoli ed autorevoli voci contrarie che si sono levate, questa politica verrà perseguita, rischieremo di alienare quella che può essere considerata la nostra identità nazionale. Ricordiamo che la storia di una Nazione si basa sui suoi documenti, attualmente conservati, tutelati e studiati negli Archivi di Stato, sulle sue testimonianze letterarie, ora nelle Biblioteche e artistiche, nei Musei (al chiuso o all'aria aperta, come le nostre città d'arte). Immagino con orrore una biblioteca o un archivio smembrati e divisi, con i loro preziosi e unici volumi messi all'asta, o un monumento

smantellato per essere ricostruito in un paese lontano e povero di storia.

Ma il problema non è solo legato alla vendita del patrimonio, ma soprattutto al depauperamento di personale (chi va in pensione non è sostituito e così si perdono conoscenze ed esperienze), al nostro non inserimento nel comparto ricerca, malgrado le nostre competenze e malgrado la legge preveda che il compito

fondamentale dei nostri Istituti sia proprio la ricerca. Questo rende un posto statale, ammesso che ancora ne esistano, non economicamente "appetibile" per i giovani ricercatori.

Parafrasando Foscolo, mi auguro che non avvenga che "anche la Speme, ultima Dea", fugga i Beni Culturali e "involva tutte cose l'obblío nella sua notte".

MARINA BICCHIERI

Direttore del laboratorio di chimica dell'Istituto centrale per la patologia del libro, ha condotto ricerche sugli aspetti teorici della degradazione dei materiali scrittori, su prodotti e metodi di restauro, sulle applicazioni di tecniche di analisi non distruttive. Collabora con l'Istituto Nazionale per la Grafica per la risoluzione di problemi connessi alla conservazione ed al restauro di opere d'arte su carta. Partecipa al progetto finalizzato "Beni Culturali" del CNR come responsabile scientifico di ricerca nonché ad altri progetti di ricerca in collaborazione con Università e Enti italiani e stranieri.

Contatti:

Ministero per i beni e le attività culturali

Ist. Centr. Patologia Libro Via Milano 76

Tel 06.48291217

fax 06.4814968

00184 Roma

Email icplch@tin.it