Rendiconti
Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL
Memorie di Scienze Fisiche e Naturali
119° (2001), Vol. XXV, pp. 151-167

MARINA BICCHIERI *

Chimica dei processi degradativi e dei trattamenti di restauro delle opere grafiche su carta **

Abstract – The term «conservation» covers a series of activities: knowledge of degradation processes of cultural heritage objects, as a function of the conservation ambient or treatment, assessment of detection analyses, set-up of preservation and restoration processes, in order not only to repair the existing damages, but also to prevent further deterioration. Some results obtained applying non-destructive techniques, such as Raman spectroscopy, X-Ray fluorescence, Infrared in reflectance, to the characterization of cellulose and pigments are presented.

The application of new restoration techniques (reduction and simultaneous deacidification/reduction) are discussed.

Introduzione

Vari supporti sono stati impiegati nel tempo per accogliere la scrittura: cortecce e foglie d'albero, ossa, tessuti, tavolette cerate e d'argilla, lastre metalliche, cuoi, papiro, pergamena fino a giungere al più «rivoluzionario», la carta.

Di pari passo si sono evoluti anche i mezzi per scrivere: dalle *incisioni* si è via via passati alla scrittura con sostanze coloranti, gli *inchiostri*, fabbricati fino al 1856 (scoperta e sintesi della *mauveina*) a partire da coloranti naturali, minerali, vegetali o animali.

La nascita della stampa creò la necessità di inventare nuove mediazioni grafiche specifiche [1] le cui formulazioni sono differenti secondo la tecnica di stampa, ma constano sempre di una *parte legante* e di una *parte colorante*. A questa si aggiungono tensioattivi, disperdenti, antimuffa, antibatterici, adiuvanti di lavorazione.

* Istituto Centrale per la Patologia del Libro, Via Milano 76, 00184 Roma.

** Relazione presentata in occasione della *Giornata di studio* su «Conservazione e salvaguardia delle opere d'arte su carta: stampe e disegni», Roma, 27 giugno 2001.

La tutela delle opere su carta implica lo studio e la conoscenza della chimica e della storia dei supporti, delle mediazioni grafiche e delle interazioni con gli inquinanti, la scelta di analisi non distruttive per caratterizzare il bene culturale e la sua degradazione, la formulazione di idonei prodotti per il restauro, per la disinfezione e disinfestazione.

Gli scopi della ricerca si possono riassumere nei seguenti punti:

- Conoscere i materiali e la loro chimica.
- 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.
- 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».
- 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 della cellulosa si sia modificata e se ci siano variazioni nella composizione dei pigmenti o degli inchiostri.
- Comprendere se sia necessario restaurare.
- Scegliere il corretto metodo di intervento.
- Prevenire ulteriori degradazioni.

La carta

La cellulosa (Fig. 1) è il componente principale della carta, nella quale sono presenti anche altre sostanze: collanti, che, rendendo la cellulosa meno igroscopica, le consentono di accogliere la scrittura, materiali di carica, che impartiscono maggiore opacità e consistenza al foglio, talvolta coloranti, inchiostri o pigmenti.

Come tutti i materiali di origine naturale, anche la cellulosa risente del trascorrere del tempo e … invecchia.

L'invecchiamento causa modifiche strutturali e può essere accelerato da *cause esterne* (Fig. 2) e da *fattori intrinseci* (Fig. 3) [2, 3, 4].

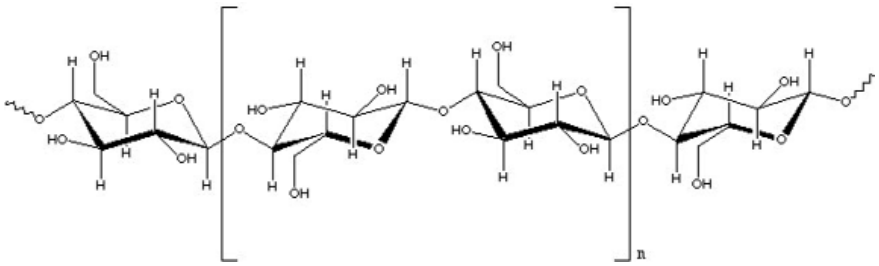

Fig. 1. Cellulosa.

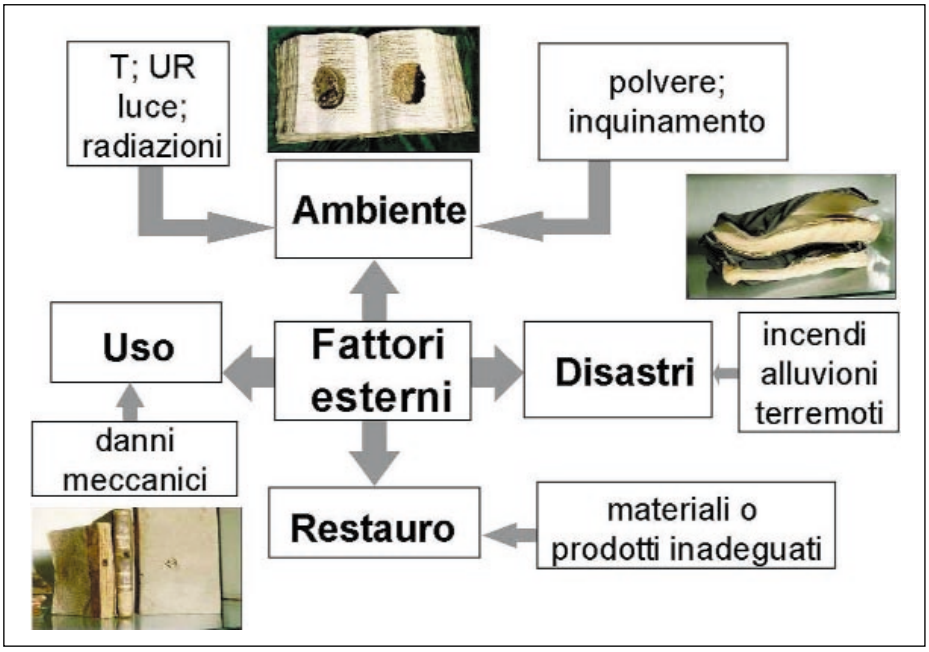

Fig. 2. Cause esterne di danno.

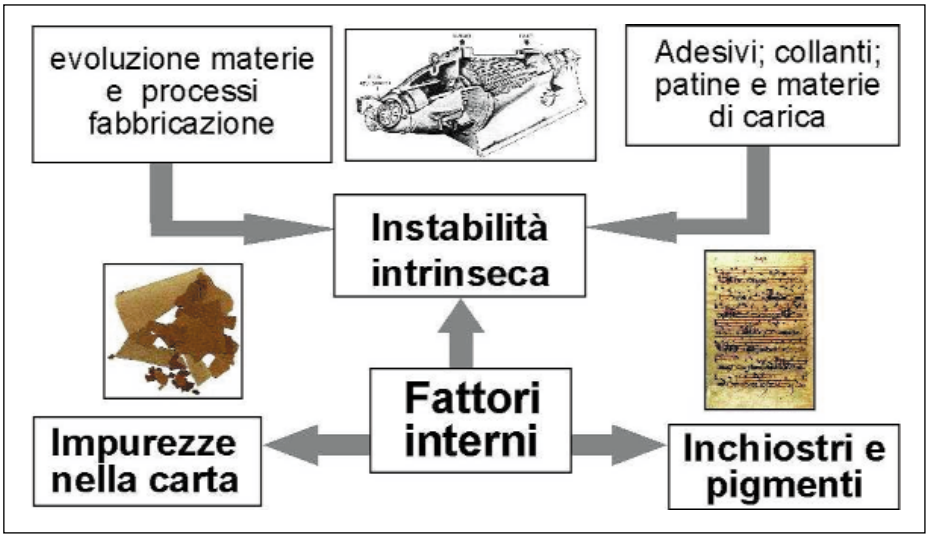

Fig. 3. Cause interne di danno.

Sui fattori degradanti esterni si può intervenire con una corretta politica di conservazione. I fattori interni, invece, dipendono fondamentalmente dai metodi di fabbricazione e dall'impiego della carta come supporto scrittorio.

Nel corso dei secoli i materiali componenti la carta e le tecniche di fabbricazione hanno subito radicali trasformazioni.

Inizialmente i *materiali fibrosi* impiegati per la produzione dei fogli provenivano da tessuti bianchi. Alla fine del '700, scoperto il cloro, lo si utilizzò per la sbianca di stracci colorati. Tale processo indusse degradazione della fibra di cellulosa per presenza di gruppi ossidati e acidi. Dopo il 1850 si verificò il passaggio dalla pasta straccio alla pasta legno, che contiene percentuali variabili di lignina e di emicellulose, molto più facilmente aggredibili della cellulosa.

La *raffinazione* dei materiali fibrosi, di pari passo, si modificò, passando dalla battitura a mano all'uso di mulini a martelli, fino all'impiego della raffinatrice Olandese (fine del XVII sec.). Ciò ha introdotto un'eccessiva frammentazione della fibra, con conseguente perdita delle proprietà meccaniche. La situazione non è migliorata con i raffinatori conici e a dischi, attualmente in uso.

Col tempo cambiarono anche i *collanti*: le colle vegetali (Cinesi, Arabi) furono sostituite dalla gelatina (Fabriano). 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, migliorarne gli effetti sulla spandibilità dell'inchiostro e renderla meno facilmente aggredibile da parte di agenti biologici; di conseguenza nacquero carte acide per fabbricazione. Nella metà del 1800 si iniziò ad operare la «collatura in pasta» con colofonia e allume che impartiscono al foglio un pH fortemente acido (circa 4,5).

La presenza di *metalli* nella carta, non è, poi, un fattore trascurabile. Impurezze metalliche possono essere contenute già nel legno da cui si ottiene la carta, o possono provenire dalle macchine impiegate per la fabbricazione, ovvero 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.

Tutti questi fattori causano degradazione nella molecola di cellulosa e gli effetti possono essere 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). Nelle Fig. 4a-4f sono raffigurate possibili strutture che inducono modifiche sia sull'anello, sia nella catena.

La depolimerizzazione della catena cellulosica può essere causata da meccanismi idrolitici, essenzialmente in ambiente acido, o ossidativi.

L'idrolisi rompe e accorcia la catena e, di conseguenza, la carta diviene più fragile. L'ossidazione provoca diminuzione di resistenza meccanica della carta, ne causa l'ingiallimento (nel caso in cui si formino doppi legami coniugati lungo la catena) e ne aumenta l'acidità (per formazione di gruppi carbossilici).

Si sottolinea che c'è una fondamentale differenza fra la degradazione idrolitica e quella ossidativa. Nel primo caso si ha frammentazione della macromolecola di

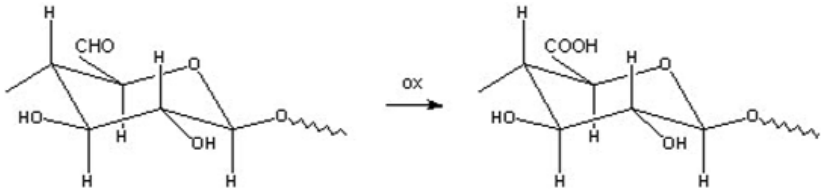

Fig. 4a. Formazione di un gruppo aldeidico in C6 e sua ulteriore ossidazione a carbossile.

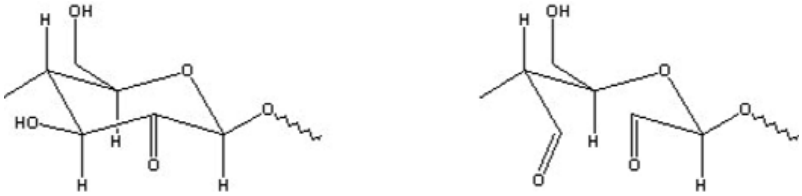

Fig. 4b. A sinistra formazione di un gruppo chetonico in C2 (ugualmente probabile è l'ossidazione in C3); a destra rottura del legame C2-C3 e formazione di una dialdeide.

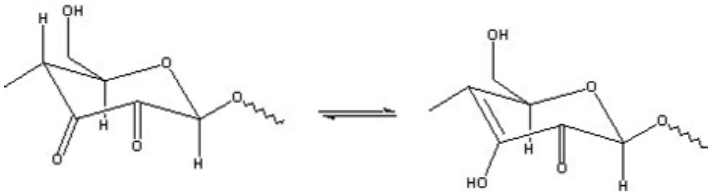

Fig. 4c. Formazione di un dichetone su C2 e C3 e conseguente equilibrio cheto-enolico.

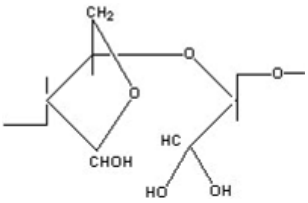

Fig 4d. Formazione di un etere ciclico a 5 termini, tra C6 e C3, dopo apertura dell'anello tra C2 e C3.

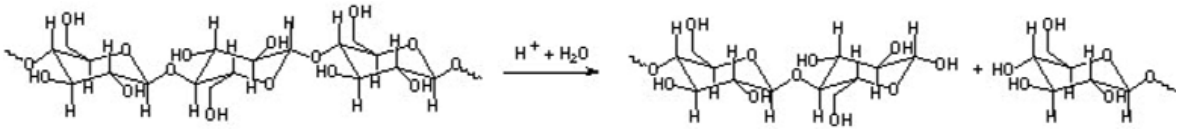

Fig. 4e. Scissione idrolitica della catena in ambiente acido.

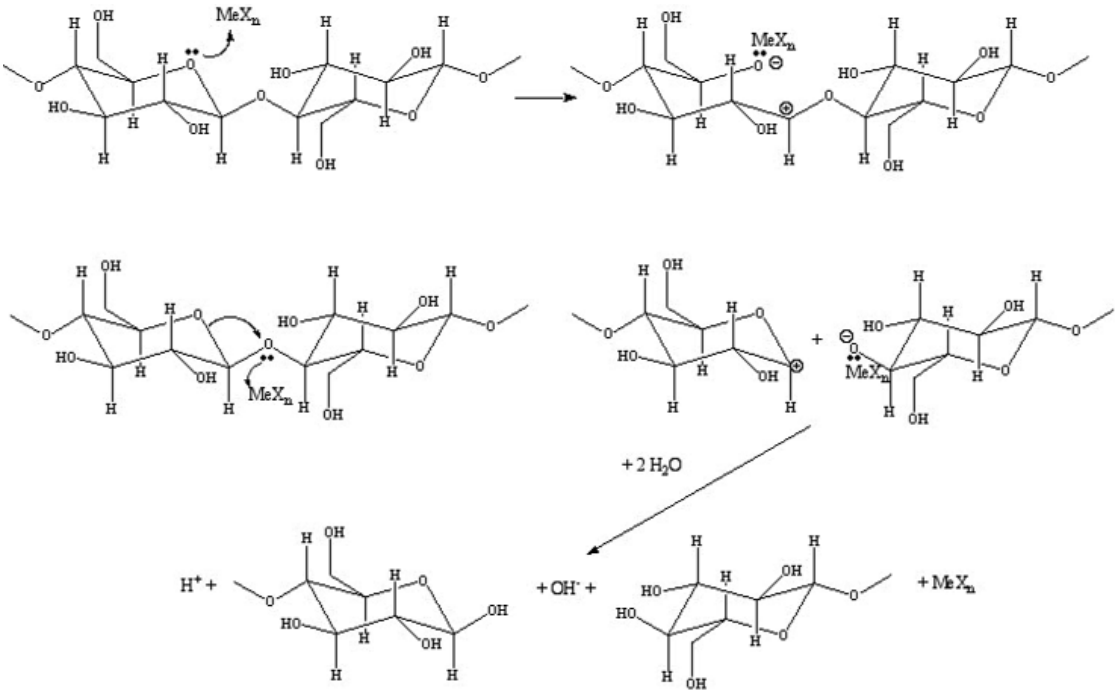

Fig. 4f: Meccanismi di reazione di cellulosa e metalli. In 1 apertura dell'anello; in 2 rottura del legame glucosidico.

cellulosa, con formazione di gruppi acidi e di nuove unità terminali, nel secondo si verificano modifiche strutturali nei singoli monomeri che compongono la cellulosa. L'ossidazione può anche essere accompagnata da depolimerizzazione.

La comprensione dei processi chimici degradativi predominanti in ciascun documento da tutelare è di fondamentale importanza per prevenire ulteriori danni e per scegliere un corretto metodo di restauro.

La deacidificazione è l'intervento necessario nel caso di carte idrolizzate, nelle quali si debbano neutralizzare i gruppi carbossilici acidi, ma è controindicato qualora le carte siano fortemente ossidate: se le carte, infatti, contengono un elevato numero di gruppi carbonilici C=O, una deacidificazione spinta può favorire un meccanismo di β-alcossi eliminazione (Fig. 5), con depolimerizzazione della catena di cellulosa.

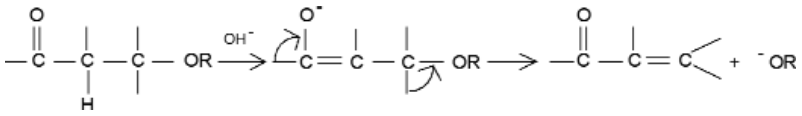

Fig. 5. Meccanismo di β-alcossi eliminazione.

In questo caso è necessario che la deacidificazione sia preceduta da un trattamento con riducenti specifici [5, 6, 7].

Nel caso in cui siano presenti sia problemi di idrolisi che di ossidazione, si può impiegare un metodo di deacidificazione contemporanea alla riduzione, recentemente messo a punto dal Laboratorio di Chimica dell'Istituto centrale per la patologia del libro (ICPL) [8].

Riconoscimento dei gruppi funzionali

Riconoscere quali gruppi funzionali si siano formati nel corso dell'invecchiamento è di fondamentale importanza. Altrettanto importante è scegliere tecniche di analisi che non siano distruttive, in modo da poterle applicare a documenti autentici. Nel corso degli ultimi anni il Laboratorio di Chimica dell'ICPL ha impostato delle collaborazioni con altri Istituti di ricerca, proprio allo scopo di migliorare la diagnostica preventiva.

Tra le tecniche impiegate con successo, citiamo la spettroscopia Raman (in collaborazione con il dipartimento di Fisica, Università di Roma Tre, sezione INFM) e le tecniche elementali XRF e PIXE-α (in collaborazione con i Laboratori Nazionali del Sud di Catania, sezione INFN).

La spettroscopia Raman può essere impiegata per un'identificazione qualitativa dei gruppi funzionali caratterizzanti la degradazione [9]. La tecnica non è particolarmente influenzata dai segnali dell'acqua legata alla cellulosa, contrariamente a quanto accade in IR, in cui la larga banda del bending dell'acqua legata, centrata a 1640 cm^{-1}, maschera i segnali di stretching del doppio legame C=C e dei gruppi carbonilici C=O.

Sono state analizzate carte in ottimo stato di conservazione, carte che avevano subito attacco idrolitico in ambiente acido e carte ossidate. Mentre le carte ossidate hanno dato luogo a sensibili differenze rispetto a quelle non trattate, specialmente nella zona al di sotto di 1800 cm^{-1}, gli spettri delle carte idrolizzate erano molto simili a quelli delle carte tal quali. Il risultato può essere compreso se si tiene conto che, mentre l'ossidazione causa modifiche chimiche e strutturali, l'idrolisi, che spezza la catena cellulosica, non ne modifica la struttura.

Si è trovato che negli spettri di carte ossidate è sempre presente un picco centrato a 1577 cm^{-1}, che può essere usato come «marker» dei processi ossidativi.

Nella regione dei 1577 cm^{-1} cadono le vibrazioni di diversi gruppi, nel nostro caso gli stretching C=C e C=C-O e lo stretching asimmetrico O-C=O. La presenza di questi gruppi funzionali è confermata da altre bande tipiche.

Si possono anche formare più gruppi carbonilici adiacenti, che possono dar luogo a tautomeria cheto-enolica, con formazione di gruppi C=C-O. Occorre sottolineare che i carbonili non sono facilmente rivelabili in spettroscopia Raman, dato che l'intensità delle loro bande è bassa. La loro presenza è stata, comunque, riscontrata in molti campioni.

In altri campioni la zona delle bande scheletali non mostra variazioni, mentre la banda a 1577 cm^{-1} può essere attribuita allo stretching C=C, se confermata dalla presenza di segnali a 634 cm^{-1} (C=C-H wagging).

Altri campioni hanno mostrato ulteriori ossidazioni che hanno condotto alla formazione di gruppi carbossilici, le cui bande diagnostiche si trovano a 636 cm^{-1} (O=C-O bending in plane), a 1444 cm^{-1} (OC-O stretching simmetrico) e a 1577 cm^{-1} (O=C-O stretching asimmetrico).

In altri spettri (Fig. 6) è stato trovato un picco a 1079 cm^{-1}, che può essere assegnato allo stretching asimmetrico C-O di un etere ciclico a cinque membri, in associazione al picco a 716 cm^{-1} (stretching simmetrico C-O). Questa struttura non è facilmente rilevabile in IR (assorbimento molto debole), ma la sua possibile formazione, nella degradazione della cellulosa, è riportata in letteratura [10].

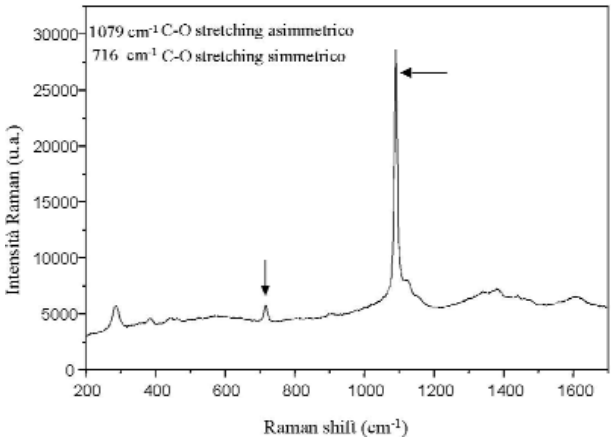

Fig. 6. Spettro Raman di cellulosa in cui sono presenti i segnali (indicati dalle frecce) dovuti alla presenza di un etere ciclico a cinque membri (misure in collaborazione con INFM/Dip. Fisica, Univ. Roma Tre).

Molti spettri contengono le bande di diversi gruppi (doppi legami C=C, carbossili, etere, Fig. 7). Ciò si verifica perché lo stesso foglio di carta può contenere fibre con diverso grado di ossidazione. Quando quest'ultima è molto spinta si ha persino la perdita della struttura cristallina, che si manifesta con l'assenza di tutte le tipiche bande scheletali.

Se si analizzano le fibrille, facilmente selezionabili sotto il microscopio, si nota che le bande caratteristiche dei processi ossidativi sono molto più intense che nelle fibre. La loro maggiore intensità indica una ossidazione molto spinta, che si può spiegare tenendo conto che le fibrille sono più facilmente accessibili delle fibre e, di conseguenza, più facilmente ossidabili.

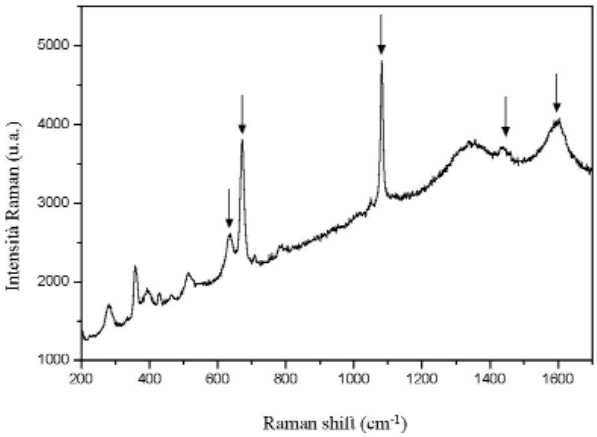

Fig. 7. Spettro Raman di cellulosa che ha subito un'ossidazione complessa. Sono presenti (indicati dalle frecce) i segnali dovuti alla presenza di carbossili, doppi legami C=C e etere ciclico. (misure in collaborazione con INFM/Dip. Fisica, Univ. Roma Tre).

RIDUCENTI

Per ridurre le funzioni ossidate nella cellulosa occorre operare delle riduzioni. 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 di cellulosa, 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, per lo meno scarsamente tossici, per poter essere impiegati dai restauratori.

Indagini preliminari hanno permesso di scegliere dei composti appartenenti alla classe degli amminoborani [11, 12, 13, 14], in particolare il ter-butil-amminoborano e il complesso borano ammoniacale, altamente selettivi, efficaci e in grado di sbiancare otticamente la carta [5]. Il ter-butil-amminoborano è stato caratterizzato per l'impiego come riducente ai fini del restauro e della conservazione [6].

Per estendere il campo di applicazione dei composti studiati, è stata analizzata la possibilità di impiegarli in ambiente non acquoso [15, 16], ottenendo ottimi risultati per l'utilizzo del ter-butil-amminoborano e del complesso borano ammoniacale in ambiente alcolico per alcol etilico. La loro efficacia nella riduzione dei gruppi carbonilici, infatti, è rispettivamente 88.5 e 86.2% in ambiente acquoso e 77 e 68.2% in ambiente alcolico. L'efficacia si mantiene anche dopo invecchiamento accelerato a 80°C 65% U.R. per 35 giorni.

RIDUZIONE/DEACIDIFICAZIONE

Un ulteriore passo avanti nella ricerca di nuovi metodi di intervento restaurativo, si è avuto quando nel laboratorio di chimica dell'ICPL si è analizzata la possibilità di accoppiare la deacidificazione alla riduzione, effettuando un singolo trattamento, in fase non acquosa.

Per mettere a punto il metodo innovativo di deacidificazione contemporanea alla riduzione in ambiente non acquoso è stato scelto il complesso borano ammoniacale; come deacidificante è stato scelto il propionato di calcio che, solubile in acqua e in alcol etilico, può neutralizzare le funzioni acide formando sali insolubili in acqua, è atossico, è un fungistatico ed era stato già parzialmente caratterizzato [17].

L'uso di alcol etilico come solvente ha lo scopo di evitare il rigonfiamento delle fibre, che può indurre variazioni dimensionali nei fogli trattati, nonché la solubilizzazione di frazioni di cellulosa a basso peso molecolare e consente di intervenire su manoscritti recanti mediazioni grafiche solubili in acqua.

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 col solo trattamento deacidificante. Il trattamento, eseguito in via sperimentale e preliminare in collaborazione col Laboratorio di restauro dell'ICPL [18], poi messo a punto presso il Laboratorio di Chimica, durante lo svolgimento di una tesi di laurea [8], è stato applicato a documenti originali [19, 20], 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.

Le figure 8 e 9 riportano i dati ottenuti su campioni di carte artificialmente degradate per simulare campioni reali. In un caso le carte sono state sottoposte ad idrolisi spinta, nell'altro ad ossidazione. Per confronto sono state analizzate anche carte che non avevano subito alcun trattamento. I campioni, che hanno subito un invecchiamento di 35 giorni in cella climatica a 80°C e 65% UR, sono stati chiamati: NT (non trattate); NTDR (NT sottoposte a deacidificazione e riduzione simultanee); H (idrolizzate); HDR (H sottoposte a deacidificazione e riduzione simultanee); OX (ossidate); OXDR (OX sottoposte a deacidificazione e riduzione simultanee).

L'efficacia del trattamento riducente si evince dal contenuto in funzioni carboniliche che, per tutti i tipi di carta, indipendentemente dal trattamento degradativo iniziale, si attesta attorno a valori paragonabili a quelli di una carta in ottimo stato di conservazione, non invecchiata (NTDR a tempo 0 di invecchiamento).

L'efficacia della riduzione contestuale alla deacidificazione nei confronti della degradazione acida si deduce sia dai dati di pH, che per tutte le carte deacidificate/ridotte si mantengono a valori tra 8.5 e 9 anche dopo invecchiamento, sia dai valori di grado di polimerizzazione medio viscosimetrico (Figura 9): tanto più alto esso si mantiene, in funzione del tempo di invecchiamento, tanto maggiore è l'azione di contrasto rispetto all'idrolisi.

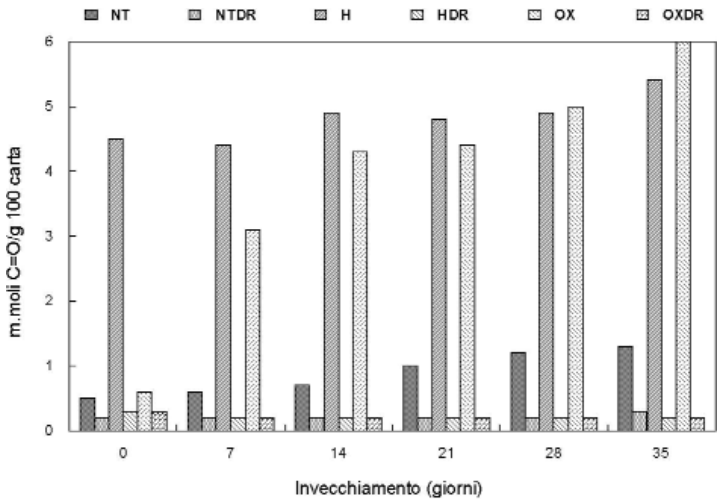

Fig. 8. Contenuto in gruppi carbonilici, in funzione del tempo di invecchiamento, di carte non trattate, idrolizzate, ossidate e delle corrispondenti carte sottoposte a deacidificazione/riduzione. Si noti come in tutti i campioni non sottoposti a deacidificazione/riduzione l'invecchiamento causi un notevole aumento di funzioni ossidate.

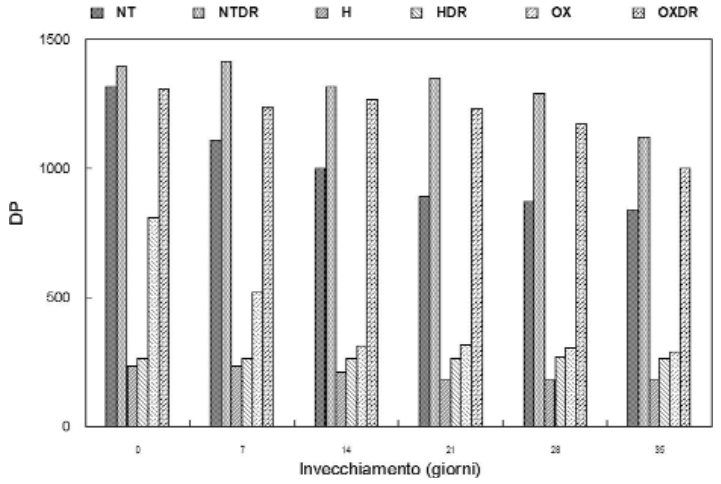

Fig. 9. Grado di polimerizzazione medio viscosimetrico, in funzione del tempo di invecchiamento, di carte non trattate, idrolizzate, ossidate e delle corrispondenti carte sottoposte a deacidificazione/riduzione. Si noti come in tutti i campioni non sottoposti a deacidificazione/riduzione l'invecchiamento causi una sensibile diminuzione della lunghezza della catena.

FOXING

Un altro problema molto scottante è quello connesso al *foxing*. Quest'ultimo si manifesta sotto forma di macchie 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 giungere a risultati conclusivi. In talune macchie è stata 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 Laboratorio di Chimica dell'ICPL 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, chiaramente visibili in IR, con assorbimenti a 1736 cm^{-1}) e dalla presenza di doppi e tripli legami carbonio-carbonio (picchi in IR a 2316 cm^{-1}, 2230 cm^{-1}, 2130 cm^{-1}), Figura 10.

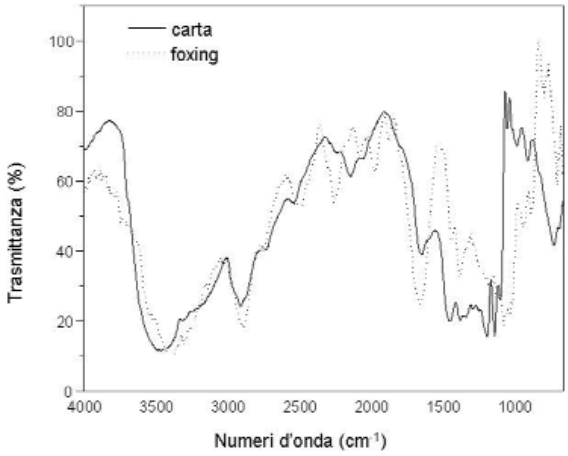

Fig. 10. Spettro IR di carta (tratto continuo) e di macchia di foxing indotto da FeIII (linea tratteggiata).

Altre analisi [21, 22] 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 (Figura 11), cosa che 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.

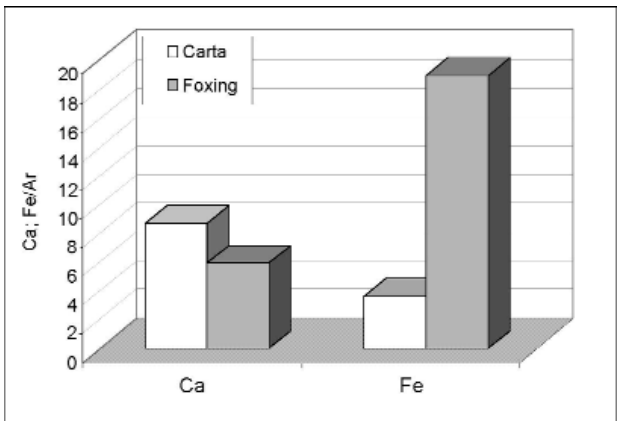

Fig. 11. Rapporto Ca/Ar e Fe/Ar in macchie di foxing da FeIII e nella carta ottenuti da dati XRF. Il picco dell'argon, dovuto all'aria, viene usato per la normalizzazione (misure in collaborazione con INFN/LNS, Catania).

Pigmenti

Quando si devono restaurare opere grafiche, è di fondamentale importanza conoscere la composizione dei pigmenti impiegati dall'artista, per poter correttamente scegliere i prodotti da impiegare, ma è anche indispensabile poter ricorrere solo a tecniche non distruttive. Negli ultimi anni il Laboratorio di Chimica dell'ICPL ha analizzato, in collaborazione con altri enti di ricerca, numerosi documenti [23, 24, 25, 26], 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; 2 stampe di Ottaviani, colorate a tempera, del XVIII secolo, appartenenti al Quirinale e svariati manoscritti. Alcuni esempi dei risultati ottenuti sono riportati nelle figure 12, 13 e 14.

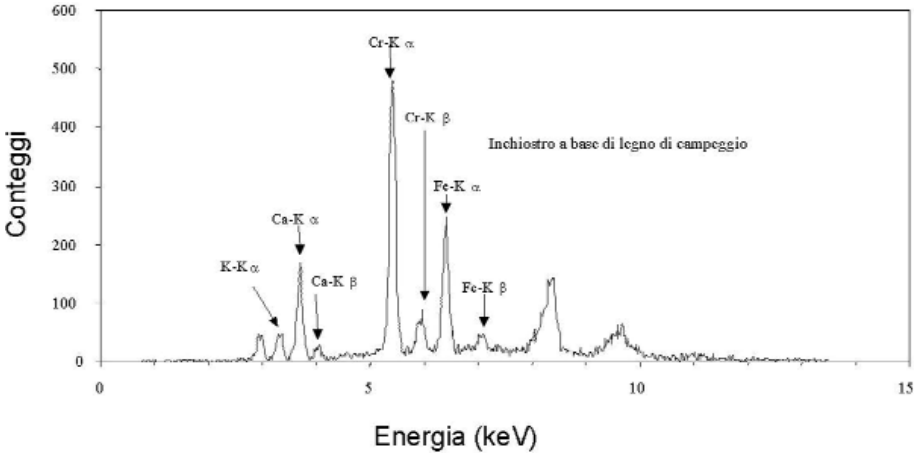

Fig. 12. Spettro XRF di un inchiostro in «Compagnia degli Arcieri, rinnovata dal Duca Michelangelo Conte nel 1789» (misure in collaborazione con INFN/LNS, Catania). La glossa esaminata è scritta con inchiostro di campeggio, mentre il testo originale è risultato essere scritto con inchiostro ferro-gallo-tannico.

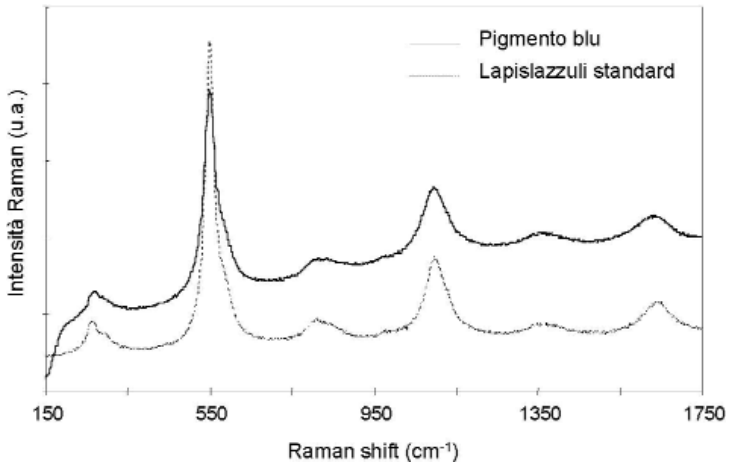

Fig. 13. Spettro Raman di una zona blu nell'«Exultet» di Salerno (misure in collaborazione con INFM/Dip. Fisica, Univ. Roma Tre). Il pigmento è costituito da lazurite, colorante naturale presente nel minerale lapislazzuli, nel quale si trova associata a calcite e pirite. Con linea tratteggiata è indicato lo spettro ottenuto da un minerale di lapislazzuli.

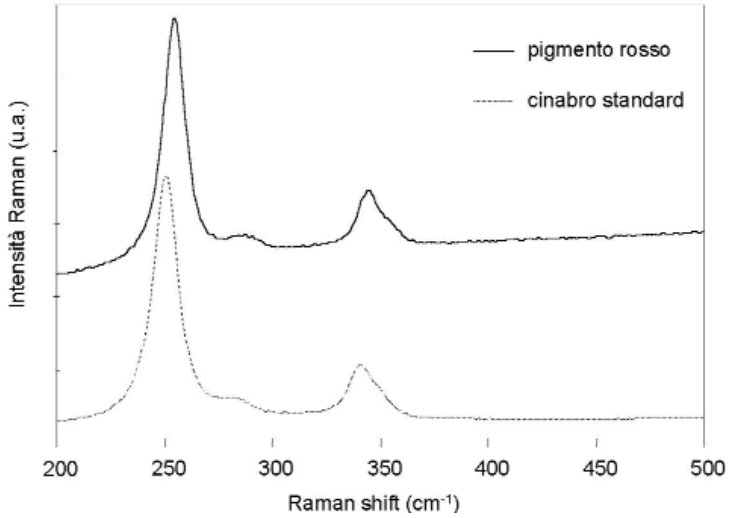

Fig. 14. Spettro Raman di una zona rossa nell'«Exultet» di Salerno (misure in collaborazione con INFM/Dip. Fisica, Univ. Roma Tre). Il pigmento è costituito da cinabro. Con linea tratteggiata si riporta lo spettro ottenuto da un campione standard di cinabro.

Conclusioni

La corretta conservazione delle opere grafiche su carta non può prescindere dalla conoscenza, quanto più completa possibile, di tutti i materiali sui quali è necessario intervenire.

Negli ultimi decenni lo sviluppo imponente dei mezzi diagnostici ha fornito al conservatore molte armi in più per condurre la sua lotta contro la degradazione delle opere d'arte da tutelare. Ma questa lotta, per essere vittoriosa, non può e non deve prescindere dalla sempre più stretta collaborazione tra tutte le figure professionali che si occupano di tutela, conservazione, ricerca, documentazione e restauro.

BIBLIOGRAFIA

[1] Andalò C., Bicchieri M., Bocchini P., Galletti G.C., Casu G., Mandò P.A., Nardone M., Plossi Zappalà M. & Sodo A. (1999). The beautiful «Trionfo d'Amore» attributed to Botticelli: a chemical characterisation by non-destructive techniques. In: *Proceedings of the 6th International Conference on «Non Destructive Testing and Microanalysis for the diagnostic and conservation of cultural and environmental heritage»*, 17-20 May, 1999, Roma, vol. 2, 1309-1326.

[2] Andrews G.C. (1980). Chemoselectivity in the reduction of aldehydes and ketones with amine boranes. *Tetrahedron Letters*, *21*, 697-700.

[3] Andrews G.C. & Crawford T.C. (1980). The synthetic utility of amine borane reagents in the reduction of aldehydes and ketones. *Tetrahedron Letters*, *21*, 693-696.

[4] Bicchieri M. (1993). La stampa e i suoi inchiostri, *Atti del V Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica, Rendiconti dell'Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL*, serie V, vol. XVII, parte II, tomo II, 299-310.

[5] Bicchieri M. & Pepa S. (1996). The degradation of cellulose with ferric and cupric ions in low acid medium. *Restaurator*, *17*, 165-183.

[6] Bicchieri M. & Brusa P. (1997). The bleaching of paper by reduction with the borane tert-butylamine complex. *Restaurator*, *18*, 1-11.

[7] Bicchieri M. (1999). Deacidificazione contestuale alla riduzione in soluzione di alcol etilico. *Cabnewsletter*, *3* n.s., 8-11.

[8] Bicchieri M. (1999). Misure ottiche e trattamenti chimici su sei opere di De Nittis/Optical and chemical treatments on six works by De Nittis. In: *De Nittis Incisore*, Artemide Edizioni, Roma, pp. 289-294.

[9] Bicchieri M., Bella M. & Sementilli F.M. (1999). A quantitative measure of borane tert-butylamine complex effectiveness in carbonyl reduction of aged papers. *Restaurator*, *20*, 22-29.

[10] Bicchieri M. & Sementilli F.M. (1999). L'imbrunimento dello specchio di stampa. *Cabnewsletter*, *4* n.s., 7-10.

[11] Bicchieri M., Curini R., D'Ascenzo G. & Orrù M.A. (2000). Characterization of oxidized and reduced papers by thermogravimetric analysis - Effectiveness of reducing treatments. *Quinio*, *2*, 93-101.

[12] Bicchieri M., Nardone M., Sementilli F.M. & Sodo A. (2000). Chemical and Raman characterisation of borane complexes, a new series of reducers for degraded papers. *INFM meeting*, Genova 12-16 June 2000, I-15, 99-100.

[13] Bicchieri M., Nardone M. & Sodo A. (2000). Application of micro-Raman spectroscopy to the study of differently degraded papers. In: *Proceedings of 2nd International Congress on «Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin»*, Paris, France, 5-9 July 1999, vol. II, 969-972, Elsevier, Paris.

[14] Bicchieri M., Nardone M., Pappalardo G., Pappalardo L., Romano F.P., Russo P.A. & Sodo A. (2000). Raman and PIXE Analysis of Salerno Exultet. *Quinio*, *2*, 133-140.

[15] Bicchieri M., Sementilli F.M. & Sodo A. (2000). Application of seven borane complexes in paper conservation. *Restaurator*, *21*, 213-228.

[18] Bicchieri M., Monti M. & Antonelli M.L. (2001). A new low-cost and complete restoration method: a simultaneous non-aqueous treatment of deacidification and reduction. In: *Proceedings of the 3rd International Congress on Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin*, Alcalà de Henares, Spain, 8-14 July 2001, n. 132, 1-6.

[16] Bicchieri M., Pappalardo G., Romano F.P., Sementilli F.M. & De Acutis R. (2001). Characterisation of foxing stains by chemical and spectrometric methods. *Restaurator*, *22*, 1-19.

[17] Bicchieri M., Ronconi S., Romano F.P., Pappalardo L., Corsi M., Cristoforetti G., Legnaioli S., Palleschi V., Salvetti A. & Tognoni E. (2001). Study of foxing stains on paper by chem-

ical methods, infrared spectroscopy, micro-XRF spectrometry and LIBS. *EMSLIBS 1st Euro-Mediterranean Symposium on Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, Ras-Sudr, South Sinai, Egypt, 2-6 November, 2001.

[19] Bicchieri M., Romano F.P., Pappalardo L., Cosentino L., Nardone M. & Sodo A. (2002). Non-destructive analysis of the Bibbia Amiatina by XRF, PIXE-α and Raman. *Quinio* (in stampa).

[20] Blair W. & Cromie R. (1997). Spectroscopic investigations of some derivatives of oxicellulose in cadoxen solution. *Journal Applied Chemistry and Biotechnology*, *27*, 205-213.

[21] Pace G. (1999). L'opera grafica di Giuseppe De Nittis del Museo Civico di Barletta - Il restauro/Giuseppe De Nitti's graphical work in the Museo Civico di Barletta - Restoration. In: *De Nittis Incisore*, Artemide Edizioni, Roma, pp. 281-288.

[22] Pappalardo G., Bicchieri M., Giuliani C., Pappalardo L. & Romano F.P. (2000). Il sistema PIXE-α in una ricognizione «in situ» su un dipinto attribuito a Botticelli. *Bollettino dell'Accademia Gioenia di Scienze Naturali*, *33* (357), 415-420.

[23] Plossi Zappalà M. (1994). Il propionato di calcio nella deacidificazione e/o stabilizzazione della carta. *Cellulosa e carta*, *3*, 53-58.

[24] Plossi Zappalà M. & Bicchieri M. (1999). La degradazione dei materiali librari. In: *Conservazione dei materiali librari archivistici e grafici* (Regni M. and Tordella P.G., ed.), vol II, 97-104, Allemandi, Torino.

[25] Sarybaeva R.I., Sultankulova A.S., Vasilikova T.V. & Afanasiev A. (1991). Degradation of cellulose in the presence of Lewis acids. *Cellulose Chemistry and Technology*, *25*, 199-210.

[26] Walker E.R.H. (1976). The functional group selectivity of complex hydride reducing agents. *Chemical Society Reviews*, *5*, 23-50.