

Caratterizzazione di materiali scrittori da libri di grande valore storico-artistico mediante spettroscopia FT-IR e micro-raman

Vito Librando, Zelica Minniti
Dipartimento di Chimica
Università degli Studi di Catania, Italia

Parole chiave: spettroscopia, infrarosso, Raman, cellulosa, inchiostro.

1. Introduzione

1.1 Stato dell'arte

La spettroscopia infrarossa per il suo approccio non-distruttivo rappresenta un grande potenziale per la caratterizzazione di superficie dei materiali [1]. Molti autori hanno applicato questa tecnica spettroscopica alla caratterizzazione della carta. *Calvini e colleghi* (2006) hanno studiato la composizione di antiche e moderne carte giapponesi [2]. *Hon* (1986) ha dimostrato l'efficacia dell'FTIR per analizzare e determinare impurezze acide distribuite sulla superficie di documenti cartacei prodotti dal 1790 al 1983 [1]. In uno studio di *Mossini* (1990), alcune carte invecchiate naturalmente sono state sottoposte ad analisi FTIR [3]. In uno studio di *Zotti e colleghi* (2008) i principali componenti di superficie di carta bio-deteriorata del XVIII secolo sono stati caratterizzati mediante spettroscopia FTIR, l'autore ha indicato anche la presenza di gelatina, cellulosa, carbonato di calcio, gesso, emicellulose e colla nella composizione della carta, così come indicato dalle caratteristiche bande di assorbimento FTIR [4].

La spettroscopia Raman è stata anche applicata a diversi tipi di opere artistiche. Su opere cartacee, può essere rilevata la presenza di additivi nella cellulosa; un'analisi Raman di una mappa del XVII secolo ha mostrato che il gesso era stato usato come additivo nella cellulosa [5]. *Bicchieri e colleghi* (2006) hanno esaminato documenti degradati con diverse tecniche spettroscopiche non distruttive, tra cui la spettroscopia Raman [6]. La cellulosa sottoposta a invecchiamento idrotermico accelerato dà luogo ad un caratteristico pattern di gruppi carbonilici; i loro modi vibrazionali sono stati osservati negli spettri Raman da *Lojewska e colleghi* (2007) [7].

1.2. Struttura della carta

La carta è composta per lo più da fibre di cellulosa, che sono polimeri lineari di monomeri di glucosio (β -D-glucosio) legati da legami glicosidici-1,4 [8]. Tutte le reazioni chimiche avvengono a livello del legame emiacetale (il legame glicosidico) e/o a livello dei gruppi idrossilici. Le catene di cellulosa sono tenute insieme da forti legami a idrogeno intramolecolari. Questi aggregati sono ordinati fino all'80% (forma cristallina). Il resto delle catene non ordinate è chiamata forma 'amorfa' della cellulosa [9]. In aggiunta alle fibre di cellulosa, la carta contiene emicellulosa (poliosio costituente il legno), lignina e alcuni additivi. In particolare, la presenza di sostanze acide dà fenomeni di idrolisi della cellulosa che risulta in un accorciamento delle sue catene insieme con una diminuzione del contenuto di forma cristallina [10-11]. La progressiva frammentazione delle catene rende la carta fragile, portando ad un incremento dell'ossidazione e provocando anche ingiallimento.

Come conseguenza del processo di invecchiamento, sulle catene cellulose si formano gruppi ossidati (carbonili e gruppi carbossilici). C'è una sinergia tra idrolisi e ossidazione, per questo motivo lo studio delle alterazioni è molto difficile [12].

1.3 Composizione degli inchiostri.

Gli inchiostri possono essere descritti come delle preparazioni liquide, semi-liquide o solide, che possono essere utilizzate per tracciare segni grafici su un supporto. L'invecchiamento degli inchiostri è una delle più importanti cause di corrosione della carta, il cui meccanismo dipende dalla natura dei componenti e dalle loro interazioni con la carta. Inchiostri differenti invecchiano in modo differente: la letteratura pone

particolare attenzione all'inchiostro ferro-gallico, che ha dimostrato essere la causa principale della penetrazione della carta. Ciò è dovuto alla idrolisi acida della cellulosa (causata da un eccesso di acido solforico nella ricetta dell'inchiostro) o alle reazioni di ossidazione degli ioni ferro (II) (dovute ad un eccesso di ioni ferro) [13-14]. Al contrario, gli inchiostri di nerofumo sono stabili a causa della loro inerzia chimica, ma diventano più opachi con l'età. Altri inchiostri moderni sintetici non causano corrosione della carta ma sono molto fotosensibili [15].

1.4 Scopo del lavoro

In questo lavoro le tecniche spettroscopiche FTIR e Raman sono state utilizzate per caratterizzare la cellulosa su campioni di carta provenienti da libri di grande valore storico e artistico e per identificare gli inchiostri su antichi campioni di carta e di pergamena.

2. Sezione sperimentale

2.1 Metodi

Al fine di caratterizzare campioni di carte e inchiostri utilizzati su di esse, le due tecniche spettroscopiche sono state applicate sia su aree non stampate che stampate di pagine di libri antichi. Le analisi spettroscopiche sono state effettuate a temperatura ed umidità ambiente; gli spettri sono stati acquisiti su uno spettrometro FTIR Thermo-Nicolet 6700 con accessorio per la riflettanza totale attenuata (ATR) (finestra con cristallo di diamante). Le analisi spettrali FTIR sono state eseguite con una risoluzione di 4 cm^{-1} nell'intervallo $4000\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ ripetendo 32 scansioni per ogni analisi; gli spettri Raman sono stati registrati su un spettrometro Raman dispersivo Thermo DXR dotato di un laser di eccitazione a 780 nm ed un reticolo ad ampia gamma accoppiato ad un microscopio (sensore CCD). La testa del microscopio monta lenti a $10\times$, $50\times$ e $100\times$ di ingrandimento. Filtri di densità neutri implementati nel sistema sono stati utilizzati per attenuare la potenza del laser sui campioni (tra 1 e 14 mW).

2.2 Campioni.

I campioni, forniti dalla Biblioteca Comunale di Siracusa (Italia), provengono dai seguenti libri:

- libro A - *Histoire naturelle, générale et particulière* volume 13°, pubblicato a Parigi nel 1789¹;
- libro B - *Tractatus in Quinque Ecclesiae Praecepta*, pubblicato a Lione nel 1626².
- Sono stati inoltre analizzati alcuni frammenti di carta e pergamena appartenenti alle seguenti opere:
- libro C - *Augustini Eugubini In psalmum XVIII et CXXXVIII interpretatio. Epistola Erasmi Roterodami ad Augustinum Eugubinum. Augustini Eugubini ad Erasmus responsio, super his quae ab eo dicta sunt super Pentateuchum*, pubblicato a Lione nel 1533³;
- libro D - *Officia Propria Sanctorum Jussu Syracusarum Episcopi*, pubblicato a Siracusa nel 1794.

Questi frammenti, incollati al piatto posteriore dei libri, sono stati utilizzati per rafforzare la copertina dei libri e, anche se non databili, sono stati caratterizzati ed i risultati sono stati discussi.

3. Risultati e discussione

3.1 Caratterizzazione della carta

Le analisi FTIR effettuate su campioni di carta provenienti dai tre libri antichi A - B - C, mostrano bande di assorbimento tipiche dello stearato di calcio (spalle a 2835^* e 1541^* cm^{-1}) e la presenza di gesso (picchi a 661^{**} e 595^{**} cm^{-1}) (Figura 1) [16]. I picchi più interessanti si osservano alle frequenze 1425 e 1316 cm^{-1} e due più piccoli ai 1335 e 1370 cm^{-1} , tali bande sono molto sensibili al processo di invecchiamento della carta (Tabella 1) [17 - 23].

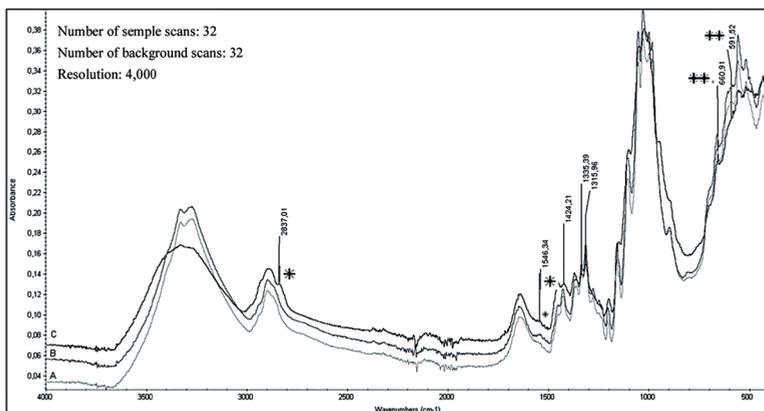


Figura 1. Spettri FTIR dei campioni di carta dai libri A, B e C. Le bande a 1425, 1316, 1335 e 1370 cm^{-1} sono molto sensibili al processo di invecchiamento della carta. *bande dovute allo stearato di calcio; **bande dovute al gesso

Il riarrangiamento dei legami idrogeno dovuto a reazioni ossidative causa modifiche sul modello vibrazionale di tali bande (Figura 1): la banda a 1425 cm^{-1} , è dovuta principalmente alle vibrazioni di bending sul piano di HCH e OHC [17 – 23] che aumentano di intensità con l'aumento dell'invecchiamento della cellulosa, mentre la banda 1316 cm^{-1} , che è dovuta alle vibrazioni di bending di COH e HCC, perde la sua intensità.

Piccoli cambiamenti di intensità si osservano per le bande a 1335 e 1370 cm^{-1} che sono simili alla banda a 1316 cm^{-1} , assegnata alle vibrazioni di bending di COH e HCC [17 – 23]. Questi cambiamenti nel modello vibrazionale sono meno marcati nei campioni di carta antica analizzati. Infatti, confrontando gli spettri dei campioni di carta dal libro A (yr.1789) e dal libro B (yr.1626), con carta di produzione recente (P-yr.2010) o al limite con una del secolo scorso (P-yr 1955) (16), i campioni più antichi mostrano un grado molto meno marcato di ossidazione (Figura 2).

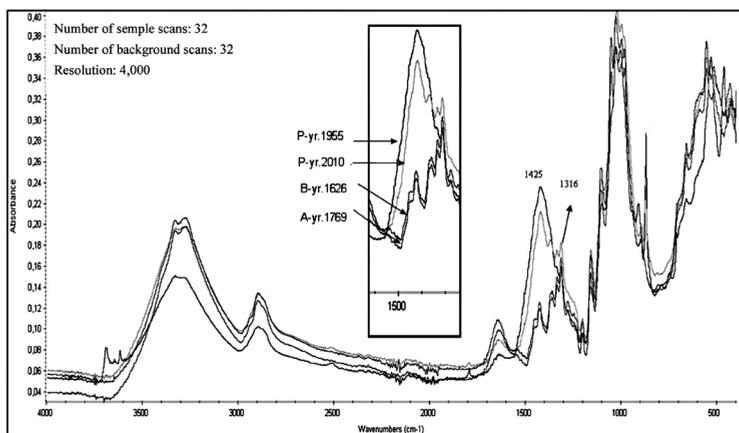


Figura 2. Spettri FTIR dei campioni di carta dai libri antichi A (yr.1769) e B (yr.1626) comparati con carta di recente produzione (P-yr.2010) e con una del secolo scorso (P-yr.1955): la banda a 1425 cm^{-1} aumenta di intensità con l'invecchiamento della cellulosa, mentre la banda a 1316 cm^{-1} perde la sua intensità

È molto difficile a questo punto interpretare chiaramente i dati. Tuttavia, sembra più probabile che l'idrolisi dei legami glicosidici a questo livello di "distruzione" provochi cambiamenti nella struttura del polimero soprattutto forzando il riarrangiamento dei legami idrogeno (passando da forma cristallina ad amorfa) che a sua volta modifica il modello dei moti vibrazionali di bending di CCH, COH, OCH e HCH.

3.2 Caratterizzazione dell'inchiostro.

L'analisi spettroscopica ha rivelato importanti informazioni sul tipo di inchiostro utilizzato nei campioni dai libri A e B. In entrambi i campioni ci sono le tipiche bande di assorbimento degli ossalati a 1637 e 1315 cm^{-1} ma, senza analisi più specifiche, è difficile affermare se questi segnali provengono dalla degradazione dell'inchiostro o sono tipici di un complesso ferro-tannino. Il picco debole a 821 cm^{-1} in entrambi i campioni suggerisce la presenza di ferro (II) ossalato [24] (Figura 3).

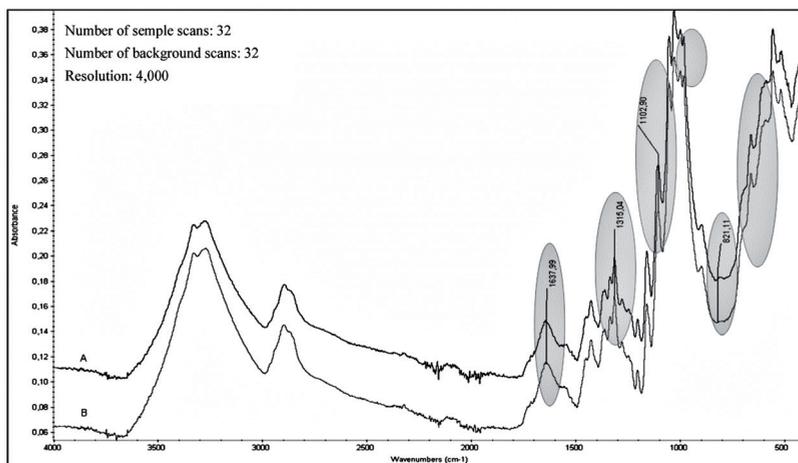


Figura 3. Spettri FTIR dell'inchiostro dai libri A e B: le aree grigie sono molto sensibili alla presenza di ossalato, solfato e gruppi carbossilici

Uno dei problemi principali delle analisi FTIR è la presenza di bande nascoste dovute ad altri componenti (ad esempio, ossalato di calcio, complessi ferro-ossicellulosa, ossalato di rame, ossalato di alluminio) che assorbono circa le stesse frequenze degli ossalati di ferro e modificano sia la forma che le altezze relative dei picchi principali. Il segnale a circa 1100 cm^{-1} indica la presenza di solfati, ma l'incertezza sulla natura dei solfati (cioè, solfato di calcio, ferro o sodio) rende difficile effettuare una attenta analisi degli inchiostri ferro-gallici degradati [25]. Confrontando lo spettro di inchiostro con la rispettiva carta, è possibile notare l'aumento di intensità delle bande di assorbimento caratteristiche dovute alle vibrazioni di stretching dell' SO_4^{2-} (forte tra 1120-1040 cm^{-1} e 645-570 cm^{-1} , e debole a 976 cm^{-1}) e del CO-OH (forte tra 1700-1650 cm^{-1} e 1350-1340 cm^{-1} e medio tra 950 e 825 cm^{-1}) [26] (Figure 4, 5). Non è certo se siano inchiostri ferrogallici o no, ma è probabile che essi siano inchiostri metallo-gallici.

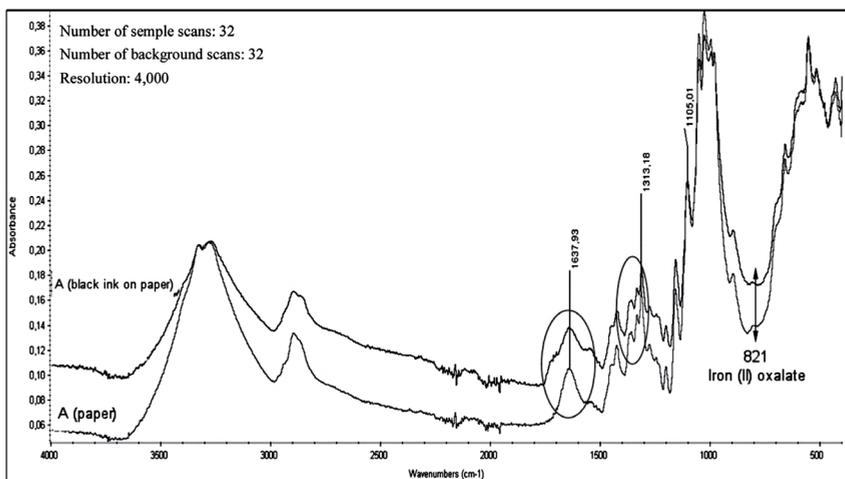


Figura 4. Campione di inchiostro dal libro A: confronto fra lo spettro FTIR dell'inchiostro e la rispettiva carta, è possibile notare l'aumento dell'intensità delle bande di assorbimento caratteristiche dell' SO_4^{2-} (negli intervalli 1120-1040 e 645-570 cm^{-1}); cerchiare le bande dell'ossalato e dei gruppi carbossilici (nelle regioni tra 1700-1650 e 1350-1340 cm^{-1}) tipiche degli inchiostri metallo-gallici

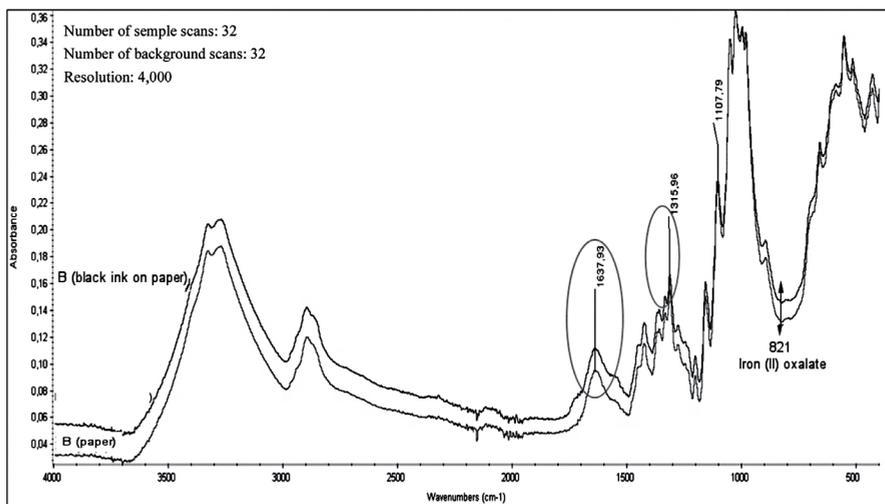


Figura 5. Campione di inchiostro dal libro B: confronto fra lo spettro FTIR dell'inchiostro e la rispettiva carta, è possibile notare l'aumento dell'intensità delle bande di assorbimento caratteristiche dell' SO_4^{2-} (negli intervalli 1120-1040 e 645-570 cm^{-1}); cerchiare le bande dell'ossalato e dei gruppi carbossilici (nelle regioni tra 1700-1650 e 1350-1340 cm^{-1}) tipiche degli inchiostri metallo-gallici

Attraverso l'analisi Raman è stato possibile caratterizzare gli inchiostri rossi e neri trovati su un campione di carta molto deteriorato del libro C (Figura 6, 7). In particolare, il picco più forte nello spettro Raman a 244 cm^{-1} (Figura 6) è tipico dell'inchiostro rosso vermiglio (HgS , solfuro di mercurio di un minerale naturale) [27]. Le bande di assorbimento Raman dell'inchiostro nero nell'intervallo da $1350\text{-}1380$ e $1580\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, sono tipiche del carbonio amorfo, il cosiddetto "nero fumo" o carbon black, usato fin dai tempi antichi. Nello spettro del frammento di carta del libro C due bande sono situate a 1365 e 1578 cm^{-1} (Figura 7) [28 – 29].

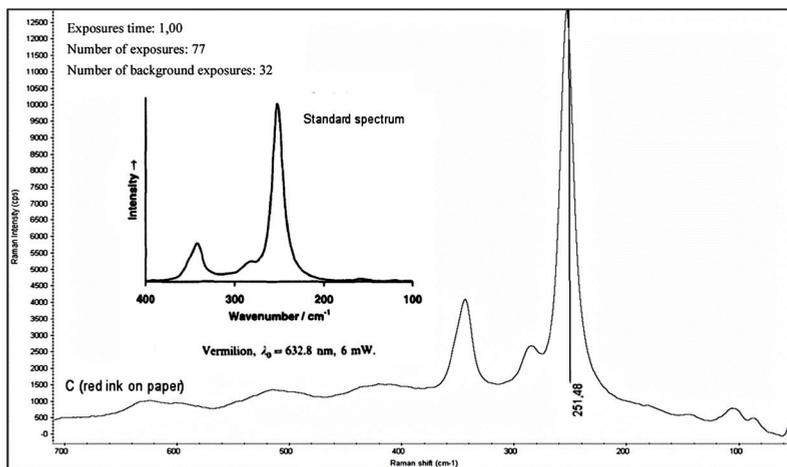


Figura 6. Inchiostro rosso su frammenti dal libro C; caratteristico spettro Raman di vermiglio (251 cm^{-1} banda di assorbimento del solfuro di mercurio HgS)

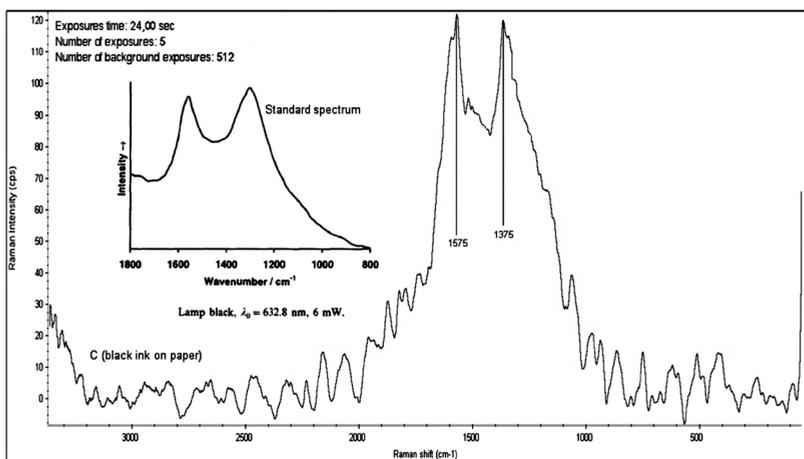


Figura 7. Inchiostro nero su frammenti dal libro C, caratteristico spettro Raman del nero fumo (1575 e 1365 cm^{-1} bande di assorbimento del carbonio amorfo)

Attraverso l'analisi Raman è stato anche possibile caratterizzare l'inchiostro trovato sui campioni di frammenti di pergamena del libro D (Figura 8). In particolare la banda molto forte a 1474 cm^{-1} è tipica dell'inchiostro ferro-gallico e la banda allargata a circa 580 cm^{-1} può essere collegata alla presenza di sali metallici. Le bande di assorbimento vicino a 1334 e 1588 cm^{-1} sono probabilmente dovute alla presenza di una certa quantità di carbonio amorfo nella miscela dell'inchiostro. Talvolta si usava aggiungere il carbonio amorfo (carbon black) all'inchiostro metallo-gallico (che era trasparente immediatamente dopo la preparazione) per renderlo immediatamente utilizzabile. Le altre bande di assorbimento sono probabilmente indipendenti dalla composizione di inchiostro e possono essere correlate a complessi organici del ferro [27].

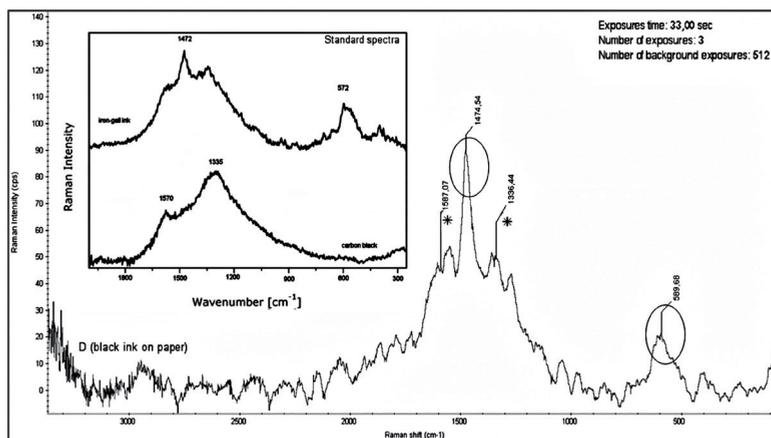


Figura 8. Inchiostro nero su frammenti dal libro D: cerchiare le bande di assorbimento tipiche degli inchiostri ferro-gallici; * bande di assorbimento probabilmente dovute alla presenza di carbonio amorfo nella miscela dell'inchiostro. Nel riquadro gli spettri standard degli inchiostri ferro-gallico e nerofumo

4. Conclusioni.

In questo lavoro le tecniche FTIR e Raman applicate su materiali scrittori originali hanno dato importanti informazioni sulla composizione della carta e lo stato di conservazione e hanno permesso di identificare il tipo di inchiostro utilizzato su di essi. Diversi campioni di carta antica sono stati confrontati tra loro e con carta moderna al fine di evidenziare le differenze tra i campioni di carta nuovi e antichi. L'analisi della carta antica ha rivelato la presenza di una minore quantità di additivi rispetto a quella della carta moderna o dello scorso secolo. Inoltre la quantità di cellulosa amorfa nella carta antica è inferiore rispetto ai campioni contemporanei. Questi fatti possono essere spiegati dalla qualità notevolmente superiore dei materiali costituenti la carta più vecchia. La carta antica, essendo fatta essenzialmente da cellulosa a lunga catena derivata da stracci di cotone usati nei vecchi mulini, ha meglio resistito agli attacchi di agenti esterni ed è stata colpita meno da processi di idrolisi ed ossidazione. L'identificazione di inchiostro metallo-gallico o organico nei libri A e B appare piuttosto difficile, in quanto il segnale principale è dovuto all'assorbimento della cellulosa: infatti, la cellulosa rimane il principale componente del campione e solo piccole differenze sono state osservate tra gli spettri di carta inchiostrata e gli spettri da zone di carta non inchiostrata. L'interpretazione di queste piccole discrepanze misurate sui campioni antichi rimane difficile a causa dei processi di degradazione della carta e dell'inchiostro.

La spettroscopia Raman si è rivelata uno strumento molto sensibile per l'identificazione di inchiostri su campioni pergamena e carta. Questa tecnica ha permesso di individuare gli inchiostri rosso e nero a partire da frammenti di carta appartenenti al libro C (come mostra il caratteristico spettro Raman del vermiglione

e nero fumo) e anche l'inchiostro nero su frammenti appartenenti al libro D. In particolare lo spettro di questo inchiostro nero ha mostrato una banda molto forte a 1474 cm^{-1} tipica dell'inchiostro ferro-gallico, e due bande di assorbimento vicino a 1334 e 1588 cm^{-1} che sono probabilmente dovute alla presenza di una certa quantità di carbonio amorfo nella miscela dell'inchiostro.

Ringraziamenti.

Gli autori ringraziano il MIUR (PRIN 2009) per il sostegno finanziario.

Note

1 Georges Louis Leclerc de Buffon (Montbard, 1707-Parigi, 1788) è stato un naturalista del settecento francese. Buffon ha sviluppato il suo interesse per la storia naturale dopo essere stato nominato da Luigi XV nel 1739 direttore del Jardin du Roi (Giardini Reali e collezioni di storia naturale) a Parigi. Era ambizioso e produsse una collezione di libri sulla storia naturale (animali, piante e minerali). Nel 1749 pubblicò (insieme a una serie di collaboratori), i primi tre volumi della sua celebre *Histoire naturelle, générale et particulière* che alla fine comprese 36 volumi pubblicati in un periodo di cinquanta anni. L'*Histoire Naturelle* fu un enorme successo ed divenne uno dei libri più letti del secolo. Buffon incluse anche una serie di saggi teorici nella sua *Histoire Naturelle* che furono storicamente importanti per la teoria sulla evoluzione della vita e sul concetto di specie.

2 Il gesuita, Tommaso Tamburino (Caltanissetta, 1591 - Palermo, 1675) fu la figura dominante della produzione casistica italiana, che si era sviluppata in Sicilia nel XVII secolo seguendo quella spagnola (Scuola di Salamanca). I lavori di Tamburino, grazie agli sforzi dei gesuiti, si diffusero in tutta Europa a partire dalla metà del XVII secolo. Gli scritti di teologia morale di Tamburino raccolti in "Opera Omnia", sono stati pubblicati più volte in Italia e all'estero, e sono stati usati come libri di riferimento in Europa per un secolo, anche dopo la sua morte.

3 Agostino Steuco (in latino Steuchus o Eugubinus) (Gubbio, 1497 - Venezia, 1548), umanista italiano, studioso del Vecchio Testamento, polemista contro riforma e antiquario, è nato a Gubbio in Umbria. Nell'arco di diversi anni (1529-1533) Steuco ha scritto una serie di opere polemiche contro Lutero ed Erasmo, l'ultimo dei quali accusò di contribuire a fomentare la rivolta protestante contro la Chiesa. Queste opere mostrano il sostegno convinto di Steuco alle tradizioni e alle pratiche della chiesa, tra cui una difesa stridente dell'autorità papale. Parte della sua produzione in questo periodo include una serie importante di annotazioni sul Pentateuco.

Note Biografiche

Vito Librando è laureato in Chimica, è Professore Ordinario di Chimica dell'Ambiente e dei BBCC presso UNICT ed è stato docente di Chimica dei BBCC, di Chimica del Restauro, di Laboratorio di Chimica dei BBCC, sia in CdL Triennali che Magistrali di "Scienze e tecnologie del restauro".

Si è occupato dello studio di inibitori organici della cristallizzazione di miscele di sali nei materiali lapidei nonché di microspettroscopia/mapping FT-IR e Raman applicate ai BBCC. Ha coordinato progetti di ricerca nazionali ed internazionali quali Progetti Strategici del CNR, del MIUR, di INTAS, della Regione Siciliana.

È autore di 110 pubblicazioni su riviste scientifiche internazionali principalmente nel campo della chimica dei BBCC e della Chimica Ambientale.

Zelica Minniti si è laureata in Scienze Biologiche presso l'Università di Catania nel 2004. Ha ottenuto un dottorato in Scienze Chimiche presso l'Università di Catania con una tesi sui metodi di caratterizzazione avanzata dei materiali organici di rilevanza ambientale e storico-artistico attraverso micro-FTIR Mapping e microscopia Raman. Ha partecipato a diversi progetti di ricerca di chimica ambientale, in collaborazione con diverse organizzazioni, quali: ARPA Sicilia, Consorzio Catania Ricerche e Consorzio COMETA. Attualmente sta lavorando per il centro di ricerca "CRAM3RA" diretto dal Prof. Vito Librando.