



Università  
Ca' Foscari  
Venezia

**Corso di Laurea magistrale (*ordinamento ex  
D.M. 270/2004*)  
in Scienze Chimiche per la Conservazione ed  
il Restauro**

**Tesi di Laurea Magistrale**

Ca' Foscari  
Dorsoduro 3246  
30123 Venezia

**Analisi conoscitive per valutare  
le condizioni di conservazione  
dell'opera Codex Vitae di Anna  
Moro Lin**

**Relatore**

Ch. Prof. Andrea Gambaro

**Correlatore**

Ch. Rosanna Chiggiato

**Laureando**

Ilina Udrea  
Matricola 985974

**Anno Accademico**

**2011 / 2012**

# **Analisi conoscitive per valutare le condizioni di conservazione dell'opera Codex Vitae di Anna Moro Lin**

## **INDICE**

<b>1. Premessa</b>	<b>4</b>
<b>2. Introduzione</b>	<b>6</b>
2.1. Il messaggio dell'opera	7
2.2. Descrizione tecnica ed artistica dell'opera	8
2.3. Vicende conservative ed espositive dell'opera	14
2.3. L'intervista all'artista Anna Moro Lin	15
<b>3. Parte sperimentale</b>	<b>24</b>
<b>3.1. <i>Analisi preliminari</i></b>	<b>24</b>
3.1.1. Osservazioni fotografiche	24
3.1.2. Misure ottiche	25
3.1.3. Misura del grado di acidità	27
<b>3.2. <i>Metodi analitici</i></b>	<b>28</b>
3.2.1. SEM-EDS	28
3.2.2. FTIR-ATR	30
3.2.3. GC-MS	34
<b>4. Risultati e discussioni</b>	<b>36</b>
<b>4.1. <i>Analisi preliminari</i></b>	<b>36</b>
4.1.1. Osservazioni fotografiche	36
4.1.2. Misure ottiche	49
4.1.3. Misura del grado di acidità	52
<b>4.2. <i>Metodi analitici</i></b>	<b>53</b>
4.2.1. SEM-EDS	53

4.2.1.1. SEM-EDS del cartone	53
4.2.1.2 SEM-EDS del giornale	62
4.2.2. FTIR-ATR	63
4.2.2.1. FTIR-ATR del cartone	63
4.2.2.2. FTIR-ATR della colla adesiva	94
4.2.2.3. FTIR-ATR del Vinavil	99
4.2.2.4. FTIR-ATR della vernice “dorata”	107
4.2.2.5. FTIR-ATR della vernice protettiva	114
4.2.3. GC-MS	115
4.2.3.1. GC-MS del cartone	115
4.2.3.2. GC-MS della vernice “dorata”	123
4.2.3.3. GC-MS della vernice protettiva	128
<b>5. Conclusioni</b>	<b>130</b>
<b>6. Appendice</b>	<b>137</b>
<b>7. Bibliografia</b>	<b>147</b>
<b>8. Sitografia</b>	<b>158</b>
<b>9. Ringraziamenti</b>	<b>159</b>

## 1. Premessa

La necessità di conservare le opere d'arte contemporanee presuppone la conoscenza della composizione dei materiali che le compongono e dei fenomeni di degradazione che possono subire. Tale conoscenza si attua mediante lo studio particolareggiato ed ad ampio spettro dei materiali che compongono l'opera. Solo in tale maniera si può arrivare a comprendere in che modo essi possono alterarsi più o meno spontaneamente quando vengono trovati in ambienti di conservazione poco "sani", cioè ambienti aventi caratteristiche microclimatiche, fisiche e chimiche tali da favorire l'insorgenza dei fenomeni degradativi di varia natura [14, 2].

L'opera Codex Vitae è composta da svariati materiali polimerici eterogenei, instabili e complessi che vanno dalla carta da giornale e dal cartone, alle pitture e vernici sintetiche, agli adesivi sintetici di varia natura chimica ed agli inchiostri di giornali e riviste. I materiali costituenti dell'opera di Anna Moro Lin sono soggetti ai fenomeni di trasformazione in quanto, interagendo sia tra di loro che con l'ambiente che li circonda tendono a trasformarsi e ad assumere caratteristiche diverse da quelle originarie. Ecco perché, ad esempio, il cartone che funge da supporto nell'opera, tende con il tempo e a causa della sua natura intrinseca, delle condizioni ambientali, delle azioni conservative non adatte a cui sottoposto stato applicato durante l'esposizione/deposito dell'opera a perdere la sua integrità fisica e chimica.

Da quanto appena detto emerge quindi, la necessità di diffondere in modo sempre più capillare, preciso ed approfondito, informazioni sulla composizione chimica dei materiali componenti le opere e i loro prodotti di degrado. Tutto questo è necessario per poter aumentare il trasferimento delle conoscenze scientifiche nel campo della composizione,

degradazione e conservazione dei materiali nell'arte contemporanea agli operatori del settore.

Per raggiungere tale obiettivo nel presente lavoro di tesi sono stati presi in esame i principali costituenti dell'opera contemporanea Codex Vitae realizzata dall'artista Anna - Moro Lin: il cartone, la colla adesiva per l'esposizione dell'opera, che ne consente il fissaggio ad un supporto rigido, la colla adoperata per realizzare con ritagli di giornale lo strato preparatorio, la vernice metallica "dorata" e la vernice protettiva. Per lo studio di tali materiali l'indagine è stata suddivisa in due parti: distruttive e non distruttive.

Dall'analisi e dal confronto dei risultati è stato quindi possibile conoscere la composizione ed il degrado dei principali materiali costituenti l'opera contemporanea Codex Vitae, conoscere di conseguenza i parametri di conservazione e valutare l'applicabilità, l'idoneità, la complementarità delle tecniche impiegate nello studio di tali materiali.

## 2. Introduzione



Figura 1: L'opera Codex Vitae di Anna Moro Lin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Tutte le immagini dell'opera sono riprodotte per gentile concessione del Museo Diocesano di Venezia. Riproduzione vietata.

## 2.1. Il messaggio dell'opera

L'opera *Codex Vitae* realizzata nel 2007-2008 dall'artista Anna Moro Lin è un mosaico contemporaneo attraverso il quale l'artista veneziana ha scelto di tradurre in un linguaggio moderno un tema iconografico molto antico, quello dell'Albero della Vita. La genesi del racconto per immagini dell'artista ha origine da un'emozione: quella scaturita dal mosaico concepito dal monaco Pantaleone come pavimento dell'intera navata della Cattedrale di Otranto fra il 1163-1165. Tale mosaico pavimentale contiene un maestoso albero che accoglie fra i suoi rami un complesso di figurazioni di ispirazione biblica e letteraria, religiosa e laica.

Il sentimento che riempì il cuore dell'artista nel momento in cui si trovò davanti a tale capolavoro medievale venne tradotto nella realizzazione dell'opera contemporanea *Codex Vitae*. L'opera esprime in un modo del tutto originale il mistero della vita, attualizzando il messaggio sapienziale con la rappresentazione dei modelli scientifici contemporanei. I temi trattati dal mosaico sono quelli della vita e della morte, dell'effimero e dell'eterno, della morte che estingue la vita e della vita che si rigenera sconfiggendo la morte.

La lettura dell'opera inizia dalla sua parte centrale, dove l'arte incontra la biologia. Nella sua opera Anna Moro Lin chiama "Albero della Vita" la struttura della doppia elica dell'acido deossiribonucleico (DNA), che è la molecola che racchiude il patrimonio genetico di ogni organismo, il programma e la specificità di ogni forma di vita. Il doppio filamento del DNA codificato in un linguaggio chimico ben preciso e comune a tutti gli organismi, può essere visto come un albero che tiene insieme, articola e definisce le forme di vita che sono

rappresentate attorno ad esso mediante i cinque grandi regni. Il flusso di immagini del Codex Vitae, che segue la spirale del modello scientifico, diffonde una sorta di energia che permea e lega insieme i diversi modi e piani d'esistenza in continua interazione.

La Moro Lin, con pennellate brevi di paste di smalto lucenti, che solidificandosi diventano corpose, fa brillare i filamenti smeraldo e turchese del fluido del DNA dando spicco alla preziosità della struttura. Per proteggerla, come una gemma, la incastona entro le due cornici di tessere nelle diverse gradazioni di verde e blu, evocazione dell'acqua e dell'aria, evidente omaggio alla città di Venezia, sospesa e galleggiante tra le due.

I due lati ospitano la moltitudine di esseri viventi che l'artista ha assemblato liberamente senza seguire alcun criterio sistematico. Ogni formella, anche quelle prive di figure, è un pezzo unico, diversa per motivi, segni, tracce, solchi, scritte, frammenti di manoscritti o messaggi criptati dalle stratificazioni di materia e significati! Tutto questo diventa un patrimonio per chi sa guardare oltre, per individuare, immaginare e proiettare scenari sconosciuti [123].

## 2.2. Descrizione tecnica ed artistica dell'opera

L'opera Codex Vitae realizzata dall'artista Anna Moro Lin nel 2007-2008 ha la forma di un mosaico rettangolare<sup>2</sup> e contiene circa 1531 tessere di forma quadrata o rettangolare caratterizzate da diverse dimensioni. Il mosaico è un chiaro omaggio alla città di Venezia, ma la sua modernità si esprime nell'uso dei materiali e nella mancanza di staticità o fissità.

La sua caratteristica fisica consente di considerarla una opera mutevole, dal momento che buona parte delle sue tessere può

---

<sup>2</sup> La lunghezza del mosaico è di 5 metri, invece la larghezza di 2,80 metri.

essere assemblata in modo differente al momento della installazione.

Sulla superficie del manufatto predominano le tessere quadrate di 10 cm, seguono poi quelle quadrate di 20 cm invece, meno frequenti sono le tessere rettangolare aventi le dimensioni 10 per 20 cm. La superficie dell'opera è composta da tre sezioni aventi le dimensioni di 1.10, 0.60, 1.10 metri.

Gli 0.60 metri corrispondono alla zona centrale dell'opera, alla fascia dedicata alla rappresentazione del *Codex*, cioè alla doppia catena del DNA. Essa è delimitata dallo spazio dedicato alla *Vita* tramite una serie di tessere dipinte, in colori di blu e verde, con pastello ad olio<sup>3</sup>. Una particolarità di tale zona centrale consiste nel fatto che la disposizione delle tessere componente non può variare durante l'esposizione dell'opera. Tale sezione, simbolo del DNA, rimane la più stabile; tutto il resto invece è in continua trasformazione...! Questo, tradotto in termini pratici significa che le tessere rappresentanti il *Vitae*<sup>4</sup>, durante varie l'esposizioni dell'opera possono cambiare la loro disposizione.

I materiali pittorici utilizzati per l'attuazione della catena e delle lettere A, C, G, T sono generalmente di natura polimerica e, secondo l'affermazione dell'artista, commercialmente sono conosciuti sotto il nome *Pebeo*<sup>5</sup>. Dal punto di vista operativo, invece, l'esecuzione dei filamenti della catena del DNA è particolare. L'artista usa delle tessere "dorate"<sup>6</sup> preparate in

---

<sup>3</sup> Il pastello adoperato dall'artista appartiene alla marca Sennelier.

<sup>4</sup> Le tessere rappresentanti il *Vitae* appartengono alle due sezioni laterale, caratterizzate dalla larghezza di 1,10 metri.

<sup>5</sup> Tali materiali, di diversi colori, sono stati comprati dall'artista dal negozio Testolini a Venezia; essi generalmente sono utilizzati per le decorazioni tessile.

<sup>6</sup> Nella realizzazione delle tessere "dorate" dell'opera sono stati adoperati materiali acquistati dal Colorificio San Marco (con sede a Marcon, Venezia) e commercialmente conosciuti sotto il nome: "Lo smalto soprafine metal oro". Sulla superficie pittorica del mosaico di Anna Moro Lin sono state utilizzati diverse tinte di tali materiali. Ad esempio, due di queste tinte,

precedenza<sup>7</sup>; su di esse ricalca con la matita il disegno preparatorio dei due filamenti della catena, poi nella larghezza della catena, dopo che posiziona la colla vinilica (non diluita), aggiunge segatura di legno. Per ottenere lo spessore prefissato, tale l'operazione viene rifatta ancora per una volta. Il procedimento continua con l'aggiunta alternativa degli strati delle paste colorate di natura polimerica<sup>8</sup>. È da menzionare che tali strati sono stati adagiati uno alla volta, cioè solo dopo che quello sottostante era asciutto. Per la rifinitura della catena viene adoperato uno smalto<sup>9</sup>, in cui sono stati inglobati fini accessori colorati e brillanti.

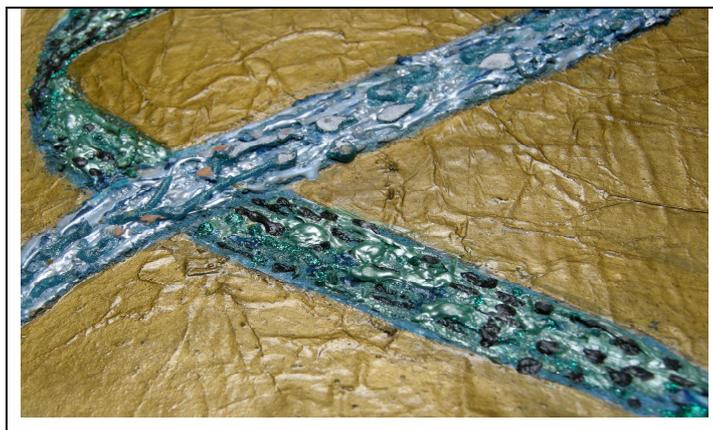


Figura 2: Particolare della catena del DNA.

Circa la realizzazione della superficie “dorate” e di quella che include immagini incollate è da notare che esse sono state eseguite più o meno secondo stesso procedimento: sul retro di ogni tessera di cartone-cuoio vengono incollati i giornali

---

adoperate sulla zona dedicata alla Vita, sono caratterizzate dai codici 2910190 (Lo smalto soprafine metal oro pallido) e 2700192 (Lo smalto soprafine metal oro).

<sup>7</sup> Il procedimento tecnico dell'esecuzione delle tessere “dorate” sarà descritto più avanti.

<sup>8</sup> Tale paste polimeriche colorate sono aggiunte dal tubetto direttamente, mediante il beccuccio, sulla superficie pittorica.

<sup>9</sup> Lo smalto adoperato è conosciuto commercialmente è conosciuto sotto il nome di *Tulip*.

mediante l'uso del Vinavil<sup>10</sup>. Tale composizione compie il ruolo di strato preparatorio. Dal punto di vista stratigrafico le tessere "dorate" sono caratterizzate generalmente da un unico strato di colla vinilica<sup>11</sup> mentre, le tessere che hanno immagini incollate possiedono ovviamente due strati di Vinavil.

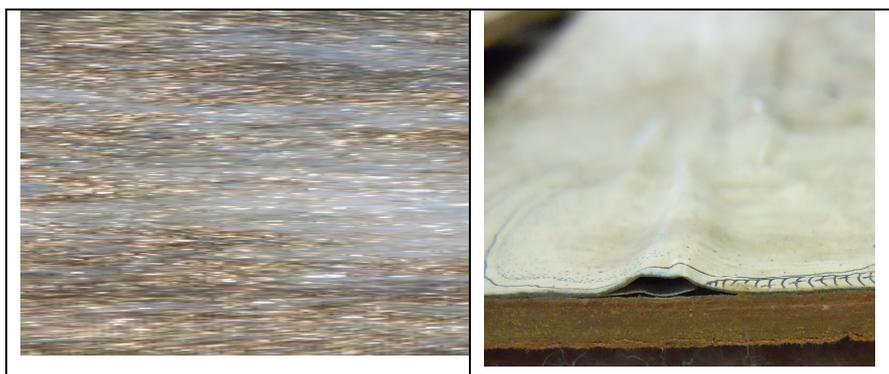


Figura 3: La stratigrafia della tessera "dorata" (luce UV) e della tessera con immagini incollate (macrofotografia).

Le immagini scaricate dal Internet, da riviste scientifiche e vecchi libri di testo sono state incollate al supporto di cartone cuoio e successivamente elaborate con le tecniche artistiche<sup>12</sup> di collage, grattage e altri vari procedimenti pittorici. La principale tecnica dell'opera, il collage<sup>13</sup>, è un invito a ritornare

---

<sup>10</sup> Nell'eseguire lo stato preparatorio della tessera, l'artista usa il Vinavil diluito con piccolissime quantità d'acqua. L'adoperare della diluzione di tale prodotto probabilmente, ha determinato, una volta asciutto, increspamento dello strato preparatorio.

<sup>12</sup> Dal punto di vista artistico sull'opera incontriamo diverse tecniche artistiche (collage, grattage, pastello, pittura a smalto sintetico). Dato che l'obiettivo della tesi si è concentrato sull'analisi chimica dei materiali presenti in maggiore percentuale nel manufatto, saranno descritte nella presente tesi solo le principali tecniche artistiche che caratterizzano tali materiali: collage e grattage.

<sup>13</sup> I primi collage furono realizzati dai artisti cubisti Pablo Picasso e George Braque nel 1912. L'invenzione della tecnica ha messo "in discussione le nozioni prevalenti di come e cosa rappresenti un'opera d'arte, di quali materiali un artista possa usare; apre anche il dibattito sulla più recente definizione romantica di cosa costituisca originalità e autenticità in un'opera

indietro nel tempo, all'inizio del primo decennio del Novecento, quando nella storia dell'arte compaiono "numerosi movimenti di artisti con idee variegata e innovative da spingergli a cercare e utilizzare materiali e tecniche mai visti né presi in considerazione prima" [121].



Figura 4:  
Particolare che mette in evidenza l'incollaggio.

L'artista, dal punto di vista operativo ha rivelato la sua capacità "di compiere scelte precise riguardanti la selezione, la gestione, l'addizione e la sottrazione dei diversi elementi componenti l'opera d'arte" [120]. Infatti, Lei accoglie tale tecnica con l'intento di elaborare la propria opera a partire da frammenti di realtà.

Oltre il collage la superficie pittorica è caratterizzata da una altra tecnica artistica: il grattage<sup>14</sup>. Raschiando la parte più esterna della pellicola pittorica Anna Moro Lin ha l'intento sia di movimentarne la superficie che di renderla più vissuta. Nell'opera tale tecnica si distingue sia sulle immagini incollate

---

d'arte" [120]. Secondo Donald Barthelme (1931-1989) "... Il principio del collage è il principio centrale di tutta l'arte nel 20 ° secolo."

<sup>14</sup> L'ideatore di tale tecnica fu il tedesco Max Ernst. Il principio di tale tecnica e di "far emergere l'inconscio dell'artista attraverso una casualità libera da qualunque schema" [120].

che sulla pittura “dorata” ed è realizzata principalmente mediante l’uso di carta vetrata.

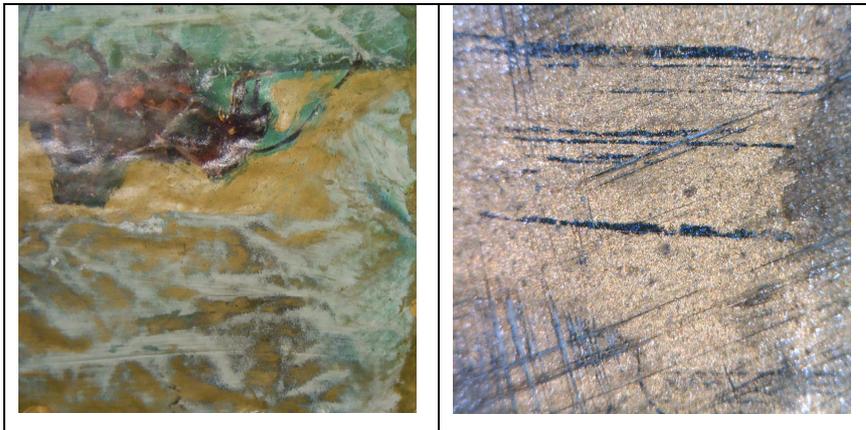


Figura 5: Particolare che evidenzia mediante la macrofotografia e microfotografia in UV il gratagge.

L’ultimo strato di materiale presente maggiormente sulla superficie di certe tessere “dorate” è costituito da una vernice protettiva. Si tratta di una vernice spray venduta sotto il nome commerciale *Flatting*. Essa è distribuita in modo non uniforme sulla superficie delle tessere.



Figura 6: Particolare che evidenzia la non uniformità della vernice protettiva.

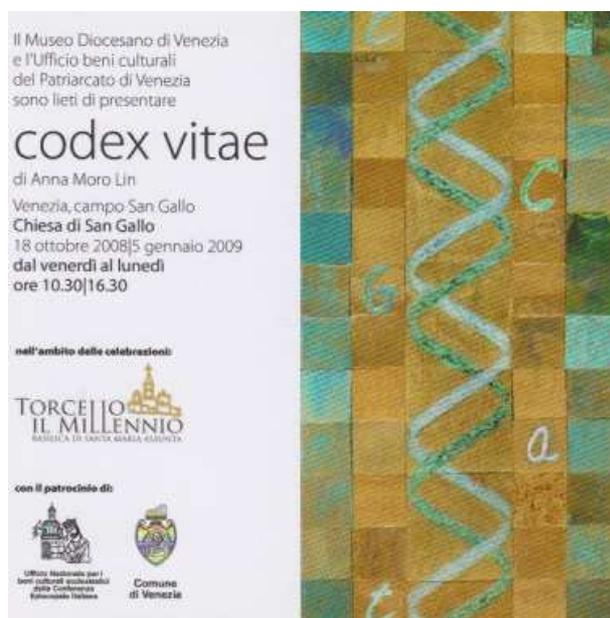
Una delicata tecniche artistiche presente nell’opera è il pastello ad olio; essa è trovabile<sup>15</sup> principalmente sulle tessere che incorniciano la catena del DNA.



Figura 7: Particolare della pittura a pastello.

### 2.3. Vicende conservative ed espositive dell'opera

L'opera *Codex Vitae* fu selezionata per essere esposta a Venezia in occasione delle celebrazioni per il Millennio della edificazione della Basilica di Santa Maria Assunta in Torcello. Il Comitato Nazionale promosso dal Ministero per i Beni culturali per le celebrazioni accolse la proposta del presidente, arch. don Gianmatteo Caputo, direttore del Museo Diocesano di Venezia, di esporre tale opera nell'ambito delle manifestazioni per la forza espressiva della sua contemporaneità che si intrecciava con la tecnica artistica musiva tradizionale di cui la basilica torcellana è esempio mondiale.



L'esposizione avvenne dal 18 ottobre 2008 al 5 gennaio 2009 nella piccola ex chiesa di San Gallo, nei pressi di piazza San Marco, collocando l'opera al centro dell'aula su di una pedana. A dicembre una memorabile alta marea invase anche l'interno della chiesa portando l'opera a galleggiare con il suo supporto ligneo sopra l'acqua lagunare. Nel presente studio si evidenzieranno le conseguenze di tale evento.

Successivamente l'opera fu esposta nel 2010 presso la Facoltà di Scienze Cognitive di Rovereto, come contributo artistico alla riflessione in un convegno sui temi del Fine vita, ed ancora in maggio 2012 nell'ambito del Festival Biblico di Vicenza, grazie alla collaborazione ed al contributo della ditta Caron Vetrate Artistiche di Piero e Mattia Modolo, che si sono occupati di favorire una migliore conservazione dell'opera smontata.

Questi eventi hanno comportato l'allestimento e il successivo ricovero dell'opera in condizioni espositive molto diverse sia dal punto di vista climatico che logistico. E' dai segni che questi eventi hanno lasciato sull'opera che partono l'analisi e le considerazioni di questo mio studio.

#### 2.4. L'intervista all'artista Anna Moro Lin

Raccogliere la testimonianza diretta dell'artista è stato reputato elemento fondamentale per la trasmissione di conoscenze circa la poetica del lavoro, i materiali e le tecniche adoperate. Inoltre, le risposte, che costituiscono un testamento inoppugnabile, hanno permesso di conoscere la qualità dei materiali utilizzati, le case produttrici, i negozi dove sono stati acquistati, i procedimenti del lavoro; tutti questi elementi sono essenziali per la riflessione sulle scelte manutentive e soprattutto sulle soluzioni tecniche per la conservazione dell'opera.

*Per comprendere un'opera è necessario conoscere l'artista. Chi è Anna Moro Lin, cosa ci può dire della sua attività artistica? Quando, come e perché ha iniziato?*

Ho disegnato e ho dipinto da sempre, da quando ero bambina. Poi andando avanti con gli anni avevo cominciato a fare dei lavori grandi ad acquarello, fino a quando ho incontrato l'amico del mio compagno, l'artista Giorgio Teardo che, vedendo i miei lavori li ha apprezzati. Disse che avevo una buona impostazione, un buon colore, una gran sensibilità e mi ha suggerito di preparargli, da maggio a settembre, cinquanta lavori di cinquanta centimetri per settanta su un argomento a libera scelta. Così io ho scelto la laguna perché, in quel periodo, andavo molto in barca nella laguna di Venezia.

Quando poi a settembre ci siamo rivisti, io avevo fatto i cinquanta acquarelli grandissimi, e di questi cinquanta lui ne ha scelti quindici; questa fu la mia prima mostra nel 1980. Le caratteristiche delle pitture erano quelle di un espressionismo astratto lirico, era una cosa molto, diciamo tra le virgolette, alla "Turner" (...). Questo è come ho iniziato.

*Nella sua attività artistica quando inizia l'uso del collage?*

(...) Circa nel 1987 nella mia vita fa irruzione la carta, ho cominciato a lavorarla, a rimangiarla e applicarla su delle grandi garze. Tutto era sempre come un grandissimo collage che esplodeva quasi con tutti i pezzi che rispondevano uno rispetto l'altro con colori diversi. In questa fase ho fatto delle grandi installazioni; questo perché dentro di me sentivo un forte sentimento e la volontà di occupare lo spazio. (...) e quindi con il collage ho realizzato grandi garze che ondeggiavano, che consentivano di girarci attorno.... In quel periodo ho tenuto la prima grande mostra alla Bevilacqua la Masa (Galleria di Venezia), poi al Castello di San Zeno, a Villa Pisani, al Teatro Accademico di Castelfranco e a Portogruaro.

*Ci racconta invece come nasce l'idea di realizzare l'opera Codex Vitae?*

Codex Vitae, aveva una data significativa della mia vita e la volevo sottolineare, la volevo festeggiare nel migliore modo. Ma quello che mi viene meglio è lavorare nel campo artistico. Volevo che fosse un'opera che parlasse della vita, ma non soltanto della vita mia, della vita in generale. Era circa 2007-2008, e sapevo che nel 2009 c'era bicentenario della nascita di Darwin, quindi tutto un interesse per il discorso dell'evoluzione, per la vita nel nostro pianeta. Ma contemporaneamente io avevo una suggestione forte ed era quella della visita che avevo fatto alla cattedrale di Otranto. Lì c'era un mosaico pavimentale che occupa tutto lo spazio, dall'entrata fino all'abside, che rappresentava un grandissimo albero della vita. Mi sono detta che avrei voluto anch'io fare un mosaico, un lavoro sull'albero della vita. Però allora, nel 2008, come poteva essere rivista, rivissuta e attualizzata l'idea dell'albero della vita? Nel frattempo erano andate avanti tutte le teorie sulla creazione, sull'evoluzione, volevo che fosse qualcosa che rispondesse in pieno alle mie esigenze. Da lì ho cominciato a lavorare, a pensarci facendo delle ipotesi di lavoro. E grazie anche al fatto che sapevo che dopo due anni sarebbe stato il bicentenario di Darwin ho iniziato a pensare al Dna, come l'elemento di vita che occupa, come ad una linfa tutto il pianeta. E nata così l'idea di Codex Vitae.

*Codex Vitae è un mosaico contemporaneo, e quando penso al mosaico, penso prima di tutto ai mosaici di San Marco, che sono realizzati grazie ad una tecnica durevole nel tempo. Come mai Lei a scelto per la sua opera materiali più effimeri? Ha un significato questo?*

Io direi no, direi che quando ho cominciato a lavorare non è che ho scelto il cartone perché era un materiale effimero, io semplicemente avevo l'esigenza di realizzare l'opera. Il

mosaico come pietra, non mi appartiene. All'inizio ho pensato di utilizzare la cellulosa, ma poi ho scartato tutte le varie altre possibilità e mi sono fermata sul carton-cuoio. Esso rispondeva abbastanza bene alle mie esigenze, perché era facile da lavorare, cioè lo potevo tagliare, assemblare.

*Ogni volta che viene esposta per poter creare l'immagine dell'opera, le tessere vengono accostate una ad altra, come un puzzle. In un certo senso l'opera affronta ogni volta un processo creativo. Come mai questa scelta di dare all'opera un'aria così speciale?*

Beh, era proprio questo che affascinava me all'inizio, che chi l'avrebbe maneggiato nel futuro potesse creare qualche cosa di proprio! Questa era solo un'ipotesi di lavoro, perché poi in realtà io ho lavorato su tessere di dimensioni diverse. Il modulo base era 10/10, però sono anche tessere di 10/20 e 20/20.

Realizzare l'opera come pensavo inizialmente, lasciando che ognuno potesse ricrearla, così come la vita si ricrea in continuazione, non era più possibile! Mi sono data torto da me stessa perché se avessi fatto tutte le tessere identiche 10/10 sarebbe stato possibile tale realizzazione! Le mie tessere, a differenza dei mosaici classici, hanno già più o meno un'immagine in sé! Però qualche volta sono andata fuori da questa regola, e con questo mi sono data la zappa su piedi.

*Potrebbe descrivere da punto di vista tecnico l'opera? Ad esempio le superfici dell'opera sono diverse fra di loro, certe sono lisce, altre presentano ondulazioni, altre addirittura sono volutamente graffiate. Come fa ad ottenere quelle superfici?*

Qualsiasi opera è dinamica, quando cominci a lavorare parti con un'idea, con un progetto ma poi, cammin facendo, il modo di lavorare diventa diverso. Io non mi sono mai prefissa una modalità, obbligandomi a rimanere fedele a questa modalità dall'inizio alla fine. Così come io sono un essere dinamico anche l'opera che faccio deve essere dinamica, quindi le

modalità base di lavoro sono state sempre restate quelle, con cartone, colla, pezzi di giornale, asciugature, doratura superficiale. Però ogni volta modificavo la tecnica e se fossi andata avanti ancora, probabilmente avrei continuato a modificarla perché l'opera è viva. La vita non è ferma!

*Secondo lei, come si potrebbe fare un intervento di restauro su quelle superfici graffiate?*

Le superfici graffiate devono stare superfici graffiate, io non credo che il restauro deve essere un restauro invasivo, credo che si debba semplicemente riparare, tentare di fermare quel deterioramento che si è prodotto con il "bagno", diciamo, del mosaico, perché il resto...io non credo che si debba rimediare i graffi perché i graffi fanno parte del lavoro! Perché la vita in sé scorre in continuazione però è deperibile. Se io guardo la vita come ad una idea essa continua ad andare avanti, però sappiamo che la vita di ogni uno di noi finisce. È l'idea che continua.

*Su certe tessere dell'opera la superficie pittorica è coperta da vernice che non è stata stesa in modo uniforme. Perché questa scelta? Come mai ha verniciato solo certe tessere?*

Allora, bisogna fare un passo indietro; le tessere sono diverse tra loro, ci sono delle tessere che servono come intermezzo e che sono completamente dorate e tessere che invece hanno figure. A me interessava mettere in rilievo le figure, e quindi generalmente tutte le tessere che hanno figure, figure in senso lato, insomma...figure umane, figure di animali, figure di piante, insomma... quelle sono più rivestite di vernice. Le altre tessere servivano semplicemente per completare il lavoro, quindi non era così determinante... e poi volevo che soprattutto fosse diversa la loro luce. Esattamente come nei mosaici dove la superficie non è liscia e di conseguenza la luce può giocare! Altrettanto ho pensato anch'io che alternando la vernice ho potuto ottenere degli effetti di luce diversi.

*Nella sua opera adopera tanti colori. Ha un significato l'uso del colore verde-azzurro nei filamenti nella catena del DNA?*

Le tessere del DNA sono realizzati con smalti color verde-azzurro perché sono un omaggio a Venezia. Di fatto tutta la parte centrale dell'opera è omaggio a Venezia, visto che è stata terminata per la ricorrenza del Millennio di Torcello. (...) io volevo che questo DNA corresse come una linfa in mezzo a queste due spallette o colonne che rappresentano Venezia e Torcello.

*Come sono state dipinte tali tessere?*

Con pastelli a cera; sono un bellissimo materiale che io adoro perché soltanto con loro riesco a ottenere quegli effetti vellutati che sono così profondi (..)

*Ha dei fornitori particolari quando compra i materiali?*

No, ad esempio, circa i pastelli a cera, io uso quelli che si chiamano pastelli ad olio, chiamati Sennelier (..).

*L'opera è stata fatta qui, nella sua casa? Ha avuto degli assistenti?*

(...) ho impiegato due anni a terminarla perché ho cominciato nel 2007. Prima ho fatto un piccolo pezzo di un metro quadrato (...) Ho avuto due assistenti; io conduco un gruppo (...) di persone che amano l'arte nelle sue diverse espressioni artistiche... E così due di loro, Diana e Danila, mi hanno aiutato.

*Conserva bozzetti dell'opera?*

Qualche cosa sì. (...) quando raggiungevo un certo numero di tessere le fotografavo(..) e così man mano che il lavoro cresceva(...).

*Si è mai pentita di usare un certo materiale?*

No, non mai avrei potuto usare nient'altro...perché non mi appartiene... non mi appartiene l'idea di fare le cose per sempre... non è nella mia logica, nella mia filosofia. Ma forse, se ci avessi pensato di più (...) come conservarli meglio (...). Avevo un grande impulso a creare questa cosa. Io volevo

realizzarla più che preoccuparmi di come avrei conservato tutto. Il momento magico di ogni opera è quello della realizzazione. Ti sembra che sia la cosa più importante da fare.

*Dopo la creazione, Lei riesce a seguire la vita delle sue opere?*

Dipende. Ho realizzato tanti grandi lavori, sempre ho lavorato sui materiali avvolgibili, le opere create invece adesso si trovano nel mio studio, arrotolate ed etichettate. Invece, Codex è diverso di tutti gli altri; essa è stata la mia prima opera di grandi dimensioni che ho voluto donare al Museo Diocesano di Venezia perché venisse valorizzata, ed è la prima volta che seguo l'andamento di una mia opera affidata ad altri.

*Quale è la sua posizione riguardando la conservazione delle opere d'arte contemporanea?*

Penso che l'opera deve seguire il processo vitale, certo adottando tutti gli accorgimenti per non deperire in poco tempo! Il processo di degrado non è possibile fermarlo... lui va avanti! Secondo me, il deterioramento di un'opera indica il passaggio del tempo che è condizione della vita.

*Per le opere che presentano un deterioramento già dalla loro creazione, cioè voluto dall'artista, è necessario mantenere fino in fondo le condizioni originarie dei materiali? Secondo Lei le piccole perdite interferiscono con l'intento originario dell'artista?*

L'opera deve fare il suo corso, se è il caso è necessario restaurarla. Ma occorre accettare anche l'idea che la pellicola dorata perda la sua originalità o che vi siano dei graffi.

*Secondo Lei, quando si dovrebbe iniziare a conservare e quando a restaurare la sua opera?*

Per conservarla occorre fare appello alle regole adatte a tale scopo, come il corretto stivamento e trasporto; invece, per quanto riguarda il restauro bisogna intervenire quando appaiano cambiamenti che non fanno parte del processo d'invecchiamento, ma da eventi accidentali.

*L'opera è composta da tante tessere? Per una sua agevole operazione di composizione/scomposizione durante l'esposizioni sarebbe meglio se l'opera contenesse un piccolo libro di istruzioni.*

Si, io non ho realizzato tale libro! Le tessere non sono state numerate sia per la mancanza di tempo sia per lasciare la libertà di ricreare in più modi l'opera, anche se poi si è vanificato questo mio desiderio. Ma adesso che la vetreria Caron di Vicenza ha eseguito tale operazione di numerazione, non è più una impresa enorme il montaggio. Vi è il problema se lasciare tutte le tessere nella scatola (...) o incollarle su dei pannelli a incastro per favorire montaggio e trasporto (.. .)

*Lei delle due varianti quale preferisce?*

Se si trovasse un buon materiale per incollare le tessere preferirei l'ultima variante. Nonostante sia consapevole che, ad esempio, la luce è devastante per la pellicola pittorica, i pannelli non devono essere vetrificati, avere sopra dei vetri o altri procedimenti conservativi non mi piacerebbe; bisognerebbe trovare una soluzione per il supporto.

*Lei raccontava che l'ispirazione per la realizzazione del Codex Vitae è venuta dal mosaico pavimentale della cattedrale di Otranto. Questo incide sulla modalità di esposizione del Codex Vitae?*

Si, io l'ho pensata distesa a terra, non lo pensata esposta in verticale. Sarebbe interessante vederla montata su una parete; io questo esperimento non lo fatto. In questo caso sarebbe importante che le tessere fossero fissate su pannelli. (...)

*Nel caso che l'opera avesse bisogno di un restauro, preferisce essere chiamata Lei per fare questo intervento o preferisce venga chiamata una persona con qualifica di restauratore?*

Preferisco la comunicazione, la collaborazione, cioè non essere lì con funzione di controllo, ma parlarne. Io personalmente non ho esperienza, competenze specifiche e l'abilità di eseguire un

restauro scientifico; Ho ancora tanto da imparare. Mi piacerebbe esserci, visto che è una mia creatura, anche se è stata donata.

*Nel caso in cui certe tessere fossero deteriorate secondo Lei potrebbe restaurare l'originale o sostituirla?*

L'originale non viene rifatto. È come in un affresco... dove manca la pittura lasci spazio per indicare la lacuna! Sarebbe voler negare che passano gli anni, come farsi plastiche estetiche, non esiste!

*So che l'opera Codex Vitae è stata anche motivo di ispirazione per un congresso a Rovereto sui temi del fine vita? Quale è la sua opinione?.*

Mi fa fatto molto piacere tale iniziativa, mi sarebbe piaciuto che continuasse.

*Come vede Lei il futuro dell'arte contemporanea?*

Senza opera? viva l'idea! Dobbiamo fare una distinzione fra le opere di oggi e quelle d'arte classica del passato, e che, secondo me, sono fatte per durare perché ci parlano anche di tempi diversi, di ideali diversi, di acquisizioni diverse. Quindi queste sono per ognuno di noi un continuo riferimento! Oggi invece stiamo vivendo questa contemporaneità che sbalestra in continuazione tutti, ed io non lo so se le opere d'arte d'oggi avranno un futuro; per l'arte contemporanea io non riesco a vederlo. Il passato sarà sempre presente, e ci sarà sempre l'arte del momento, ma tutto quello che è stato prodotto dal 1950 in poi non so fino a che punto potrà conservarsi! Ho degli amici che lavorano nei musei e mi dicono che è difficilissimo conservare, certe opere è perfino impossibile conservarle.

Per certe opere serve addirittura una petizione! Ad esempio le opere di Christo, le sue grandissime installazioni. Li viene tutto conservato in forma di fotografia, e quindi è un'altra cosa ancora. Anch'io ho un CD con tutte le mie opere e così posso vedere tutto il mosaico scintillante. Quindi non è che

scomparirà, scomparirà la loro consistenza di queste tante opere invece, il messaggio continuerà. (..).

### **3. Parte sperimentale**

#### *3.1. Analisi preliminari*

##### 3.1.1. Osservazioni fotografiche

Gli strumenti fotografici adoperati nello studio dell'opera sono una macchina fotografica, il microscopio elettronico, ed il microscopio digitale *Dino Lite*. Dato che i primi due strumenti sono tanto diffusi ed adoperati nel settore dei beni culturali, l'attenzione sarà indirizzata verso la descrizione del microscopio digitale *Dino Lite*. Tale strumento è dotato di un sensore elettronico, e consente appoggiato sulla superficie dell'opera di riprendere con estrema semplicità, a diversi ingrandimenti alcuni particolari della superficie. L'operazione avviene senza la necessità di cambiare lenti. Grazie al software in dotazione, *DinoCapture*, permette di registrare le immagini direttamente in formato digitale. Sebbene la qualità delle immagini non è così elevata, appare sufficiente ad osservare le superfici. I campioni analizzati con microscopio digitale *Dino Lite* hanno permesso di compiere una prima indagine non distruttiva sui campioni, dando informazioni sulla morfologia e lo stato di conservazione delle superfici.

I campioni sono stati analizzati sia con luce visibile che UV.

L'osservazione a vari ingrandimenti ha consentito di individuare nel cartone il tipo di materia prima adoperata, l'orientamento delle fibre, la presenza di cariche minerali e di diversi tipi di inclusioni. Per ottenere informazioni sulla natura delle fibre cellulosiche componenti il cartone è stato usato il SEM.

Nelle indagini è stato usato anche il microscopio ottico in luce trasmessa, come indagine complementare al microscopio

digitale. La possibilità di utilizzare un microscopio dotato da led con luce UV ha permesso di osservare principalmente l'uniformità/disomogeneità di ambedue tipi di vernici presenti nell'opera.

### 3.1.2. Misure ottiche

Le misurazioni ottiche sono indagini non distruttive che permettono di misurare il colore della carta. La degradazione del materiale cartaceo è accompagnata generalmente sia da uno scolorimento<sup>16</sup> che da un imbrunimento<sup>17</sup>. L'analisi colorimetriche hanno la finalità di esprimere in termini quantitativi i parametri che definiscono<sup>18</sup> un colore; esse vengono eseguite con i colorimetri spettrofotocolorimetri. I primi danno solo le coordinate tricromatiche, mentre mediante i secondi è possibile ottenere anche lo spettro di riflettanza e fornire le misure nei vari sistemi colorimetrici esistenti.

In questo lavoro, per misurare le alterazioni colorimetriche che si sono verificate in seguito al degrado chimico del materiale cartaceo, sono state misurate le coordinate tricromatiche  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  usando il sistema CIE  $L^*a^*b^*$ . In tale spazio colorimetrico, la coordinata  $L^*$ <sup>19</sup> rappresenta nel colore la luminosità o la chiarezza, mentre le coordinate  $a^*$ <sup>20</sup> e  $b^*$ <sup>21</sup> rappresentano la

---

<sup>16</sup> Lo scolorimento della carta dovuto all'ossidazione è generata specialmente dalle reazioni che implicano la rottura dell'anello glucosidico della cellulosa.

<sup>17</sup> L'imbrunimento è generato dalla formazioni di nuovi gruppi insaturi

<sup>18</sup> I parametri che definiscono un colore sono la tinta, la saturazione e luminosità.

<sup>19</sup>  $L^*$  si misura su una scala di grigi che va da 0 a 100, dove 0 corrisponde al nero e 100 al bianco.

<sup>20</sup>  $a^*$  rappresenta la componente rossa o verde; Se il suo valore numerico è maggiore di 0, indicato con il segno +, si colloca nella scala delle

cromaticità o tinta.

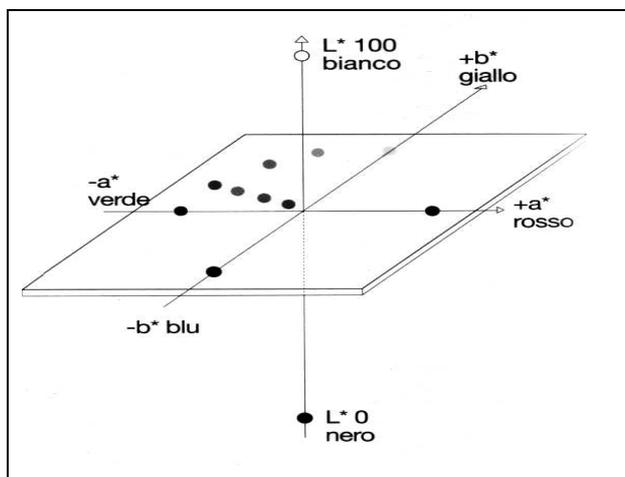


Figura 8. Diagramma dello spazio cromatico.

Le coordinate  $a^*$  e  $b^*$  sono perpendicolari una all'altra e all'asse  $L^{*22}$  e dipendono sia dalla lunghezza d'onda dominante e quindi della tinta, sia dalla purezza e quindi dalla saturazione del colore. Quanto più i loro valori aumentano, allontanandosi dal centro, quanto più aumenta di conseguenza anche la saturazione del colore.

Ad esempio, secondo tale sistema, un corpo assolutamente bianco, che quindi riflette completamente la luce, è dotato dalle coordinate:  $L^*=100$ ,  $a^*=0$ ,  $b^*=0$ . Nel caso, invece di una carta imbrunita per effetto della degradazione chimica la coordinata  $L^*$  tende a diminuire mentre aumentano le coordinate  $a^*$  e  $b^*$ . Particolare importanza lo riveste il parametro  $b^*$  in quanto indica lo spostamento<sup>23</sup> sia verso il giallo che verso l'arancione.

---

degradazioni del rosso, se minore di 0, indicato con il segno -, si trova nella scala delle degradazioni del verde.

<sup>21</sup>  $b^*$  rappresenta la componente blu o gialla; Se il suo valore numerico è maggiore di 0, segno +, si colloca nella scala delle degradazioni del giallo, se minore di 0, segno -, si trova nella scala delle degradazioni del blu.

<sup>22</sup> Il punto dove si intersecano ha il valore (0,0) ed è acromatico.

<sup>23</sup> Gli esperimenti indicano che sui materiali dove l'emicellulosa e cellulosa è degradata assorbe ad una lunghezza di onda circa 514-576 nm, cioè verso

Il viraggio verso il giallo denota l'aumento della componente ossidata della cellulosa ed emicellulosa [2] invece, verso l'arancione indica l'incremento della componente ossidata della lignina. Questo significa che il viraggio verso l'arancione si verifica nel caso dei materiali cartacei possedenti fibre cellulosiche con alto contenuto di lignina.

Gli analizzati colorimetriche sono state effettuate sui campioni elencati nella Tabella T1.

<i>T1. Denominazione campione – Tipologia del campione</i>	
A03	lo strato esterno liscio del cartone di riferimento
A04	lo strato esterno ruvido del cartone di riferimento
A11	il primo strato di cartone senza colla appartenente all'opera

### 3.1.3. Misurazione del grado di acidità

La misurazione del grado dell'acidità serve per indicare il pH del materiale cartaceo. L'acidità del materiale cartaceo è provocata da vari fattori che possono essere di natura intrinseca o estrinseca, come ad esempio: le sostanze usate durante il processo tecnologico, il contenuto di lignina delle fibre cellulosiche, i prodotti di degrado, i fattori ambientali.

Il pH può essere misurato sia superficialmente che dall'estratto acquoso mediante un pHmetro. I campioni riportati nella Tabella T2, sono stati spezzettati e spappolati in acqua distillata per misurare poi il pH, dall'estratto acquoso, a temperatura

---

giallo [3]. Invece, i materiali cartacei con un alto contenuto di lignina possono presentare lunghezze d'onda dominante a 580-589 nm, ovvero verso l'arancione [3].

mediante la cartina indicatrice<sup>24</sup> di pH.

<i>T2. Denominazione campione –Tipologia del campione</i>	
A01	lo strato interno 1 appartenente al cartone di riferimento
A21	il primo strato di cartone con colla adesiva appartenente all'opera
C1	gli strati di cartone collocati nelle vicinanze dello strato preparatorio di una tessera non facente parte dell'opera
C5	intero cartone di riferimento

### **3.2. Metodi Analitici**

#### 3.2.1. Il microscopio a scansione

Il microscopio a scansione (SEM) è uno strumento basato sull'interazione di un fascio di elettroni con il campione in esame. Esso permette di rilevare la tipologia delle superfici di campioni organici ed inorganici con un elevato potere di risoluzione. Anche se l'interazione con gli elettroni esige che i campioni siano conduttori, oggi esistono strumenti che operano con una tecnologia dove la camera in cui viene posto il campione è in basso vuoto (50-w40Pascal) e le molecole d'aria sono ridotte in ioni dall'impatto con il fascio di energetico creando una sorte di strato conduttore sopra la superficie del campione.

In modalità di pressione variabile (VP), il SEM concede di

---

<sup>24</sup>Un guasto al pHmetro a determinato l'uso della cartina indicatrice di pH.

ottenere utili informazioni su materiali di diversa natura senza che su di essi vengono effettuati specifici trattamenti. Le osservazioni analitiche SEM si ricavano dai segnali rivelati da opportuni detector che sono di diverso tipo a seconda delle differenti risposte del campione all'eccitazione elettronica del fascio. I rivelatori di elettroni secondari (SE) e i rivelatori per elettroni "retro diffusi" (BSD<sup>25</sup>) permettono di ricostruire un'immagine dell'area scansionata dal pennello elettronico, basata sia sulla topografia delle superficie sia sul numero atomico degli elementi chimici in esso presenti.

Sempre sfruttando l'interazione elettrone/materia e raccogliendo i segnali delle emissioni dei raggi X è possibile accoppiare alle osservazioni in microscopia per immagini, le microanalisi (EDS). Il sistema EDS, sfrutta la capacità degli atomi del campione di produrre raggi X e permette l'analisi sia qualitativa che quantitativa. Selezionando una zona di interesse o un particolare morfologico, lo strumento ne esegue automaticamente l'analisi della composizione elementare, scansionando ripetutamente l'area o il particolare selezionato, per un tempo che dipende dalle condizioni operative scelte [57]. La tecnica SEM-EDS è normalmente inserita tra le analisi di superficie. I segnali prodotti dall'interazione tra elettroni del fascio e atomi del campione provengono pertanto da un volume la cui l'estensione dipende sia dall'energia del fascio elettronico incidente sia dalle caratteristiche della matrice del campione<sup>26</sup> [116]. Circa il fascio elettronico, più energetici sono gli elettroni tanto più profondamente penetrano all'interno del campione. In seguito all'interazione si producono quei fenomeni che possono essere sfruttati a fini analitici. Tra questi, di particolare

---

<sup>25</sup> Backscattered electron detector

<sup>26</sup> Le proprietà dell'campione che determinano le dimensioni del volume di interazione sono in funzione della densità della matrice e del peso atomico medio [116].

importanza sono lo scattering elastico e lo scattering anelastico degli elettroni, con conseguente produzione rispettivamente di elettroni retro diffusi ed elettroni secondari che permettono mediante un opportuno sistema di raccolta del segnale di ricostruire l'immagine della superficie scansionata dal fascio [116].

I campioni sottoposti allo studio SEM-EDS sono di natura cartacea, provengono dal cartone e dal giornale<sup>27</sup> e vengono descritti nella Tabella T3.

<b><i>T3. Denominazione campione –Tipologia del campione</i></b>	
A01	lo strato esterno liscio del cartone di riferimento
A21	il primo strato di cartone con colla adesiva sopra appartenente all'opera
A14	il primo strato di cartone che ha sulla superficie sia residui di colla adesiva che l' inchiostro nero dei pennarelli impegnati per una delle varie operazioni di numerazione eseguite sulle tessere dell'opera
V0	il giornale prelevato da una zona laterale di una tessera appartenente all'opera

### 3.2.2. Spettroscopia Infrarossa in Trasformata Fourier In Riflettanza Totale Attenuata

Nel campo della conservazione dei manufatti artistici, le tecniche spettroscopiche sono utilizzate sia nello studio della composizione chimica dei materiali sia nella valutazione dell'entità dei fenomeni degradativi. Il principio di

---

<sup>27</sup> Si tratta dei giornali che compongono lo strato preparatorio di ogni tessera.

funzionamento si basa sull'interazione fra una molecola<sup>28</sup> e una radiazione elettromagnetica di tipo IR. Quest'ultime in seguito al loro assorbimento<sup>29</sup> da parte della molecola provocano variazioni nelle vibrazioni dei legami. Poiché ogni legame è caratterizzato da particolari frequenze vibrazionali, lo spettro a bande che si ottiene permette di ottenere informazioni sulla composizione chimica del campione [11].

La Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier in Riflettanza Totale Attenuata (FTIR-ATR) costituisce uno dei metodi analitici strumentali mediante quale sono stati analizzati i campioni. La tecnica, sviluppata alla fine del 1990, consente di analizzare in modo non distruttivo la superficie delle opere d'arte. [w1]. Per eseguire gli analisi FTIR-ATR il campione da studiare viene messo in contatto con un elemento ad alto indice di rifrazione<sup>30</sup>, un cristallo. La qualità degli spettri dipende, infatti, dall'intimo contatto fra cristallo ed il campione<sup>31</sup>, dal numero di riflessioni e dall'elemento riflettente utilizzato (diamante, ZnSe, Si, Ge). La scelta di quest'ultimi è in funzione dal tipo di campione che si sta analizzando.

---

<sup>28</sup> Una radiazione IR viene assorbita solo da parte delle molecole polare, cioè solo quando nella molecola si produce una variazione del momento di dipolo.

<sup>29</sup> L'assorbimento causa il passaggio dei legami covalenti da un livello energetico vibrazionale più basso ad uno più elevato.

<sup>30</sup> I materiali costituenti il cristallo hanno un indice di rifrazione più elevato rispetto a quello di campione [50].

<sup>31</sup> Per assicurare un migliore contatto tra il campione ed l'elemento riflettente utilizzato viene fatta variare la pressione mediante un apposito dispositivo (che è parte integrante dello spettrometro).



Figura 9: La rappresentazione schematica dello strumento ATR.

La scelta di analizzare i campioni mediante FTIR-ATR non è stata dettata solo perché costituisce un metodo facile, veloce e che non richiede nessuna preparazione del campione, ma anche perché è una tecnica che consente sia l'identificazione della composizione chimica dei campioni che dei prodotti di degrado. In altre parole mediante essa si possono comprendere le trasformazioni chimiche che avvengono nei materiali analizzati.

La tecnica FTIR-ATR presenta anche dei limiti. A volte le misure non sono riproducibili. Tale difetto può verificarsi sia nei campioni simili che all'interno dello stesso campione se il punto d'analisi viene cambiato. Fra i fattori che portano alla non riproducibilità dei risultati possiamo considerare, ad esempio, la rugosità della superficie o le variazioni delle condizioni operative.

Per l'analisi in laboratorio è stato adoperato un FTIR Nicolet Nexus w40 in modalità ATR. I campioni sono stati posti a diretto contatto con il cristallo usando un Miracle Micrometer Clamp associato ad un single reflection ATR plate. Gli spettri FTIR dei campioni studiati sono stati ottenuti in assorbanza nella regione compresa tra  $650-4000\text{ cm}^{-1}$  e per ogni campione sono state eseguite 64 scansioni.

I campioni analizzati mediante FTIR-ATR sono stati prelevati

sia da tessere/materiali<sup>32</sup> di riferimento non facenti parte dell'opera che da tessere appartenenti all'opera. La descrizione dei campioni analizzati mediante FTIR-ATR è riportata nella Tabella T4.

<b><i>T4. Denominazione campione – Tipologia del campione</i></b>	
A01	lo strato esterno liscio del cartone di riferimento
A02	lo strato interno 2 appartenente al cartone di riferimento
A03	lo strato esterno liscio del cartone di riferimento
A04	lo strato esterno ruvido del cartone di riferimento
A11	il primo strato di cartone senza colla appartenente all'opera
A12	secondo strato di cartone appartenente all'opera
A13	il primo strato di cartone che ha sul retro la colla appartenente all'opera
A20	residuo della colla adesiva appartenente all'opera
A21	il primo strato di cartone con colla adesiva appartenente all'opera
V11	lato incollato del giornale non appartenente all'opera
V12	lato non incollato del giornale non appartenente all'opera
A31	la pittura metallica dorata non appartenente all'opera
A32	schizzi di pittura metallica dorata, retro tessera, non appartenente all'opera
B03	schizzi di pittura metallica dorata, retro tessera, non appartenente all'opera
B04	HClconc - lo strato esterno ruvido del cartone di riferimento
B11	HClconc - il primo strato di cartone senza colla appartenente all'opera
B12	HClconc - il secondo strato di cartone appartenente all'opera

<sup>32</sup> Il materiale analizzato è il cartone.

### 3.2.3 . Gascromatografia- Spettroscopia di massa

La GC-MS si è dimostrata una delle tecniche più appropriate nel settore dei beni culturali per la specificità della risposta e la possibilità di ottenere informazioni strutturali da una piccola quantità di campione [112]. Il metodo fornisce accurati e precisi risultati, con una procedura semplice e rapida. Esso si presta molto bene all'identificazione delle sostanze di natura aromatica, come ad esempio, i pesticidi ed i plasticizzanti [w11, 41].

La tecnica permette di separare miscele molto complesse, a condizione che le sostanze componenti possiedono certi requisiti: alta volatilità, basso peso molecolare e la non polarità. Nel caso contrario, cioè nella presenza di polarità e non volatilità, la tecnica GC-MS richiede la derivatizzazione<sup>33</sup> [60,82,113] o utilizzo alternativo di Pirolisi – Gascromatografia - Spettroscopia di massa (Py-GC-MS).

In gas cromatografia la fase mobile è costituita da un gas<sup>34</sup> che fluisce trasportando l'analita verso la fase stazionaria. I composti separati vengono identificati da un rilevatore collocato all'uscita della colonna cromatografica; esso fornisce i dati sotto forma di un gascromatogramma. Una volta ottenuti, i singoli cromatogrammi ed i rispettivi spettri di massa, mediante il confronto con la biblioteca dello strumento, è possibile identificare la composizione chimica delle sostanze individuate dallo strumento.

Le condizioni operative degli strumenti costituiscono un

---

<sup>33</sup> L'operazione di derivatizzazione migliora la volatilità e riduce la polarità delle molecole. Ad esempio, a seconda del composto da analizzare (carbonile, carbossile, idrossile, ecc) si utilizza l'acilazione, la metilizzazione o la silitazione.

<sup>34</sup> Il gas compie solo la funzione di trasporto, non interagisce con le molecole di analita.

importante fattore nell'identificazione delle sostanze componenti un campione.

Le misure sono state condotte con un Agilent Technologies 1989-2006 GC METHOD 6890 N accoppiato ad uno spettrometro di massa.

La colonna cromatografica adoperata per la separazione è stata di tipo Agilent 19091S-43 HP5-MS aventi le seguenti caratteristiche:

- Lunghezza: 60 metri
- Diametro interno: 250.00  $\mu\text{m}$
- Spessore: 0.25  $\mu\text{m}$
- Temperatura massima: 325°C
- Flusso iniziale: 1,2 mL / min
- Pressione iniziale: 26.07 psi
- Velocità media: 29 cm / sec

Per quanto riguarda le condizioni cromatografiche esse sono state:

- Temperatura iniziale: 120 °C
- Tempo iniziale: 3 min
- Temperatura finale: 305°C
- Tempo d'analisi: 24 min
- Tipo di gas: Helium

La denominazione e la tipologia dei campioni analizzati mediante l'analisi GC-MS sono riportati nella T5.

<b><i>T5. Denominazione campione –Tipologia del campione</i></b>	
C01	gli strati di cartone collocati nelle vicinanze dello strato preparatorio di una tessera non facente parte dell'opera
C02	gli strati interni del cartone di riferimento
C03	la vernice "dorata" di una tessera non facente parte dell'opera
C04	la vernice protettiva di una tessera non facente parte dell'opera
C05	intero cartone di riferimento

Le analisi sono state effettuate direttamente sugli estratti organici. L'estrazione è stata realizzata con esanolo e diclorometano in bagno con microonde a temperatura ambiente<sup>35</sup> per un tempo di sei minute. Gli estratti sono stati poi concentrati mediante rotavapor e iniettati direttamente nel gascromatografo.

## **4. Risultati e discussione**

### *4.1. Analisi preliminari*

#### 4.1.1. Osservazioni fotografiche

Le indagini fotografiche, specialmente le microfotografiche, hanno permesso di determinare lo stato di conservazione superficiale dell'opera e di compiere una prima analisi dei materiali sottoposti allo studio. Mediante l'uso del microscopio digitale<sup>36</sup> Dino Lite con luce visibile e UV e del microscopio ottico<sup>37</sup> sono state evidenziate le caratteristiche delle fibre cellulosiche del cartone, della pellicola pittorica, della vernice e della colla adesiva, mentre le analisi macrofotografiche hanno consentito di integrare i risultati del tipo micro in scala macro.

La Figura 10 mette in evidenza la stratigrafia di una tessera "dorata" verniciata ; il primo strato è composto dalla vernice protettiva, segue la pellicola pittorica, carta da giornale, colla Vinavil e il cartone.

---

<sup>35</sup> Si è scelto di impostare la temperatura del rotavapor alla temperatura ambiente per evitare l'evaporazione dei composti organici volatili.

<sup>36</sup> Per brevità d'ora in poi indicato con MG.

<sup>37</sup> Per brevità d'ora in poi indicato con MO. Il microscopio ottico utilizzato è stato l'Olympus serie SZ-PTdotato di un sistema di illuminazione a fibre ottiche (fiber optic light source GLI 156 P). Circa le fotografie esse sono state effettuate con una fotocamera digitale Olympus Camedia C - 5050 ZOOM.



Figura 10: Particolare della stratigrafia di una tessera (MD in luce UV).

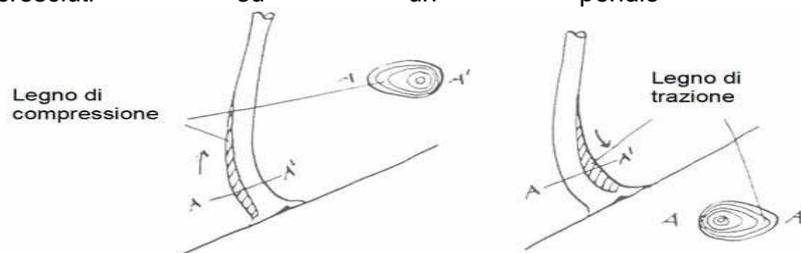
Le indagini hanno iniziato dal supporto cartaceo, più precisamente dal cartone. Il colore bruno delle fibre cellulose<sup>38</sup> fornisce importanti informazioni, circa:

- la loro natura legnosa, il legno adoperato come materia prima proviene da alberi di conifere<sup>39</sup>,
- gli alberi forse sono cresciuti in condizioni di stress meccanico<sup>40</sup> e tagliati probabilmente nella stagione fredda.

<sup>38</sup> Le fibre di cellulosa guardate al microscopio sono trasparenti a causa della diffusione e rifrazione della luce sulla superficie ruvida del materiale cartaceo.

<sup>39</sup> Il colore scuro delle fibre (basso grado di bianco) e la loro compattezza ci fa indurre che l'albero da quale provengono è di essenza dolce, cioè appartiene alle Conifere.

<sup>40</sup> I legni sottoposti a vari stimoli meccanici (il peso della neve, la forza del vento o la crescita sui pendii) sviluppano un tipo di tessuto anomalo, i cosiddetti legni di reazione o compressione. La formazione del tessuto anomalo, che ha un colore scuro) avviene in modo diverso nel legno dolce e nel legno duro: nel legno dolce, essa si verifica dalla parte inferiore (legno di compressione o canastro) invece nel legno duro avviene dalla parte superiore del tronco o del ramo. Figura sottostante espone la formazione del legno di reazione nella conifere (sinistra) e nella latifoglie (destra) negli alberi cresciuti su un pendio inclinato.



Il legno di compressione è caratterizzato da una bassissima resistenza a trazione ed a flessione; tale peculiarità può essere anche causa del suo impegno nella fabbricazione del cartone [107].

- pasta di legno è stata ottenuta mediante un processo tecnologico basato su alta temperatura e reazioni chimiche<sup>41</sup>.

Il trattamento chimico, ha eliminato solo una parte della lignina; la colorazione bruno-giallastra del materiale legnoso indica la sua presenza.

L'agglomerato delle fibre di piccola lunghezza rappresentato dalla Figura 11 specifica invece, che il processo tecnologico include anche il metodo meccanico. Questo significa che la pasta di legno è stata ottenuta secondo un processo chimico-termico-meccanico.



**Figura 11: Particolare delle fibre cellulose (MD in luce UV).**

Il legno di conifere costituisce la materia prima predominante per due motivi: il primo consiste nel fatto che tale tipo di albero cresce più velocemente rispetto alle latifoglie, mentre, il secondo che il legno dolce contiene più fibre rispetto ad un legno duro. La presenza di conifere è attestata anche dalle macchie di resina presente sulle facciate esterne del cartone. La Figura 12 rileva un particolare della superficie di cartone osservato mediante il MD con luce UV.

---

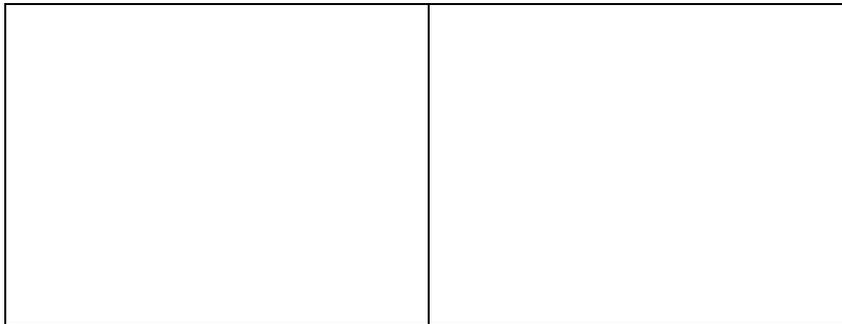
<sup>41</sup> Il trattamento chimico, che si verifica ad alta temperatura, porta cambiamenti nella struttura fisica del legno, come la diminuzione delle variazioni delle fibre all'umidità, resistenza agli agenti atmosferici e un maggiore aspetto decorativo (color scuro).



**Figura 12: Particolare superficie esterna del cartone (MD in luce UV).**

Le macchie suggeriscono inoltre che l'ambiente alcalino<sup>42</sup> è generato dall'impiego dei carbonati come carica.

Le facciate esterne del cartone presentano ambedue una collatura superficiale<sup>43</sup>. La prima foto della Figura 13 mostra particolari della superficie esterna del cartone; si nota l'uniforme collatura superficiale, la varietà di cariche minerali ed il materiale di macero. Nella seconda foto sono evidenziabili certe fibre di colore arancione.



**Figura 13. Particolare della parte esterna del cartone in luce UV.**

Effettuando un'analisi tattile le due facciate si rilevano essere diverse: una presenta una lisciatura più accentuata mentre l'altra di meno. Tale caratteristica è determinata dal processo di

---

42 Il ambiente alcalino durante il processo tecnologico genera la fuor uscita della resina dalle fibre cellulosiche determinando al inizio, il suo galleggiamento sulla superficie del foglio del materiale cartaceo poi, durante il processo di lisciatura, il suo "incollaggio" sul foglio [106].

43 La collatura superficiale migliora le caratteristiche di impermeabilità e le qualità meccaniche.

calandratura<sup>44</sup>. Per questo motivo il nome dei campioni di cartone che rappresentano, contiene anche la parola “liscio” o “ruvido”.

Il cartone è formato da venti strati; ciascun strato è caratterizzato da un impasto piuttosto disomogeneo e grossolano ottenuto da fibre non raffinate, di varia lunghezza<sup>45</sup>, colore<sup>46</sup> e impurità (Figura 13). Esse hanno un aspetto appiattito, abbastanza diverso nel diametro e sono orientate in tutte le direzioni nell'impasto dello strato cartaceo. Non sono “incollate” una ad altra; tale peculiarità è determinata oltre che della possibile mancanza di una collatura anche dalla presenza di lignina. Questa è incapace di stabilire stabili legami chimici con la cellulosa, e di conseguenza non contribuisce alla resistenza meccanica degli strati che compongono il cartone. La Figura 14 evidenzia le fibre<sup>47</sup> osservate mediante il MD in luce UV.

---

<sup>44</sup> Il processo di calandratura migliora ulteriormente la qualità della superficie aumentandone il liscio ed il lucido. La superficie che si ottiene è piatta, con un numero estremamente limitato di irregolarità.

<sup>45</sup> La lunghezza delle fibre è uno dei parametri più importanti della pasta legno che determina la resistenza meccanica del materiale cartaceo (più lunga è la fibra più resistente e il materiale cartaceo). Essa dipende sia dall'essenza del legno che dal tipo di processo tecnologico. Il legno dolce, oltre a contenere più quantità di fibre rispetto al legno duro, è caratterizzato anche da fibre di maggior lunghezza rispetto a quest'ultimo. Per quanto riguarda il processo tecnologico attraverso quale si ottiene la pasta legno è noto che la polpa chimica è caratterizzata da fibre più lunghe rispetto alla polpa semichimica o meccanica.

<sup>46</sup> Come detto prima nell'impasto cellulosico si trovano, in un percentuale molto basso, anche fibre di color arancione.

<sup>47</sup> Le fibre di cellulosa guardate al microscopio sono trasparenti a causa della diffusione e rifrazione della luce sulla superficie ruvida del materiale cartaceo.

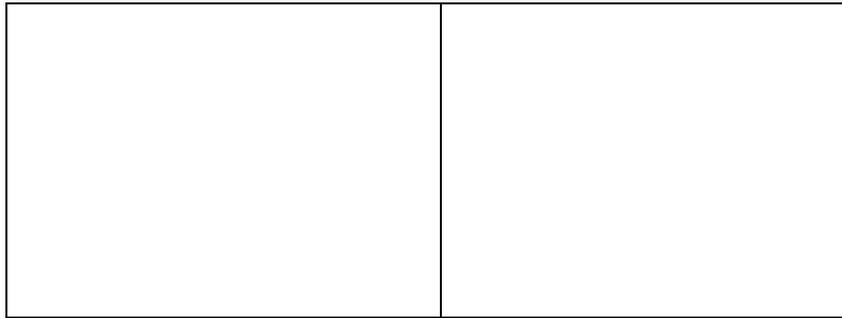


Figura 14: Particolare che evidenzia certi degli strati componenti il cartone (MD in luce UV).

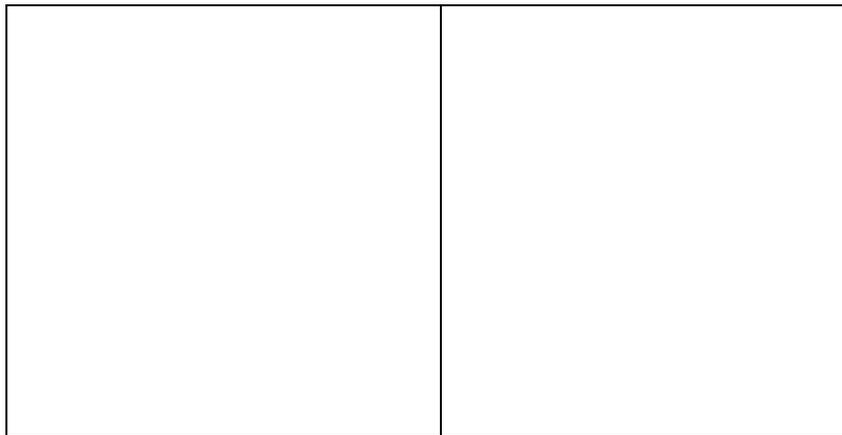


Figura 15: Particolare delle fibre cellulosiche del cartone (MO e MD in luce UV)

Le analisi al microscopio, hanno evidenziato la presenza delle cariche minerali. Esse oltre ad avere una distribuzione casuale tra le fibre sono di diversi tipi, forma, spessore e colore .

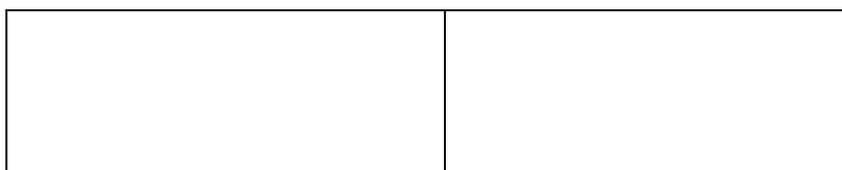


Figura 16: Particolare che rileva la maculatura ed l'orientamento delle fibre (MO), le cariche minerali (MD con UV)

La Figura 16 svela oltre le cariche minerali anche la presenza della maculatura e l'orientamento casuale delle fibre cellulosiche.

La mancanza di uniformità nella direzione di orientamento delle fibre è evidente in modo molto significativo quando è presente

una differenza tra l'umidità relativa dell'ambiente<sup>48</sup> e l'umidità relativa d'equilibrio del materiale cartaceo.

L'orientamento disordinato delle fibre ha generato il loro diverso comportamento nelle due direzioni (longitudinale e trasversale) causando l'incurvatura<sup>49</sup> di tante tessere dell'opera.

Per verificare in laboratorio tale fenomeno sono state immerse in acqua sia una tessera non appartenente al manufatto che un pezzettino di uno strato di cartone. La Figura 17 mostra come la stabilità dimensionale della tessera, e implicitamente lo spessore delle fibre cellulosiche si modifica<sup>50</sup> in presenza delle molecole d'acqua.



---

<sup>48</sup> L'opera ha sofferto grandi sbalzi di umidità relativa sia durante il deposito, in vari posti, che durante l'esposizione.

<sup>49</sup> L'imbarcamento delle tessere costituisce un serio problema nel caso dell'opera Codex Vitae. Tale degrado genera problematiche in un eventuale intervento di restauro in quanto la superficie pittorica non è liscia, ma piuttosto in grande parte "ondulata"

<sup>50</sup> Il processo d'assorbimento delle molecole d'acqua avviene molto veloce.

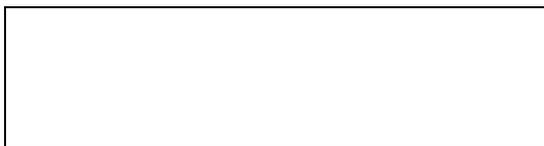


Figura 17: Particolare che evidenzia il comportamento del cartone (macrofotografia) e delle fibre cellulose nei confronti dell'acqua (MD).

Le sei parti della tessera si manifestano in modo diverso una dall'altra nel confronto delle molecole d'acqua. Questo comportamento è determinato dalla mancanza totale o parziale sulle parti laterali della tessera della vernice dorata<sup>51</sup> o dell'originale strato protettivo, dalla mancanza totale o parziale del primo strato di cartone dal retro della tessera, dal taglio delle tessere al momento della creazione<sup>52</sup>. Indicativa è la Figura 18 per mettere a confronto l'aspetto della parte laterale di due tessere: la prima è caratterizzata dal suo taglio originale, mentre la seconda del taglio della "creazione".

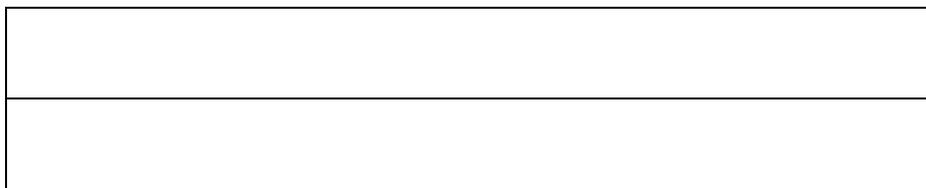


Figura 18: Particolare delle parti laterale di due tessere.

È evidente che c'è uno stretto legame fra l'orientamento delle

---

<sup>51</sup> La pittura dorata su certe tessere dell'opera è presente in modo parziale o totale anche sui margini.

<sup>52</sup> Le tessere dell'opera sono formate in seguito al taglio di più superficie di cartone di grande estensione. Tali superfici originali possedevano una collatura e una lisciatura su tutti i suoi quattro lati. Una volta sottodivisa in più parti, tali caratteristiche si ritrovano molto di meno sulle parti laterali. Questo si traduce in un grande aumento di porosità di certe porzioni laterali delle tessere e di conseguenza il loro comportamento agli fattori esterni è "personalizzato". Infatti, quando la tessera cessa di essere in equilibrio con l'ambiente, uno dei suoi lati tende ad assorbire (o cedere) di più umidità rispetto all'altro: la differente dilatazione determina nella tessera un incurvamento con la concavità rivolta verso il lato che subisce la minor dilatazione.

fibre, l'umidità e la stabilità dimensionale. Le variazioni dimensionali tendono ad essere maggiori nella direzione trasversale al senso di produzione che in direzione di macchina. La Figura 19 è rappresentativa per osservare le variazioni dimensionali delle tessere. Quanto maggiore è l'anisotropia di orientamento delle fibre tra un lato e l'altro tanto più pronunciato sarà l'imbarcamento.



Figura 19: Particolare che evidenzia la mancanza di planarità delle tessere (macrofotografia).

Oltre ai fattori appena menzionati, un notevole contributo nel comportamento del cartone, nei confronti della sua integrità (fisica, meccanica, chimica) lo hanno altrettanto le sostanze

polimeriche presenti sulla sua superficie. Queste sono costituite dai residui di colla adesiva presenti sul retro della tessera, dallo strato/i di Vinavil, e dai vari materiali che compongono la pellicola pittorica. Sul retro della tessera si trovano i residui di colla adesiva. Tale colla è adoperata durante l'esposizione dell'opera alle mostre; essa serve all'incollaggio delle tessere su un supporto rigido. Al termine della mostra esse subiscono l'operazione inversa: lo stacco. La successiva azione a quale sono sottoposte consiste nello stoccaggio, cioè le tessere sono messe una dietro l'altra, formando così tanti gruppi. Il ripetersi delle operazioni oltre a lasciare tanto residuo di colla sul retro delle tessere, hanno generato:

- il trasferimento di sostanze acide, di residui di cartone sulla pellicola pittorica,
- la formazione di lacune sulla superficie pittorica,
- il sottolineamento/scomparsa dello spessore del colore di pastello presente sulle tessere della zona centrale,
- forti tensioni meccaniche nelle porzioni di cartone con quale è in contatto e di conseguenza il sollevamento di tale zona,
- la distruzione parziale o completa degli strati del retro del cartone,
- l'attaccamento di materiali estranei all'opera (piume, fibre, ecc).



Figura 20: Colla residua ed i danni influenzati da essa

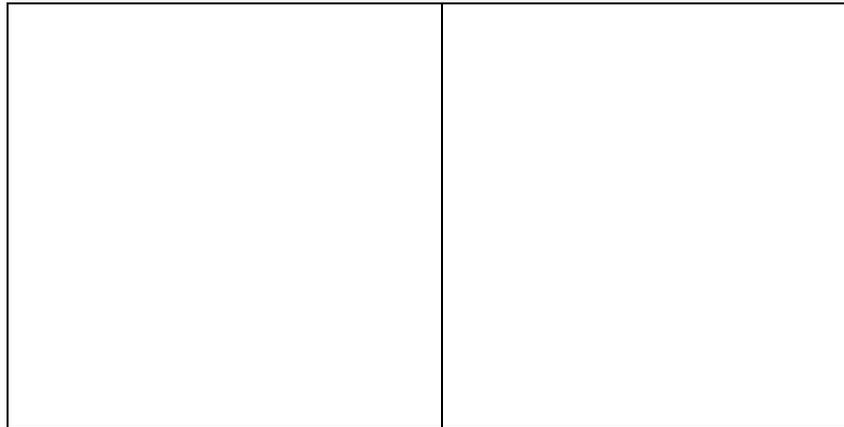


Figura 21: Lo stato di conservazione di una tessere e l'apporto di materiali non appartenenti alla pellicola pittorica



Figura 22: Particolare che evidenzia il sollevamento dello primo strato di cartone causato principalmente dalla presenza di colla

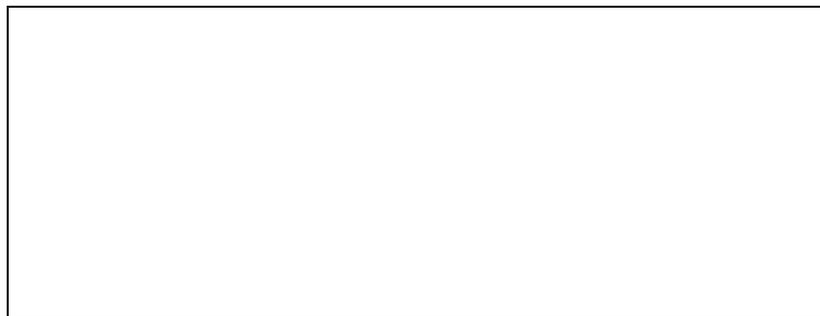


Figura 23: Particolare che evidenzia le lacune/assottigliamento della pittura a pastello

Circa la pellicola pittorica, essa oltre al danno “programmato” da parte dell'artista (i graffi) realizzati sia sulla parte “dorata” che sulle immagini, ci sono ancora altri danni causati dalla conservazione non adatta durante vari momenti della vita

dell'opera, cioè durante il trasporto, lo stoccaggio o nei tempi di preparazione dell'opera per le esposizioni.

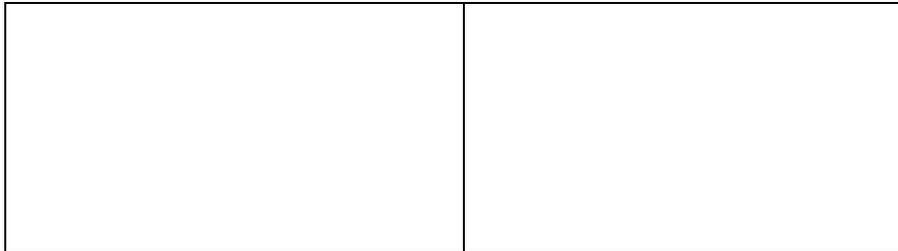


Figura 24: Particolare che evidenzia i danni della pellicola pittorica

La colla in certe zone ha subito il processo di cristallizzazione.

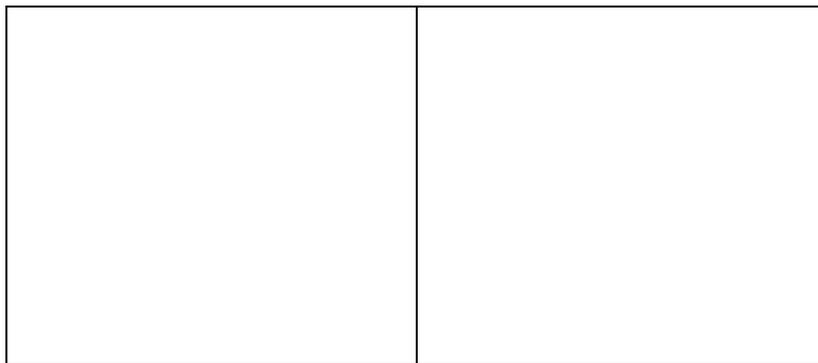


Figura 25: Particolare della colla adesiva (macrofotografia e MD in luce UV).

Per quanto riguarda il Vinavil esso “incolla” nell’opera il supporto alla superficie pittorica mediante uno o due strati “preparatori”. Il Vinavil nelle tessere dorate si trova in un unico strato<sup>53</sup> mentre, nelle tessere caratterizzate da una pellicola pittorica formata da immagini incollate si trova in due strati<sup>54</sup>.

---

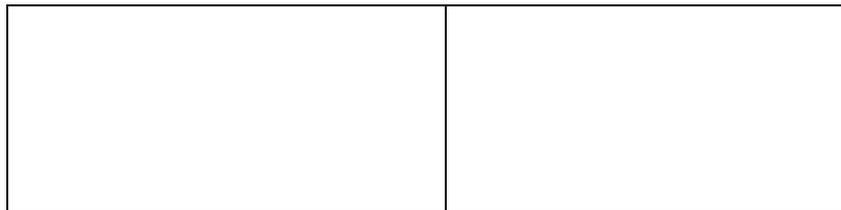
<sup>53</sup> La stratigrafia è: cartone – Vinavil – giornale – pellicola pittorica dorata – vernice (eventualmente).

<sup>54</sup> Avente la stratigrafia: cartone – Vinavil – giornale – Vinavil – ritagli di giornali/riviste che formano la pellicola pittorica.



Figura 26: La stratigrafia di una tessera  
(lo strato di Vinavil è indicato della freccia).

Un altro polimero utilizzato in grandi quantità nell'opera è componente della pellicola pittorica "dorata"<sup>55</sup>. Si tratta di una vernice con pigmenti metallici. Sono presente più tonalità di vernice "dorata". Figura 27 evidenzia certi particolari di tale superficie pittorica. Per trasmettere una sensazione d'opera vissuta, volutamente l'artista ha graffiato certe zone delle tessere, sia quelle "dorate" che quelle con immagini.



---

<sup>55</sup> La parola "dorata" viene usata per indicare il colore della vernice che assomiglia a quella dell'oro, anche se in realtà la polvere metallica della vernice non derivano dall'oro ma dal Cu e Zn.

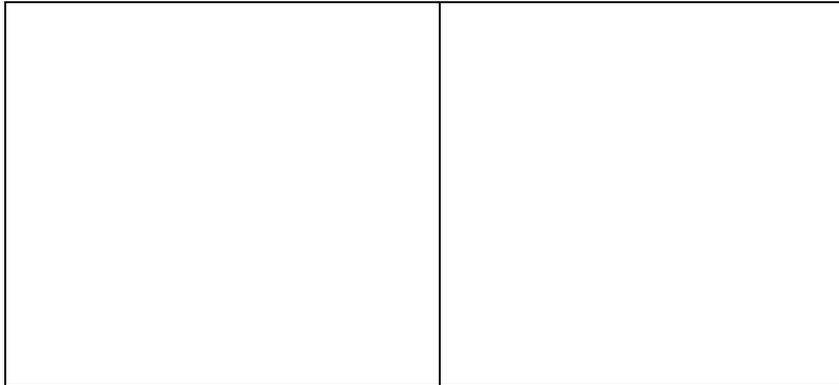


Figura 27: Particolare della pellicola pittorica  
"dorata" (MD in luce UV)

L'ultimo componente polimerico analizzato riguarda la pellicola protettiva. Essa è stata applicata alla pellicola pittorica, volutamente da parte dell'artista, non in modo uniforme e non su tutte le tessere.



Figura 28: Particolare della vernice  
protettiva (MD in luce UV).

#### 4.2.2 Misure ottiche

La finalità delle misurazioni effettuate sui campioni menzionati nella Tabella T1 mediante lo spettrofotometro Minolta CM-2600 è stata quella di osservare se le fibre cellulosiche appartenenti al primo strato esterno del cartone appartenente all'opera hanno sofferto delle modifiche di colore in seguito al degrado. Di conseguenza sono rilevate dalle misurazioni delle coordinate

colorimetriche: L\*, a\*, b\* e si è calcolato il  $\Delta E^*$ <sup>56</sup>. La T6 riporta i valori delle misurazione, mentre le Tabelle...T7 T8 l'interpretazione dei risultati.

Tabella T6: Le misurazioni colorimetriche.

		a*	b*	L*	h	C	L
A11	SCI	19.w5	29.78	59.03	56.50	35.72	584,51
	SCE	19.88	30.18	58.57	56.63	36.14	584.52
A03	SCI	19.08	29.90	63.31	57.46	35.47	583.89
	SCE	19.09	29.92	63.18	57.45	35.49	583.90
A04	SCI	18.66	29.68	63.06	57.84	35.06	583.70
	SCE	18.70	29,76	62.52	57,85	35.14	583.w5

Tabella T7: L'interpretazione dei risultati.

SCI	a*	b*	L*	h	C	L
minina	18.66	29.68	58.57	56.5	35.06	583.89
massima	19.w5	29.9	63,57	57.85	35.72	584.51
differenza	1.05	0.22	4.59	1.35	0.66	0.62
Deviazione Standard massima	0.219	0.388	0.106	0.0721	0.444	0.55
SCE						
minina	18.7	29.72	58.57	56.5	35.06	583.89
massima	19,88	29.92	63.18	57.85	35.72	584.51

<sup>56</sup> Il parametro E\* rappresenta la somma cartesiana dei tre parametri colorimetrici con un punto nello spazio colorimetrico specifico, la posizione del colore da essi caratterizzato. La formula che permette il suo calcolo:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

dove:  $\Delta L^* = L^* - L^*$

$\Delta a^* = a^*_{1} - a^*_{2}$

$\Delta b^* = b^*_{1} - b^*_{2}$

differenza	-1,18	-0.2	-4.61	1.35	0.66	0.62
Deviazione Standard massima	0.228	0.389	0.535	0.0721	0.444	0.55

Tabella T8: L'interpretazione dei risultati.

Confronto tra i campioni A04-A03 e A11-A03

		$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta L$	$\Delta h$	$\Delta C$	$\Delta I$ dom	$\Delta a^{*+}$ $b^{*+}$ $\Delta L^*$	$\Delta E^*$
<b>A04</b>	<b>SCI</b>	0.42	0.22	0.25	-0.38	0.41	0.19	0.28	0.53
-									
<b>A03</b>	<b>SCE</b>	0.39	0.16	0.66	-0.39	0.35	0.19	0.61	0.78
<b>A11</b>	<b>SCI</b>	1.05	0.10	-4.03	-1.34	0.66	0.81	17.37	4.17
-									
<b>A03</b>	<b>SCE</b>	1.18	0.42	-3.95	-1.22	1.00	0.81	17.19	4.15

Analizzando i valori misurati ed interpretandoli si osserva che:

- le fibre cellulosiche del cartone contengono lignina. Come è stato affermato nel sottocapitolo 3.1.2 le lunghezze d'onda dominante tra 580-589 nm caratterizzano i materiali cartacei con un alto contenuto di lignina. Questo significa che il colore delle fibre in seguito al degrado virano verso l'arancione [65].

- non si osserva grande differenza nella gran parte dei valori misurati dei parametri colorimetrici. E' rilevabile solo una piccola diversità tra i valori della luminosità tra il primo strato di cartone (59.03) e la parte liscia del cartone (w1,06). Tale differenza è attribuita alla perdita della luminosità del campione appartenete all'opera in seguito al degrado.

#### 4.1.3. Misura del grado di acidità

Sui campioni di carta riportati nella Figura 29 sono state effettuate delle misure di pH superficiale per valutare la loro acidità o basicità. Essi sono stati bagnati a sufficienza con acqua distillata, lasciati a “reagire” con essa per pochi minuti e poi la carta indicatrice di pH è stata messa in contatto con loro. Le misurazioni sono state realizzate alla temperatura ambiente. Nella Tabella T9 sono riportati i valori approssimativi di pH per ogni campione cartaceo.

Campione	pH (23°)
A01	7,5
A21	5
C1	4,5
C5	6

Tabella T9:

Valori approssimativi di pH.

Confrontando i valori di pH si nota che sono abbastanza diversi tra di loro; tale comportamento è determinato dal fatto che le fibre cellulosiche sono in contatto con diversi materiali. Ad esempio, i campioni prelevati dalla zona di preparazione hanno più o meno un pH vicino a quelli degli strati esterni che hanno sopra la colla adesiva. Il loro pH acido è indice sia del fatto che essi hanno subito degrado sia che i materiali con quali sono in contatto hanno rilasciato acidi. Il pH 7.5 del campione rappresentante gli strati interni del cartone indica che le fibre sono leggermente alcaline. L'alcalinità è data probabilmente dall'uso eccessivo delle cariche minerali. Le variazioni del pH sembrano quindi rilevare la possibile varietà dei fenomeni di degrado presenti nel cartone. La perdita di luminosità pare essere in sinergia con l'ossidazione del cartone.

## 4.2. Metodi analitici

### 4.2.1. SEM-EDS

#### 4.2.1.1. SEM-EDS del cartone

I campioni prelevati dall'opera, sono stati osservati mediante il microscopio ottico, il microscopio digitale e Microscopio Elettrico a Scansione (SEM).

In questo capitolo vengono riportati i risultati ottenuti dall'analisi mediante SEM (Joel JSM 5600 LV) che permette l'osservazione diretta di materiali non conduttivi, senza trattamenti irreversibili del campione. Le osservazioni sono state eseguite in modalità elettroni retrodifusi<sup>57</sup>. Il SEM, abbinato con la spettroscopia di dispersione elettronica (EDS) permette la caratterizzazione chimica dei costituenti e la descrizione della superficie dei materiali. I campioni per poter essere osservati sono stati montati su *stub* porta campioni in alluminio e fissati, se era il caso, alla superficie di questi con nastro biadesivo di carbonio. Massima attenzione è stata posta nella fase preanalitica per evitare qualsiasi forma di contaminazione.

Nel presente studio, i campioni sono stati esaminati a vari ingrandimenti, con l'obiettivo di individuare le loro caratteristiche morfologiche. La possibilità di effettuare l'osservazione tridimensionale ha permesso di ottenere immagini idonee a riconoscere le peculiarità dei componenti costitutivi i campioni.

---

<sup>57</sup> La modalità in elettroni retrodifusi sfrutta il contrasto di numero atomico che permette di distinguere gli elementi caratteristici dei diversi materiali per differenza dei livelli di grigio.

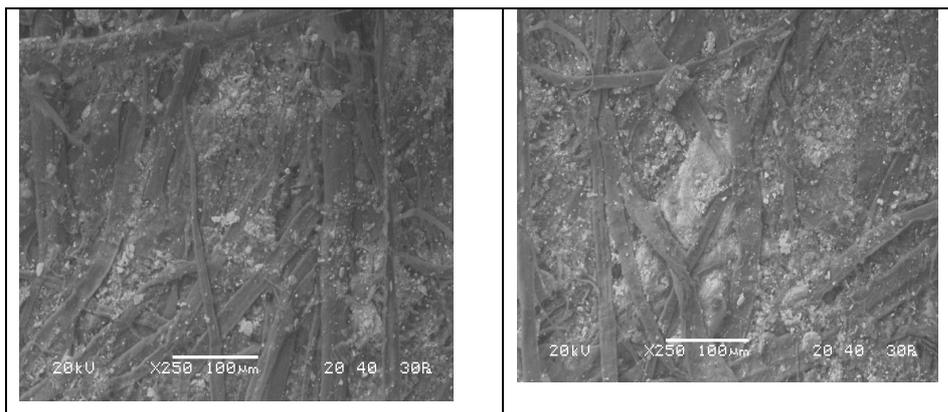


Figura 29. Campioni A03 e A04.



Figura 30: Lo spettro microanalitico del A03.

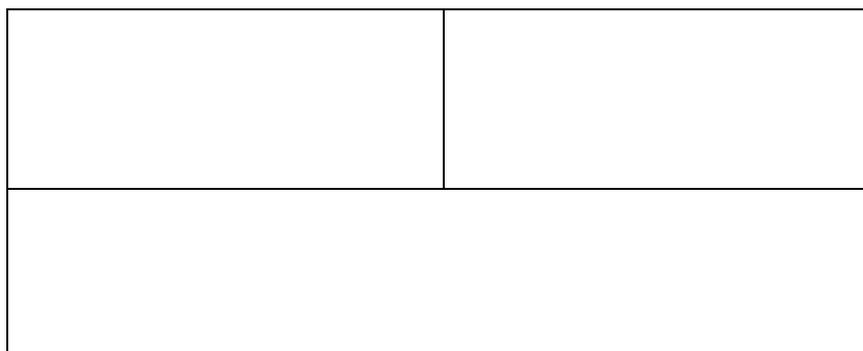


Figura 31: Fibre e sostanze di carica del campione A21.

Particolare di una fibra di latifoglie con vasi conduttori.



Figura 32: Spettro microanalitico del punto A.



Figura 33: Spettro microanalitico del punto B.



Figura 34: Spettro microanalitico del punto C.

L'analisi SEM dei campioni di cartone evidenzia chiaramente la presenza di strati multipli di fibre intersecate. Queste hanno una morfologia simile, tipica di quelli presenti nel legno; certe sono strettamente interconnesse, alcune sono più sfibrate, mentre altre sono compatte. L'aspetto delle fibre, compatte senza tanti fibrilli<sup>58</sup>, suggerisce che si tratta di una pasta con un basso grado di raffinatezza [w2]. Non si osservano, neanche a maggior ingrandimenti, fenomeni d'invecchiamento o da un attacco biologico.

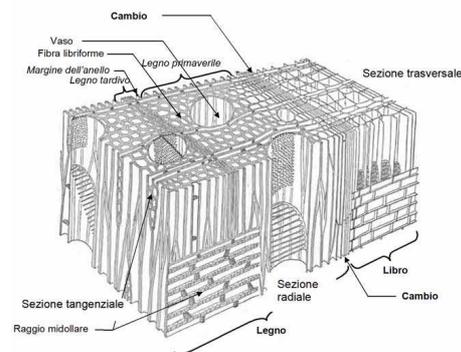
---

<sup>58</sup> I sottili filamenti che appaiono sulla superficie della fibra in seguito alla sfibrillatura interna prendono il nome di fibrille.

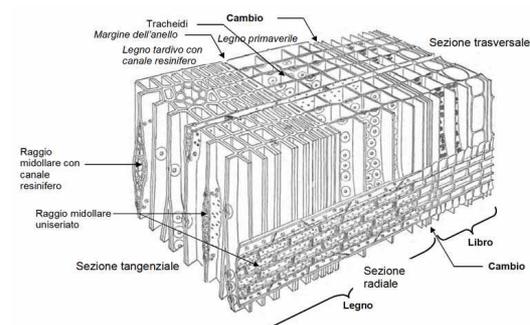
Le diverse specie legnose<sup>59</sup> si differenziano tra loro dalla struttura, disposizione, forma e grandezza dei tessuti risultanti da diversi tipi di cellule. Ad esempio, i pori (Figura 31) e la piccola lunghezza delle fibre sono indice della presenza del legno di latifoglie, invece le fibre lunghe sono provenienti dal legno di conifere. Le ultime rappresentano la maggior parte del materiale organico vegetale del cartone, invece la prima categoria funge da riempitivi pregiati: contribuisce alla resistenza meccanica, apporta doti di opacità, morbidezza e tatto vellutato [w4].

Le immagini esibiscono una grande quantità di cariche minerali incorporate nel dimensionamento del materiale cartaceo. I granuli dei carbonati di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) hanno dimensioni non uniformi e diversi, si presentano con forme poco definite. Il loro aspetto analizzato insieme agli spettri EDS ci induce ad

<sup>59</sup> I vasi conduttori portano la linfa nella pianta e sono visibili in tal forma in sezione longitudinale, invece, nella sezione trasversale sono visibili come canali porosi. La complessa struttura del legno di latifoglie è ridata dalla Figura sottostante.



Struttura del legno dolce è semplice e regolare ed è costituito da solo due tipi di cellule: le tracheidi e le cellule. Viste in sezione trasversale, le tracheidi formano righe radiali regolari.



ipotizzare che costituiscono un prodotto di scarto ottenuto in seguito ad un processo industriale. Tale affermazione è sostenuta da due peculiari aspetti: primo consiste nella presenza dei sali di sodio che si trovano sulle fibre di cellulosa<sup>60</sup> mentre, il secondo è dato dal colore dei granuli che non è proprio caratteristico al carbonato ma presenta tonalità più scure. Questo è probabilmente dovuto al fatto che il carbonato di calcio utilizzato come carica è proprio il fango di calce<sup>61</sup>, cioè un prodotto di scarto formato in seguito alla caustificazione del  $\text{CaCO}_3$  negli impianti di produzione di cellulosa Kraft. I processi tecnologici menzionati inoltre conducono generalmente ad un eccesso di idrossido di calcio e sali di sodio [w4]. La presenza della “calce viva” costituisce un fattore di degrado delle fibre; associata alle molecole di acqua potrebbe determinare lo sviluppo dell'idrolisi alcalina della cellulosa.

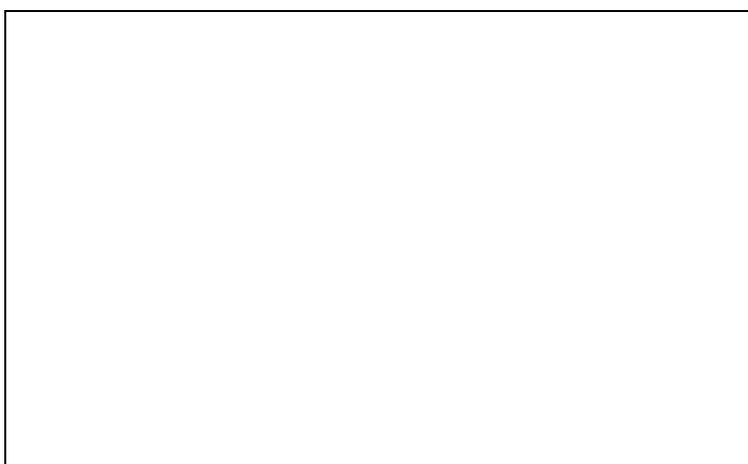


Figura 8: Lo spettro di microanalisi del campione A21.

Oltre al Ca che è la principale carica minerale, si osservano la presenza di altri elementi chimici: Al, Si, Mg, S, K, Cl, Fe. Essi potrebbero essere presenti in forma di minerali depositati fra le fibre. Il Al ed il Si suggeriscono la presenza dei silicati, il Mg

---

<sup>60</sup> La presenza di Na è più rilevabile nei campioni del gruppo B0.

<sup>61</sup> I fanghi di calce non vengono prodotti come precisa finalità di essere utilizzati a come carica, ma vengono impegnati perché sono già in cartiera.

deriva dai carbonati (dolomite), lo S potrebbe corrispondere ai solfati. La presenza di K e Cl potrebbe derivare dai Sali comparsi in seguito all'allagamento dell'opera nella chiesa di San Gallo. Il Fe generalmente deriva dall'acqua utilizzata nel processo di fabbricazione delle fibre cellulosiche. È ragionevole ritenere che il Cl e il Fe costituiscono uno dei fattori responsabile delle reazioni di ossidazione e l'introduzione di gruppi cromofori che assorbono le radiazioni visibili. Le analisi FTIR-ATR potranno fornire informazioni più complete circa la tipologia di minerali.

Allo scopo di evidenziare la presenza dei Sali associabili agli effetti dell'allagamento dell'opera è stato indagato in modo approfondito il campione A14<sup>62</sup> per il quale dall'osservazione al microscopio ottico si è rilevato un conglomerato di minerali "incastrati" nel inchiostro.

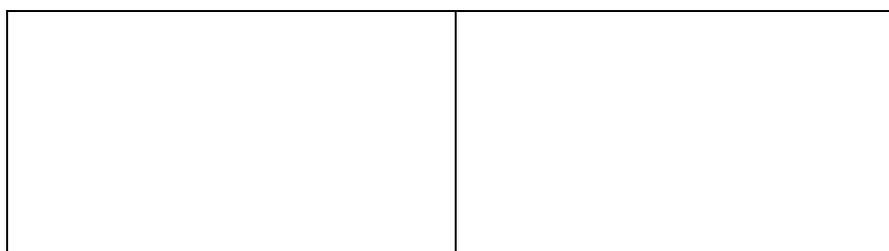


Figura 9: La tessera dell'opera e la zona da dove è stato prelevato il campione A14.

---

<sup>62</sup> Il campione A14 appartiene al primo strato di cartone; contiene sia colla adesiva che inchiostro di color nero dei pennarelli impegnati per una delle varie operazioni di numerazione eseguite sulle tessere dell'opera.

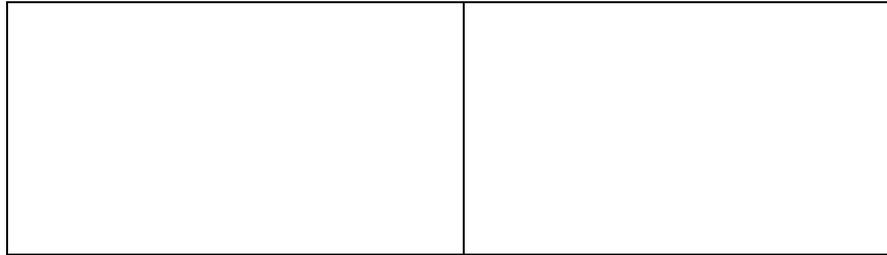


Figura 10: Osservazione al microscopio ottico e microscopio digitale in luce UV il campione A14.

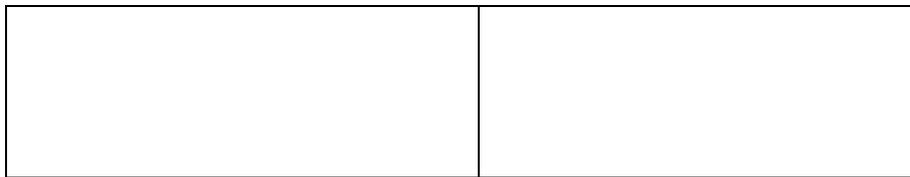


Figura 11: La parte esterna del campione A14 osservata a vari ingrandimenti.

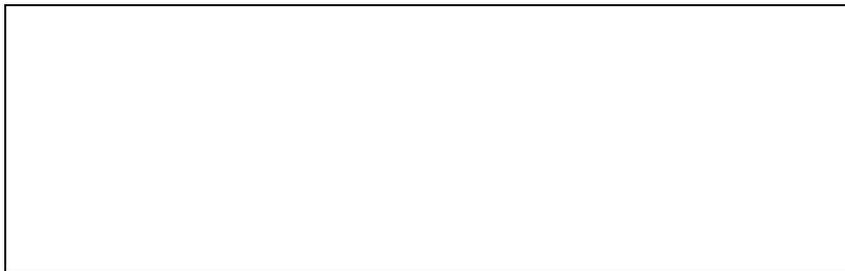


Figura 12: Particolare del campione A14.

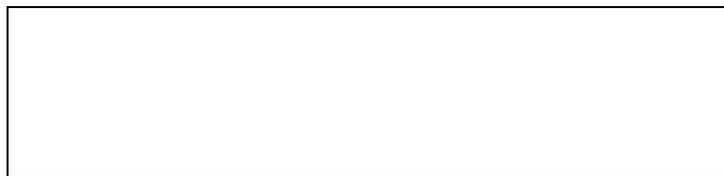


Figura 13: Lo spettro microanalitico dello schizzo di vernice dorata presente sul A14.

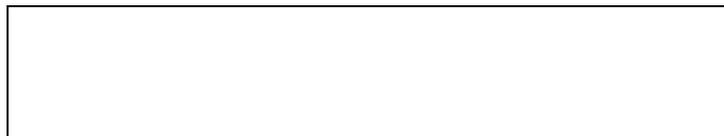


Figura 14:  
Lo spettro microanalitico della colla adesiva.



Figura 15:

Lo spettro microanalitico dei Sali presenti sul A14.

#### 4.2.1.2. SEM-EDS del giornale

Oltre al materiale cartaceo derivante dal cartone è stato sottoposto, come precisato prima, all'analisi anche un campione proveniente dal giornale. Esso è stato prelevato da una parte laterale di una tessera dell'opera.

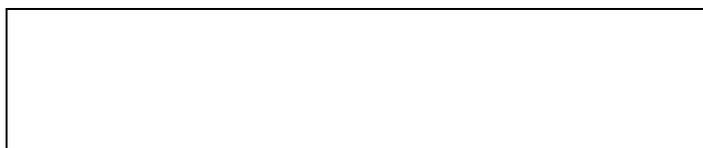


Figura 16: Particolare del campione V20.



Figura 17: Spettro microanalitico del campione V20.

Sul campione del giornale si osserva la presenza degli elementi chimici presenti anche sul campione A21. Inoltre, si nota che il carbonato è presente in quantità molto inferiori rispetto al campione di cartone. I silicati invece sono presenti in quantità maggiore rispetto a quelli rilevati nel campione di cartone. Per quanto riguarda gli elementi Cu e Zn essi potrebbero derivare dagli schizzi di pittura dorata come messo in evidenza dalle

indagini EDS sulla superficie della vernice dorata del A31 in cui gli elementi Cu e Zn sono i principali costituenti.

## 4.2.2. FTIR-ATR

### 4.2.2.1. FTIR-ATR del cartone

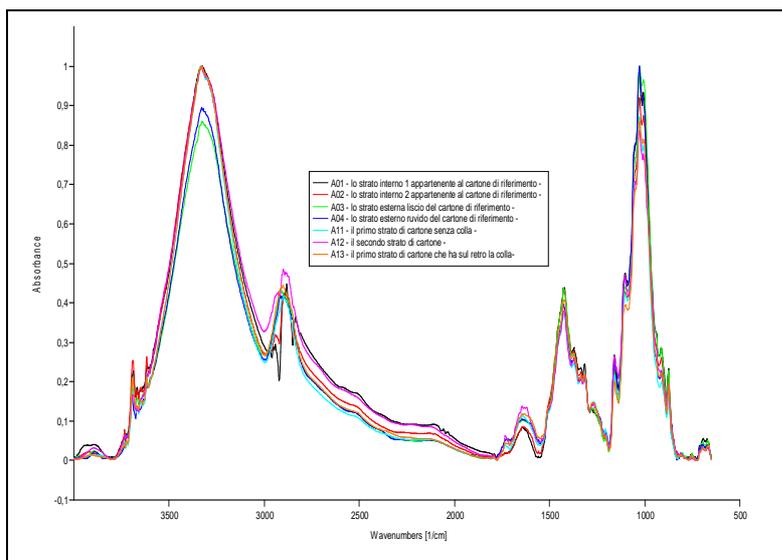


Figura 38. Spettro FTIR-ATR dei campioni di cartone del gruppo A0 e A1

La finalità dello studio dei campioni provenienti dal cartone è stato quello di ottenere informazioni circa :

- la cellulosa, l'emicellulosa e la lignina.
- l'identificazione dell'essenza delle fibre cellulosiche mediante l'analisi della lignina.

- l'identificazione del processo di produzione delle fibre cellulosiche componenti il cartone mediante l'analisi della lignina.
- i processi di degrado ai quali sono stati sottoposti i componenti delle fibre cellulosiche mediante l'individuazione dei loro prodotti di degrado.
- lo stato dei legami d'idrogeno presenti fra le fibre cellulosiche.
- i tipi di collatura presenti nel cartone.
- le cariche usate nell'impasto fibroso.

*Cellulosa ed emicellulosa:* La presenza di cellulosa ed emicellulosa è attestata dalle vibrazioni generate dai gruppi funzionali che le caratterizzano. Una dettagliata esposizione di tali vibrazioni sono riportate nella Tabella 1 dell'Appendice.

Le bande determinate dalle due componenti principali delle fibre cellulosiche sono collocate a:

- $1424\text{ cm}^{-1}$  ed è causata dalle vibrazioni dello scheletro aromatico combinate con il bending of plane del C-H [28]. L'abbassamento della sua intensità riflette la diminuzione del grado di cristallinità dei campioni <sup>63</sup> [65, 28]. Tale modificazione, accanto al movimento della banda posizionata a  $1316\text{ cm}^{-1}$  verso valori più alti, denota lo sviluppo di nuovi legami idrogeno inter- e intramolecolari [10].
- $1370\text{ cm}^{-1}$  ed è generata dallo stretching del legame C-O-C dei carboidrati [28].
- $1324\text{-}1308\text{ cm}^{-1}$  ed indica le vibrazioni asimmetriche di stretching del legame C-O-C [2, w1].
- $1160\text{ cm}^{-1}$  ed è considerata la zona amorfa della cellulosa [65]; essa è generata sia dalla vibrazione di stretching

---

<sup>63</sup> La banda collocata a  $1424\text{ cm}^{-1}$  è conosciuta con il nome di "banda cristallina". Tale banda non si modifica con l'invecchiamento delle fibre e per questo viene usata nelle misurazioni quantitative [6]

simmetrico del legame C-C [29], C-O, C=O [w4, 81, w1] che dalla vibrazione asimmetrica C-O-C appartenente ai legami  $\beta$ -glicosidici [12, w1, 72, w4, 53, 28, 33, 76].

- 1110-1105  $\text{cm}^{-1}$  è originata dalle vibrazioni di stretching asimmetrico dell'anello di polisaccaride [28] e dalle vibrazioni di stretching dei legami C-C e C-O in cellulose ed emicellulose [72, 12, w4, w1]. Un'altra vibrazione dello stesso tipo del legame C-O è collocata a 1594-1602  $\text{cm}^{-1}$  [72, 85].

- 1050  $\text{cm}^{-1}$  è assegnata allo stretching dei legami chimici C-C, C-O, C=O presenti in cellulosa ed emicellulosa [w4, 53, 81, w4, w1], ma soprattutto nel legame C(3)-O(3)H cellulosico [20, 72, 28]. I Gruchow F., I è dell'opinione che essa appartenga a tutti i componenti della fibra cellulosica.

- 1035  $\text{cm}^{-1}$  è assegnata alla vibrazione di stretching C-O dell'anello di cellulose ed emicellulose [20, w1] o alla vibrazione di bending del legame C-O-C dell'anello piranosico [2].

- 1005  $\text{cm}^{-1}$  è determinata dalla vibrazione di stretching del legame C-O dello scheletro polisaccaridico [76].

- 996-985  $\text{cm}^{-1}$  è generata dalla vibrazione di valenza C-O [20, 28] sul atomo C(6) [72, 84].<sup>64</sup>

- 898-895  $\text{cm}^{-1}$  è assegnata alle vibrazioni di stretching C-O-C dei legami  $\beta$ -(1-4) glicosidici<sup>2</sup> ed è conosciuta come la banda d'assorbimento specifica della zona amorfa; per i campioni derivati dal cartone si verifica uno spostamento della banda verso 912  $\text{cm}^{-1}$ . Tale situazione potrebbe essere provocata sia dai trattamenti ai quali sono state sottoposte le fibre cellulosiche, sia dai processi di degrado che hanno causato una diminuzione del grado di cristallinità dei campioni e cioè un aumento delle regioni amorphe [28].

---

<sup>64</sup> Il Xu QH et al. 2011 sostiene l'esistenza in questa zona anche delle vibrazioni generate dall'emicellulosa, invece Spiridon I. conferma oltre alle vibrazioni di stretching specifiche dell'anello glucosidico anche il bending del C-OH. Gli autori degli articoli 4, 22, 24, 26 esposti in bibliografia sostengono la presenza di bending su C(1).

- 810 e 802  $\text{cm}^{-1}$  indica la presenza di emicellulosa nella polpa di legno [29] [81]

Un ruolo importante nell'identificazione dei componenti delle fibre e dei loro prodotti di degrado lo costituiscono anche i legami C-H con le loro vibrazioni di stretching e bending. Ad esempio, le vibrazioni di stretching dei legami C-H sono collocate nella zona 2900-2850  $\text{cm}^{-1}$ . Il picco collocato tra 1324-1308  $\text{cm}^{-1}$  oltre ad essere assegnato allo stretching asimmetrico del legame C-O-C [2, w1] è attribuito anche alle vibrazioni del legame C-H nelle cellulose [w4].

Circa le vibrazioni di bending dei legami C-H presenti nei componenti delle fibre cellulosiche sono presenti tra :

- 1470-1460  $\text{cm}^{-1}$  [72, w4, 53, 28, 76, 84, w1],
- 1435- 1405  $\text{cm}^{-1}$  [10, w4, 28, 82, w1],
- 1385-1324  $\text{cm}^{-1}$  [2, 72, w4, 28, 76],
- 1317-1315  $\text{cm}^{-1}$  (bending asimmetrico del metilene) [20, 72, 28],
- 1205- 1210  $\text{cm}^{-1}$  [w1],
- 898  $\text{cm}^{-1}$  (bending dei legami C-H nella cellulosa amorfa) [w1],
- 866/818  $\text{cm}^{-1}$  (vibrazione di bending out-of-plane del legame C-H) [w4] ,
- 808  $\text{cm}^{-1}$  (vibrazione di bending out-of-plane del legame CH) [72];
- 732  $\text{cm}^{-1}$  (bending asimmetrico of plane appartenente al gruppo metilene) [28].

L'assorbimento generato dai legami C-H è direttamente proporzionale alla quantità dei gruppi alchilici presenti nelle fibre: più elevata è la quantità più esiste la probabilità di emissione di idrocarburi durante l'analisi GC/MS [17]. Infatti, in seguito a tale tipo di analisi sono stati individuati degli idrocarburi alifatici; la loro sorgente sono i lipidi, cioè gli acidi

grassi presenti o nelle fibre cellulosiche o, probabilmente, negli additivi sintetici utilizzati nella collatura.

I punti deboli della cellulosa sono descritti dai legami idrogeno [1] e dai legami glucosidici C(1)-O-C(4) [1, 60]. Tra tutti i processi di degrado che avvengono nelle fibre cellulosiche il fenomeno d'ossidazione è meglio rilevato, nonostante i suoi picchi di piccola intensità, ma significativi. L'ossidazione avviene per causa dei gruppi ossidrilici e si ottiene la formazione di aldeidi, chetoni ed acidi carbossilici [1]. Di conseguenza, i composti che risultano in seguito alle trasformazioni che avvengono nei polisaccaridi sono riconoscibili principalmente grazie al gruppo funzionale carbonile. L'identificazione dei gruppi carbonile nei vari composti (-COOH, -CHO, -CO) risultati in seguito alla trasformazione dei componenti della fibra, tramite diversi processi di degrado, non è facile da risolvere. Il motivo consiste nella ridotta differenza fra le energie vibrazionali dei composti menzionati, ed è quindi facilitata la sovrapposizione delle bande che li caratterizzano. Un'ulteriore difficoltà è rappresentata dalle coniugazioni e dai legami idrogeno che causano uno spostamento verso frequenze più basse rispetto alle vibrazioni standard del gruppo carbonile C=O. Nel caso che il materiale cartaceo contenga tanta umidità, il segnale generato dai gruppi carbonile può essere mascherato dalla larga banda del bending dell'acqua "diretta" che è centrata a  $1640\text{ cm}^{-1}$  [80]. Purtroppo la letteratura specialistica non fornisce un sistematico e congruente modello d'analisi per conoscere il comportamento del gruppo funzionale carbonile durante l'invecchiamento del materiale cartaceo 10.

La diminuzione dell'intensità dei segnali generati dal gruppo funzionale carbonile non coniugato e l'aumento dei segnali causati dallo stesso gruppo funzionale, ma coniugato indicano il degrado dei polisaccaridi [28]. Infatti, la banda del carbonile non

coniugato intorno all'intervallo  $1735-1700\text{ cm}^{-1}$  diminuisce nella sua intensità, mentre la banda dei carbonili coniugati situata tra  $1650-1620\text{ cm}^{-1}$  e  $1594\text{ cm}^{-1}$  sembra allargarsi; tale processo si manifesta in modo particolare nei campioni più degradati, cioè quelli appartenenti all'opera.

Il processo ossidativo delle fibre è rilevato anche tramite i picchi situati intorno a  $1577\text{ cm}^{-1}$  e  $1733\text{ cm}^{-1}$  [1]. Nella regione dei  $1577\text{ cm}^{-1}$  cadono le vibrazioni dei diversi gruppi, come le vibrazioni stretching C=C, C=C-O e lo stretching asimmetrico O-C=O [80].

La presenza dei gruppi funzionali appena menzionati è confermata anche da altre bande che saranno descritte più avanti. Inoltre si possono formare gruppi carbonilici adiacenti, che danno luogo alla tautomeria cheto-enolica, con la creazione dei gruppi C=C-O [28]. Infatti, la banda a  $1740\text{ cm}^{-1}$  indica tautomeria per il  $=\text{HC}(3)\text{OH}$  [50]. Lo stesso valore della banda può essere attribuita, secondo H. Chang H. et al 2006 anche al gruppo carbossile sotto forma di acetile<sup>65</sup> o acido.

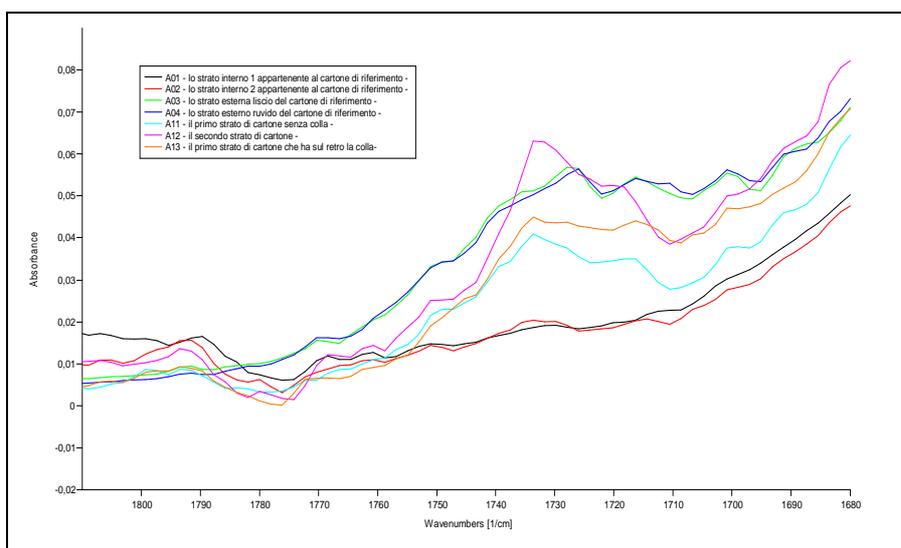


Figura 39: Particolare dello spettro FTIR-ATR del cartone tra  $1800-1680\text{ cm}^{-1}$

<sup>65</sup> Il gruppo acetile si forma in seguito all'ossidazione della lignina [1].

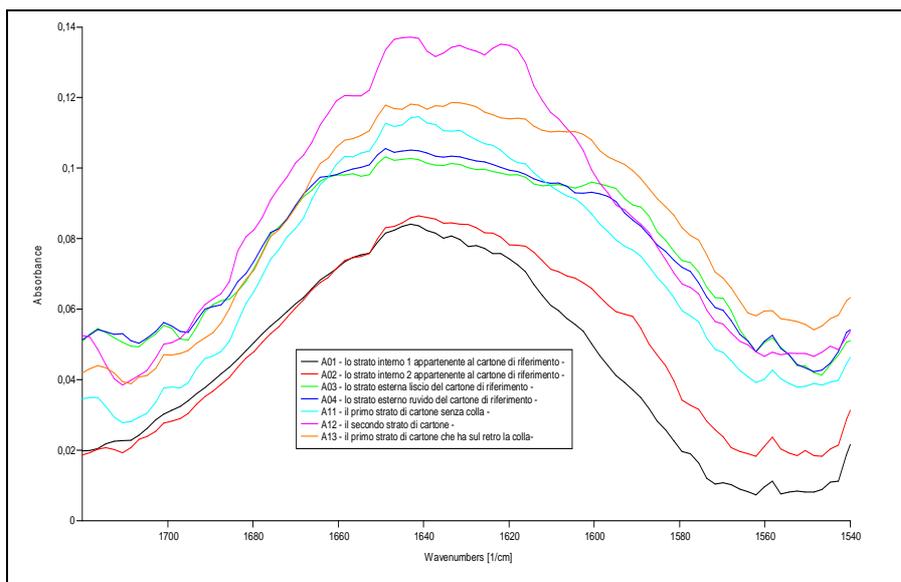


Figura 40: Particolare dello spettro FTIR-ATR del cartone tra 1700-1570  $\text{cm}^{-1}$

Nella zona 1743-1709  $\text{cm}^{-1}$  sono presenti una moltitudine di piccoli segnali, principalmente dovuti alla vibrazione di stretching del legame C=O; esso può appartenere agli acidi carbossilici, agli aldeidi, ai chetoni non coniugati ed ai gruppi estere [72, 29, 53, 14, 28, 72, w4, 27]. Ciò rende anche tale zona un buon “marker” dei processi ossidativi.

L'intensità della banda intorno a 1738  $\text{cm}^{-1}$  di solito è proporzionale all'ossidazione dell'emicellulosa ( $\nu_{\text{C=O}}$  in xilano) [10,30, 76,w1] ma può essere rafforzata anche dai gruppi carbonilici derivati da altri materiali degradati presenti nel cartone, come ad esempio la colofonia[10]. La banda a 1733  $\text{cm}^{-1}$ , attribuita al gruppo carbossilato, secondo Coseri et. al 2012, è una chiara indicazione del processo d'ossidazione.

La comparsa della banda a 1755  $\text{cm}^{-1}$  afferma che è presente un composto che appartiene ad un chetone non coniugato. Ad un valore più basso della lunghezza d'onda, troviamo il picco intorno a 1700  $\text{cm}^{-1}$  che è indice dell'ossidazione dei gruppi C(2)-C(6), sotto influenza dei raggi UV; il fenomeno comporta la rottura dell'anello glucosidico, determinando in tal modo la perdita di molte coniugazioni insature [10]. È da tener conto che

l'ossidazione delle fibre cellulosiche con la formazione dei gruppi carbonili sul C(2) può determinare lo sviluppo di un altro processo di degrado: l'idrolisi basica [11]. Le due principali reazioni di degrado, idrolisi e ossidazione, possono agire sinergicamente sui materiali cartacei provocando complessi e diversi fenomeni di degrado.

Il picco a  $1640\text{ cm}^{-1}$ , oltre a rappresentare lo stretching asimmetrica del gruppo carbossile e lo stretching del O-H, attesta, accanto alla banda situata a  $1640\text{ cm}^{-1}$  la presenza dei chetoni coniugati sul C(2)O - C(3)O [58]. Essi sono presenti nei campioni che rappresentano gli strati esterni del cartone di riferimento e nei campioni che derivano dall'opera. Il  $1650\text{ cm}^{-1}$  è rappresentativo sia per il bending simmetrico delle molecole d'acqua assorbite dalla cellulosa che per i legami coniugati C-O [w4] [53] sul C(3) [58].

Il picco che gli sta accanto, a  $1660\text{ cm}^{-1}$  può attestare due prodotti di degrado:

- la possibile formazione di un gruppo carbonilico  $\alpha$ - $\beta$  insaturo formato in seguito al contatto della cellulosa ossidata ad aldeide con una soluzione alcalina [1],

- la formazione dei gruppi carbonilici sulla catena della cellulosa o sull'anello fenilico della lignina [76, 58, 60]. Sulla catena cellulosica si formano sia strutture coniugate ( $\alpha$ -dichetone) che il gruppo carbonile insaturo  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ <sup>66</sup>.

Con l'invecchiamento la banda del  $1660\text{ cm}^{-1}$  subisce uno spostamento verso frequenze più alte:  $1672$ ,  $1640$  e  $1691\text{ cm}^{-1}$ . La causa di tale comportamento è probabilmente dovuta all'ossidazione dei gruppi aldeidici e chetonici legati all'anello aromatico e la conseguente formazione di gruppi carbossilici o esteri [85].

---

<sup>66</sup> La vibrazione dei doppi legami alchenici generano segnali nell'intervallo  $1680-1620\text{ cm}^{-1}$  [7].

La banda a  $1672\text{ cm}^{-1}$ , secondo Łojewska J. et al 2006 è originata dalle vibrazioni di stretching asimmetrica del legame C-O ed è dovuta ai chetoni coniugati sul C(2)O - C(3)O; essa è accompagnata da un'alta banda collocata a  $1640\text{ cm}^{-1}$  assegnata alla vibrazione di stiramento simmetrica del relativo legame.

Le aldeidi non coniugate assorbono intorno a  $1725\text{ cm}^{-1}$ , invece le aldeidi coniugate intorno a  $1600\text{ cm}^{-1}$  [72]. La differenza tra i valori dell'assorbimento è originata dalla coniugazione che delocalizza e di conseguenza indebolisce il legame C=O spostando le lunghezze d'onda verso valori più bassi. La presenza dei gruppi aldeidici è sostenuta altrettanto dalla banda intorno a  $1658\text{ cm}^{-1}$  [6, 58]. Un'alta percentuale di aldeidi non coniugati si trova negli spettri che rappresentano le facce esterne del cartone, probabilmente a causa della collatura superficiale.

Il picco collocato nell'intervallo  $1205\text{-}1210\text{ cm}^{-1}$  è assegnato alle aldeidi  $\alpha$  -  $\beta$  insature [72]; tali composti si possono formare in seguito sia alla deidratazione interna delle fibre che al processo d'ossidazione 10. Inoltre, nella medesima zona si possono pure trovare fenoli, aril aldeide [72]. Anche nel caso dei prodotti di degrado menzionati in precedenza, i campioni appartenenti all'opera presentano una maggiore intensità rispetto ad altri.

Un altro composto ottenuto in seguito al degrado delle fibre cellulosiche che appartengono alle tessere dell'opera è rivelato dal picco a  $1640\text{ cm}^{-1}$ ; esso possibilmente è originato, oltre che dallo bending del legame O-H dell'acqua, anche dalla vibrazione di stretching asimmetrica del carbossile salificato<sup>67</sup> [28]. Per verificare se esso è assegnato all'acqua o all'altro

---

<sup>67</sup> Tale gruppo, nel legno fresco normalmente è attribuito alle emicellulose e ai legami benzile-estere tra lignina ed emicellulosa [18], invece nelle fibre cellulosiche dei manufatti appare in seguito alla salificazione degli acidi carbossilici con metalli alcalini o alcalino-terrosi [1].

gruppo funzionale sono stati messi a confronto i campioni A03-A04 e B<sup>68</sup>03-B04.

I campioni B0 hanno sofferto l'azione dell'acido cloridrico in un essiccatore; di conseguenza loro, oltre a perdere il carbonato in modo parziale o totale, hanno perduto anche l'acqua. In tale modo è stato possibile verificare a quale dei due gruppi funzionali appartiene il picco a 1640 cm<sup>-1</sup>. Si nota che la sua intensità è diminuita tantissimo in seguito all'eliminazione dell'acqua, ma nonostante questo si osserva ancora un piccolo picco alla stessa frequenza; ciò suggerisce la presenza degli carbossilati salificati.

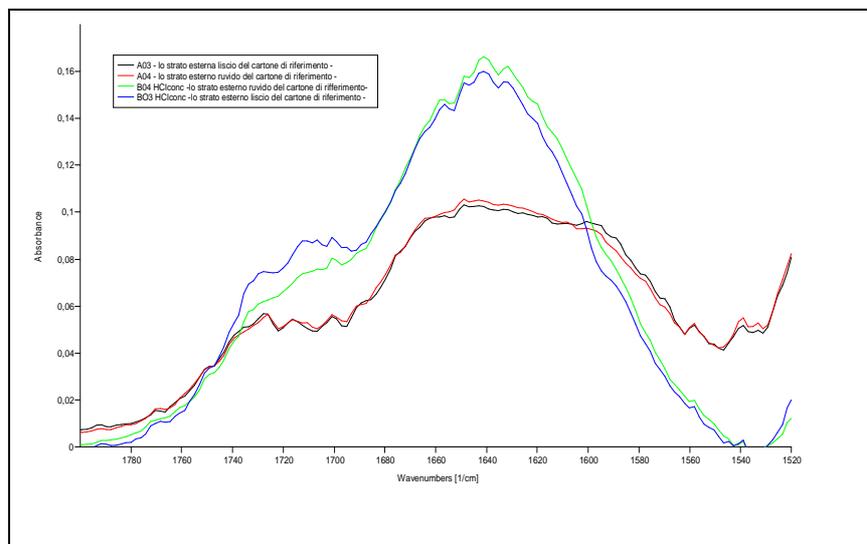


Figura 41: Confronto dei campioni del gruppo A0 e B0.

Il processo di carbossilazione forse ha avuto inizio del suo sviluppo nel momento dell'allagamento dell'opera, a causa dell'altissima marea, avvenuta durante la sua esposizione nella chiesa di San Gallo. L'acqua del mare come ben sappiamo,

<sup>68</sup> Il confronto degli spettri di riferimento deve essere fatto con gli spettri dei campioni di cartone, ma a condizione che questi ultimi non contengano carbonato di calcio. Si sa che i carbonati sono presenti tra le fibre cellulosiche coprono con i loro segnali, che sono più intensi, i segnali generati dai gruppi funzionali presenti nelle fibre cellulosiche. Per evitare questo, i campioni del cartone di riferimento (A0) sono stati sottoposti ad azione di HClconc. I nuovi campioni ottenuti, essenti di carbonati, sono stati denominati – gruppo B0 -.

essendo una buona sorgente di sali, ha contribuito all'innescare di tale tipo di degrado. La presenza dei sali è deducibile anche in seguito alle analisi SEM-EDS; dal confronto degli spettri EDS si nota che soltanto su un campione appartenente all'opera sono presenti gli elementi chimici Na, Cl, Mg, K.

Un ulteriore segnale che suggerisce la salificazione è costituito dalla vibrazione del gruppo carbossile non coniugato ad un valore inferiore a  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Tale diminuzione è provocata, secondo Giacchi G., Pizzo.B, Santoni I. dal fenomeno di salificazione [28].

La presenza dei sali ha generato probabilmente anche la formazione dei cloruri acidi visibili a  $1800\text{ cm}^{-1}$ ; tali composti sono presenti soprattutto nel primo strato di cartone appartenente all'opera, A11 [17].

La banda collocata a  $3340\text{ cm}^{-1}$  è indice della degradazione acida della cellulosa [10]. I gruppi carbonilici specifici per gli acidi sono individuati a  $1700\text{ cm}^{-1}$  [17] e  $1730\text{ cm}^{-1}$  [58]. La loro presenza è sostenuta anche da altri picchi, collocati a  $3330\text{ cm}^{-1}$ ,  $1237\text{ cm}^{-1}$ ,  $1640\text{ cm}^{-1}$  [28] e a  $1590\text{ cm}^{-1}$  [29].

A  $3330\text{ cm}^{-1}$  si trova la "banda d'appoggio" del gruppo carbonile, invece la banda collocata a  $1640\text{ cm}^{-1}$  è generata dalla vibrazione di stretching asimmetrica del COO-. Nell'assegnamento della banda collocata a  $1237\text{ cm}^{-1}$  ci sono differenti opinioni.

Secondo diversi autori essa è generata:

- dalla vibrazione in piano del legame OH e COOH sul C(6) [72, 28]
- dal gruppo C=O presente nella lignina e nello xilano [72],
- dalla banda dei alkil-aril-eteri o dai lactoni .
- dalle vibrazioni di stretching dei legami C-C, C-O [w4]
- dallo stretching degli anelli di siringil [85, 53, 80, w1].

L'alterazione di tale banda è indice delle alterazioni o deformazioni del gruppo carbonile C=O o acetile O=C-O [72,

w4]. Anche in questo caso gli strati esterni del cartone e gli strati appartenenti all'opera detengono il primato.

La Tabella T10 riporta i composti di degrado dell'ossidazione della cellulosa ed emicellulosa secondo Łojewska J. Et al 2006.

T10	Cm <sup>-1</sup>	Assegnazione
	1650	chetone -C(3)O
	1640, 1673	chetone coniugato -C(2)O; -C(3)O
	1688,1572	chetone su -C(3)O, carbossile su C(6)OOH
	1653	carbossile su -C(6)OOH
	1660,1w50	carbossili su - C(6)OOH
	1w50	carbossile su -C(1)OOH
	1w52	carbossile su -C(1)OOH
	1645	aldeide su -HC(6)O
	1653	aldeide su -CH(1)O
	1w42	enol su =HC(3)OH

*La lignina:* La lignina è un composto non glicosidico, e la sua natura è, infatti, prevalentemente aromatica, cioè costituita da molecole formate da anelli molto stabili di sei atomi di carbonio. La struttura della lignina è tridimensionale, molto complessa; essa contiene alcoli fenolici<sup>69</sup> che le imprimono il carattere acido e la rendono particolarmente reattiva, specialmente nelle reazioni di ossidazione [84]. La sua acidità, assieme all'acidità derivante da altri fattori intrinseci ed estrinseci, determina il degrado del materiale cartaceo.

La lignina è facilmente riconoscibile tramite gli IR grazie ai suoi due segnali "marker": uno è generato dalla vibrazione di stretching dell'anello aromatico situato a 1505/1510 cm<sup>-1</sup>. Tale banda può scomparire in tempo, specialmente se il materiale cartaceo è in contatto con la luce [2, 72, w4]. Un altro "marker",

<sup>69</sup> Alcuni alcoli sono collegati alla lignina mediante legami eteri o C-C [54].

visibile anche quando le fibre cellulosiche sono degradate, è collocato a  $808\text{ cm}^{-1}$  [29].

Altre bande per mezzo delle quali è riconoscibile la lignina sono generate dallo stretching dell'anello aromatico; esse sono collocate a  $1605\text{-}1593\text{ cm}^{-1}$  e  $1525\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$  [32, w1]. Caratteristiche sono le vibrazioni generate dal bending del legame aromatico C-H che si collocano a  $1593\text{ cm}^{-1}$  [72, 20, w4, 53, 28, 72, 76, 84, w1] ed a  $1465\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$  [20, w4, 29, 53, 28, 86].

Anche le vibrazioni di stretching dei gruppi metossi  $\text{-CH}_3$  sono indici della presenza della lignina, più precisamente del suo degrado [54]. Esse si trovano a  $2819\text{ cm}^{-1}$  [39] ed a  $1282\text{-}1264\text{ cm}^{-1}$  [53]. Di solito la presenza del gruppo metossi è associata alle unità siringilaldeide (3,5-dimetosso-4-idrossibenzenaldeide) o vanilina (4-idrossi-3 metossibenzenaldeide). Non vanno dimenticate anche le bande generate dallo stretching del legame C-O presente a  $1282\text{-}1264\text{ cm}^{-1}$  [53] e  $1170\text{-}1125\text{ cm}^{-1}$  [72, 20]. Le bande attribuite al legame  $\text{C}_{\text{aril-O}}$  si trovano a  $1262\text{-}1224\text{ cm}^{-1}$  [85, 72, 53, 28] invece, quelle del legame  $\text{C}_{\text{alkil-O}}$  a  $1128\text{-}1074\text{ cm}^{-1}$  [w4, 80, 86].

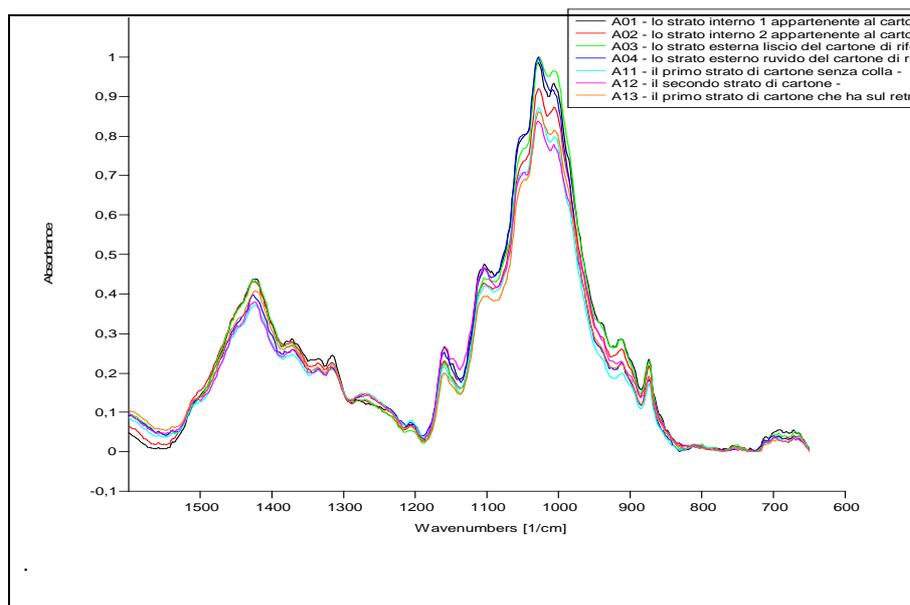


Figura 42: Particolare dello spettro di cartone

tra 1500-650 cm<sup>-1</sup>.

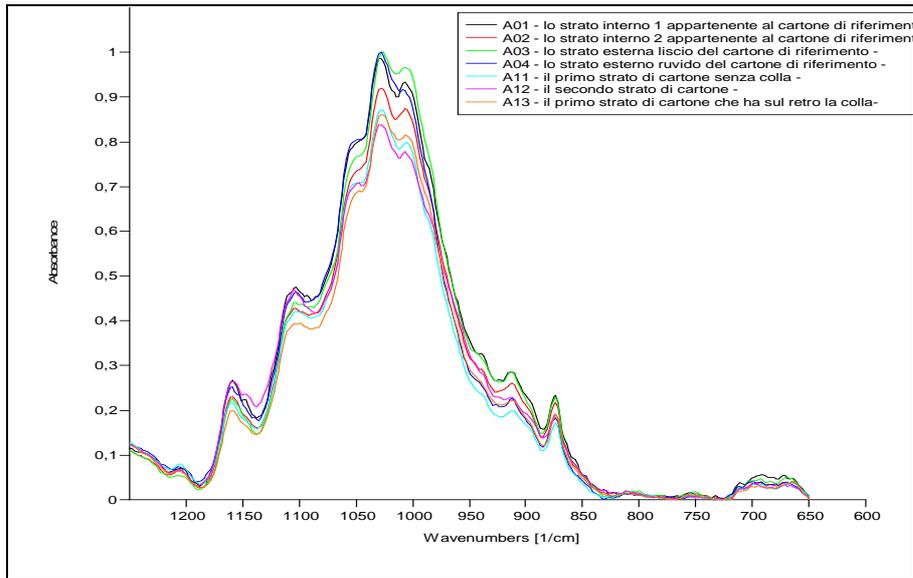


Figura 43.  
Particolare dello spettro di cartone tra 1200-650 cm<sup>-1</sup>

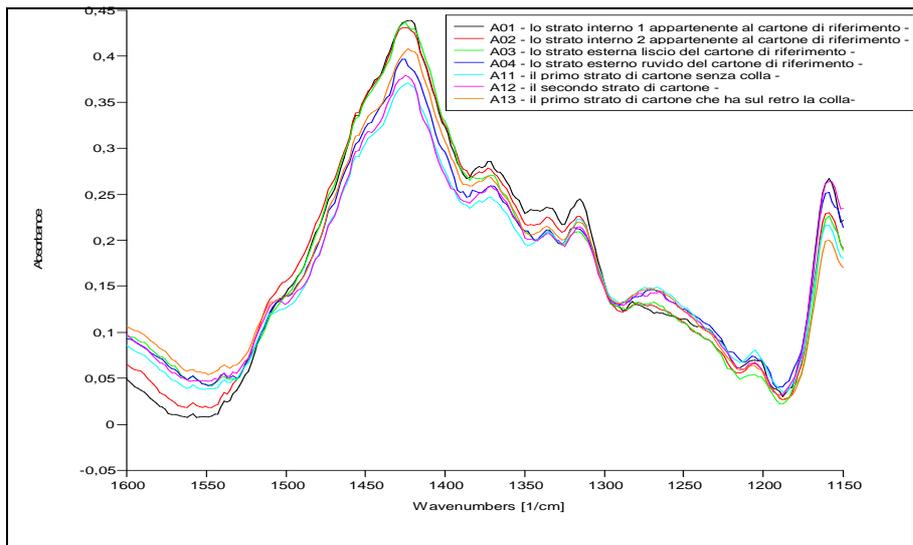


Figura 44:  
Particolare dello spettro di cartone tra 1570-1200 cm<sup>-1</sup>

I picchi della zona 900-860 / 810-740 cm<sup>-1</sup>, 770-735 cm<sup>-1</sup>, 750-690 cm<sup>-1</sup> secondo *J. Coates* attestano la 1.3-bisostituzione, 1.2-bisostituzione e rispettivamente mono-sostituzione del gruppo fenile appartenente ai composti fenilici delle fibre cellulosiche.

Abbiamo notato che la lignina ha una moltitudine di segnali mediante i quali è possibile individuarla tramite uno spettro IR. La Tabella 2 dell'Appendice riporta dettagliatamente le vibrazioni dei gruppi funzionali caratteristici della lignina.

Ma oltre alle vibrazioni sopra menzionate ci sono pure altre che aiutano a classificarla, cioè è possibile distinguere la lignina proveniente dal legno di conifere da quella proveniente dal legno di latifoglie.

La lignina possiede alla base della sua struttura tre precursori: alcol p-coumaryl (A), alcol coniferyl (B) e alcol sinapyl (C) [65].

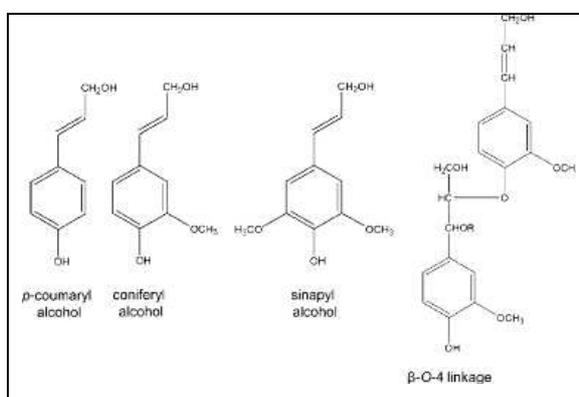


Figura 45: I tre precursore della lignina.

A seconda delle differenze dei valori delle lunghezze d'onda degli stessi gruppi funzionali è possibile classificarla in due classi<sup>70</sup>.

*Lignina Guaiacil* si verifica in quasi tutte le conifere (legno dolce) ed è in gran parte a base di alcool coniferyl (95%) e di una piccola quantità di alcool sinapyl (5%). Essa assorbe nello spettro IR intorno a 1270-1230 cm<sup>-1</sup>.

*Lignina Guaiacil-Siringil* è tipica delle latifoglie (legno duro) ed è un copolimero degli alcool coniferyl e sinapyl presenti in diverse quantità.

<sup>70</sup> E' da tener conto che l'essenza del legno si può individuare oltre che dalle vibrazioni specifiche della lignina, anche attraverso la relativa variazione dell'intensità delle bande di cellulosa o emicellulosa che è causata dalla differente percentuale dei rispettivi polimeri presenti nelle fibre.

La Tabella 11 mostra le differenze d'assorbimento dei gruppi di lignina specifici del legno duro e del legno dolce, specialmente nella regione delle impronte digitali, tra il 1800-866  $\text{cm}^{-1}$ . Individuando le bande specifiche dei due tipi di lignina otteniamo informazioni circa l'essenza del legno utilizzato per la pasta di legno. Tale aspetto ha una certa importanza in quanto aiuta a pronosticare la stabilità chimica delle fibre<sup>71</sup>.

La Tabella T11 riporta il confronto dei valori assegnati ai gruppi funzionali della lignina per individuare il legno di latifoglie e conifere mediante FTIR-ATR.

T11	$\text{cm}^{-1}$ Latifoglie	$\text{cm}^{-1}$ Conifere	Assegnazione	Bibliografia
	2850	2842	V <sub>C-H</sub>	[55]
	1506	1510	V <sub>C=C</sub> aromatico	[55]
	1315	--	V <sub>C-O</sub> del Siringil	[55, 14]
	--	1086	V <sub>C-O</sub> dell'alcool secondario	[55]
	1026	1030	legami C-H nel Guaiacil	[55, 14]

L'assorbimento a 1315  $\text{cm}^{-1}$  (vibrazione del legame C-O), assegnato alla componente Siringil è presente solo nel legno duro. Per la frequenza appena menzionata bisogna fare attenzione, in quanto essa corrisponde anche ad altre vibrazioni generate dalla presenza di emicellulosa [81], dalla vibrazione di bending del gruppo metilene [20, 72, 28], del bending del O-H [20], dalle vibrazioni del legame C-H in cellulose e dello stretching asimmetrico del legame C-O-C [w4]. La presenza dell'unità Siringil nel legno duro è evidente anche nell'intensità della banda intorno a 1462  $\text{cm}^{-1}$  che in genere è paragonabile a quella del 1502-1505  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>71</sup> Il legno duro è molto più resistente al degrado che il legno dolce.

La banda a  $1145\text{ cm}^{-1}$  invece appartiene alla lignina Guaiacil [48]. Un'altra banda importante è generata dalle vibrazioni dei legami C-O degli alcool primari e legami C-H; essa appare nelle latifoglie collocata a  $1026\text{ cm}^{-1}$  mentre nelle conifere a  $1030\text{ cm}^{-1}$ . Infatti, la maggior parte delle bande dei campioni di cartone si trovano a  $1030\text{ cm}^{-1}$ ; questo significa che le fibre componenti il cartone provengono maggiormente da conifere.

Tale affermazione è sostenuta, ancora da altri dati: la predominanza delle bande a  $1510\text{ cm}^{-1}$  invece che  $1505\text{ cm}^{-1}$  [21, 72, 29, 53, 84, 53] e la presenza della banda collocata a  $1235\text{--}1225\text{ cm}^{-1}$  che è assegnata alle vibrazioni di stretching degli anelli di Siringil. Attraverso quest'ultima banda si può identificare, oltre a quella a  $1505\text{--}1510\text{ cm}^{-1}$ , se la fibra utilizzata deriva dalle latifoglie o dalle conifere [72, 48]. La sua presenza, accompagnata dalle bande intorno a  $808\text{ cm}^{-1}$  e  $3335\text{ cm}^{-1}$  [81], specifiche per la pasta legno, suggerisce inoltre il meccanismo tecnologico che sta alla base dell'ottenimento delle fibre cellulosiche componenti il cartone; si tratta del processo Kraft. Inoltre, il confronto di uno spettro di riferimento di una pasta ottenuta mediante il processo CMTP con gli spettri dei campioni appartenenti al gruppo B permette di inquadrare meglio il processo tecnologico: chimico-termo-meccanica (CMTP).

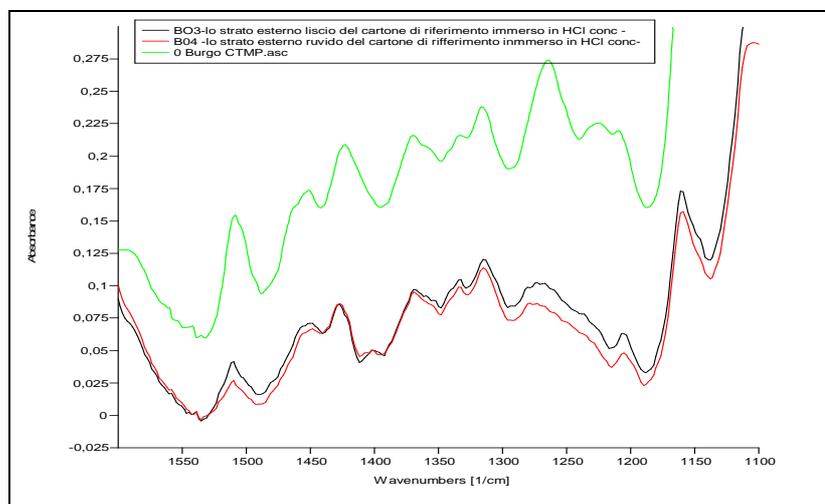


Figura 46: Confronto tra uno spettro di riferimento

di pasta CTMP e uno spettro dei campioni provenienti dal cartone (gruppo B)

Le analisi delle immagini SEM rivelano le fibre con le caratteristiche dei processi di tipo chimico-meccanico. La Figura 47 evidenzia il contributo del processo meccanico mediante la presenza delle fibre che sono più corte e raggruppate.



Figura 47 : Particolare che evidenzia la natura del processo tecnologico.

La materia prima che si usa nei processi che includono anche il metodo Kraft proviene in una percentuale di quasi l'80% da un legno con fibre lunghe, cioè conifere, e solo per il 20% da latifoglie. Questo spiega anche la presenza delle macchie di resina visibile sulle facce esterne del cartone. L'uso delle conifere è argomentato anche dalla loro rapida crescita: in un anno l'albero cresce di quasi un metro.

La presenza maggiore di fibre di conifere è confermata anche dalle Figure 48 dove sono messi a confronto gli spettri appartenenti al cartone di riferimento (B03 e B04) ed gli spettri di riferimento del pioppo greggio e pino greggio.

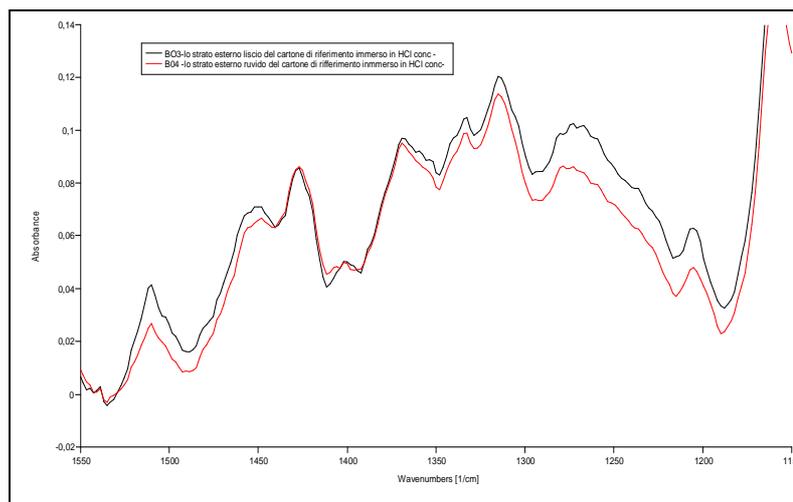


Figura 48: Particolare dello spettro del cartone di riferimento nell'intervallo 1500-1200  $\text{cm}^{-1}$ . Si nota l'assomiglianza con lo spettro del pino greggio.

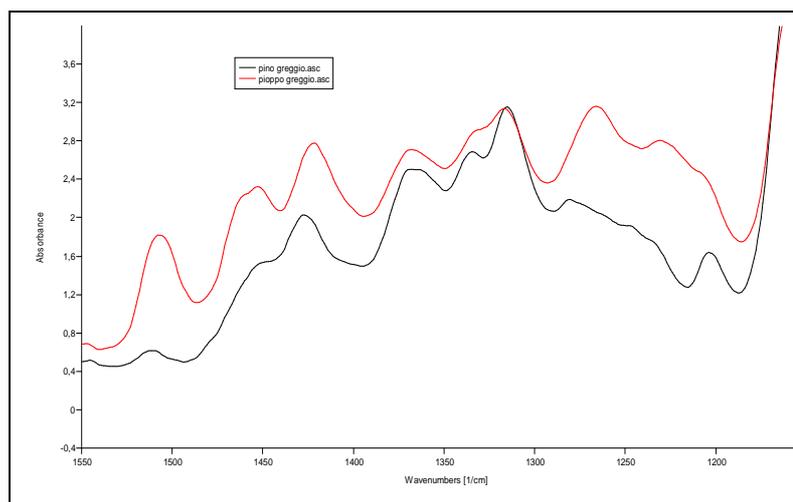


Figura 49: Particolare dello spettro di riferimento per pino greggio e pioppo greggio nell'intervallo 1500-1200  $\text{cm}^{-1}$ .

Anche la presenza delle vibrazioni di deformazione simmetrica del gruppo funzionale  $\text{C}=\text{O}$  appartenente alla lignina tra 1670-1640  $\text{cm}^{-1}$  e delle vibrazioni di breathing delle unità Siringil tra 1330-1325  $\text{cm}^{-1}$  permettono di affermare, secondo Müller G.S., che la pasta legno è stata ottenuta mediante un processo che include il meccanismo Kraft.

Tale affermazione è parimenti sostenuta dai risultati delle analisi GC/MS, dove, nel campione A1, è stata identificata una

sostanza che è impegnata nel processo di delignificazione del legno mediante metodi alcalini, cioè metodi Kraft: il 9.10 dimetil-1.2.3.4. idroantiaracene.

Nell'intervallo  $3438-3427\text{ cm}^{-1}$  è presente la banda generata dalla scissione dei legami eteri  $\beta$ -alchil-aril della lignina. Un'altra zona dove si trovano i legami eteri della lignina è tra  $1743-1709\text{ cm}^{-1}$  [72,14] e  $1262-1024\text{ cm}^{-1}$ . L'aumento della banda corrispondente a  $1743-1709\text{ cm}^{-1}$  può essere causata dalla scissione dei legami  $\beta$ -alchil-aril della lignina, invece la sua diminuzione appare in seguito alle reazioni di condensazione [72]. I campioni del gruppo A1 (specialmente A12) hanno subito il primo processo, mentre i campioni del gruppo A0 sono stati sottoposti alle reazioni di condensazione. Il picco a  $1661\text{ cm}^{-1}$  è indicativo per la formazione dei gruppi aldeidi o chetonici collegati all'anello fenilico della lignina [9,14]. La sua presenza rende impossibile escludere che la componente fibrosa è di natura lignea [53]. Un'altra banda che attesta il degrado della lignina si trova intorno a  $1652\text{ cm}^{-1}$  ed è assegnata allo stretching del legame coniugato C=O dei arilchetoni- p-sostituiti [81].

La natura molto complessa della lignina è caratterizzata anche da una moltitudine di legami C-H. Le sue vibrazioni di bending sono presenti tra  $1450-1456$  e  $1417-1424\text{ cm}^{-1}$  [72, 20, w4, 53, 28, 29, 33, 86]. L'incremento della banda corrispondente all'ultimo intervallo è determinata dalla formazione dei gruppi metilene [13]. Il bending of plane dei legami C-H nella lignina di tipo Guaiacil è presente a  $1145\text{ cm}^{-1}$  [28], mentre il picco tra  $1120-1128\text{ cm}^{-1}$  è generato, oltre che dalla vibrazione del legame O-H ligninico, anche dalla vibrazione di bending in plane dell'anello Siringil [w4, 53]. I picchi a  $992$  e  $974\text{ cm}^{-1}$  corrispondono alla vibrazione di bending in plane del legame  $\text{HC}=\text{CH}-$  [w4], invece quello tra  $925-915\text{ cm}^{-1}$  al bending out-of-plane del legame aromatico C-H [28].

La presenza della vibrazione C=O dell'estere a  $1735\text{ cm}^{-1}$ , dello stretching dei legami C-CH<sub>3</sub> a  $1381\text{ cm}^{-1}$  e dello stretching C-O a  $1242\text{ cm}^{-1}$  conferma la presenza della formazione dei gruppi esteri risultati in seguito alla trasformazione della lignina [80]. La sua degradazione è attestata anche dalla diminuzione in intensità del picco collocato a  $1465\text{ cm}^{-1}$  generato dallo stretching asimmetrico del legame C-H presente nella lignina e nei carboidrati [20, w4, 29, 53, 28, 86] e dalla presenza dei fenoli liberi, rilevati mediante lo stretching OH e C-O situati tra  $3640\text{-}3530\text{ cm}^{-1}$ , rispettivamente  $1205\text{ cm}^{-1}$  [38].

La banda di piccola intensità che appare intorno a  $1666\text{ cm}^{-1}$  probabilmente è dovuta alle vibrazioni di stretching del legame coniugato C=O formato in seguito alle reazioni di ossidazione [17].

La comparsa della banda intorno a  $1580\text{ cm}^{-1}$  è dovuta alla coniugazione d'un anello aromatico con un gruppo insaturo, come ad esempio il gruppo carbonile 10.

Il processo ossidativo della lignina è influenzato dalla presenza della luce e dei metalli. Circa i metalli basta pensare ai numerosi schizzi di Cu e Zn che compongono la pittura metallica presente sulla superficie del cartone.

*I legami idrogeno:* Lo studio dei legami idrogeno è importante in quanto mediante loro si possono determinare le proprietà dei materiali cartacei. La cellulosa è caratterizzata da un numero elevato di gruppi laterali idrossilici (-OH); tali gruppi consentono la formazione dei legami idrogeno intra- e intermolecolari (Figura 50), stabilendo la stabilità del materiale cartaceo, mediante l'impaccamento delle fibre. I legami idrogeno presenti nelle fibre cellulosiche sono presentate, secondo la letteratura di specialità nella Tabella 3 dell'Appendice.

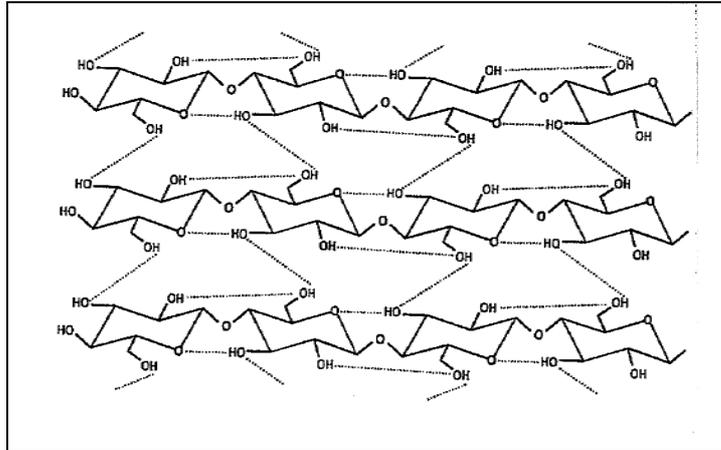


Figura 50 : I legami intra- e intermolecolari presenti nella cellulosa [80].

Le bande dei legami idrogeno sono facilmente riconoscibile nel IR; sono molto intense e allargate e compaiono nella zona  $3700-3100\text{ cm}^{-1}$ . Sono generate sia dalle vibrazioni stretching dei legami O-H [28] che dai gruppi C-OH [84].

La loro intensità è indice del livello d'idratazione del materiale cartaceo. I diversi gradi di riduzione dell'assorbimento dei legami idrogeno in differenti posizioni indicano che non tutti i legami intra- e intermolecolari si comportano in modo analogo nei confronti dell'umidità [82]. Ad esempio: l'intensità della vibrazione generata dal legame intramolecolare di O(2)H...O(6) presente tra  $3460-3410\text{ cm}^{-1}$  [28, 20, 72, 28, 32] diminuisce in modo significativo, l'intensità della vibrazione del legame intermolecolare O(6)H...O(3) [28, 20, 28] collocata tra  $3310-3230\text{ cm}^{-1}$  diminuisce in modo meno evidente, mentre l'intensità della vibrazione generata dal legame idrogeno intramolecolare O(3)H...O(5) [28, 20, 72] collocata tra  $3340-3304\text{ cm}^{-1}$  rimane quasi invariata. Nell'intervallo  $3450-3150\text{ cm}^{-1}$  si nota una significativa differenza tra le bande assegnate ai legami OH; l'assorbimento minore nei riguardi degli spettri corrispondenti agli strati esterni del cartone (A03 e A04) è determinato dalla

presenza della colatura superficiale, che ha ruolo protettivo nei confronti dell'umidità.

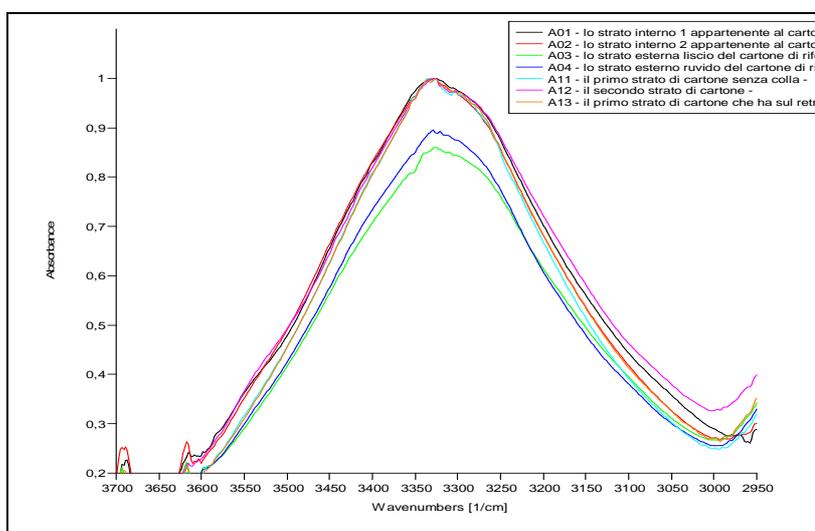


Figura 51: Particolare della spettro FTIR-ATR nella zona tra 3600-3000  $\text{cm}^{-1}$

Eccetto gli strati superficiali gli altri si comportano nei confronti dell'umidità più o meno uguale; tale atteggiamento forse è determinato dalla natura delle fibre cellulosiche<sup>72</sup>.

Il lieve calo dell'intensità delle bande, generato dalla riduzione dei gruppi idrossilici, tra 3250-3400  $\text{cm}^{-1}$  è dovuto ai fenomeni di degrado<sup>73</sup>. Un altro fattore che influisce il comportamento delle fibre nei confronti dell'umidità lo costituisce il tipo di processo tecnologico mediante quale si ottengono le fibre cellulosiche [80]. Willard E. et. al 1992 sostiene che la cellulosa Kraft assorbe velocemente acqua<sup>74</sup>.

La distribuzione dei legami idrogeno è diversa tra la zona cristallina e la zona amorfa della cellulosa. Nelle zone amorse le molecole cellulosiche sono orientate solo parzialmente lungo l'asse della fibra e di conseguenza interagiscono di meno tra di

<sup>72</sup> Le latifoglie mantengono un elevato contenuto d'umidità per la presenza dei fori di grandi dimensioni. La banda a 1640  $\text{cm}^{-1}$  assegnata alla vibrazione di deformazione simmetrica  $\delta_{\text{H-O-H}}$  [4, 20, 22, 24, 26, 49] è un buon indicatore per valutare i cambiamenti igrometrici che avvengono nel legno di latifoglie e conifere [4].

<sup>73</sup> Probabilmente dovuta all'ossidazione [6].

<sup>74</sup> Tale comportamento è stato verificato su un campione di cartone.

loro e generano un minor numero di legami idrogeno. Tale comportamento determina la minore resistenza della zona amorfa ai fattori degradanti. Tale zona è capace di assorbire acqua o altri composti, che incastrandosi tra le catene cellulosiche, possono rompere i legami d'idrogeno e formare a loro volta ponti d'idrogeno alternativi, aumentando la distanza tra le molecole e indebolendo la struttura delle fibre<sup>75</sup> [55].

Le modifiche delle bande assegnate ai legami idrogeno riflettono le trasformazioni che avvengono nel materiale cartaceo [10]. Infatti, i picchi corrispondenti ai legami idrogeno della zona amorfa nei campioni degradati diventano più stretti e di minore intensità; tale fatto può essere correlato con la scissione dei legami intra- e intermolecolari. Inoltre, il valore della lunghezza d'onda viene spostato verso valori più elevati [65].

La presenza delle vibrazioni causate dai legami idrogeno OH attestano la presenza di una spiccata affinità delle fibre cellulosiche nei riguardi dell'acqua. Tale comportamento avviene a causa della abbondante associazione dei gruppi ossidrilici che sono ampiamente disponibili in tutti e tre i componenti principali delle fibre. Essi assorbono acqua da ambienti umidi e poi questa viene trattenuta dai legami idrogeno. In più, data la natura polare del legame idrogeno, i meccanismi idroscopici delle fibre sono reversibili, cioè ad un assorbimento può seguire un desorbimento. Tutte le variazioni di umidità contribuiscono al degrado dei materiali cartacei.

---

<sup>75</sup> Tramite i legami idrogeno si forma dapprima uno strato monomolecolare d'acqua che va a saturare tutti gli ossidrili disponibili; questo implica l'allontanamento reciproco delle catene cellulosiche nelle zone amorphe, ed un allontanamento reciproco dei cristalliti adiacenti alle zone cristallizzate. In tal modo lo spazio tra le fibre aumenta determinando l'assorbimento di altre molecole d'acqua fino a formare strati plurimolecolari e di conseguenza un ulteriore rigonfiamento della struttura delle fibre. È evidente che le fibre quanto più possiedono una zona amorfa ampia tanto più sono suscettibili all'umidità [34].

Le molecole d'acqua possono essere assorbite in modo "diretto"<sup>76</sup> o "indiretto"<sup>77</sup> da parte del materiale cartaceo. Il picco collocato a  $3598\text{ cm}^{-1}$  indica il fenomeno d' assorbimento "indiretto".

Altri picchi che descrivono il livello d'umidità delle tessere sono collocati a  $3560\text{ cm}^{-1}$  [28],  $3450\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$  e  $4890\text{ cm}^{-1}$  [33]. L'ultimo segnale non è facilmente visibile in quanto potrebbe venire coperto da quello presente a  $2500\text{ cm}^{-1}$  generato dai carbonati. Circa il segnale a  $3560\text{ cm}^{-1}$  il campione A12 presenta una maggiore intensità.

Il processo d'assorbimento d'umidità da parte del materiale cellulosico del cartone è stato uno dei fattori che ha dato inizio al degrado chimico, cioè alla degrado delle zone amorphe 10, principalmente nelle fibre appartenenti ai campioni del gruppo A1. La zona amorfa è rilevabile dai picchi intorno a  $2900\text{ cm}^{-1}$  e  $1160\text{ cm}^{-1}$ ; notiamo che la sua degradazione determina sia lo spostamento del picco da  $2900\text{ cm}^{-1}$  verso valori di onda maggiori che la sua diminuzione in intensità. Un altro testimone che attesta il degrado della zona amorfa, lo costituisce il picco collocato a  $3304\text{ cm}^{-1}$  che è assegnato alla vibrazione di stretching O-H dell'alcool primario [29] ed ai legami intramolecolari dei gruppi O-H delle bande idrogeno [31].

Anche le zone cristalline, nonostante la loro resistenza ai fattori di degrado, hanno subito delle modifiche. La banda intorno a  $1448\text{ cm}^{-1}$ , conosciuta con il nome di "banda cristallina" ha subito dei vari cambiamenti nei campioni del cartone,

---

<sup>76</sup> L'assorbimento "diretto" avviene quando l'umidità relativa aumenta e le molecole di acqua presenti nell'ambiente, in misura via via crescente, si dispongono lungo le catene lineari della cellulosa – associandosi con legami idrogeno dei gruppi ossidrilici disponibili – fino alla formazione di un film di molecole d'acqua che riveste tutta la superficie polare delle fibrille di cellulosa. Tale strato acquoso è così intimamente legato alla struttura della cellulosa da non poter essere rimosso neanche in condizioni di estrema secchezza ambientale [53].

<sup>77</sup> L'assorbimento "indiretto" avviene quando le molecole di acqua si legano alla catena cellulosica non in modo "diretto", ma mediante altre molecole di acqua.

specialmente in quelli appartenenti al gruppo A1. La diminuzione della sua intensità riflette la diminuzione del grado di cristallinità [ 65, 28]. Tale cambiamento, accanto al movimento della banda da  $1316^{78}$   $\text{cm}^{-1}$  verso valori più alti, indica lo sviluppo di nuovi legami idrogeno intra- e intermolecolare.

Tra i componenti del materiale cartaceo non solo le fibre cellulosiche sono igroscopiche, ma anche il filler<sup>79</sup>. Tale comportamento è considerato positivo in quanto impedisce più o meno la deidratazione del materiale cartaceo [10]. I picchi generati dalla presenza dei legami idrogeno dei filler saranno esposti più avanti.

La presenza delle molecole d'acqua nel materiale cartaceo, determina oltre a diminuire le proprietà fisiche e meccaniche anche trasformazioni chimiche all'interno delle fibre cellulosiche; esse determinano lo sviluppo delle reazioni di idrolisi. La presenza delle fibre ottenute dalla pasta legno, per il suo contenuto della lignina, che è un polimero amorfo, aumenta, mediante i loro gruppi –OH fenolici, il carattere idrofilo del materiale cartaceo [39]; cioè si traduce in una maggiore capacità delle fibre ad assorbire l'umidità.

*Cariche minerali:* La grande parte delle cariche minerali<sup>80</sup> si prestano abbastanza bene ad essere identificati attraverso FTIR.

Il carbonato di calcio è il maggiore costituente dei fillers minerale presente nel cartone. Esso, come mostra anche

---

<sup>78</sup> La banda a  $1316 \text{ cm}^{-1}$  non si modifica nell'intensità durante l'invecchiamento delle fibre e di conseguenza viene adoperata per le misurazioni quantitative [6].

<sup>79</sup> Il loro capacità di assorbire l'umidità è molto inferiore alle fibre cellulosiche.

<sup>80</sup> Le cariche minerale (fillers) si rendono necessarie perché riempiano gli tanti minuscoli canali causati dalla non perfetta coesione delle fibre.

l'immagine SEM, è presente in grandi quantità sotto forma di grani di diversa forma e spessore. Tale minerale mostra forti segnali a 2511, 1414<sup>81</sup> e 874 cm<sup>-1</sup> [10, 29]. In maniera molto simile si comporta nel FTIR-ATR anche il carbonato di magnesio. Tale composto invece, nei campioni di cartone non è accertata degli spettri SEM.

I segnale del carbonato rivestono una particolare importanza, in quanto indicano la presenza di una riserva alcalina. I silicati sono stati individuati mediante i segnali causati dallo stretching dei legame Si-O a 1050 cm<sup>-1</sup> e dal bending dello stesso gruppo collocato a [29,77] e 3700 cm<sup>-1</sup> [29,77]. Il caolino<sup>82</sup> può essere identificato mediante il doppietto intorno a ~ 3690 cm<sup>-1</sup> e dalla banda<sup>83</sup> a 908 cm<sup>-1</sup>. Altre bande che ci aiutano ad identificarlo sono le specifiche quattro bande appuntite generate dalle vibrazioni dei legami OH collocate tra 3600-3700 cm<sup>-1</sup> [55]. Tra queste le più rilevabile sono a 3670 e 3652 cm<sup>-1</sup> [55, 29].

Il talco<sup>84</sup> invece si rileva mediante le sue bande d'assorbimento OH a 3676 cm<sup>-1</sup> ed 3668 cm<sup>-1</sup> [29].

Altri componenti inorganici identificati, in piccole quantità secondo l'analisi EDS, sono i solfati; essi sono caratterizzati da una struttura "ondulata" nella zona dei legami OH a circa 3600 - 3300 cm<sup>-1</sup> e da una maggior intensità del picco tagliente a circa 1105 cm<sup>-1</sup>. tale picco è determinato dallo stretching del legame S-O insieme al bending tra 680-600 cm<sup>-1</sup>.

La presenza del gesso<sup>85</sup> è indicata dai picchi di debole intensità a 1621 cm<sup>-1</sup>, 594 cm<sup>-1</sup> [29], 2514 cm<sup>-1</sup> e 1794 cm<sup>-1</sup> [55]. Anche

---

<sup>81</sup> Il picco a 1414 cm<sup>-1</sup> si presenta a forma di piccola spalla.

<sup>82</sup> Caolino, cioè il silicato di alluminio idrato  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  è una roccia argillosa biancastra o giallo-grigiastra.

<sup>83</sup> La banda a 908 cm<sup>-1</sup> si trova sotto forma di doppietto con la banda a 895 cm<sup>-1</sup> della cellulosa

<sup>84</sup> Talco, cioè il silicato di magnesio idrato  $3\text{MgO}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; la sua polvere risulta leggermente alcalina per la presenza di dolomite (carbonato di Ca e Mg) e di magnesite (carbonato di Mg)

<sup>85</sup> Gesso idrato  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  viene usato dal 1824 come minerale di carica. Nonostante la sua scarsa solubilità che rende il suo impiego poco vantaggioso viene usato largamente in Italia data la sua ricca presenza sul territorio della nazione.

nel caso dei solfati, una modalità di individuare il tipo di tali composti consiste nell'identificazione delle bande d'assorbimento dei gruppi OH che sono specifiche per ogni composto. Infatti, il gesso ( $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ha le bande OH a 3615, 3465 e  $1630\text{ cm}^{-1}$  invece, il gesso a 3555 e  $1690\text{ cm}^{-1}$  [55, 29, 77].

L'elenco delle vibrazioni generate dai vari fillers presente nel cartone sono descritte anche nella Tabella T12.

<b>T12</b> Il minerale	Gruppo funzionale/ legame chimico	La banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Bibliografia
$\text{CaCO}_3$	$\text{CO}_3^{2-}$	2511, 1414, 874	[6, 29]
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Caolino)	Si-O	3690, 908	[29, 77]
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Caolino)	O-H	3670, 3652, 3620	[55, 29]
$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Talco)	O-H	3676, 3668	[29]
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_4^{2-}$	2514, 1794, 1261, 594	[55, 29]

*Collatura:* Il cartone che funge da supporto presenta un evidente collatura superficiale<sup>86</sup> sui ambedue lati esterni. Per quanto riguarda gli strati interni, è difficile stabilire il tipo di collatura. Questo perché l'impasto fibroso è composto oltre alle

<sup>86</sup> La collatura in superficie consiste nell'applicazione di un film sulla superficie del materiale cartaceo. Essa impartisce un legame meccanico molto serrato alle fibre che si trovano in superficie saldandole al resto dell'impasto fibroso sottostante. Si forma quasi una specie di pellicola morbida che contribuisce al:

- Controllo della porosità,
- Diminuzione dello spolvero,
- Miglioramento della finitura superficiale,
- Miglioramento della resistenza allo strappo superficiale.

fibre cellulosiche vergine<sup>87</sup> anche da un piccolo percentuale di fibre da macero<sup>88</sup>. Infatti, questo suggerisce la presenza di *piccole quantità* di vari residui, quali: gelatina, colofonia, amido, differenti prodotti di patinature [w1] .

Gelatina: Negli spettri dei campioni del cartone sono state identificate delle piccole bande corrispondenti alla gelatina. I piccoli picchi appuntiti e ben definiti collocati a 1649 cm<sup>-1</sup> e 1540 cm<sup>-1</sup> sono specifici al legame peptidico –CO-NH- dei materiali proteici [84, 12]. Altri assorbimenti dei gruppi funzionali secondo quali la gelatina è individuata nel IR sono descritti dalla Tabella T13.

T13 La posizione della banda (cm <sup>-1</sup> )	Assegnazione	Bibliografia
1517-1523	N-H	10
1430	CH <sub>2</sub>	[10]
1460	C-OH	[10]
1540	Amide II	[10,84]
11031	H <sub>2</sub> O	[10]
1649	C=C-CO	[10,84]
16w4	Amide I	[10]
1w53-1723	CO	10
1739	COOH	[10]

L'esistenza di gelatina nell'impasto fibroso può essere indice sia dai un eventuale colatura dei materiali di macero che da una probabile presenza di ritagli (residui) di cuoio. Infatti, i materiali bibliografici circa l'opera Codex Vitae, sostengono che il supporto dell'opera è realizzato con carton-cuoio. Le analisi GC-MS, hanno fornito informazioni circa il cuoi; la sua presenza è confermata con una probabilità di 86% mediante il

<sup>87</sup> L'analisi SEM-EDS dei cartoni non ha messo in evidenza la collatura delle fibre cellulosiche vergine.

<sup>88</sup> La quantità di fibre cellulosiche provenienti da macero che è permessa impiegare come materia prima per la fabbricazione dei materiali cartacei, non deve superare i 5% della quantità totale della materia cellulosica [25].

picco collocato al tempo di ritenzione 14.26 minuti appartenente al 11'-bifenile 33'44' tetrametile bifenile. Tale sostanza è un composto organico volatile che deriva da un prodotto usato come sgrassante del cuoio.

A causa del degrado, il segnale corrispondente all'Amide II (N-H) diminuisce, invece quello corrispondente al gruppo C=C-CO collocato intorno a  $1649\text{ cm}^{-1}$  aumenta nel caso dei campioni più degradati. Anche il test istochimico, mediante il reattivo Graff's ha rilevata la presenza della gelatina; essa appare localizzata solo su certe zone del campione sottoposto alla verifica. Questo particolare concorda con il suo basso percentuale nell'impasto cellulosico.

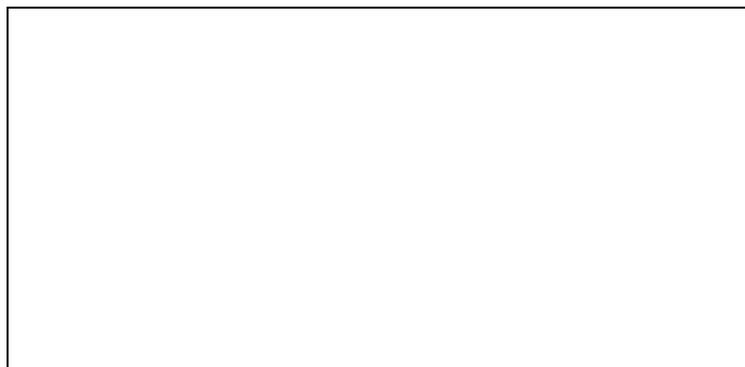


Figura 52 Lo spot-test con il reattivo Kraft che evidenzia la distribuzione isolata della gelatina.

È da tenere conto che i legami peptidici ed ammidici si possono derivare anche dai complessi tannini-proteine, che si formano tra i i fenoli e vari componenti delle fibre cellulosiche (lignina, suberina, ecc) [39].

Colofonia<sup>89</sup>: la presenza della colofonia nella composizione dell'impasto fibroso indica che:

- è un sottoprodotto del processo Kraft [w11].

---

<sup>89</sup> La colofonia è residuo solido della distillazione di una gomma-resina; chimicamente è composta da una miscela di acidi resinici [61], principalmente dell'acido abietico [60]. Gli acidi resinici che la compongono contribuiscono ad aumentare l'acidità totale dei supporti cartacei, favorendo anch'essi l'idrolisi acida delle fibre cellulosiche [55].

- compie il ruolo di sostanza di collatura, specialmente dei materiali da macero.

Tenendo conto che la essa è prodotta dalle conifere, abbiamo ancora una volta la conferma dell'uso in maggior percentuale del legno dolce come materia prima principale nel processo Kraft.

Nello spettro FTIR è rilevabile tramite le vibrazioni generate dai suoi gruppi specifici C=C e C=C-C=O. Le bande corrispondenti a tali gruppi si trovano a 1568/1607  $\text{cm}^{-1}$  rispettivamente 1651 $\text{cm}^{-1}$ . Altrettanto la spalla a 1755  $\text{cm}^{-1}$  indica la presenza della resina. La colofonia assorbe anche a 1700  $\text{cm}^{-1}$ , e nel caso in quale è presente l'ossidazione la banda si allarga nell'intervallo 1695-1755  $\text{cm}^{-1}$  [85]. Dall'analisi dei campioni di cartone risultato un leggero aumento di tale banda ; tale fatto è in concordanza con il suo riciclo. Un'altra banda che mostra il suo degrado si trova a 1733  $\text{cm}^{-1}$  ed corrisponde alla vibrazione dei gruppi COOH [84].

Il test istochimico non ha avuto esito positivo; questo probabilmente perché, la colofonia oltre al fatto che si trova in piccole quantità e distribuita in modo non uniforme fra le fibre cellulosiche.

L'amido: L'identificazione di tale additivo presenta difficoltà, in quanto la sua composizione chimica è molto simile alla cellulosa. E' individuato in piccolissime quantità nell'impasto, mediante la comparsa delle bande a 3403, 2926, 1156, 1085, 1025, 937, 998 [84, 60]. La sua presenza potrebbe derivare, oltre dalle fibre di macero, anche dal suo impegno come additivo sotto forma di amido cationico. Tale prodotto è richiesto nella collatura con prodotti derivati dagli acidi grassi: AKD, ASA, acido stearico [59, 62]. In seguito al confronto tra le dispense di *Piras C.* e gli spettri ATR del cartone si presuppone che le fibre

cellulosiche potrebbero essere impegnato come collante<sup>90</sup> l'AKD<sup>91</sup> (alchilchetene dimero).

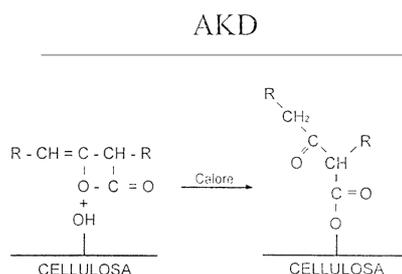
La valutazione è basata sulla vibrazione di stretching intorno a  $1844\text{ cm}^{-1}$  del dicetene, dello bending del legame  $-\text{CH}_2-$  a  $1470$  e  $720\text{ cm}^{-1}$  e del legame  $=\text{CH}$  assegnato al dicetene presente a  $840\text{ cm}^{-1}$ . Il picco a  $1700\text{ cm}^{-1}$  e la spalla a  $1730\text{ cm}^{-1}$  indica la presenza di Chetone (e vari keto-acidi o acidi grassi) risultati probabilmente anche in seguito all'idrolisi dell'AKD [64].

#### 4.2.2.2. FTIR-ATR della colla adesiva

I campioni A20 e A21 sono stati prelevati dal retro del cartone; tale zona è caratterizzata dalla presenza di certe porzioni che contengono una colla adesiva che veniva impegnata per l'incollaggio delle tessere dell'opera su un supporto rigido durante le mostre. In seguito all'intervista con l'artista abbiamo

<sup>90</sup>Gli additivi chimici hanno il ruolo di aumentare le caratteristiche di resistenza delle fibre a secco ed a umido. Questo aspetto è importante in modo particolare quanto la carta contiene lignina, perché la sua presenza nelle fibre cellulosiche, genera oltre all'instabilità chimica, anche instabilità fisica. Tale peculiarità è determinata dalla sua limitatezza di stabilire stabili legami chimici con la cellulosa, provocando di conseguenza la diminuzione della resistenza meccanica degli strati di fogli che compongono il cartone.

<sup>91</sup> L'AKD per la collatura è ottenuto dalla dimerizzazione di acidi cloruri alifatici, preparati da acidi grassi [64]. La figura è rintracciabile mediante il numero bibliografico [62].



ricevuto informazioni circa il nome commerciale di tale prodotto: si tratta di colla riposizionabile Sarotoga<sup>92</sup>.

Infatti, gli spettri FTIR-ATR dei tali campioni mediante la sagoma delle bande collocate intorno a 1182/ 1107/1063/1016 cm<sup>-1</sup> e 13w5/1435 cm<sup>-1</sup> suggeriscono la natura siliconica del polimero di base. I primi quattro valori delle frequenze corrispondono alle vibrazioni dei legami Si-O-Si [108], il 13w5 cm<sup>-1</sup> allo bending asimmetrico del legame Si-CH<sub>3</sub> mentre, il 1435 cm<sup>-1</sup> allo stretching asimmetrico del C-H metilico. Altre vibrazioni che evidenziano la natura del polimero sono:

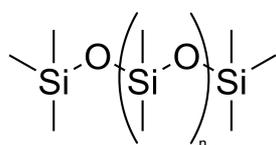
- lo stretching dei C-H appartenenti ai gruppi CH<sub>3</sub> collocati a 2949-2918 cm<sup>-1</sup>,
- lo stretching dei legami Si-CH<sub>3</sub> intorno a 794 cm<sup>-1</sup>,
- il bending simmetrico dei legami Si-CH<sub>3</sub> a 1248 cm<sup>-1</sup>.

Per comprendere meglio le informazioni appena menzionate, insieme agli spettri dei campioni A21 e A20, è stato aggiunto, anche uno spettro di riferimento appartenente ai uno dei più comuni dei polisilossani, il polidimetilsilossano<sup>93</sup> (PDMS).

---

<sup>92</sup> La colla Sarotoga utilizzata è di natura siliconica; essa commercialmente viene distribuita in bombole spray.

<sup>93</sup> Il più comune dei silossani, il polidimetilsilossano (PDMS) ha la formula:



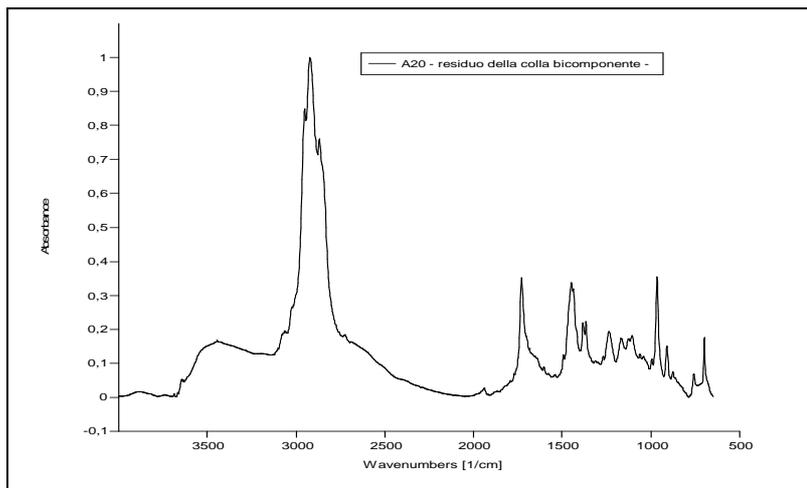


Figura 53: Lo spettro FTIR-ATR del campione A20.

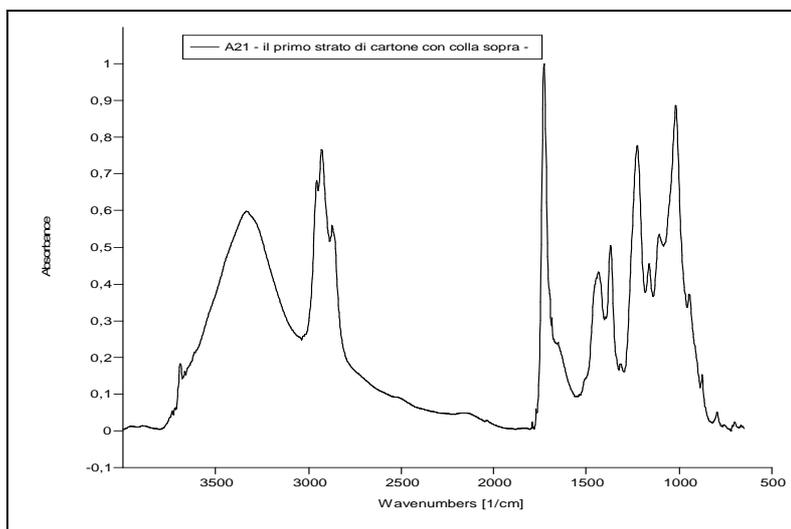


Figura 54: Lo spettro FTIR del campione A21.

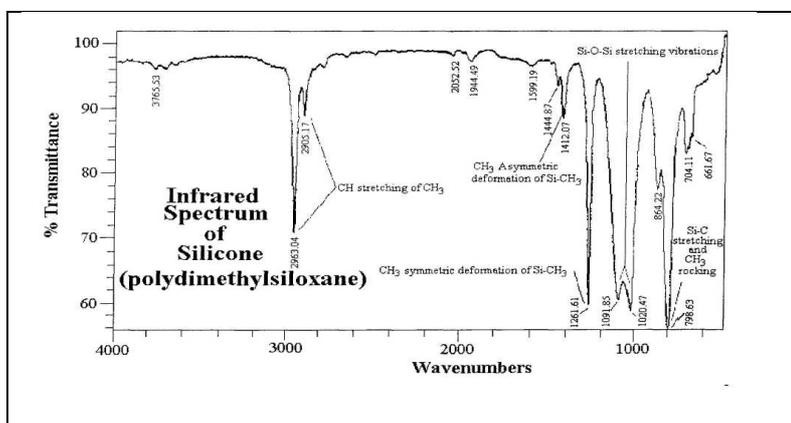


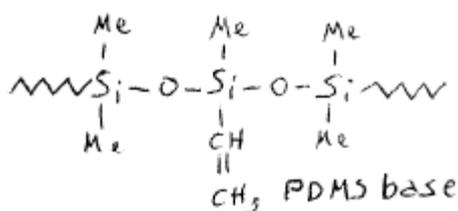
Figura 55: Lo spettro FTIR-ATR del PDMS.

Confrontando gli spettri si nota che oltre ai picchi determinati dalla presenza del silicone ci sono altri assegnati principalmente sia ai doppi legami chimici C=C di natura vinilica che all'acetato. Una dettagliata presentazione delle vibrazioni del campione A20 è riportata nella Tabella 4 dell'Appendice.

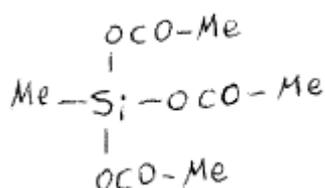
I gruppi vinilici sono parte della catena polimeri, e si trovano in posizione "pendente"<sup>94</sup>; essi costituiranno i "centri di reazione" mediante quali avviene la reticolazione del polimero di base. La presenza del acetato invece, in un composto polimero siliconico deriva dalla sostanza che compie la funzione di reticolante: il Metil-triacetossi-silano<sup>95</sup> (MTAS) [109, 110]. Il gruppo acetato è identificabile mediante l'evidente banda del carbonile a 1728 cm<sup>-1</sup>. Inoltre il picco 942 cm<sup>-1</sup> indica il titanio come catalizzatore nel processo di reticolazione [108].

Nella formulazione chimica della colla adesiva, accanto al polimero di base ed al suo reticolante sono presenti anche gli additivi. Essi sono facilmente identificabili nel campione A20. Il picco collocato a 1506 cm<sup>-1</sup> è associato alla presenza degli additivi di natura aromatica. Ad esso si affianca, il doppietto a 1383 e 1365 cm<sup>-1</sup> ed il picco a 1340 cm<sup>-1</sup> che mettono in

<sup>94</sup> Il gruppo vinilico sostituisce nella catena silconica un gruppo CH<sub>3</sub>, cioè il polimero di base è un silicone vinilico:



<sup>95</sup> Il Metil-triacetossi-silano<sup>95</sup> (MTAS) è il:



evidenza la presenza di una sostanza a base di polietilene glicol. I surfactanti sono indicati dal picco a  $1110\text{ cm}^{-1}$ , visibile sia in A20 che in A21 [50].

Per quanto concerne il degrado della colla è da tenere conto che il reticolante, il MTAS, mediante il suo legame Si-O-C è molto sensibile alle molecole d'acqua<sup>96</sup>. Il MTAS idrolizza e provoca la formazione di metil-triidrossi-silano; anche tale prodotto essendo anche lui estremamente instabile condensa con gli OH terminali del PDMS e forma un legame crociato tra le catene di PDMS. La figura sottostante:

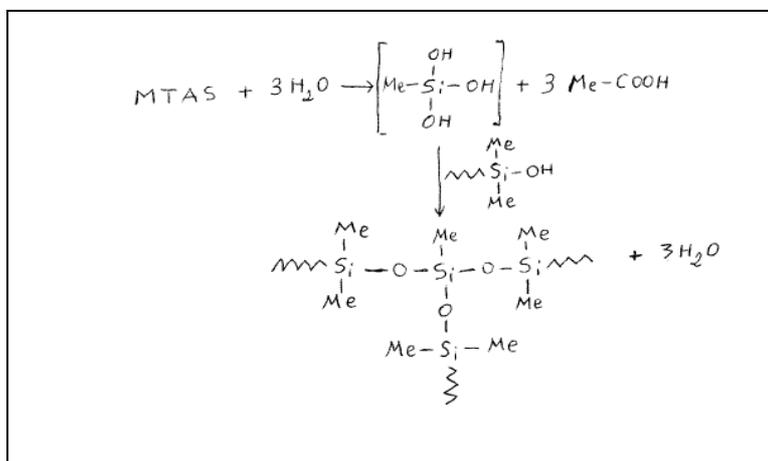


Figura 56: La reazione di idrolisi del MTAS [109].

La reazione d'idrolisi, come mostra la Figura 43, provoca la formazione dell'acido acetico libero; esso è identificato mediante il debole ampliamento dell'assorbimento generato dal C=O presente tra  $1698$  e  $1749\text{ cm}^{-1}$ .

Il rilascio del acido acetico libero impone alta attenzione nello stabilire le condizioni di conservazione dell'opera. Si deve fare attenzione all'umidità, alla temperatura, all'imballaggio dell'opera. Tra tutti i tre parametri esiste una sinergica

<sup>96</sup> I legami O-H dell'acqua sono rilevabili negli spettri A20 e A21 mediante lo stretching ed il bending collocati intorno a  $3330\text{ cm}^{-1}$  rispettivamente  $1640\text{ cm}^{-1}$ .

relazione: i primi due favoriscono principalmente il rilascio dell'acido acetico libero e dei plastificanti.

Circa il terzo, l'imballaggio, bisogna mettere l'accento sia sul modo di arrangiare le tessere dentro il contenitore durante lo stoccaggio che sul tipo di contenitore adatto alla conservazione dell'opera.

Attualmente le tessere durante lo stoccaggio sono suddivise in più gruppi, e impacchettate l'una dietro l'altra. Questo permette alla colla adesiva di venire in contatto non solo con il cartone, su quale è normalmente appoggiato, ma anche con la pellicola pittorica della tessera posata davanti a lei. Di conseguenza tale modo di "impacchettare", determina sia danni fisici<sup>97</sup> alla pellicola pittorica ma anche chimici per la quantità di sostanze acide che porta alla superficie pittorica.

Per quanto riguarda il contenitore che ospita l'opera durante lo stoccaggio è importante che esso è realizzato in tal modo che non permetta lo stagno al suo interno delle sostanze organiche volatile.

#### 4.2.2.3. FTIR-ATR del Vinavil

L'analisi FTIR-ATR della colla utilizzata per incollare sul supporto di cartone i giornali<sup>98</sup> e le immagini della pellicola pittorica ha la finalità di conoscere la sua composizione ed il suo stato di conservazione. Il campione (V1) è una porzione di giornale incollato al cartone ed è stato prelevato da una porzione marginale di una tessera rimasta in seguito alla creazione dell'opera. All'indagini FTIR-ATR sono state sottoposte sia la parte sulla quale era stata stesa la colla per attaccare il giornale al supporto (V11), sia l'altra faccia del giornale (V12). Durante l'intervista Anna Moro Lin ha precisato

---

<sup>98</sup> I giornali collocati tra supporto e la pellicola pittorica fungono da strato preparatorio.

che il prodotto impegnato è la colla Vinavil, cioè poliacetato di vinile. Nonostante si conoscesse il nome della colla si è preceduto lo stesso alla sua caratterizzazione dato che è risaputo che “ i produttori sono famosi (..) per cambiare la formula di una resina (..) senza informare i clienti, mantenendo inalterato il nome commerciale” [62].

Ad una prima osservazione, i picchi netti ed intensi dello spettro FTIR-ATR fanno facilmente riconoscere il polimero di base: si tratta di acetato di polivinile.

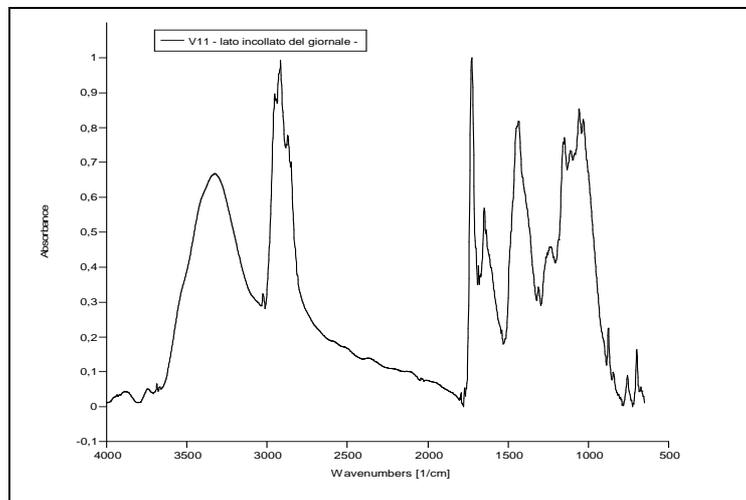


Figura 57. Lo spettro del campione V11.

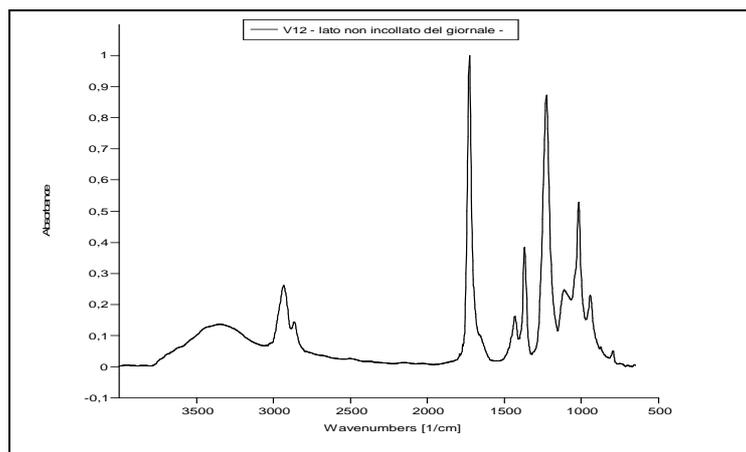


Figura 188. Lo spettro del campione V12.

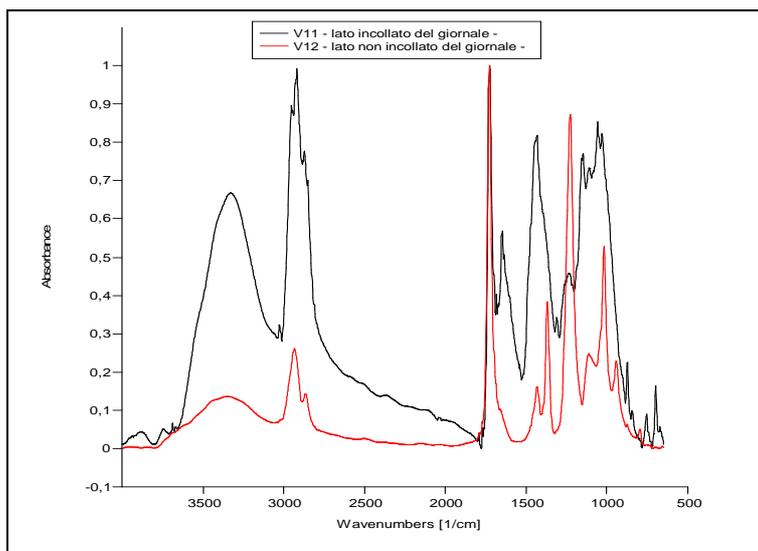


Figura 59:

Confronto degli spettri dei campioni V11 e V12.

Confrontando gli spettri dei campioni V11 e V12 con uno spettro di riferimento [28] si nota che nel V11 si è verificata una modifica delle bande di assorbimento. Questo è dovuto probabilmente, sia ad un degrado che alla contaminazione della colla vinilica con il prodotto impiegato per la collatura superficiale del cartone<sup>99</sup>.

Si è rilevato quindi che nel campione V12 si trova PVAc non contaminato che verrà successivamente utilizzato per identificare i picchi caratteristici del Vinavil. Una dettagliata presentazione delle bande caratteristiche del poliacetato di vinile e dei suoi prodotti di degrado sono riportati nella Tabella 5 collocata nell'Appendice .

La banda dominante, collocata a  $1726\text{ cm}^{-1}$  è attribuita allo stretching del legame C=O dei gruppi carbonile; essa è accompagnata da altri due picchi meno intensi a  $1430$  e  $1370\text{ cm}^{-1}$  dovuti alla vibrazione di bending asimmetrica rispettivamente simmetrica del C-H metilico [17]. Il picco collocato intorno a  $1229\text{ cm}^{-1}$  [28,51], corrisponde alla vibrazione di stretching asimmetrico dei legami appartenenti

<sup>99</sup> Il campione V1 è stato prelevato dalla zona di confine tra il cartone e gli strati di giornale.

all'gruppo estere. Altrettanto le bande generate dai legami C-O e C-C si trovano a 1120, 1017, 941  $\text{cm}^{-1}$  [28]. Le bande generati dalla vibrazione di stretching dei legami C-H sono collocati a 2954, 2929, 2917, 2872, 2850  $\text{cm}^{-1}$  [68] mentre, a 795  $\text{cm}^{-1}$  si trova la vibrazione rockwing [28].

Accanto al polimero di base, nella formulazione della colla sono presenti anche altre sostanze, chiamate additivi. Esse sono aggiunte con lo scopo di migliorare le caratteristiche del Vinavil. Ad esempio, la comparsa di bande specifiche fa presupporre che il PVAc è copolimerizzato con etilene; tale sostanza viene aggiunta specialmente nei prodotti destinati ad uso cartaceo [20] per renderlo meno permeabile<sup>100</sup> nei confronti degli agenti degradanti. Le vibrazioni del legame C-H nell'etilene generate si osservano a 3408, 3376, 3222, 1852, 1598, 1488, 1340, 1151, 1100, 1092, 874  $\text{cm}^{-1}$  [w4].

Altri additivi impiegati nella formulazione della composizione chimica della colla sono le resine terpene-fenolo e le resine siliconiche<sup>101</sup>, i fosfati aromatici<sup>102</sup>, gli glicol benzoati e ftalati<sup>103</sup>, composti amminici<sup>104</sup> [47].

Gli composti amminici sono rilevabili, specialmente nel campione V11, mediante la vibrazione del legame CN: lo stretching è a 1190  $\text{cm}^{-1}$  ed il bending a 1652  $\text{cm}^{-1}$  [17]. Per quanto riguarda i glicol benzoati, gli ftalati, o le resine terpene-fenolo essi sono identificabili tramite la vibrazione dello scheletro aromatico, gli OH alcolici e fenolici<sup>105</sup>. Le resine

---

<sup>100</sup> La caratteristica dell'etilene di rendere i prodotti a quale viene aggiunto meno permeabili è dovuta alla sua elevata cristallinità [69]

<sup>101</sup> Le resine terpene-fenolo e le resine siliconiche<sup>101</sup> hanno ruolo di adesivanti. Gli adesivanti (o resine tackifier) sono composti chimici utilizzati per aumentare l'adesività e l'appiccicosità della superficie dell'adesivo [w5].

<sup>102</sup> hanno ruolo di ritardatori di fiamma (si trovano a 1227 / 938  $\text{cm}^{-1}$  [38] o di emulsionante anionico [83])

<sup>103</sup> Gli glicol benzoati e ftalati compiano la funzione di plastificanti [72]

<sup>104</sup> composti amminici hanno il ruolo di conservanti [72].

<sup>105</sup> Vedi Tabella 3 del Allegato

siliconiche sono distinguibili attraverso le bande a 1084 e 1058  $\text{cm}^{-1}$  corrispondenti al legame Si-O-Si [17].

Il fatto che il Vinavil è ottenuto mediante il processo di polimerizzazione in emulsione, implica la presenza di grandi quantità di tensioattivo che ha il compito di emulsionante. I picchi a 1369 e 6w5  $\text{cm}^{-1}$  generati dallo ione solfato probabilmente indicano un tensioattivo anionico, tipo Sodio Lauril Solfato [w5, 83]

Vista la complessità della composizione chimica del prodotto Vinavil, ci si rende conto di quanto importante è studiare la stabilità dei polimeri utilizzati nelle opere d'arte.

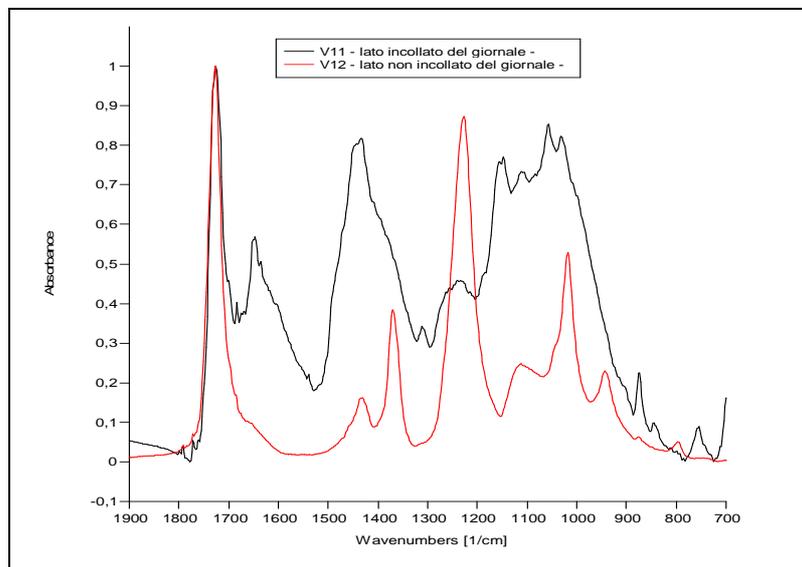


Figura 60.

Lo spettro del poliacetato di vinile tra 1780-650  $\text{cm}^{-1}$ .

Lo studio è di grande interesse per conoscere il degrado che avviene con il passare del tempo; solo conoscendo il comportamento di un materiale si interviene in modo mirato nella sua conservazione ed il suo restauro.

I fenomeni di degrado che può subire il PVAc sono principalmente i processi d'ossidazione<sup>106</sup> e idrolisi. Sotto influenza della energia termica e fotochimica esso subisce la scissione della catena, la reticolazione, l'emissione di sostanze

<sup>106</sup> I processi d'ossidazione del PVAc implicano la presenza dei radicali liberi

volatili come l'acido acetico, monossido di carbonio, anidride carbonica e metano [28].

Il debole ampliamento dell'assorbimento generato dal C=O presente tra 1698 e 1749  $\text{cm}^{-1}$  è indice della comparsa dell'acido acetico<sup>107</sup> [28, 20]. La debole variazione della banda è probabilmente dovuta alla compensazione della perdita dei gruppi esteri, con alcuni nuovi prodotti d'ossidazione, come i gruppi aldeidici che assorbono nella stessa regione [56].

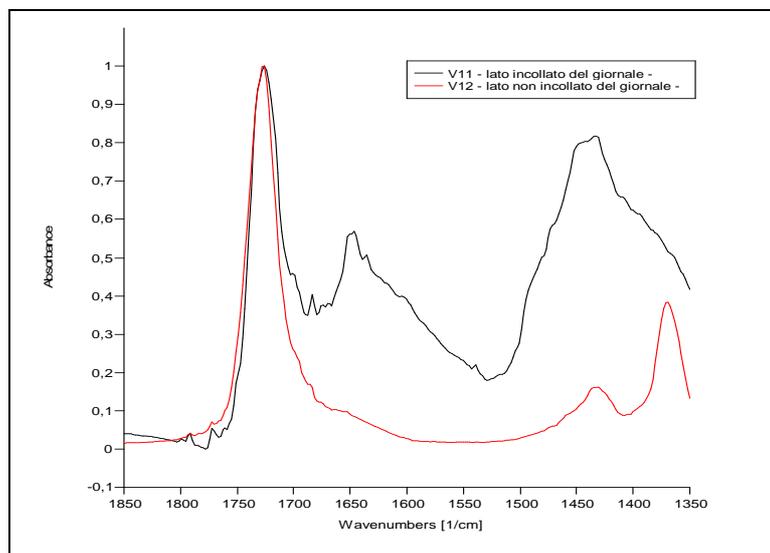


Figura 61: Particolare dello spettro tra 1800-1250  $\text{cm}^{-1}$ .

Il degrado del PVAc può essere analizzato nel tempo monitorando la diminuzione in intensità delle bande corrispondenti alle vibrazioni di stretching del  $-\text{CH}_3$ , l'aumento della banda di carbonile, e la diminuzione della banda assegnata ai legami idrogeno [84].

<sup>107</sup> La comparsa di acido acetico indica la presenza del fenomeno di auto-ossidazione.

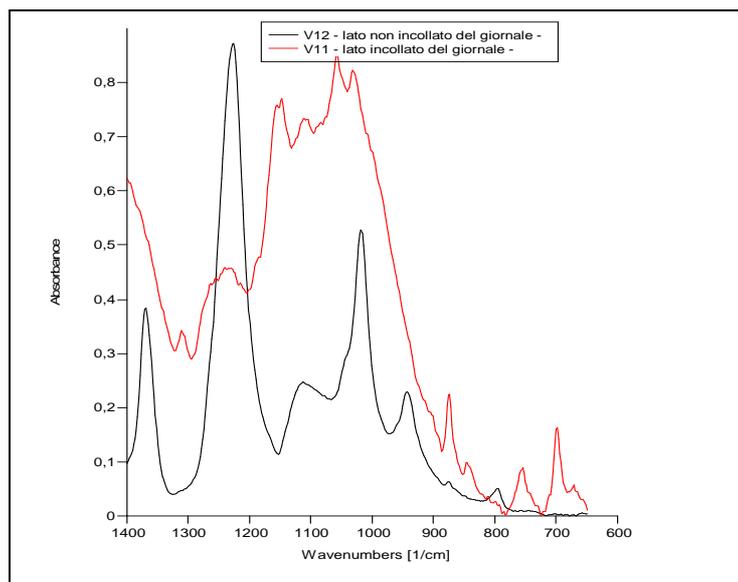


Figura 62. Particolare dello spettro dei campioni V11 e v12 tra 1200- 650  $\text{cm}^{-1}$ .

I gruppi acetato, presenti in maggiore quantità sul campione V11, assorbono intorno a  $1270 \text{ cm}^{-1}$  [9], mentre gli idrogeni vinilici esibiscono delle forti vibrazioni di bending tra i  $700$  e  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . La presenza del picco a  $990 \text{ cm}^{-1}$  nel campione V12 evidenzia che molto probabilmente ai margini della catena polimerica sono presenti dei doppi legami C=C. La loro presenza è indice della trasformazione avvenuta nella colla, che non necessariamente è imputabile ad un avanzato stato di degrado dato che questo è evidente mediante la formazione dei doppi legami coniugati lungo tutta la catena (Figura 63).

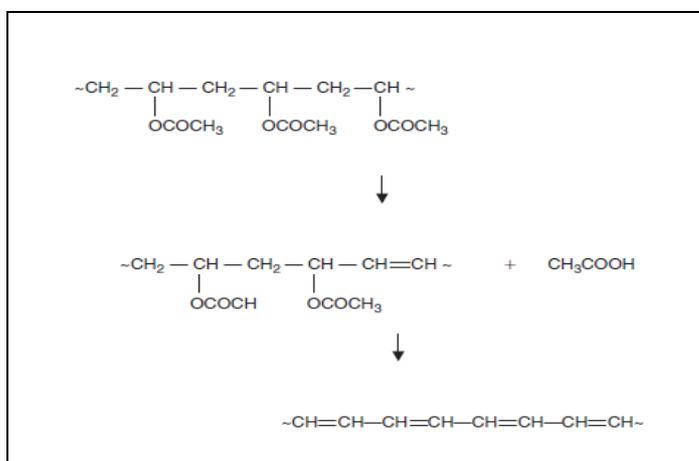


Figura 63: La rappresentazione dello processo di scissione che genera un poliene coniugato e acido acetico.

Altri composti formati in seguito al degrado della colla maggiormente presenti sul campione V11 sono gli ioni carbossilici presenti intorno a  $1740\text{ cm}^{-1}$  e  $1772\text{ cm}^{-1}$  [77] e i perossidi<sup>108</sup> collocati tra  $890\text{-}820\text{ cm}^{-1}$  [17].

Non sono stati identificati, forse per causa della loro bassa concentrazione, certi composti intermediari, quali i chetoni, lattoni, peracidi così come altri composti organici volatili eventualmente formandosi per scissione fotochimica della catena.

La conservazione della colla Vinavil è influenzata da diversi fattori intrinseci ed estrinseci. Un primo importante fattore è la presenza di  $\text{TiO}_2$  utilizzato nella realizzazione delle carte patinate<sup>109</sup>. Recentemente è stato dimostrato che la carica di  $\text{TiO}_2$  ha un effetto protettivo nei confronti della PVAc; diminuendone il tasso di scissione della catena polimerica. Non si può dire altrettanto della presenza del carbonato di calcio [28], dei metalli, delle impurità, degli additivi<sup>110</sup> presenti nei polimeri e della presenza di altri materiali con i quale può venire in contatto<sup>111</sup>; tutti questi fattori ne promuovono il degrado.

Gli additivi con più suscettibilità al degrado, specialmente sotto l'influenza della luce sono i tensioattivi [w4] ed i plasticizzanti [28]. Tale sensibilità è data dalla presenza dei gruppi cromoforiche che per la loro natura esercitano un forte assorbimento di luce visibile ed UV inducendo ed accelerando il degrado.

Oltre alla luce, altri due fattori fondamentali per la conservazione della colla vinilica sono l'umidità e la

---

<sup>108</sup> È da tenere conto che i perossidi possono provenire oltre che dal degrado della colla, anche dai iniziatori aggiunti durante il processo di polimerizzazione [78]

<sup>109</sup> La superficie dell'opera è coperta da una grande quantità d'immagini che provengono da giornali, da riviste o scaricate da internet e tante di queste sono realizzate su carte patinate.

<sup>110</sup> I metalli, le impurità e gli additivi agiscono come foto-sensibilizzatori [56].

<sup>111</sup> Ad esempio, carta da giornale che chimicamente è molto instabile.

temperatura<sup>112</sup>; infatti alti valori di questi due parametri provocano la migrazione degli additivi a basso peso molecolare<sup>113</sup> (plastificanti, stabilizzanti, etc.) determinando la diminuzione della durabilità dei polimeri.

Le alte percentuali di tensioattivi presenti nell'emulsione di Vinavil provocano elevata sensibilità nei confronti dell'acqua [w5]. Il picco centrato a  $3332\text{ cm}^{-1}$ , assegnato allo stretching del legame O-H [17] è molto più intenso nel caso del campione V11 rispetto al campione V12 attesta tale comportamento.

#### 4.2.2.4. FTIR-ATR della vernice "dorata"

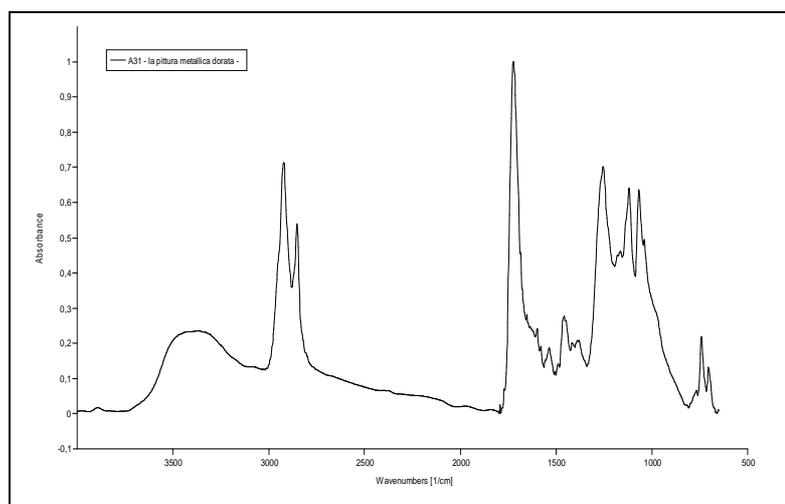


Figura 64. Lo spettro FTIR del campione A31.

<sup>112</sup> La  $T_g$  del Vinavil è intorno a  $+3^\circ\text{C}$  [w4]

<sup>113</sup> La migrazione degli additivi a basso peso molecolare determina la diminuzione della durabilità dei polimeri.

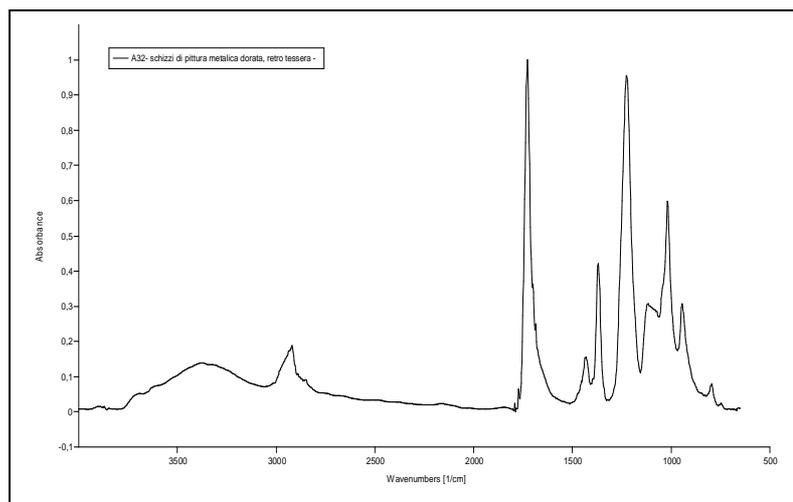


Figura 65. Lo spettro FTIR del campione A32.

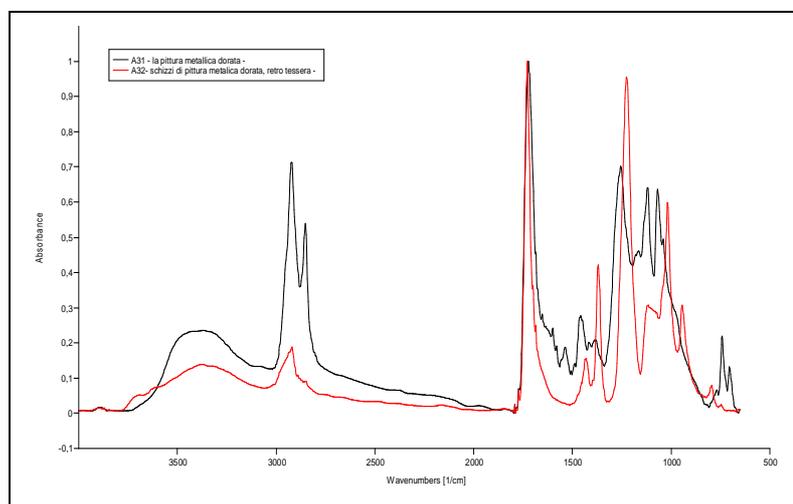


Figura 66.

Confronto tra lo spettro del campione A31 e A32.

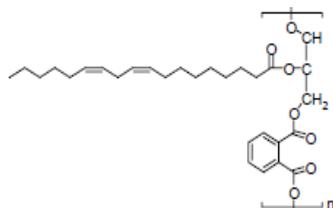
In seguito sia all'analisi delle vibrazioni dovute alla presenza dei gruppi funzionali presenti nello spettro, sia al confronto con altri spettri presenti in letteratura di specialitate [39, 60, 7, 61] è stato identificato il legante dalla vernice dorata presente su grande parte della superficie dell'opera. Si tratta di una vernice alchilica, ed in particolare un poliestere modificato<sup>114</sup>.

<sup>114</sup> Esempio di resina alchilica modificata con acido linoleico [30].

La resina alchilica è un poliestere ottenuta a in seguito della polimerizzazione mediante condensazione dei polioli (almeno tre gruppi funzionali) con acidi policarbossilici e acidi grassi. Può essere classificata in base [7,40] sia alla lunghezza della catena dell'olio che al tipo di olio. I due fattori influiscono sulle proprietà chimiche-fisiche e di conseguenza sulle applicazioni della resina. Ad esempio, le resine che contengono olio con catena lunga (> 70% in peso) sono utilizzate nei rivestimenti invece, le resine con l'olio a media catena (35-45%) e olio con catena breve (56-70%) sono usate nelle pitture per gli artisti (smalti a rapida essiccazione). Per essere utilizzata come legante nelle vernici di solito la resina viene sciolta mediante acqua reggia o Xilene<sup>115</sup>.

La resina alchilica è individuata mediante la(e) vibrazioni<sup>116</sup> [17]:

- stretching del legame C=O è localizzata a 1728 e 1801  $\text{cm}^{-1}$ ,
- stretching del legame C-O a 1223, 1164, 1119, 1068  $\text{cm}^{-1}$ ,  
dei gruppi OH a 3379  $\text{cm}^{-1}$ ,
- stretching asimmetrica del legame C-H dei gruppi -CH<sub>3</sub> e -CH<sub>2</sub>- che si trovano a 2950 e 2922  $\text{cm}^{-1}$ ,



<sup>115</sup> Tali solventi vengono usati nonostante il fatto che la legislazione europea impone lo sviluppo di sistemi di vernice a base d'acqua, in modo da ridurre le quantità di COV (composti organici volatili) nell'atmosfera. La presenza delle vernici a solvente sul mercato è dovuta ad una serie di vantaggi che la vernice a base di solvente offre: facile applicazione, ampia zona di applicabilità, si asciuga anche in condizioni sfavorevoli (basse temperature, elevata umidità); alto livello di prestazioni su supporti difficili (substrati fortemente macchiati o impolverati).

<sup>116</sup> La Tabella 6 dell'Appendice riportano in modo dettagliato le vibrazioni dei gruppi funzionali che caratterizzano la della vernice "dorata".

- stretching simmetrica del legame C-H dei gruppi -CH<sub>2</sub>- e -CH<sub>3</sub> situate a 2870 e 2852 cm<sup>-1</sup>,
- bending di tipo scissoring del C-H appartenente a -CH<sub>2</sub>- collocata a 1485 cm<sup>-1</sup>,
- stretching del legame Aril-O a 1124 cm<sup>-1</sup> e a 1164 cm<sup>-1</sup> (esteri alifatici).

Nella formulazione chimica della vernice alchilica sono incluse anche sostanze di natura aromatica che hanno principalmente il ruolo di plasticizzanti (anidride ftalica o ftalati); esse sono riconoscibile dalle vibrazioni di:

- stretching dello scheletro aromatico situate a 1598, 1579, 1557, 1535, 1506 cm<sup>-1</sup>,
- stretching asimmetrica del legame C-O-C [17] a 1179 cm<sup>-1</sup>,
- bending on plane 1069 cm<sup>-1</sup> corrispondente alle deformazioni aromatiche in piano [17, 81],
- bending out-of-plane generate dal nucleo aromatico a 741 e 705 cm<sup>-1</sup>,
- bande aromatiche collocate tra 2000-1660 cm<sup>-1</sup>.

Gli oli sono riconosciuti sia mediante i picchi corrispondenti alla loro catena<sup>117</sup>, che dai picchi dovuti agli acidi grassi. Le vibrazioni di stretching corrispondenti al legame C-C si trovano tra 1350-1000 cm<sup>-1</sup> mentre quelle attribuite al legame doppio C=C a 1640-1680 cm<sup>-1</sup> [17]. Per quanto riguarda la banda causata dallo bending del C=C è situata a 820 cm<sup>-1</sup>.

L'insaturazione presente a 9w4 cm<sup>-1</sup> è attribuita sia ai acidi grassi monoinsaturi<sup>118</sup> che ad un chetone insaturo [w8].

Oltre alle bande generate dalle vibrazioni dei gruppi funzionali specifici della vernice alchilica, nello spettro incontriamo anche le bande generate dai gruppi funzionali specifici ai prodotti dei degrado della vernice.

<sup>117</sup> La catena degli oli contengono sia legami C-C che C=C.

<sup>118</sup> Gli acidi grassi monoinsaturati sono caratterizzati da una bassa reattività.

Nella Figura 67 sono rappresentate, secondo *Ploeger R. et al 2009* delle reazioni che conducono ai prodotti di degrado della vernice alchilica.

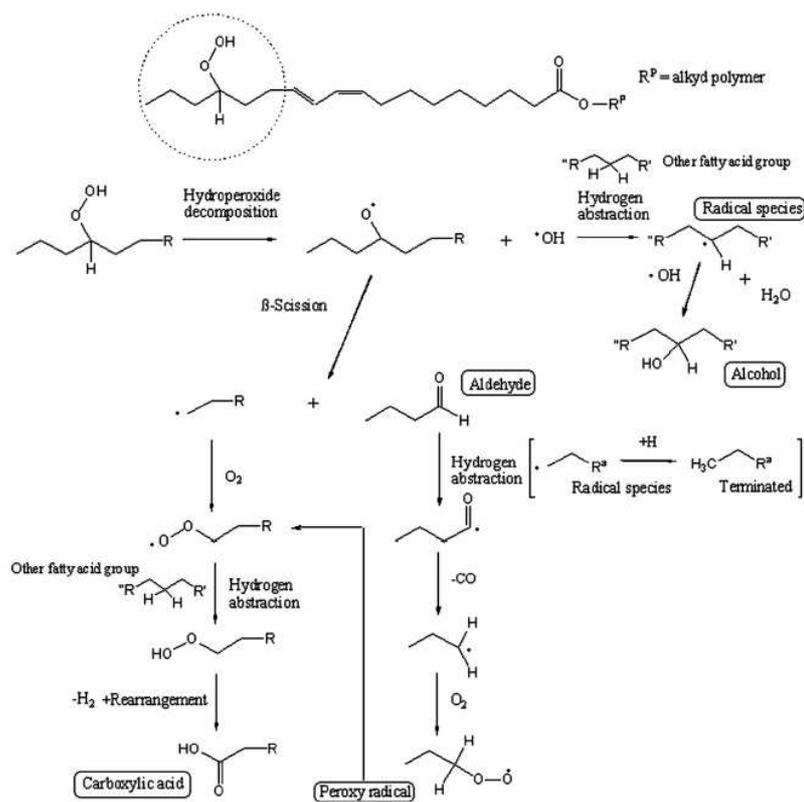


Figura 67:

Il meccanismo di degrado della vernice alchilica.

L'ossidazione degli acidi grassi degli oli comporta la comparsa degli acidi carbossilici a  $3402\text{ cm}^{-1}$  (lo stretching dei OH), a  $1841\text{ cm}^{-1}$  (acidi saturi) e  $1810\text{ cm}^{-1}$  (acidi insaturi) [81]. Sono stati inoltre riconosciuti anche i carbossilati mediante i picchi a  $1579/1577/1361\text{ cm}^{-1}$ .

Un altro prodotto di degrado lo costituiscono gli alcol; essi sono identificabili attraverso le bande<sup>119</sup> a 1260 e 1050  $\text{cm}^{-1}$  e tra<sup>120</sup> 720-590  $\text{cm}^{-1}$  [17]. I chetoni si trovano a 1695  $\text{cm}^{-1}$  (chetoni insaturi), a 1685 e 1646  $\text{cm}^{-1}$  (chetone coniugato), invece le aldeidi sono presenti a 1390  $\text{cm}^{-1}$ .

Gli esteri sono individuati dal forte picco generato dallo stretching a 1802  $\text{cm}^{-1}$  e dalla vibrazione C-O a 1255, 1162, 1119, 1063  $\text{cm}^{-1}$  [17], invece gli eteri a 1124 e 1179  $\text{cm}^{-1}$  [17]. La presenza dei doppi legami, oltre ad essere un indice per la presenza degli acidi insaturi degli oli, suggeriscono anche la formazione degli alcheni in seguito alla  $\beta$ -scissione della catena polimerica [51]. Tali composti sono rilevati dai picchi a 1685 e 1652  $\text{cm}^{-1}$ .

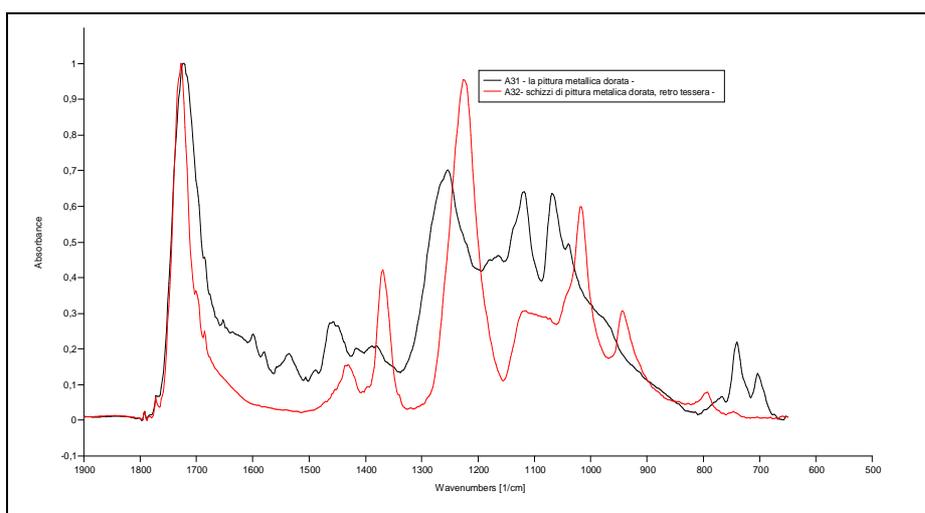


Figura 68. Particolare dello spettro FTIR-ATR dei campioni A31 e A32 nell'intervallo 1800-650  $\text{cm}^{-1}$ .

I perossidi sono presenti a 843  $\text{cm}^{-1}$  [17]. I fattori che determinano la formazione dei perossidi sono la presenza di

<sup>119</sup> Le bande a 1260 e 1050  $\text{cm}^{-1}$  generate dalla vibrazione del legame C-O [2, 3]

<sup>120</sup> La banda presente nell'intervallo tra 720-590  $\text{cm}^{-1}$  che è assegnata alla vibrazione bending out-of-plane del gruppo OH alcolico [3]

ossigeno [46] e della luce; quest'ultima determina la foto-ossidazione<sup>121</sup> in seguito al quale appaiono legami del tipo: C-O-C, C-C e C-O-O-C. L'apparizione dei prodotti di degrado conduce al deterioramento del film, mediante l'aumento del grado di reticolazione, la scissione della catena, l'emissione delle COV e la perdita della brillantezza del colore. Le reazioni del processo di foto-ossidazione sono accelerate dalla presenza nella formulazione chimica della vernice dei pigmenti inorganici contenenti metalli di transizione (Zn, Cu, Co). Sono stati individuati anche gli  $\gamma$ -lattoni ed esteri a  $1772\text{ cm}^{-1}$  [81]. I  $\gamma$ -lattoni si formano in seguito all'ossidazione dei lipidi, secondo il meccanismo [81]:

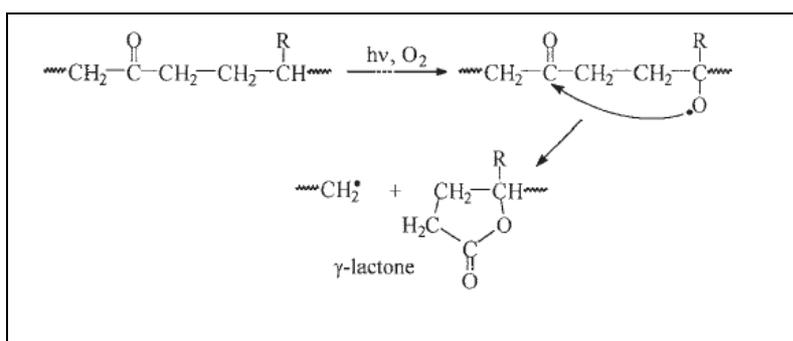


Figura 69. Il meccanismo di degrado della vernice alchilica con la formazione dei  $\gamma$ -lattoni.

Invece gli esteri si sviluppano secondo le reazioni [81]:

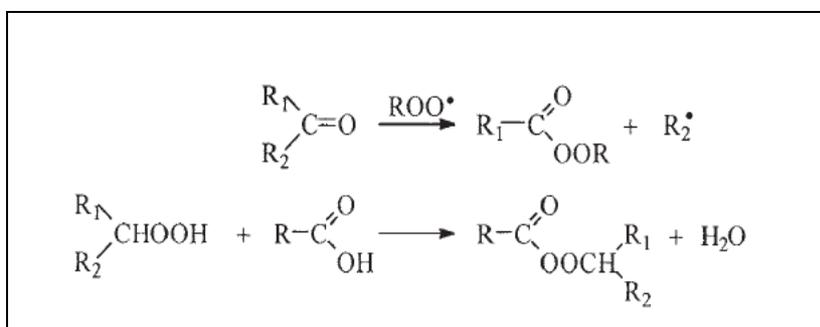


Figura 70. Il meccanismo di degrado della vernice alchilica con la formazione dei esteri.

<sup>121</sup> Il fenomeno di foto-ossidazione si manifesta specialmente dagli oli aventi lunga catena.

Gli studi compiuti sulle resine alchiliche messo in evidenza la perdita di composti organici volatili (COV) durante i processi di degrado. Bogdan J. et al (2012), il degrado dell'olio presente nella composizione della resina determina oltre alla formazione degli aldeidi<sup>122</sup> sature ed insaturi, chetoni, alcoli, acidi carbossilici, etilene, furani, alchene anche monossido di carbonio, biossido di carbonio, etano, acetaldeide, acroleina, crotonaldeide, diossido di carbonio.

L'emissione di COV oltre a compromettere la qualità dell'ambiente dove viene collocata l'opera, contribuisce in modo molto veloce al suo degrado.

#### 4.2.2.5. *La vernice protettiva*

L'intervista con l'artista ha permesso di conoscere anche il tipo di vernice protettiva applicata su certe tessere dell'opera: si tratta di una vernice alchilica tipo spray. Flatting è il nome commerciale del prodotto. Dal confronto dello spettro di tale vernice, sia con gli spettri di riferimento trovati in letteratura sia con gli spettri dei campioni A31 e A32 si nota che il polimero di base è di natura alchilica.

---

<sup>122</sup> La maggior parte degli aldeidi porta alla formazione dei COV (propanale, pentanale, esanale).

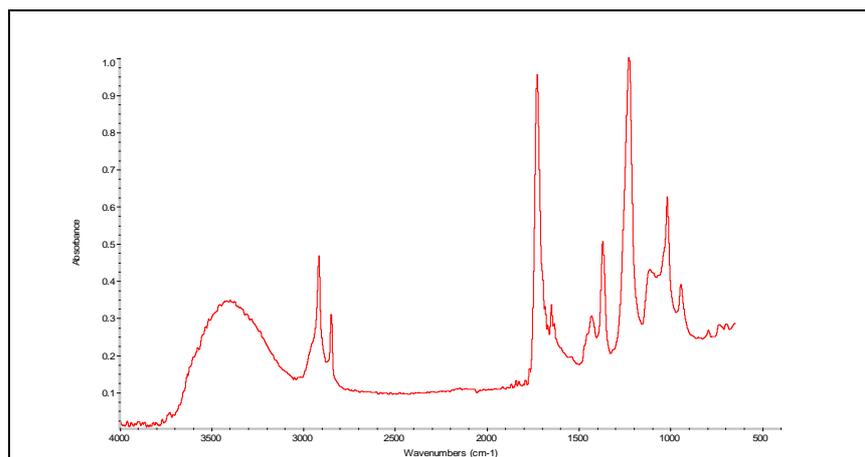


Figura w5. Spettro FTIR-ATR della vernice protettiva.

Di conseguenza per l'individuazione le frequenze dei suoi gruppi funzionali, si rimanda alla interpretazione dei risultati riportati nella Tabella 6 che corrispondono ad una vernice alchilica, cioè nel presente caso alla vernice "dorata".

#### 4.2.3. GC-MS

##### 4.2.3.1 GC-MS del cartone

Dallo studio dei cromatogrammi ottenuti in seguito all'analisi GC-MS dei campioni prelevati di cartone si evince la presenza di diverse classe di composti.

Nel **campione C1**<sup>123</sup> il picco di maggiore intensità corrisponde al acido dicarbossilico 1,2 benzene. Esso ha il picco base a 149 che comunque è presente a diversi tempi di ritenzione; l'intensità più rilevante si osserva nel intervallo di tempo tra 15.30-16.50 minuti. Tale composto risulta componente del cartone sia in seguito alla degradazione delle sostanze lignocellulosiche [85], sia in seguito alla sua aggiunta come

<sup>123</sup> Il campione C5 rappresenta gli strati di cartone collocati sotto la pellicola pittorica.

elasticizzante nel prodotto impegnato nella collatura superficiale del cartone e nel Vinavil. Ricordiamo che il campione è stato prelevato dagli strati di cartone collocati sotto lo strato di colla Vinavil.

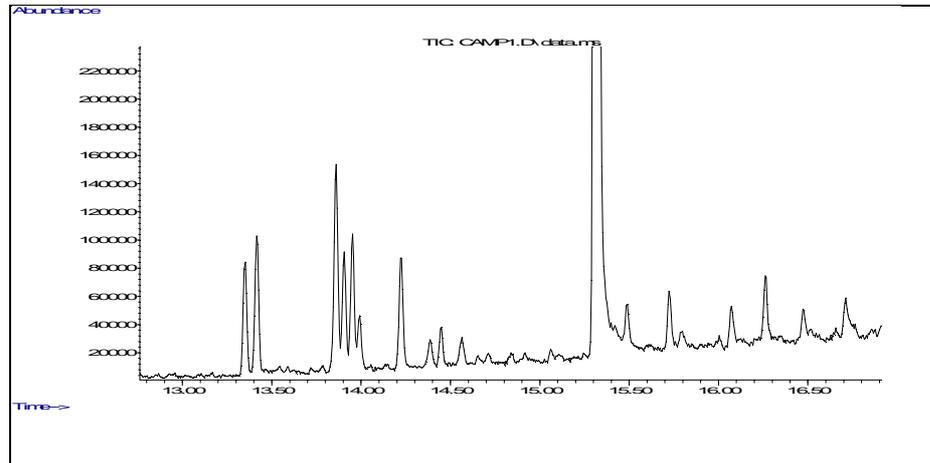


Figura 72. Gascromatogramma del campione C1 (TIC)

L'esistenza dei derivati lignocellulosici indicano che le fibre del cartone derivano principalmente dalla pasta di legno. Inoltre, nel campione A1 caratterizzato dal tempo di ritenzione  $T_R=14,226$  min è assegnato a 9.10 dimetil-1.2.3.4. idroantiaracene suggerisce alcune probabili informazioni sul circa il processo tecnologico: le fibre sono state ottenute mediante un processo tecnologico che include il metodo Kraft. Il composto identificato infatti viene utilizzato durante la fase di delignificazione del legno mediante metodi alcalini: solfato di sodio. L'analisi FTIR-ATR e le immagini al microscopio ottico hanno confermato la natura del processo che sta alla base dell'ottenimento delle fibre.

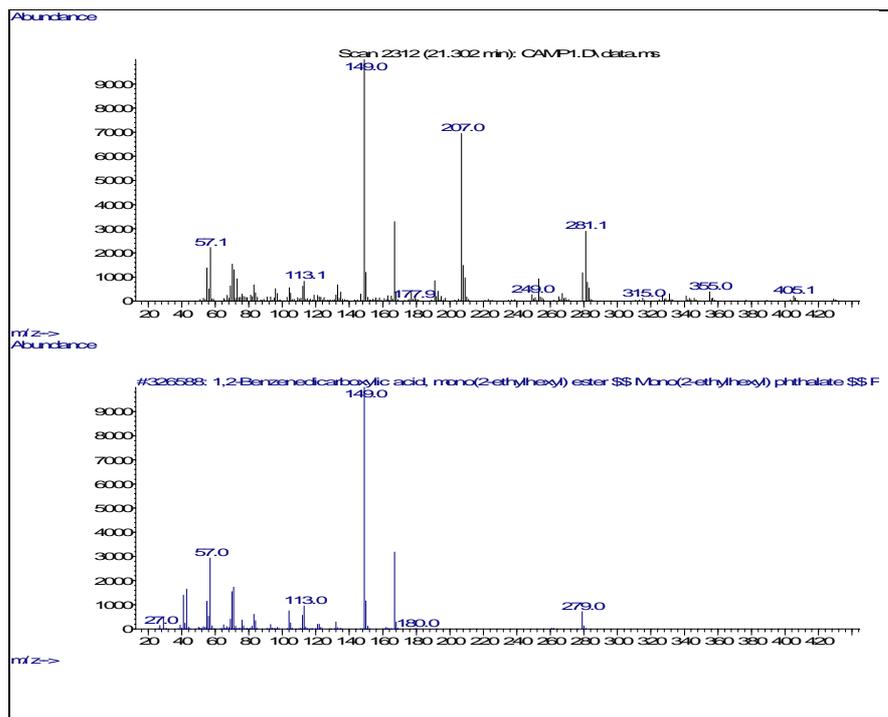


Figura 73: Gascromatogramma degli ftalati.

Un'altra categoria di composti che hanno come il picco base il 149 sono gli ftalati<sup>124</sup>. Al tempo di ritenzione 15.32 è stato identificato il butil(2-etilesil)ftalato, mentre ai minuti 21.302 è presente il mono(2-etilesil)ftalato<sup>125</sup> (MEPH). Quset'ultimo composto si ottiene in seguito alla degradazione del dietilesilftalato (DEHP). La sua presenta attesta la trasformazione chimica del composto iniziale utilizzato come elasticizzante [67]. La reazione chimica che descrive il processo chimico di trasformazione è esposta nella Figura 74.

<sup>124</sup> Gli ftalati comprendono una famiglia di sostanze chimiche sintetizzate in seguito all'esterificazione dell'anidride ftalica con vari alcoli. Il processo si sviluppa in presenza di un catalizzatore acido.

<sup>125</sup> Il mono(2-etilexil)ftalato, generalmente indicato con la sigla MEHP, è lo ftalato maggiormente impiegato come elasticizzante (oltre il 50%). Gli ftalati, sulla base delle ricerche effettuate dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro, sono considerati cancerogeni per l'uomo. Il più tossico fra tutti è il mono(2-etilesil)ftalato (MEHP) che è risultato positivo a diversi test di mutagenesi.

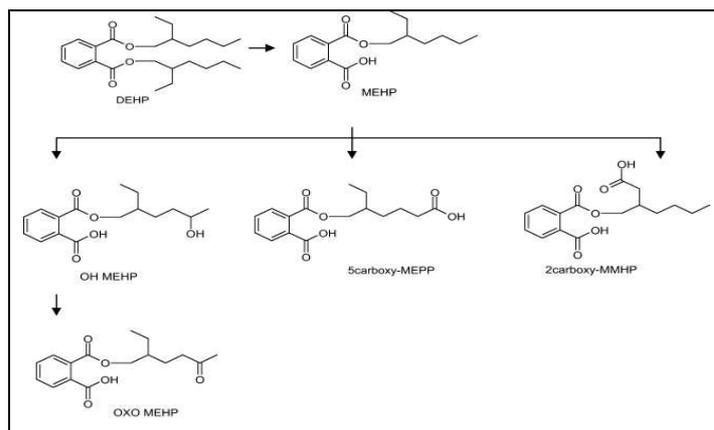


Figura 74. La reazione chimica che rappresenta la trasformazione del DEHP IN MEHP [67, 126]

Allo stesso tempo di ritenzione ma con una minore probabilità, viene indicato anche il 2-(p-Tolilmetil) p-Xilene a cui possiamo attribuire il ruolo di catalizzatore nel processo di formazione degli ftalati.

Al tempo di ritenzione di 15.724 minuti è associato il (metildodecil)benzene utilizzato come addito nei materiali cartacei, mentre al minuto 14.336 è stato identificato il 11'-bisfenile 33'44' tetrametile bifenil. Tale sostanza che è un composto organico volatile che deriva da un prodotto usato come sgrassante del cuoio costituisce nel presente studio testimone per la presenza de ritagli di cuoio nel cartone-cuoio. Un altro additivo è il 2,6 diisopropilnaftalene<sup>127</sup> identificato con il tempo di ritenzione di 13.35 minuti .

Possono essere identificati numerosi idrocarburi alifatiche, come octadecano (C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>), nanodecane (C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>), eicosane

<sup>126</sup> Dove:

OH MEHP = mono-(2-ethyl-5-hydroxyhexyl) phthalate

OXO MEHP = mono-(2-ethyl-5-oxoyhexyl) phthalate

2carboxy-MEHP =mono-(2-carboxymethylhexyl)phthalate

5carboxy-MEPP = mono-(2-ethyl-5-carboxypentyl)phthalate

<sup>127</sup> Il 2,6 diisopropilnaftalene (DIPN) è uno dei prodotti utilizzati nell'industria cartaria con un negativo impatto sull'ambiente.)

(C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>) ai tempi di ritenzione di 14.44, 15.48, 20.78 e 19.99 minuti. La loro probabile sorgente può essere associata ai lipidi [64], in particolare gli acidi grassi presenti tra le fibre cellulosiche o agli agenti di dispersione a base di olefile. Inoltre al tempo di ritenzione di 14.56 minuti è stato identificato il 2, 6, 10, 14 tetrametilxehadecane che può essere associato ai derivati dei lipidi. [w11].

Gli acidi grassi possono essere associati anche alla presenza di trementina o degli agenti di dispersione<sup>128</sup>. La trementina è una oleoresina che appare come un sottoprodotto del processo Kraft [w8]; e la sua presenza insieme a quella della colofonia, identificata mediante FTIR-ATR, ed ai diterpenoidi<sup>129</sup>, conferma ancora una volta l'impiego delle conifere come principale materia prima per ottenere le fibre cellulosiche del cartone analizzato.

I lipidi potrebbero provenire sia dalla presenza della colofonia<sup>130</sup> che dai prodotti sintetici di un possibile polimero impiegato nella collatura, che ha la base di acidi grassi. L'analisi FTIR-ATR hanno suggerito la presenza del AKD (alchilchetene dimero).

Il cromatogramma ottenuto dal **campione C2**<sup>131</sup> ha messo in evidenza la presenza delle seguenti classi di composti: acidi grassi saturi, idrocarburi alifatici, acido ftalico ed l'acido benzene 1,2 dicarbossilico (nonil undecil ester ) e additivi.

---

<sup>128</sup> Agenti di dispersione sono additivi tecnici che servono a ridurre la tensione superficiale del liquido in cui vengono introdotti. Nel processo tecnologico della carta si impiegano nel circuito dell'acqua di processo, nei macchinari, per rimuovere resine, depositi vari.

<sup>129</sup> Il 2, 6, 10, 14 tetrametilxehadecane che può essere associato ai derivati dei lipidi, particolarmente dai diterpenoidi.

<sup>130</sup> La presenza della colofonia nella composizione del cartone può provenire dalla collatura o potrebbe essere un sottoprodotto del processo Kraft [w11].

<sup>131</sup> Il campione A2 rappresenta gli strati interni del cartone.

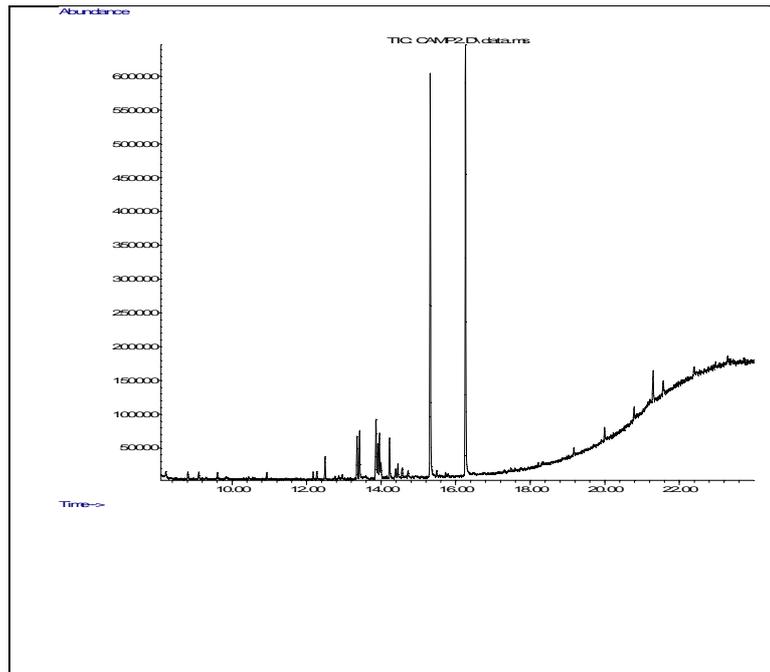


Figura w4: Gascromatogramma del campione C2.

Gli idrocarburi alifatici sono presenti a tempo di ritenzione inferiori a quelli rilevati nel campione<sup>132</sup> C, come ad esempio ai minuti 12.77 c'è il esadecano ( $C_{16}H_{34}$ ).

Gli acidi grassi<sup>133</sup> trovati all'interno del cartone, tra i minuti 12.49-12.50 sono: l'acid dodecanoico<sup>134</sup> ( $C_{12}H_{24}O_2$ ), l'acid esadecanoico<sup>135</sup> ( $C_{16}H_{32}O_2$ ), acido tetradecanoico<sup>136</sup> ( $C_{14}H_{28}O_2$ ).

A titolo esemplificativo si riportano i gascromatogrammi degli acidi dodecanoico e miristico.

---

<sup>132</sup> Sé la massa molecolare del composto è bassa il tempo di ritenzione sarà inferiore.

<sup>133</sup> Gli acidi grassi, chiamati anche FA (Fatty acids) sono acidi monocarbossilici alifatici e fanno parte dei grassi vegetali.

<sup>134</sup> Il nome comune dell'acido dodecanoico è acido laurico.

<sup>135</sup> Il nome comune dell'acido esadecanoico è acido palmitico.

<sup>136</sup> Il nome comune dell'acido tetradecanoico è acido miristico.

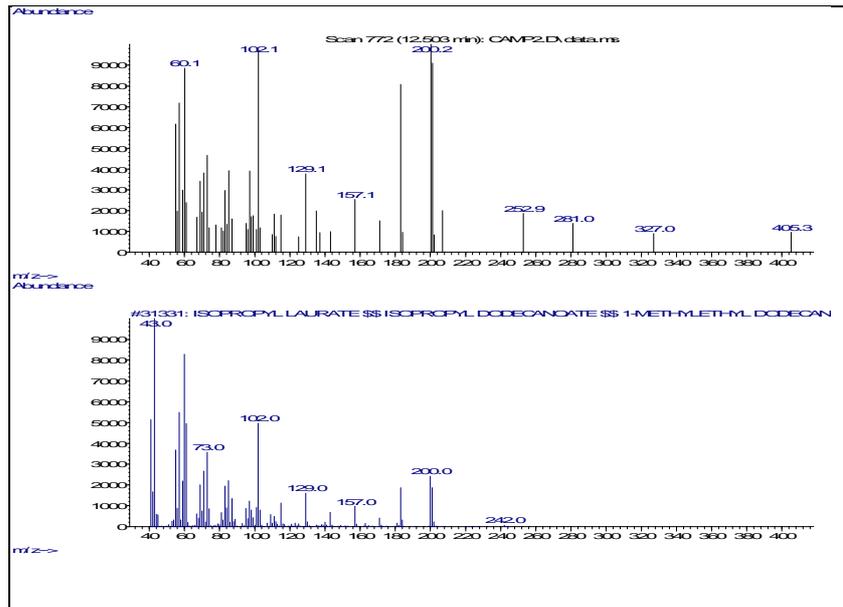


Figura 76. Gascromatogramma dell'acido dodecanoico.

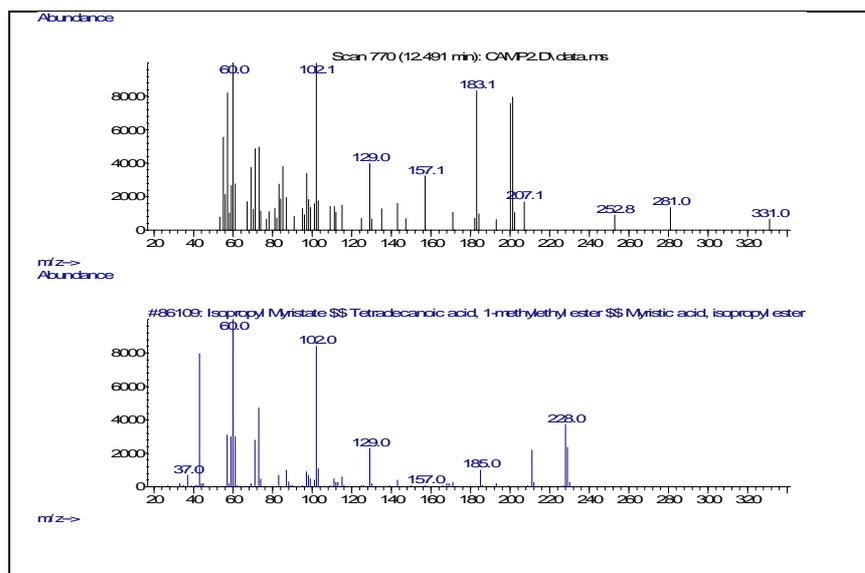


Figura 77. Gascromatogramma dell'acido palmitico.

Circa gli additivi presenti nella composizione del cartone sono stati identificati:

- il benziltiofene (con il tempo di ritenzione 13.42 minuti),
- il 3-fenil-5-(T-butil)piradazine (antiossidante),
- il 2,6 bis(1metiletil-naftalene) rivelati ai tempi di ritenzione 13.41, 13.90, 13.85 minuti (pesticida<sup>137</sup>),

<sup>137</sup> L'uso dei pesticidi nel materiale cartaceo costituisce probabilmente il sistema più efficace per controllare il deterioramento prodotto da

- il 11'bifenil 22' 55'-tetrametil (i tempi di ritenzione sono 13.22, 14.22 minuti)
- il 11' bisfenil 33' 44'-tetrametil (con il tempo di ritenzione 14.383 minuti)

Nel **campione C5**<sup>138</sup> sono stati identificati gli stessi composti presenti nei campioni C1. contiene i composti presenti nei C1 e C2. Gli ftalati e gli acidi dicarbossilici sono i composti maggiormente presenti.

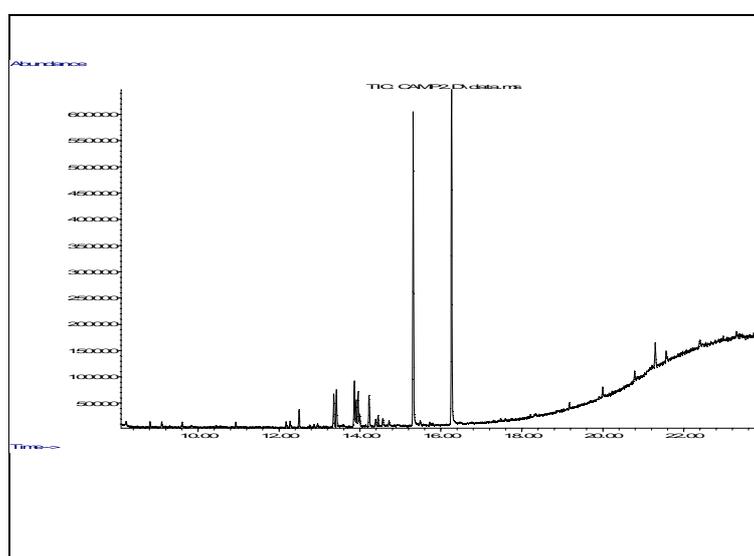


Figura 78: Gascromatogramma del campione C5.

Anche i composti identificati nei campioni di cartone identificati mediante GC-MS appartengono a diverse classi di sostanze: acidi grassi, idrocarburi alifatici, diterpenoidi e diversi additivi. Gli acidi grassi e i diterpenoidi probabilmente derivano dai componenti lipofilici delle fibre cellulosiche.

---

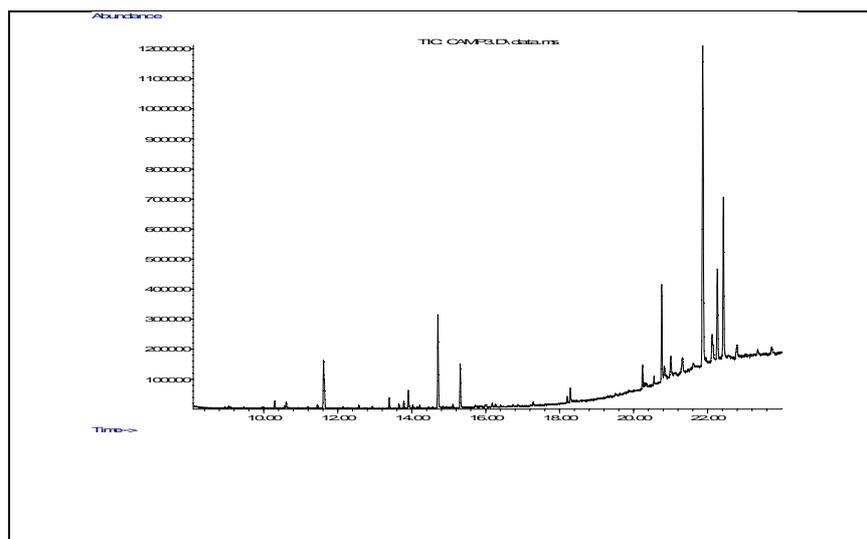
microorganismi [23 ]. E' da tenere conto che la maggior parte dei batteri si sviluppa in ambiente debolmente basico (pH= 7,5-8,5), invece i funghi in ambiente acido-neutro (pH=5-7,5) [55] .

<sup>138</sup> Il campione A2 rappresenta l'intero cartone.

Infine sono stati individuati molti additivi<sup>139</sup> che nella composizione del materiale cartaceo assumono ruoli specifici. Predominanti nel campione C1 e C5 sono gli plasticizzanti, mentre nel campione C2 sono più facilmente rilevabili gli antiossidanti, i pesticidi, gli agenti di dispersione e le sostanze utilizzate nel processo di delignificazione.

#### 4.2.3.2. GC-MS della vernice “dorata”

Mediante l’analisi FTIR la vernice “dorata” (il campione C3) è stata riconosciuta come una vernice alchilica ; cioè essa è formata in seguito a reazioni di policondensare tra anidridi, acidi grassi e polioli. Dato che i principali componenti di una vernice contengono gruppi polari (migliorano l’adesione della vernice al substrato), che sono difficilmente identificabili nelle condizioni operative adoperate, le aspettative dei risultati dell’analisi si concentrano di più sul scoprire delle sostanze additive presente nella formulazione chimica della vernice.



<sup>139</sup> Si stima che i composti chimici utilizzati nel processo tecnologico della carta e cartone siano oltre 1300 e che comprendano almeno 800 sostanze diverse.

Figura 79: Gascromatografia del campione C3 (TIC).

Le prime informazioni riguardano l'olio; esso è rilevabile ai minuti 14.724 min è assegnato al benzene.

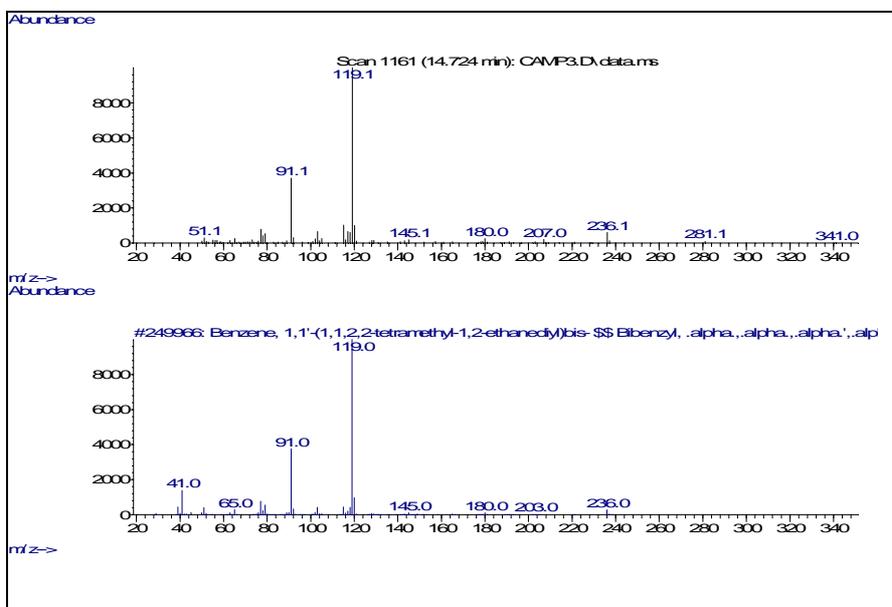
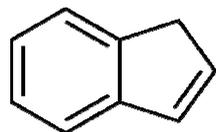


Figura 190: Gascromatogramma del benzene

La sostanza rilevabile ai minuti 21.857 è un derivato di Indene<sup>140</sup>: 1indene 2.3 diidro-1.1.3-trimetil-3-fenil.

<sup>140</sup> L'indene è un idrocarburo aromatico biciclico con formula chimica C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>.



E' un liquido oleoso, incolore ed il suo principale uso industriale consiste nella produzione di resine termoplastiche. Essendo contenuto sia nel catrame del carbone fossile che nei prodotti di cracking catalitico del petrolio indica la natura non vegetale del olio.

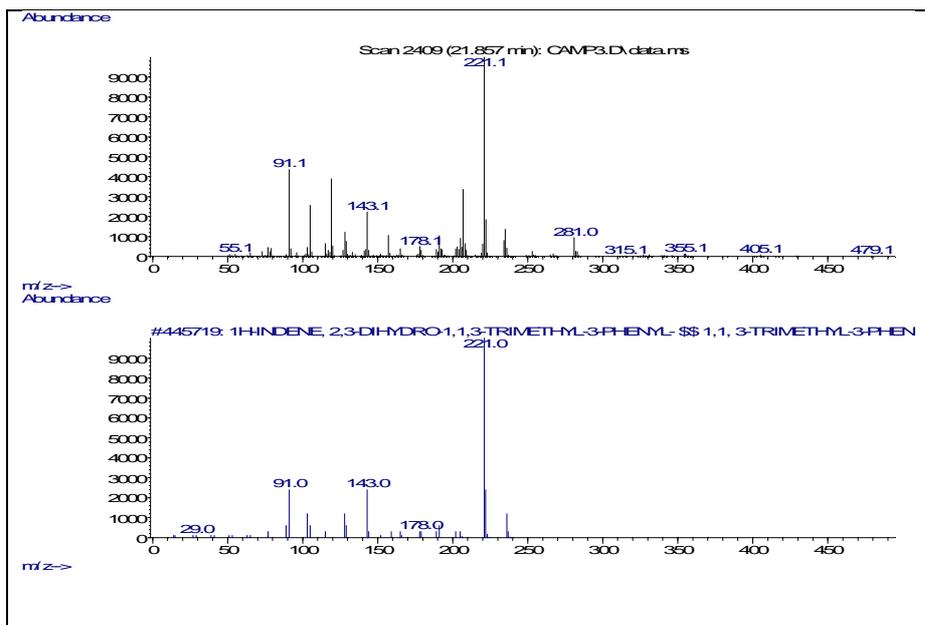


Figura 81: Gascromatogramma dell'indene.

La presenza di ambedue sostanze presentate, escludono l'origine vegetale dell'olio impegnato nella formulazione chimica della vernice alchidica. Tale realtà è sostenuta anche dal picco ai tempi di ritenzione 10.28 assegnato ad un solvente di estrazione per gli aromatici: il formilmorfoline.

Oltre al riconoscimento della natura minerale del olio, l'analisi hanno concesso di ottenere informazioni anche sull'acido dicarbossilico impegnato: si tratta dell'acido fumarico.

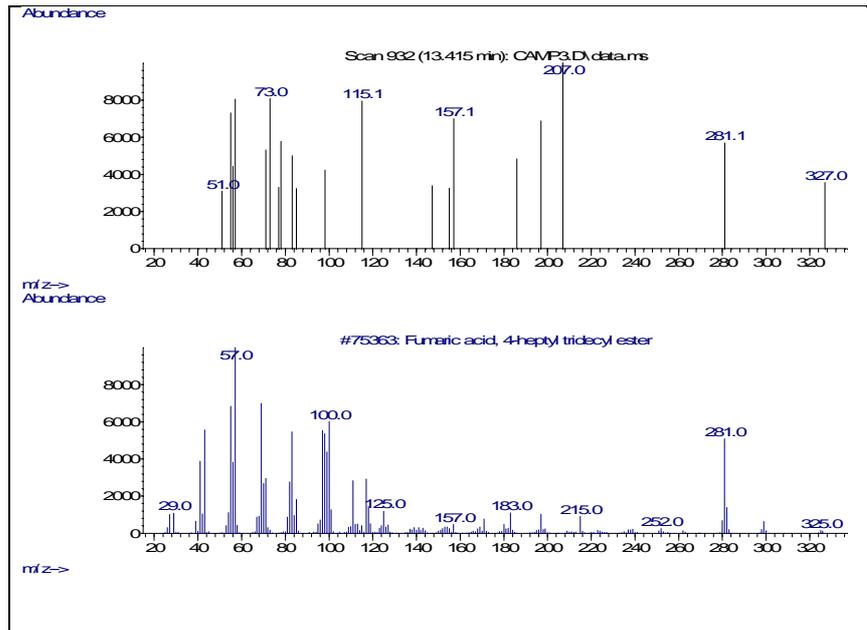


Figura 82: Gascromatogramma dell'acido fumarico.

Oltre ai componenti principali sono stati individuati sia il catalizzatore che l'agente reticolante. Il primo, il Cobalto, è caratterizzato dal tempo di ritenzione di 20.w49 minuti, mentre il secondo, l'acido ossiraneacetico è collocato al tempo di ritenzione di 10.20 minuti

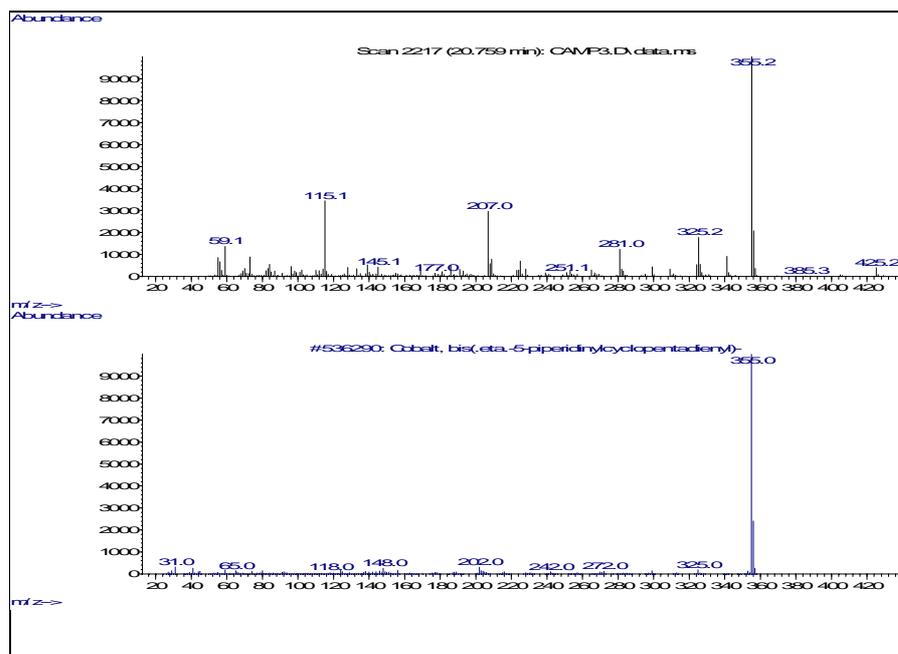


Figura 83: Gascromatogramma del Cobalto.

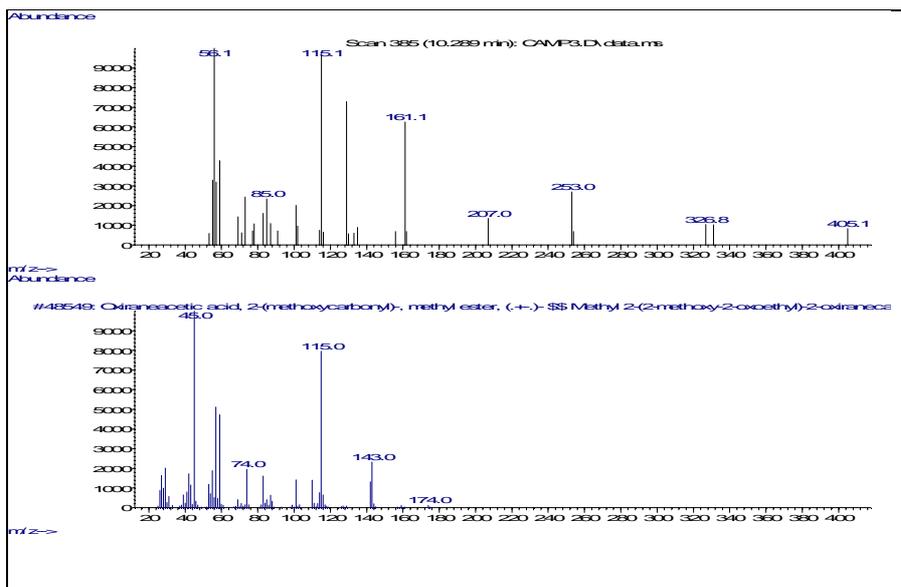


Figura 84: Gascromatogramma dell'acido acetico.

Sono stati rilevati anche tanti additivi presenti nella composizione della vernice: gli ftalati, i silani, il 1-metil-2-(p-nitro)benzimidazole, il 2,3 pentadiol, 2,4 dimetil, il 1 pentanol 5 amino, 1.2.4-triadolizin 1YL-4-metil-2(1metil-1feniletil)3.5-dioxo. A titolo esemplificativo riportiamo la gascromatogramma di un derivato dei silani rintracciabile al tempo di ritenzione di 10.30 minuti. Questi vengono aggiunti nella composizione della vernice per migliorare le sue proprietà: durabilità, bassa ritenzione dello sporco, idrorepellenza, resistenza agli agenti atmosferici, resistenza all'abrasione ed al calore, resistenza alla luce, antimuffa, antialghe.

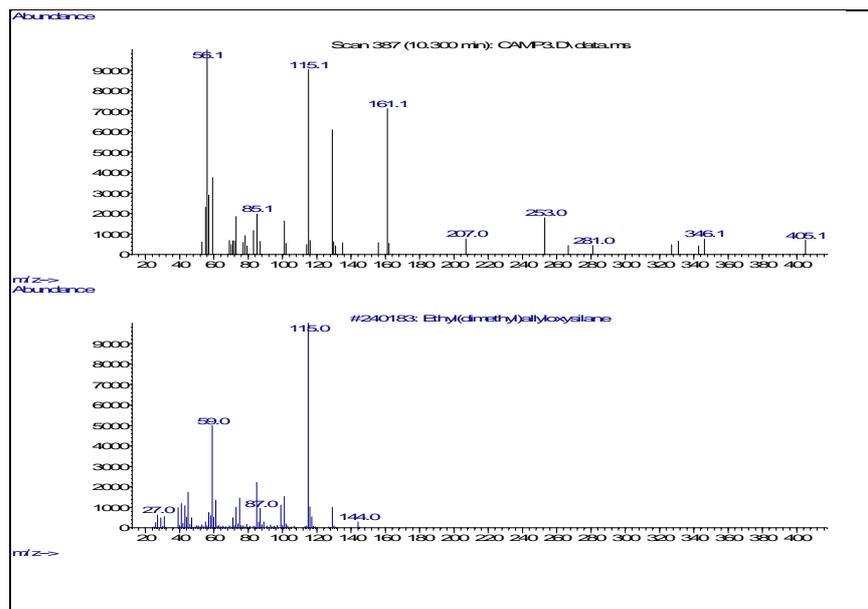


Figura 85: Gascromatogramma di un derivati dello silano.

Circa i prodotti di degrado, l'analisi GC-MS suggeriscono che l'acido formico, rilevabile al tempo di ritenzione di 11.626 minuti potrebbe essere un possibile indice della trasformazione chimica avvenuta nella vernice "dorata".

#### 4.2.3.3. GC-MS della vernice protettiva

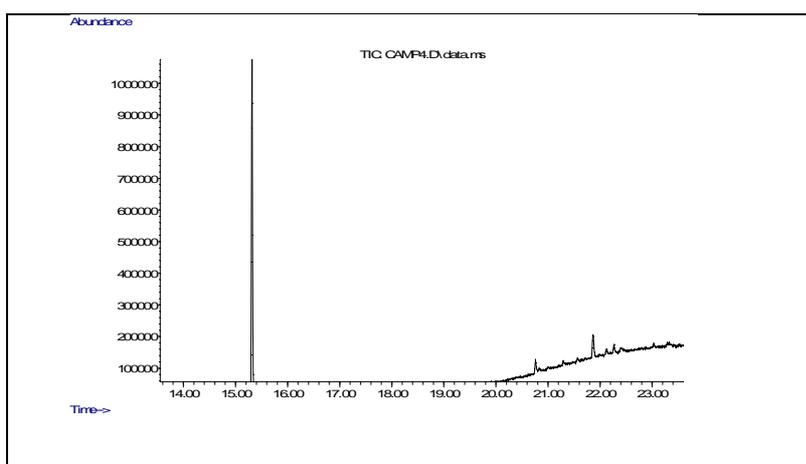


Figura 86: Gascromatogramma del campione C4 (TIC).

Le sostanze rilevate in seguito all'analisi GC-MS del campione prelevato dalla vernice protettiva (C4) appartengono alla classe

di sostanze aromatiche e dei silani organici. Le sostanze aromatiche identificate sono di tipo ftalato e indole<sup>141</sup>. Informazioni circa i ftalati e i silani sono stati già fornite nelle analisi precedente e di conseguenza viene riportato, come esempio illustrativo lo spettro del indole. Questa sostanza è un composto aromatico biciclico che viene utilizzato come additivo nell'industria delle vernici.

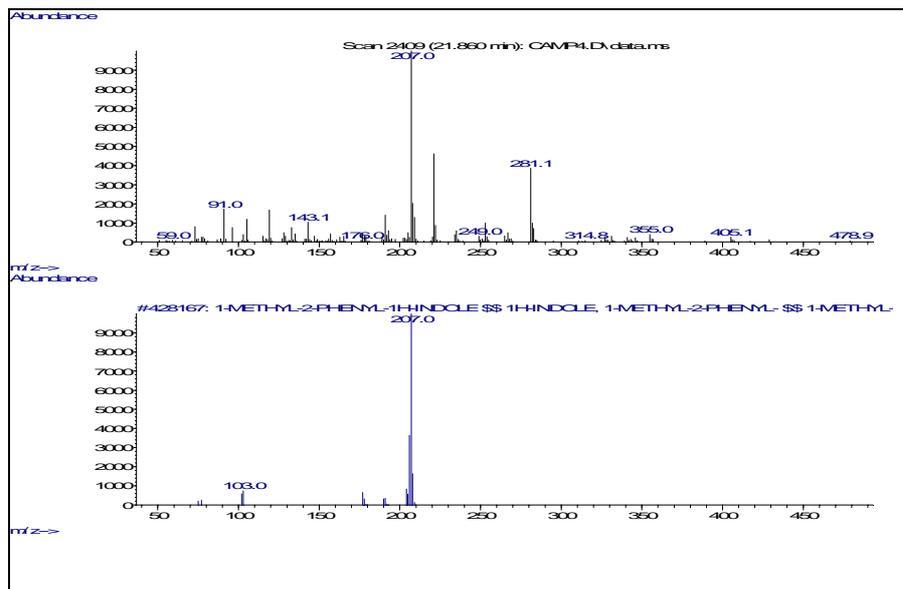
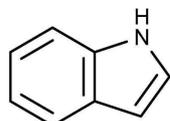


Figura 87: Gascromatografia dell'indole.

<sup>141</sup> L'indole è caratterizzato dalla formula:



## 5. Conclusioni

Nello studio dell'opera *Codex Vitae*, le tecniche ottiche<sup>142</sup> chimiche<sup>143</sup> e analitiche<sup>144</sup> hanno contribuito alla conoscenza della composizione chimica dei principali materiali, alla valutazione dell'entità dei fenomeni degradativi e dei fattori che hanno determinato nell'opera l'attuale stato di conservazione. Tutte le conoscenze acquisite sono importanti in quanto influenzano la scelta di conservazione ed un eventuale metodo di restauro.

Nello studio dell'opera sono stati adoperati diversi metodi d'indagine non distruttiva e distruttiva. All'inizio, per compiere una prima osservazione sono state condotte delle indagini preliminari (osservazioni della superficie con il microscopio digitale in luce normale e UV, misure dell'grado d'acidità e di colore). Successivamente è stata svolta una serie di analisi sui materiali presenti in maggiore quantità nell'opera: cartone, colla impegnata nell'incollaggio della carta di giornale sul cartone, colla adoperata nell'incollaggio delle tessere durante l'esposizione alle mostre, la vernice dorata e la vernice protettiva.

Combinando i risultati derivanti dall'analisi FTIR-ATR con quelli della GC-MS e della microsonda analitica abbinata al SEM-EDS è stato possibile determinare in modo pressoché completo la costituzione chimica dei materiali studiati<sup>145</sup>. La spettroscopia IR ha consentito anche di individuare i meccanismi con cui si

---

<sup>142</sup> Le tecniche ottiche impegnate nell'analisi dei materiali sono la macrofotografia digitale, la microfotografia digitale, la colorimetria ed il microscopio elettronico.

<sup>143</sup> L'analisi chimiche hanno consistito nell'esecuzione dei spot test e del grado d'acidità.

<sup>144</sup> I metodi analitici strumentali utilizzati sono: SEM-EDS, FTIR, GC-MS.

<sup>145</sup> Una particolare attenzione è stata indirizzata al cartone.

verificano i processi di degrado. Ognuno di questi metodi hanno fornito, in modo complementare, dati pertinenti sullo stato di conservazione dell'opera.

Tra tutti i materiali analizzati una particolare attenzione è stata accordata al cartone. Tale scelta è stata dettata dal suo stato di conservazione, che è peggiore rispetto ad altri materiali. L'interpretazione delle analisi delle tre tecniche analitiche strumentali hanno permesso di identificare il tipo di lignina ed il processo di lavorazione adoperato per la fabbricazione, la composizione delle fibre, l'identificazione delle cariche minerali e di certi additivi, la stretta relazione tra la composizione del cartone ed il suo degrado. La tecnica GC-MS ha avuto un contributo importante per quanto riguarda l'identificazione degli additivi del cartone. Essa, oltre a confermare il risultato circa il tipo del processo tecnologico suggerito dal SEM-EDS e FTIR-ATR, ha rilevato anche la moltitudine degli additivi presenti nella formulazione chimica del materiale cartaceo: i plasticizzanti provenienti dalle sostanze polimeriche impiegate nella colatura superficiale e specialmente nella composizione di Vinavil<sup>146</sup>, i pesticidi, gli antiossidanti, i conservanti. Per di più si è manifestato utile anche nell'evidenziare la trasformazione chimica avvenuta, nei plasticizzanti presenti nel Vinavil.

È stato inoltre osservato che le proprietà del materiale cartaceo sono funzione dal tipo di legno (conifere o latifoglie) impiegato come materia prima, il tipo di processo di ottenimento della pasta di legno ed i suoi parametri tra i quali particolare importanza riveste il grado di delignificazione. Tutto questo fa notare la stretta la relazione tra la composizione del cartone ed il suo degrado. Circa il tipo di legno, gli analisi effettuate mediante il SEM e FTIR-ATR hanno evidenziato che l'origine della maggiore parte delle fibre cellulosiche deriva dalle

---

<sup>146</sup> I plasticizzanti del Vinavil sono stati ritrovati nel campione C1, cioè nel campione rappresentate gli strati di cartone collocati sotto lo strato preparatorio.

conifere, mentre una parte inferiore è costituita da fibre di latifoglie, materiale da macero e ritagli di cartone.

Il materiale cartaceo prodotto dal legno risulta molto più sensibile ai fenomeni di degrado. Tale comportamento deriva sia dalla presenza di una cellulosa possedente di una cristallinità “scadente”, che dalla presenza della lignina<sup>147</sup>.

Oltre ai fattori intrinseci delle fibre cellulosiche che determinano l'instabilità del materiale cartaceo, un ruolo importante nella conservazione è dato dalla presenza delle cariche minerali, che normalmente compiono ruolo di riserva alcalina. Lo studio mediante SEM-EDS<sup>148</sup> e la misurazione di pH, ha evidenziato, che la principale carica del cartone, il carbonato di calcio, è un prodotto di scarto ottenuto in seguito ad un processo industriale. Questo determina la presenza tra le fibre cellulosiche di una certa quantità di una sostanza basica: l'idrossido di calcio, cioè la “calce viva”. Essa, nella presenza delle molecole d'acqua, ha un'azione negativa sulle fibre di cellulosa in senso che favorisce l'idrolisi alcalina. La contemporanea presenza dei gruppi di tipo carbonile presenti sul C(2)<sup>149</sup> favorisce lo sviluppo del processo di idrolisi alcalina. Infatti, la banda collocata a  $1660\text{ cm}^{-1}$  suggerisce la formazione di un gruppo carbonilico  $\alpha$ - $\beta$  insaturo formato in seguito al contatto della cellulosa ossidata ad aldeide con una soluzione alcalina.

Confrontando gli spettri dei campioni di cartone riscontrati nell'opera a quelli di riferimento, si nota che le fibre cellulosiche tendono a subire un processo di degrado di natura

---

<sup>147</sup> La lignina costituisce, per causa del contenuto di diversi composti cromofori, uno dei maggiori responsabili del degrado chimico dei materiali cellulosici con le fibre derivanti da pasta di legno.

<sup>148</sup> in base al colore e ai risultati delle microanalisi.

<sup>149</sup> I gruppi carbonile presenti sul C(2)<sup>149</sup> probabilmente formati in seguito al degrado ossidativo, sotto influenza della luce UV sono rilevabili nello spettro IR a  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

progressiva. Tale fenomeno si manifesta in modo più accentuato nei campioni provenienti dall'opera.

Lo studio degli spettri di assorbimento dei campioni di cartone ha messo in evidenza che le fibre cellulosiche hanno subito diversi tipi di degrado.

Il fenomeno di degrado predominante che caratterizza le fibre cellulosiche è di tipo ossidativo. L'ossidazione è avvenuta sia a causa della cellulose ed emicellulose che a causa della lignina<sup>150</sup>. Il processo ossidativo è rilevato dall'incremento delle bande<sup>151</sup> generate del gruppo funzionale carbonile nell'intervallo di assorbimento tra 1800-1600  $\text{cm}^{-1}$ . Circa il degrado della emicellulose ed cellulose, un particolare che suggerisce il loro degrado è la diminuzione nell'intensità dei legami glicosidici<sup>152</sup>, principalmente nei suoi punti più sensibili dal punto di vista del degrado, presenti tra 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

A titolo esemplificativo, sono stati messi a confronto gli spettri nell'intervallo 1800-1600  $\text{cm}^{-1}$  e 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

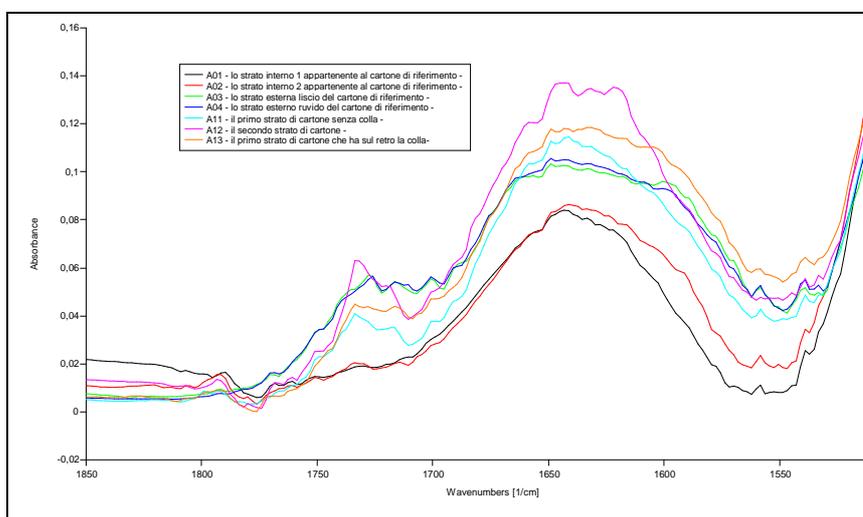


Figura 88. Particolare degli spettri di cartone del gruppo A0 e A1 nell'intervallo 1800- 1522  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>150</sup> La degradazione della lignina ha portato principalmente alla scissione dei suoi legami eteri, alla formazione degli esteri, dei composti carbonilici e dei fenoli liberi.

<sup>151</sup> Le bande sono significative, nonostante il fatto che sono di piccola intensità.

<sup>152</sup> I legami glicosidici rappresentano uno dei punti deboli della cellulosa.

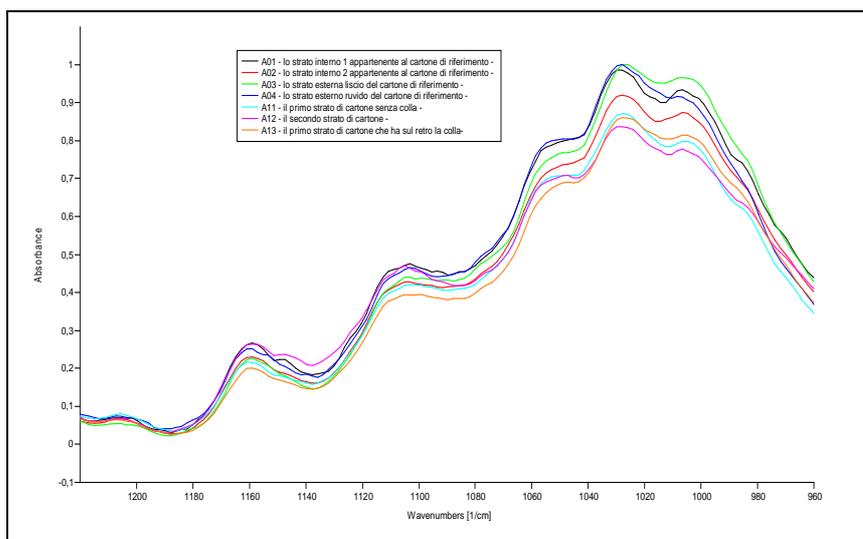


Figura 89. Particolare degli spettri di cartone del gruppo A0 e A1 nell'intervallo 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

L'analisi degli spettri FTIR-ATR hanno indicato che tra tutti i componenti delle fibre cellulosiche la più instabile è la lignina, segue l'emicellulosa. La cellulosa si svela più resistente. L'intervallo di assorbimento tra  $3424\text{-}3192\text{ cm}^{-1}$ ,  $3100\text{-}2824\text{ cm}^{-1}$ ,  $1044\text{-}984\text{ cm}^{-1}$  sono molto rappresentativi per la caratterizzazione del degrado del cartone.

La varietà dei composti formati in seguito alla trasformazione chimica dei componenti del cartone hanno determinato l'aumento dei fenoli liberi, della polarità e del carattere acido delle fibre cellulosiche, e conseguentemente una maggiore sensibilità ad eventuali fattori di degrado. Il fenomeno d'ossidazione essendo predominante porta ad un aumento di funzionalità carbossiliche e fenoliche libere nella struttura del cartone che deve essere presa in considerazione per le possibili interazioni tra il cartone e il materiale consolidante da utilizzare nel restauro [59].

Per quanto riguarda la colla Vinavil le analisi FTIR suggeriscono che i due polimeri principali presenti nella sua formulazione chimica sono il poliacetato di vinile e l'etilene. Per quanto concerne gli additivi un ruolo importante lo possiedono

gli ftalati. La combinazione della tecnica FTIR-ATR e GC-MS ha evidenziato il degrado avvenuto nella colla; esso consiste soprattutto nel rilascio di acido acetico libero, nella trasformazione chimica dei plasticizzanti e della scissione della catena polimerica. Inoltre, mediante lo studio FTIR-ATR della colla adesiva è stato evidenziato che i copolimeri di base sono di natura siliconica e vinilica e che la sostanza reticolante contiene acido acetico. Confrontando gli ultimi due prodotti presenti sul cartone si nota che ambedue in seguito al degrado rilasciano acido acetico. Questo, insieme ai prodotti di degrado del cartone, aumenta la sua acidità. Infatti, le misurazioni di pH confermano tale situazione.

Circa le vernici presenti sulla superficie dell'opera i risultati dello studio FTIR-ATR hanno indicato che esse sono di natura alchilica, mentre le analisi GC-MS hanno rilevato, come nel caso del cartone e del Vinavil, la presenza di additivi, specialmente plasticizzanti. I fenomeni di degrado che interessano le vernici, in modo particolare la vernice "dorata", sono provocati dalla presenza nella loro composizione degli oli. Circa l'ampiezza della gamma dei prodotti di degrado della vernice alchilica<sup>153</sup>, è bene tenere presente che in linea generale essi portano ad un aumento della componente polare della vernice, la diminuzione del valore dell'angolo di contatto e di conseguenza l'aumento del carattere idrofilo. L'idrofilicità può essere influenzata anche dalla migrazione dei tensioattivi sulla superficie della vernice. Questi generalmente oltre a produrre irregolarità sulla superficie, diminuiscono la brillantezza della pittura, attirano e mantengono il particolato atmosferico e l'umidità, contribuendo in tal modo al peggioramento della stabilità chimica e fisica della pellicola pittorica. Quindi bisogna

---

<sup>153</sup> I prodotti di degrado della vernice alchilica descritti nei sottocapitoli 4.2.2.4. e 4.2.2.5.

mantenere alta la guardia circa le condizioni di conservazione dell'opera.

È da notare anche il fatto che tutti i materiali analizzati nel presente lavoro emettono sostanze organiche volatili [7, w4, 76, 77, 86, 38]. L'emissione di COV oltre a compromettere la qualità dell'ambiente dove viene collocata l'opera, contribuisce in modo molto veloce al suo degrado. Per tale motivo si suggerisce di essere accordata grande attenzione alla realizzazione di una cassa adatta alla sua conservazione.

Tutte le conoscenze acquisite nel presente lavoro sono importanti in quanto hanno consentito di evidenziare la complessità<sup>154</sup> della chimica sia del materiale cartaceo che dei materiali polimerici presenti, in maggiore percentuale, nell'opera. È stato notato che ogni materiale va incontro inevitabilmente ad un progressivo deterioramento che potrebbe, però essere, ritardato o reso più lento, sé ad ognuno di essi venissero dedicati studi approfonditi e specifici, indirizzati alla loro conoscenza, ai fattori che determinano il loro degrado e poi al modo migliore per conservargli.

L'auspicio per il futuro è che gli studi realizzati nel presente lavoro possono essere utili per la realizzazione delle strategie che devono essere concretizzate per la conservazione e la valorizzazione dell'opera Codex Vitae di Anna Moro Lin.

---

<sup>154</sup> Esaminando l'elevata complessità dei segnali analitici ottenuti mediante FTIR-ATR e GC-MS è facile comprendere la difficoltà d'interpretazione degli spettri.

## 6. Appendice

Tabella 1: Riassunto degli assorbimenti dei diversi gruppi funzionali che caratterizzano la cellulosa ed emicellulosa.

cm <sup>-1</sup>	Assegnazione	Bibliografia
3438-3427	v OH	[72, w4]
3000-2842	C-H in cellulose II	[w1, 66, 20, 72, w4 66]
2900	v C-H – “zona amorfa” della cellulose	[3]
1760	α- β-aldeide insatura	[76]
1w40	gruppo carbossile	[13]
1743-1709	v C=O negli acidi carbossilici, aldeidi, chetoni non coniugati e nei gruppi esteri	[72, 7, 53, 12, 14, 66, 72, w4, 27, 66, 29, w5]]
1w55- 1w50	carbonile coniugato	[w5]
1700	aldeide aromatica	[86]
1680	ossidazione di cheto- o gruppi aldeidici legati alla cellulose	[53, 29]
1661	gruppi carbonilici nella cellulose	[53, w5]
1660	ossidazione del C <sub>5</sub>	[76]
	strutture coniugate (α-dichetone)	[76]
	gruppo carbonile insaturo nella posizione α-β	[76]
1420	vibrazione di piegamento del C-H “banda cristallina” della cellulose	[3]
1372	v C-H – “banda cristallina” della cellulose	[3]
1170-1125	v <sub>s</sub> C-C	[29]
1170-1125	δ C-O-C in cellulose (II) ed emicellulose	[12,w1,w1,72,w4,53, 66,30, 33, 36, 31]
1170-1125	v C-O nel xilano	[72]
1170-1125	v C-O-C nella cellulose ed emicellulose	[72, 76, w4]
1116	v C-O-C nella cellulose ed emicellulose	[72, 1, w4]
1110-1107	v <sub>a</sub> C-C. C-O-C, C-O	[72, 12, w4, 66]

$\text{cm}^{-1}$	Assegnazione	Bibliografia
	nell'anello di polisaccaride	
1085-1078	Eteri alifatici $\delta$ C-O nel alcool secondario	[w4, 66, 82]
1070-1015	$\nu$ C-C, C-O, C=O nei carboidrati	[76, w4]
1047- 1004	gruppo metoxi $\beta$ -O-4 $\delta$ C=O nel alcool primario di natura alifatica	[w4, 66, 29, 80]
1035-1030	$\delta$ C=O negli eteri	[29]
	$\nu$ C=O (non coniugato)	[72, w4, 66]
	$\nu$ sC-O-C per i dialchil esteri	[29]
1053-1000	$\delta$ nel alcool primario	[76, w4]
996-985	vibrazione di valenza C-O sul atomo C(6)	[72, 66]
992	$\delta$ in piano del -HC=CH-	[w4]
930-935	vibrazione dell'anello piranosico	[66]
974	$\delta$ in piano del -HC=CH-	[w4]
900-895	$\delta$ C-H su C(1) nella cellulose anello piranosico vibrazione di valenza del legame $\beta$ -glicosidico "zona amorfa " della cellulose	[72, w4, 53] [29] [3]
866	$\delta$ fuori piano del C-H	[w4]
818	$\delta$ fuori piano del C-H	[w4]
805	glucomanosa	[66]
802	vibrazioni tipiche dell'emicellulose	[7]
800	vibrazioni dell'anello piranosico	[66]
725	$\rho$ C-H	[66]

Tabella 2: Riassunto degli assorbimenti dei diversi gruppi funzionali che caratterizzano la lignina.

1670-1640	$\nu$ C=O aromatico	[9, 14, 24]
1625-1570	$\nu$ C=O aromatico	[4, 24, 27, 30]
1605-1593	$\nu$ C=O(coniugato) aromatico	[4, 11, 16, 27, 28, 29, 30]
1595	C=C appartenenti alla lignina	[8, 12, 24, 26]
1525- 1490	C=C vibrazione aromatica	[7, 9, 24, 26, 32]
1510-1505	$\nu$ C=O stretching aromatico	[4, 24]

	v C=C aromatico	[32]
1465-1450	$\delta$ dei C-H del benzene	[4,14,22, 24, 25,26,
1425-1417	v O-H	28, 29, 30, 33, 36]
1335	v C <sub>aril</sub> -O del Siringil	[35]
1320-1338	v S e G; G <sub>condensato</sub> > G <sub>eterificato</sub> (OH fenolico; condensazione degli anelli di S e G)	[24, 26, 28]
1316	C=O negli derivati di S	[24]
1282-1264	vibrazioni degli anelli di S e G	[35]
1282-1264	v C=O della lignina	[4,20, 24, 26, 28]
1282-1264	eteri arilici, fenoli	[24, 29]
1282-1264	v C-O ed i gruppi metoxi nella lignina	[26]
1262-1224	C <sub>aril</sub> -O degli derivati del S	[11, 22, 26, 28, 35]
1262-1224	v C-C, v C-O, v C=O	[29]
1262-1224	banda dei alkil-aril-eteri, lactone	[29]
1214	vibrazione dei anello S	[24]
1170-1125	v C-O; $\sigma$ C-H nella lignina	[4]
1145	$\sigma$ C-H nella lignina G	[24]
1128-1004	C <sub>alkil</sub> -O nella lignina S	[24, 35]
1040-1026	C-H nella lignina G	[24][35]
925-915	$\tau$ C-H aromatico nella posizione 2, 5, 6 del G	[28]
808	banda indica l'uso della pasta legno	[7]

Tabella 3: Riassunto degli assorbimenti dei legami OH

<i>cm<sup>-1</sup></i>	<i>Assegnazioni</i>	<i>Bibliografia</i>
3635- 3620	OH libero in un alcool primario	[31, 32]
3645-3630	OH libero in un alcool secondario	[31, 32]
3615	OH libero in un alcool terziario	[31, 32]
3600-3530	legami intramolecolari O-H	[32]
3560- 3412	v legami intramolecolari O-H	[20, 32]
3580	assegnata a OH(2) libero	[32]
3579-3577	assegnata a OH(6) libero	[32, 33]
3540 -3570	legami intramolecolari di idrogeno (in generale per polialcol)	[32]

3460-3410	legami intramolecolari di O(2)H...O(6)	[18, 22, 28]
3375-3340	legami intramolecolari di O(3)H...O(5)	[18, 22, 28]
3310-3230	legami intramolecolari di O(6)H...O(3)	[18,22,8,31,32]
3309	legami intermolecolari	[32]
3304	legami intramolecolari di idrogeno	[31]
	OH nel alcool	[5, 7]
	Indica la trasformazione della zona amorfa della cellulose	[6]
3200	assorbimento diretto d'acqua	[33]
3000-2834	CH <sub>2</sub> OH nel C(6) nella cellulose	[28]
2490	assorbimento d'umidità delle fibre cellulosiche	[33]
2100-2034	assorbimento del cristallo ATR	[24]
1660-1590	$\delta_s$ delle molecole d'acqua assorbite	[4,18,22,24,26,33]
1456-1450	$\delta$ in piano del gruppo OH	[5, 28, 29]
1385	$\delta$ in piano dei legami OH nei carboidrati	[36]

Tabella 4: Riassunto degli assorbimenti dei diversi gruppi funzionali che caratterizzano la colla adesiva Saratoga, secondo la letteratura di specialità [ 55, 129, 51, 61, 39,81, 82].

Cm <sup>-1</sup>	Assegnazione
3734	banda armonica del aromatico
3722, 3691, 3667	$\nu_{OH}$ del caolino
3615	$\nu_{OH}$ del Ar-OH
3333	$\nu_{OH}$ polimerico
3030	$\nu_{C-H}$ cis o trans di un gruppo vinile mediale
3025	$\nu_{C-H}$ cis o trans di un gruppo vinile mediale
3018	$\nu_s$ cis -C=C-H
3008	$\nu_{OH}$ del R-OOH
2957	$\nu_{a C-H}$ del -CH <sub>3</sub>
2927	$\nu_{a C-H}$ del -CH <sub>2</sub>
2900	$\nu_{C-H}$ del metin
2891	$\nu_{C-H}$ del metin

2872	$\nu_{\text{S C-H}}$ del $-\text{CH}_3$
2858	$\nu_{\text{S C-H}}$ del $-\text{CH}_2$
2145	$\nu$ alchine terminali
1801	$\nu_{\text{C=O}}$
1791/1785	anidride acida
1772	$\gamma$ -lattoni e peresteri
1760	alchil carbonate
1731	$\nu_{\text{C-O}}$ appartenente ad un estere o aldeide
1728/ 1749	$\nu_{\text{C=O}}$ dell' acido acetico libero
1696	chetoni insaturo
1685	chetone coniugato
	$\nu_{\text{C=C}}$ non coniugati e non aromatici
1652	$\nu_{\text{C=C}}$ appartenenti alle alchene $\delta_{\text{NH}}$
1576	$\nu_{\text{C=C-C}}$ dell'anello aromatico
	carbossilati
1551	$\nu_{\text{C=C-C}}$ dell'anello aromatico carbossilati [3]
1535	$\nu_{\text{C=C-C}}$ dell'anello aromatico
1510	$\nu_{\text{C=C-C}}$ dell'anello aromatico
1458	$\nu_{\text{a C-H}}$ del $-\text{CH}_3$
1447	$\delta_{\text{C-H}}$ del $-\text{CH}_2-$
1435	$\nu_{\text{a C-H}}$ del $-\text{CH}_3$
1417	$\delta$ in-plane del C-H vinilico
1404	$\delta_{\text{OH}}$ del alcol terziario o fenolo
1398	$\delta_{\text{OH}}$ del alcol terziario o fenolo
1383 /1365	polietilenglicol
1370	$\nu_{\text{a C-H}}$ del $-\text{CH}_3$
1340	$\delta_{\text{C-H}}$ del metin polietilenglicol
1318/1313	$\nu_{\text{P=O}}$ nei fosfati organici
1300-700	$\nu_{\text{a C-C}}$
1227	$\nu_{\text{aril-O}}$ nei eteri aromatici $\delta_{\text{C-H}}$ aromatico in-plane $\nu_{\text{P-O-C}}$ nei fosfati aromatici
1163	estere alifatico OH alcool (primario e secondario)
1163	$\nu_{\text{Si-O-Si}}$ $\nu_{\text{CN}}$ nell'ammine secondarie

1118	$\bar{\delta}_{\text{C-H aromatico}}$ in-plane
1118	$\nu_{\text{CO}}$ di un alcool secondario
1107	$\nu_{\text{Si-O-Si}}$
1063	$\nu_{\text{Si-O-Si}}$
1016	$\nu_{\text{Si-O-Si}}$
983	$\bar{\delta}_{\text{C-H vinilico}}$ out-of-plane
967	$\bar{\delta}_{\text{trans C-H}}$ out-of-plane
942	$\nu_{\text{P-O-C aromatico}}$ Titanio
912	$\bar{\delta}_{\text{C-H vinilico}}$ out-of-plane $\nu_{\text{P-O-C aromatico}}$
874	$\nu_{\text{C-O-O-C}}$
890-800	eossi
793	$\bar{\delta}_{\text{C-H aromatico}}$ out-of-plane $\nu_{\text{Si-CH}_3}$
w47	$\rho$ del $\text{CH}_2$
741	$\bar{\delta}_{\text{C-H aromatico}}$ out-of-plane
740	$\bar{\delta}_{\text{C-H aromatico}}$ out-of-plane
720-590	$\bar{\delta}_{\text{C-H aromatico}}$ out-of-plane
	$\bar{\delta}_{\text{out-of-plane}}$ del gruppo OH alcoolico.
700	$\bar{\delta}_{\text{cis C-H}}$ out-of-plane
665	$\bar{\delta}_{\text{alchene}}$

Tabella 5: Riassunto degli assorbimenti dei diversi gruppi funzionali che caratterizzano il Vinavil, secondo la letteratura di specialità [20, 84,17, 29, 28, w4, 80, 83]

<b>Assegnazione</b>	<b>Lato incollato (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Lato non incollato (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>
$\nu_{\text{OH}}$	3340	3340
$\nu_{\text{s C-H del CH}_3}$	2880/28w5	2865
$\nu_{\text{a C-H del CH}_3}$	2952	2935
$\bar{\delta}_{\text{C-H del CH}_3}$	1470/ 1378	1450/ 1370
$\nu_{\text{s C-H del -CH}_2}$	2850	2933
$\nu_{\text{a C-H del -CH}_2}$	2937/2925	□ 2860
$\bar{\delta}_{\text{C-H del -CH}_2}$	14w5	1459
$\rho_{\text{-(CH}_2)_n}$ (n>3)	742	740

$\nu_{C-H}$ (metin)	2872	2880
$\delta_{C-H}$ (metin)	1340	1340
$\nu_{C-H}$ (vinil)	3027	3021
$\delta_{C-H}$ vinilidene (in piano)	1410	□ 1420-1410
$\delta_{C-H}$ vinilico (fuori piano)	995/900	---
$\nu_{C=C}$	1600	
$\nu_{C-H}$ del =CH	3050	---
$2\nu_{CH}$ del =CH <sub>2</sub>	1850	---
$\nu_{\text{dell'anello aromatico}}$ (C=C-C)	1615	1582
$\nu_{C=C}$ aromatico	1650	1655
$\delta_{C-H}$ aromatico (in piano)	1125-950	1125-950
$\delta_{C-H}$ aromatico (fuori piano)	900-670	900-670
$\nu_{OH}$ dell'alcool primario	----	3630
$\nu_{C=O}$ del PVAc e acido acetico libero	1727	1727
$\nu_{C=O}$ (carbossilati)	1576	---
$\nu_{-C-C=O-O-C}$ (esteri)	1240	1240
$\nu_{C-O}$ (alcool primario)	1057	1045
$\nu_{C-O}$ (alcool secondario)	1100	□ 1110
$\nu_{C-O}$ (alcool terziario)	1147	----
$\nu_{C-O}$ (estere)	1180	----
$\nu_{C-O-C}$ (etere)	1107	1107
$\delta_{OH}$ alcoolico (fuori piano)	670	700
$\delta_{OH}$ fuori piano (alcool primario e secondario)	1350-1260	1267
$\nu_{CN}$ nell'ammine secondarie	1190	----
$\nu_{P-O-C}$ (fosfati aromatici)	1227/938	1227/938

Si-O-Si	1084/1058	□ 1084/1047
SiCl <sub>4</sub>	w44	w46
SO <sub>4</sub>	1369/ 6w5	1369/6w5
COOH	1700	1700
COO <sup>-</sup>	1610-1550/ 1420-1300	-----
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1772	1772
CH <sub>3</sub> COOH	1274	1266
v <sub>C-O-O-C</sub>	890-820	890-820
$\delta_{C-H}$ out-of-plane dell'anello aromatico	900-600	900-600

Tabella 6: Riassunto degli assorbimenti dei diversi gruppi funzionali che caratterizzano la vernice dorata, secondo la letteratura di specialità [ 30, 17, 51, 81, 46, 61, 39,81, 7].

cm <sup>-1</sup>	Assegnazione
3402	v <sub>OH</sub> del R-OOH
3085	v <sub>C-H</sub> aromatico
3077	v <sub>C-H</sub> vinilico
2950	v <sub>a C-H</sub> del - CH <sub>3</sub>
2922	v <sub>a C-H</sub> del -CH <sub>2</sub>
2870	v <sub>s C-H</sub> del - CH <sub>3</sub>
2852	v <sub>s C-H</sub> del -CH <sub>2</sub>
2800	v <sub>C-H</sub> del CH <sub>3</sub> -O-
2781	v <sub>C=O</sub> del aldeide
2374	sviluppo di CO <sub>2</sub>
1967	carbonili di un metallo di transizione
1841	acidi carbossilici saturi
1810	acidi carbossilici insaturi
1801	v <sub>C=O</sub> anidride acida
1791/1785	anidride acida
1772	γ-lattoni e peresteri
1731	v <sub>C=O</sub> appartenente ad un estere o aldeide
1723	v <sub>C=O</sub> del chetone
1728	v <sub>C=O</sub>

1w55	chetone
1695	chetoni insaturo
1685	chetone coniugato $\nu_{C=C}$ non coniugati e non aromatici
1652	$\nu_{C=C}$ delle alchene
1646	chetone coniugato
1598	$\nu_{C=C-C}$ dell'anello aromatico
1579/1554	$\nu_{C=C-C}$ dell'anello aromatico carbossilati
1535/1506	$\nu_{C=C-C}$ dell'anello aromatico
1485	$\delta_{s\ C-H}$ del $-CH_2-$
1456	$\nu_{a\ C-H}$ del $-CH_3$
1446	$\delta_{C-H}$ del $-CH_2-$
1436	$\nu_{a\ C-H}$ del $-CH_3$
1417	$\delta$ in-plane del C-H vinilico
1390	$\delta_{s\ C-H}$ nei aldeidi
1388	$\nu_{a\ C-H}$ del $-CH_3$
1380	$\nu_{a\ C-H}$ del $-CH_3$
1361	carbossilati
1350	$\delta_{C-H}$ del metin
1300-700	$\nu_{a\ C-C}$
1260	$\nu_{C-O}$ nei alcol
1255	$\nu_{aril-O}$ nei eteri aromatici
1233	$\nu_{aril-O}$ nei eteri aromatici $\delta_{C-H}$ aromatico in-plane
1179	vibrazione dello scheletro C-C
1164	estere alifatico OH alcool (primario e secondario)
1140	$\delta_{C-H}$ aromatico in-plane
1124	$\nu$ Aril -O $\nu_{P-O-C}$ aromatico
1118	$\delta_{C-H}$ aromatico in-plane $\nu_{CO}$ di un alcool secondario
1069	$\delta_{C-H}$ aromatico in-plane
1039	$\delta_{C-H}$ aromatico in-plane $\nu_{P-O-C}$ alifatico
1024/1017	$\delta_{C-H}$ aromatico in-plane
1000	$\nu_{C-O}$ nei alcol

910	$\nu$ P-O-C aromatico
792/741	$\delta$ C-H aromatico out-of-plane
w40-720	$\rho$ del CH <sub>2</sub>
720-590	$\delta$ out-of-plane del gruppo OH alcoolico
705	$\delta$ C-H aromatico out-of-plane

## 7. Bibliografia

- [1] Abidi N., Hequet E. and Cabrales L.; *Applications of Fourier Transforms Infrared Spectroscopy to Study Cotton Fibres*; Fourier Transforms-New Analytical Approaches and FTIR Strategies; 89-114.
- [2] Angelucci S.; *L'arte contemporanea; Conservazione e Restauro; Contributi al " Colloquio sul restauro dell'arte moderne e contemporanea"*; Nardini Editore, 1994, 74.
- [3] Area M.C., Carvalho M.G., Ferreira P.J., Barboza O.M, Bengoechea D.I., *The influence of pulping and washing conditions on the properties of Eucalyptus grandis unbleached kraft pulps treated with chelants*; Bioresource Technology 101 (2010) 1877-1884.
- [4] Aydemir D., Gunduz G., Altuntas E., Ertas M., Sahin H.T end Hakky Alma; *Investigating changes in the chemical constituents and dimensional stability of heat-treated hornbeam and uludag fir wood*; BioResources 6 (2), 1038-1321
- [5] Bicchieri M.; *Chimica della cellulosa e metodi di studio della sua degradazione*; Consultato in data 16/10/2012 dal sito: <http://www.artericerca.com/testi/libri>.
- [6] Biliuta G., Frasc L., Stranad S. Harabagiu V., Coseri S., Oxidation of cellulose fibers mediated by non persistent Nitroxyl radicals, Journal of Polymer Science, Parte A: Polymer Chemistry; Volume 48, Issue 21, 2010, 4790-4799.
- [7] Bodirlau R., Teaca C.A., Spiridon I.; *Chemical modification of beech wood; effect on termal stability*; Bioresources 3(3), 2008, 789-800.
- [8] Bogdan J., Z. Dlugogorski, Kennedy, E. M., and Mackie J.C.; Mechanism of formation of volatile organic compounds from oxidation of linseed oil; Industrial & Engineering Chemistry Research. 2012, 51, 5653–5661.
- [9] Cabrera J., Paredes C., Urday E. y Santiago J.;

*Preparation y caracterizzazione de pelliculas de alcohol polivinilico conteniendo nanoparticulas de TiO<sub>2</sub>*; Revista iberoamericana de Polímeros, Volumen 8(4), 2007; pag 323-332.

[10] Calvini P.& Gorossini A.; *FTIR - Deconvolution Spectra of Paper Documents*, Restaurator - Internazionale Journal for the Preservation of Library and Archival Material, Volume 23, Issue 1, 2003, Pages 48–66.

[11] Cappeletto E., Tesi di laurea: *Studio chimico fisico per la caratterizzazione di documenti cartacei*; Relatore R. Ganzerla, Corso di laurea Specialistica in Scienze Chimiche per la conservazione ed il restauro; Facoltà in Scienze matematiche, fisiche e naturali. Anno accademico 2006/2007.

[12] Chadeaux C., Le Hô A., Bellot-Gurlet L., Reiche I.; *Curve-fitting micro-ATR-FTIR studies of amide I and II bands of type I Collagen in archaeological bone materials*; e-PS, 2009, 6, 129-137.

[13] Chang H; Chang S.T; *Modification of wood with isopropyl glycidyl ether and its effects on decay resistance and light stability*; Bioresource Technology 97, 2006, 1265-1271.

[14] Chiatone O.; Rava A. Conservare l'arte contemporanea; problemi, metodi, materiali, ricerche. Editura Mondadori Electa; Milano, 2005.

[15] Ciolacu D., Ciolacu F. end Popa V.I.; *Amorphous Cellulose – Structure and characterization*; Cellulose Chemistry and Technology, 45 (1-2), 2011, 13-21

[16] Ciolacu D., Kovac J., Kokol V.; *The effect of the cellulose – binding domain from Clostridium cellulovorans on the supramolecular structure of cellulose fibres*; Carbohydrate Research; Volume 345, Issue 5, 2010, 621-630.

[17] Coates J.; Interpretation of Infrared Spectra, a practical approach; Encyclopedia of Analytical Chemistry; Ed. R.A. Meyer, Chichester, 2000, 10815-10837.

- [18] Colombini M., Łucejko J.J., Modugno F., Ribechini F.; *Pirolisi analitica e spettroscopia di massa per la caratterizzazione dei legni archeologici bagnati*; Consultabile On-line dal sito: <http://www.cantierenavipisa.it/web-data/pdf/gradus/3.2-11impaginatocolonbini.pdf> in data di 17/11/2012.
- [19] Derikk M.; *Infrared Spectroscopy in conservation science*; The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1999.
- [20] Doménech-Carbó M.T., Miguel F. S., Castro E.A, Fuster-López L., *Study of behavior on simulation daylight of artist' acrylic and poly (vinyl acetate) paint films*; Anal Bioanal. Chem., 2011, 399:2921–2937.
- [21] Emandi A., Budrugaec P., Emandi I., Stanculescu I., Bugheanu P.; *The assessment of the decayed lime wood polymeric components by FG and FT-IR parameters correlation*, International Journal of conservation Science, Volume 1, Issue 4, 2010; 211-218.
- [22] Emandi A., Vasiliu C.I., P.Budrugaec end Stamatina I., *Quantitative investigation of wood composition by integrated FT-IR and thermogravimetric methods*, Cellulose Chemistry and Technology, 45 (9-10), 2011, 579-584.
- [23] Fang J.M., Fowler P.A., Tomkinson J., Hill C.A.S.; *The preparation and characterisation of a series of chemically modified potato starches*; Carbohydrate Polymers 47, 2002, 245-252.
- [24] Fenech A., Strlič M., Cigić I.K., Levart A., Gibson L.T., Gerrit de Bruin, Ntanos K., Kolar J., Cassar M., *Volatile Aldehydes in Libraries and Archives*, Atmospheric Environment 44, 2010, 2067-2073.
- [25] Franco di N., Pizzichini M. Rizzello, Rosso C., *Nuove tecnologie a membrana nei processi di disincrostazione della carta da macero. Sperimentazioni e valutazioni economiche*. ENEA, Roma, Consulto On-line dal sito: 2005

[http://plutone.sede.enea.it/produzione\\_scientifica/pdf\\_volumi/V2\\_005\\_Disinchiostroazione.pdf](http://plutone.sede.enea.it/produzione_scientifica/pdf_volumi/V2_005_Disinchiostroazione.pdf) in data di 21/12/2012.

[26] Ganzerla R., Gambaro A., Cappelletto E., Fantin M., Montalbani S.; Orlandi M.; *Characterization of selected paper documents from the archives of Palazzo Ducale (Venice), Italy using various analytical techniques*; *Microchemical Journal* 91, 2009, 70–77.

[27] Garside P. and Wyeth P., *Identification of Cellulosic Fibres by FTIR Spectroscopy I: Thread and Single Fibre Analysis by Attenuated Total Reflectanc*; *Studies in Conservation*, Vol. 48, No. 4, 2003.

[28] Giacchi G., Pizzo B., Santoni I.; *Caratterizzazione chimica del degrado di campioni di legno archeologico imbibito: confronto fra diverse tipologie di analisi*; Consulto On-line <http://www.cantierenavipisa.it/web-data/Pdf/Gradus/3.2-9impaginatoGiachi2.pdf> nel 18/10/2012.

[29] Gorassini A., Calvini P., Baldini A.; *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Analysis of Historic Paper Documents as a Preliminary Step for Chemometrical Analysis* CMA4CH 2008, Mediterranean Meeting Multivariate Analysis and Chemometry Applied to Environment and Cultural Heritage 2nd ed., Ventotene Island, Italy, Europe, 1-4 June 2008; Consulto On-linedal sito: [http://w3.uniroma1.it/cma4ch/08/!abstracts/A-Gorassini-Ora\(d3cv7zcv9ref\).pdf](http://w3.uniroma1.it/cma4ch/08/!abstracts/A-Gorassini-Ora(d3cv7zcv9ref).pdf) in data di 20/11/2012.

[30] Gorkum van R. and Bouwman E., *Alkyd paint and paint driers*. Consulto On-line dal sito: <https://openaccess.leidenuniv.nl/bitstream/handle/1887/2309/01.pdf?sequence=2> in data di 17/10/2012.

[31] Gruchow F., Machill S., Thiele S., Herm C., Salzer R.; *Imaging FTIR spectroscopic investigation of Wood: paint interface of aged polychrome art objects*; *e-PS*, 2009, 6, 145-150.

- [32] Hinterstoisser B. e Salmèn I.; *Two-dimensional step-scan FTIR: a tool to unravel the OH-valency-Range of the spectrum of Cellulose I*; Cellulose 6, 1999, 251-263.
- [33] Hofstetter K.,Hinterstoisser H. and Salmèn L.; *Moisture uptake in native cellulose, The roles of different hydrogen bonds: a dynamic FT-IR study using Deuterium Exchange*; Cellulose 2006,13:131-145
- [34] H.J. Hübschmann ;*Handbook of GC/Ms,Fundamentals and applications* ; Wiley-VCH Verlag Gmhh & Co, KGaA, Weinheim, 2009, Consultabile On-line dal sito: <http://www.nist.gov/srd/nist1a.html> in data di 11/01 2013.
- [35] Iannuccelli S., Sotgiu S.; *Gellano: presupposti teorici,metodologia applicativa e verifica analitica*; Quaderno N.11/Cesmar7, Editura Il Prato, Saonara, 2012.
- [36] Kondo T.; *The assignment of IR absorption bands due to free hydroxyl groups in cellulose*; Cellulose, 1997, 281-292.
- [37] Lattuati-Derieux A., Bonnassies-Termes S., Lavédrine B. *Identification of volatile organic compounds emitted by a naturally aged book using solid-phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry*; Journal of Chromatography A, 1026, 2004, 9–18.
- [38] Lattuati-Derieux. A, Alexandre V. , Bonnassies S. Terme S.B. and Regert M.; *Development of a non-destructive SPME-GC/MS method for the characterisation of volatile organic compounds emitted by art objects in the cultural field with application to conservation materials, archaeological substances and graphic documents*; Consulto On-line dal sito:[http://www.eu-artech.org/files/Ext\\_ab/Lattuati\\_Derieux.pdf](http://www.eu-artech.org/files/Ext_ab/Lattuati_Derieux.pdf) in data di 21/10/2012.
- [39] Learner T.J.S.; *Analysis of Modern Paint*, The Getty Conservation institute, Los Angeles, 2004.
- [40] Learner T.J.S.; *Modern paints uncovered; proceeding from the modern paints uncovered*; Symposium Organized Bt the

Getty Conservation Institute, Tate, and the National Gallery of Art, Tate Mode, Getty; 2007.

[41] Lee M.S.; *Mass Spectrometry Handbook*; John & Sons, Inc. 2012, United States of America. Consulto On-line dal sito: <http://www.nist.gov/srd/nist1a.html> in data di 17/01/2013.

[42] Łojewski T., Sawoszczuk T., Łagan J. M., Zięba K, Bara´ Łojewska A, *Furfural as a marker of cellulose degradation. A quantitative Approach*, Applied Physics A, (2010) 100: 873–884.

[43] Łojewska J., Lubanska A., Mikowiec P., Łojewski T; Proniewicz L.M.; *FTIR in situ transmission studies on the kinetics of paper degradation via hydrolytic and oxidative reaction paths*; Appl. Phys. A 83, 2006, 597–603.

[44] Mallègol J., Gardette J.L., and Lemaire J., Long-term Behavior of Oil-Based Varnishes and Paints. 2. Fate of Hydroperoxides in Drying Oils, *Ibid.* 77, 2000, 249–255, Consultato On-line dal sito: <http://lib3.dss.go.th/fulltext/Journal/J.AOCS/J.AOCS/2000/no.3/mar2000vol77,no3,p249-255.pdf> in data di 18/11/2012.

[45] Marèchal Y., Chanzy H. *The hydrogen bond network in  $\beta$  cellulose as observed by infrared spectroscopy*; Journal of Molecular Structure, Volume 523, Issues 1-3, pages 183-196.

[46] Muizebelt W.J., Hubert J.C., Nielen M.W.F., Klaasen R.P., K.H. Zabel; Crosslink mechanisms of high-solids alkyd resins in the presence of reactive diluents; *Progress in Organic Coatings* 40, 2000, 121–130.

[47] Miguel F. S., Doménech-Carbó M.T., Fuster-López L., Mecklenburg M.F., Rey S.M.; *Identification of additives in poly (vinylacetate) artist's paints using PY-GC-MS*; Anal Bioanal Chem (2010) 397:357–367.

[48] Müller G.M.; *FTIR-ATR spectroscopic and FTIR-fpa microscopic investigations on panel board production process using Grand fir (*Abies grandis* (Douglas ex D)Lindl.) and*

*European Beech (Fagus Sylvatica L.)*, Göttingen, 2008, Consulto On-line dal sito: <http://ediss.uni-goettingen.de/handle/11858/00-1735-0000-0006-B10E-4> .in data di 24/09/2012.

[49] Olsson A., Bjurhager I., Gerber L., Sundberg B., Salmén L.; *Ultra-struttural organization of cell wall polymers in normal end tension wood of aspen revealed by polarisation FTIR microspectroscopy*; *Planta*, 2011, 233:1277-1286.

[50] Ormsby B., Kampasakall E., Miliani C., Lerrner T.; *An FTIR-based exploration of the effects of wet cleaning treatments on artist's acrylic emulsion paint film*, *e-PreservationScience*, 2009, 186-195.

[51] Oyman Z. O., *Today environmentally friendly catalysts for alkyd coating*; Printed by Printpartners Ipskamp, Enschede, The Netherlands, 2005, Consultato On-Line dal sito: <http://alexandria.tue.nl/extra2/200510790.pdf> nel 25/01/2012.

[52] Pandey K.K.; *A study of chemical structure of soft and hardwood polymers by FTIR spectroscopy*; *Journal of Applied polymer Science* (1999) Vol. 71, 1969-1975.

[53] Pandey K.K., Pitmanfm A.J.; *FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and whit-rot fungi*; *International Biodeterioration & Biodegradation* 52 ,2003,151 – 160.

[54] Pettersen.C. R. ; *The Chemical Composition of Wood – Consultato On-line dal sito* :<http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf1984/pette84a.pdf> in data di 11/11/2012.

[55] Piedemonte E., *La carta. Storia, produzione, degrado, restauro*; Marsilio Editori,Venezia, 2008.

[56] Pintusa V., Schreiner M., Weia S.; *Photochemical degradation study of polyvinyl acetate paints used in artworks by Py–GC/MS*; *Journal of Analytical e Pirolisi Applicata*, 97 (5), 2012, 158-163.

- [57] Pinzari F., *Scienza e ricerca per I beni culturali; Microscopia elettronica a Scansione e microanalisi*, Editore Gangemi SPA, Roma, 2008
- [58] Pinzari F., Zotti M., De Mico A., Calvini P.; *Biodegradation of inorganic components in paper documents: Formation of calcium oxalate crystals as a consequence of Aspergillus terreus Thom growth*, *International Biodeterioration & Biodegradation* 64, 2010, pag. 499-505.
- [59] Piras C, *Colla: tipi e modi di impegno*; Piras C., relazione finale, 7° Corso di tecnologia per i tecnici cartari, 1999/2000, Consultato dal sito: [www.fcs.sanzeno.org/.../20-tesine-7-corso-cartari](http://www.fcs.sanzeno.org/.../20-tesine-7-corso-cartari) nel 17/11/2012
- [60 ] Ploeger R., Scalorone D., Chiatone O.; *The characterization of commercial artists'alkyd paints*; *Journal of cultural Heritage*; Vol.9, Issue 4, settembre-dicembre 2008, pag. 412-419.
- [61] Ploeger R., Musso S., Chiantore O.; *Contact angle measurements to determine the rate of surface oxidation of artists' alkyd paints during accelerated photo-ageing*; *Progress in Organic Coatings* 65, 2009, 77–83.
- [62] Pucali A., *Aniocità in testa macchina*, 10° Corso di tecnologia per i tecnici cartari, 2002/2003, Consultato On-line dal sito:  
[http://scuolagrafica.sanzeno.org/index.php?option=com\\_rokdownloads&view=file&id=382:pucali](http://scuolagrafica.sanzeno.org/index.php?option=com_rokdownloads&view=file&id=382:pucali) in data di 16/10/2012.
- [63] Pucetaite M.; *Archaeological wood from the Swedish vasa studied by infrared microscopy*; Faculty of Science Lunds, Master project, Consultato On-line dal sito:  
<http://lup.lub.lu.se/luur/download?func=downloadFile&recordId=2297786&fileId=2297795> in data di 11/11/2012.
- [64]] Rencoret J., Gutierrez A. and Jose C. del Río; *Lipid and lignin composition of woods from different eucalypt species*, *Holzforschung*, Vol. 61,2007,. 165–174.

- [65] Santos R. B., Capanema E.A., Balakshin M.Y., Chang H., and H. Jameel; *Lignin Structural Variation in Hardwood Species; Journal of Agricultural and food Chemistry*, 2012, 60, 4923-4930.
- [66] Schwanninger M., Rodrigues J.C., Pereira H., Hinterstoisser B.; Elvieser; *Effects of short-time vibratory ball milling in the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose; Vibrational Spectroscopy* 36 2004, 23-40.
- [67] Segura J., Ventura R., Pascual J.A., *Current strategic approaches for the detection of blood doping practices; Forensic Science International; Volume 213, Issues 1–3, 10 December 2011, Pages 42–48.*
- [68] Sesini D.; *Le sostanze di carica; Scuola Interregionale di Tecnologia per tecnici Cartari XI corso di tecnologia per tecnici cartari; edizione 2003/2004; Consulto On-line dal sito [http://scuolagrafica.sanzeno.org/index.php?option=com\\_rokdownloads&view=file&Itemid=&id=396:barbieri](http://scuolagrafica.sanzeno.org/index.php?option=com_rokdownloads&view=file&Itemid=&id=396:barbieri) in data di 18/12/2012.*
- [69] Shashoua Y; *Conservation of plastic; Materials science, degradation and preservation; Elsevier / Butterworth-Heinemann 2008, Slovenia; Consultato On-line dal sito: <http://books.google.it/books?id=cyRLvbEFosQC&printsec=frontcover&hl=it#v=onepage&q&f=false> in data di: 18/10/2012.*
- [70] Sibout R., Eudes A., Mouille G., Pollet B., Lapiere C., Jouanin L., Séguin A.; *Cinnamyl alcohol dehydrogenase–C and are the Primary Genes Involved in Lignin; Biosynthesis in the Floral Stem of Arabidopsis; Plant Cell. 2005 July; 17(7): 2059–2076*
- [71] Siracusa G. ; Aloini G., Miranda E; *Il legno; Università degli studi di Catania; Facoltà di ingegneria; Corso di Laurea in Ingegneria Meccanica; Corso di Tecnologia di chimica applicata; Consulto on-line dal sito: [www.dmfci.unict.it/siracusa/web1/materiale\\_didattico/l5.pdf](http://www.dmfci.unict.it/siracusa/web1/materiale_didattico/l5.pdf) in*

data di 19/11/2012.

[72] Siroky J., Blackburn R.S., Bechtold T.; Taylor J., White P.; *Attenuated total reflectance Fourier-transform Infrared Spectroscopy analysis of crystallinity changes in lyocell following continuous treatment with sodium hydroxide*; Cellulose, 2010, 17:103-115

[73] Spiridon I., Bodirlau R. and Teacă C.A.; *Chemical investigation of tree species in temperate forest in east-northern Romania*, BioResources 2 (1), 41-57.

[74] Spiridon. I., Teaca C., Bodirlau R.; *Preparation and characterization of adipic acid-modified starch microparticles/plasticized starch composite films reinforces by lignin*; Journal of Materials Science, 2011, 46:3241–3251

[75] Spiridon I., Teaca C.A., Bodirlau R., Bercea M.; *Polym Environ; Behaviour of cellulose reinforces cross-linked composite films made with tartaric acid modified starch microparticles*; Journal of Polymers and the Environment; DOI10.1007/s10924-012-0498-2

[77] Strlič M., Kralj Cigić I., Kolar J., G. de Bruin and Pihlar B.; *Non-Destructive Evaluation of Historical Paper Based on pH; Estimation from VOC Emission*, Sensorz 2007, 7, 3136-3145.

[78] Villavecchia V. G., Eigenmann G.; *Nuovo dizionario di merceologia e chimica applicata*, Ulrico Hoepli Editore S.P.A, Milano, 1976.

[79] Vircolici M., Aplicații GC/MS pentru caracterizarea matricilor organice iradiate; Universitatea din Bucuresti, Facoltatea de chimie, Catedra d chimie analitica, 2011, Consulto On-line dal sito: [http://www.irasm.ro/arcon/pub/sa1\\_ifin.pdf](http://www.irasm.ro/arcon/pub/sa1_ifin.pdf) il 15/11/2012.

[80] Willard E., Schultz T.P. and Kalasinsky V.F; *Infrared study of Lignin: Reaxamination of Aryl-Alkyl ether C-O stretching peak assignments*; Holzforschung Vol.46, 1992, Nr.6, 523-528.

[81] Xu Q.H. , Wang Y.P., Qin M.H., Fu Y.J. , Li Z.Q., Zhang

F.S. , Li J.H., *Fiber surface characterization of old newsprint pulp deinked by combining hemicellulase with laccase-mediator system*; Bioresource Tecnologia Volume 102, Issue 11 , 2011, 6536-6540.

[82] Yildiz S., Gümü Kaya E.; *The effect of termical modification on crystalline strutture cellulose in soft and hardwood*; Elvesier, Buildin and Environment 42, 2007, 62-67.

[83] Yldirim Erbil H., *Vynil acetate emulsion polymerization and copolimerisation with acrilic monomer*, Crc PRESS llc, 2000, Unites States of America.

[84] Zappala A., *Memoria è futuro dei documenti su carta; preservare per conservare*, Editura Forum, Udine, 2002, 206-221.

[85] Zhou G., Taylor G. end Polle A.; *FTIR-ATR- based prediction and modelling of lignin and energy contents reveals independent intra-specific variation of these trait in bioenergy poplars*; Plant Methods 2011, 7:9;Consulto On-line dal sito: <http://www.plantmethods.com/content/7/1/9> il 18/10/2012.

[86] Zhou G., Taylor G. end Polle A., *FTIR-ATR-based prediction and modelling of lignin and energy contents reveals independentintra-specific variation of these traits in bioenergy poplars*; et al. Plant Methods 2011, 7:9; Consulto On-line dal sito: [http://www.plantmethods.com/content/7/1/9Taylor3 and A. Polle1\\* in data di 18/10/2012](http://www.plantmethods.com/content/7/1/9Taylor3 and A. Polle1* in data di 18/10/2012).

## 8. Sitografia

[w1] <http://it.aranceles.org/taric/10719/>

[w2] <http://www.irug.org/documents/irug2>.

[w3 ] <http://xoomer.virgilio.it/pfcalvini>

[w4][http://www.dcfе.unimi.it/aula\\_terminali/VIBNMOD/VIB\\_ETYL/index.ht](http://www.dcfе.unimi.it/aula_terminali/VIBNMOD/VIB_ETYL/index.ht)

[w5] <http://en.wikipedia.org/wiki/Tackifier>

[w6] <http://www.pslc.ws/italian/emulsion.htm>

[w7]<http://www.vinavil.com/public/1/SchedeTecniche/scheda0tecnica%202603l%20nov.2011.pdf>

[w8] [http://www.gianniberti.it/Editoriali/Polimeri\\_in\\_Emulsione/990741180.pdf](http://www.gianniberti.it/Editoriali/Polimeri_in_Emulsione/990741180.pdf)

[w9]<http://www.cci-icc.gc.ca/symposium/2011/Paper%202%20-%20Cannon%20-%20English.pdf>

[w10] [http://biotech.pd.cnr.it/posters/biotech\\_2/linea\\_11.pdf](http://biotech.pd.cnr.it/posters/biotech_2/linea_11.pdf)

[w11] <http://en.wikipedia.org/wiki/Phytan>

[w12] [http://it.wikipedia.org/wiki/Processo\\_Kraf](http://it.wikipedia.org/wiki/Processo_Kraf)

[w13] <http://www.nist.gov/srd/nist1a.html>.

## **9. Ringraziamenti**

A conclusione di questo importante lavoro desidero ringraziare tutti coloro che mi hanno permesso di raggiungere questo risultato. In particolare:

per il sostegno nella ricerca i professori Andrea Gambaro, Rossana Chiggiato, insieme a Paolo Calvini e Renzo Ganzerla;

per l'opportunità di lavorare sull'opera e di prendere contatto con l'artista e quanti hanno collaborato alla conservazione ed esposizione dell'opera don Gianmatteo Caputo;

per il sostegno morale e l'incoraggiamento la mia famiglia d'origine e la mia "famiglia italiana", insieme alla persona che mi sta più a cuore.