



Università
Ca'Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale
in Chimica e Tecnologie Sostenibili

Tesi di Laurea

**Caratterizzazione chimico-fisica di diversi
supporti cartacei (per la scrittura)
e loro interazione con inchiostro di galla
in prove di invecchiamento simulato**

Relatore

Alessandra De Lorenzi

Laureando

Amedeo Dal Fabbro
Matricola 849780

Anno Accademico

2020 / 2021

Indice

1. Scopo della Tesi
2. Supporti per la scrittura
 - 2.1 carta
 - 2.2 pergamena
3. Inchiostro Ferrogallico
4. Interazione e degrado
 - 4.1 ossidazione
 - 4.2 idrolisi
 - 4.3 interazione della carta con il ferrogallico
 - 4.4 pergamena
 - 4.5 interazione della pergamena con il ferrogallico
5. Preparazione
 - 5.1 campioni
 - 5.2 inchiostri
6. Tecniche di indagine
7. Caratterizzazione
 - 7.1 supporti
 - 7.2 inchiostri
8. Invecchiamento simulato
9. Caratterizzazione ATR
10. Analisi dei dati
11. Caratterizzazione SEM
12. Bibliografia
13. Sitografia

1. Scopo della tesi

Il presente studio si prefigge di determinare una procedura di indagine per l'individuare il degrado su supporti da scrittura attraverso studi di invecchiamento simulato a diverse tempistiche e modalità. Sono stati usati, su campioni di carta filtro e pergamena, due inchiostri prodotti in laboratorio con tecniche del XV secolo e uno di origine commerciale. Attraverso la tecnica non distruttiva ATR si sono analizzate le zone spettrali atte ad evidenziare i possibili meccanismi di degrado con i relativi meccanismi coinvolti. Questa procedura potrebbe costituire un punto di partenza per lo studio di campioni storici.

2. Supporti per la scrittura

I supporti principalmente utilizzati in questo lavoro di tesi sono stati la carta e la pergamena.

2.1) Carta

In Europa la carta giunse solo nel XII secolo con le invasioni arabe, inizialmente soprattutto in Sicilia e in Spagna, ma la sua storia deve moltissimo ai cartai italiani di Fabriano, un piccolo comune delle Marche, che nel XII secolo iniziarono a fabbricarla utilizzando stracci di lino, canapa e cotone. In realtà, all'inizio venne considerata come un prodotto di basso livello se paragonato alla pergamena, al punto che in un editto del 1221 l'Imperatore del Sacro Romano Impero Federico II ne proibì l'utilizzo per gli atti pubblici. Ma questo provvedimento non riuscì a fermare la diffusione della carta a tutti i livelli, perché era pratica ed economica. A partire dal Trecento, la produzione cartaria iniziò a diffondersi anche in altri paesi europei, e alla fine del Quattrocento, con l'invenzione della stampa a caratteri mobili, mostrò una notevole crescita. La scoperta dell'America e la successiva colonizzazione europea portò la produzione della carta anche nel Nuovo Mondo [1s]. La produzione attuale viene prodotta dalla polpa del legno (contenente quindi anche emicellulosa e lignina) [2].

La cellulosa, principale costituente delle membrane delle cellule vegetali, si ottiene per copolimerizzazione di monomeri di D-glucosio legati insieme da legami β 1,4 glicosidici unendo insieme il C(1) al C(4) in posizione equatoriale permettendo così la formazione di una molecola lineare (differentemente dall'amido che presenta strutture ramificate).

Nella figura 1 si possono vedere i monomeri di glucosio legati insieme a formare la struttura della cellulosa. Vengono evidenziati i legami a idrogeno inter e intra molecolari e la catena di polimerizzazione caratterizzata dall'assenza di gruppi terminali.

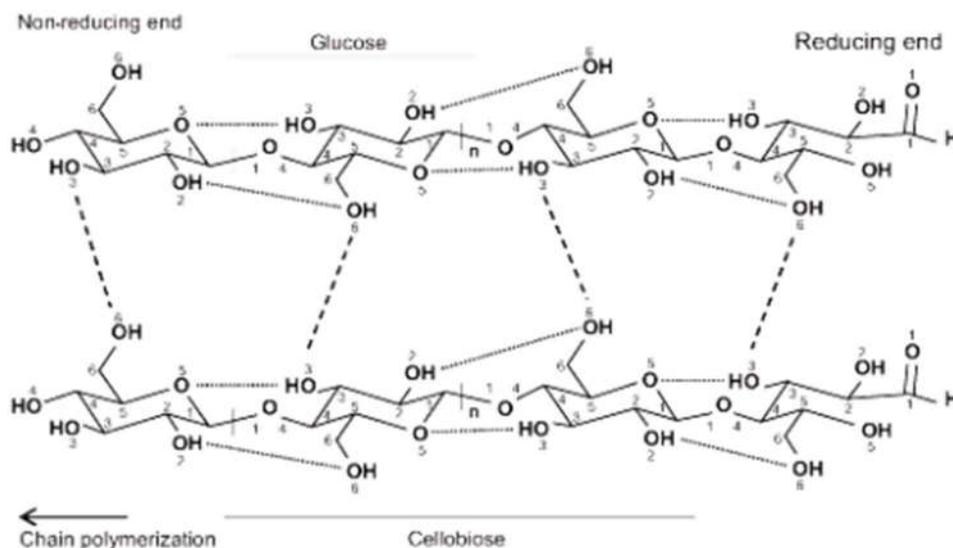


Figura 1 struttura cellulosa, a tratteggio legami idrogeno inter e intra molecolari da [10]

Nella figura due si possono vedere le diverse strutture con cui si può presentare la struttura

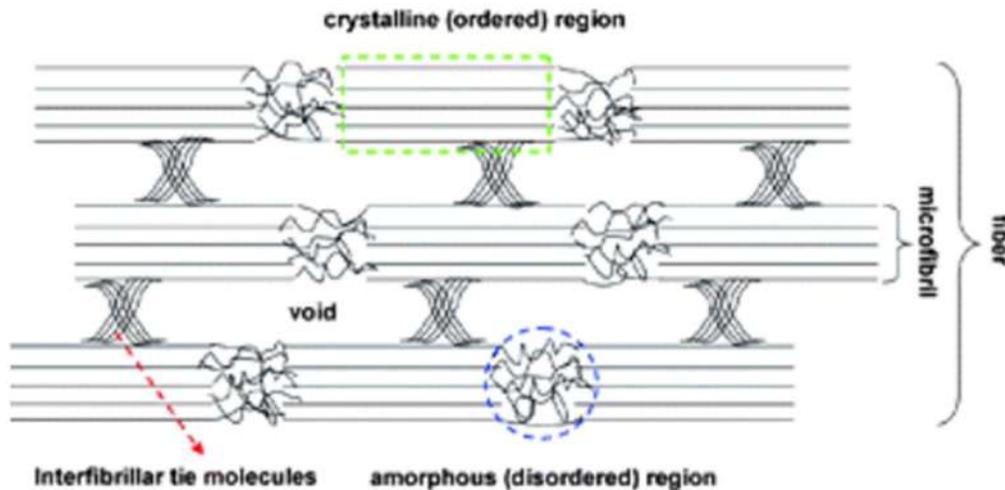


Figura 2 da [10] zona cristallina in verde, zona amorfa in blu

della cellulosa, nel riquadro verde la struttura cristallina costituita da catene ordinate di monomeri mentre in blu sono evidenziate le strutture amorse. Tra le microfibre sono presenti dei legami per tenerle legate.

2.2) Pergamena

Secondo quanto riporta Plinio il Vecchio (Naturalis Historia liber XIII) la pergamena sarebbe stata introdotta nel II sec a.C. in sostituzione del papiro, proveniente dall'Egitto. Essa rimase fino al Medioevo come principale materiale da scrittura per essere poi sostituito dalla carta, anche se il suo utilizzo venne mantenuto, a causa della sua durezza nel tempo, nei documenti ufficiali e nelle rilegature dei libri [1]. Questo tessuto post mortem viene ottenuto dalla pelle di animale (principalmente capra) lisciviata a freddo con calce dopo lavaggio con acqua bollente per rimuovere i peli e infine lasciata seccare sotto tensione su dei telai. Presenta due lati: il "corium" o lato carne corrispondente alla parte interna di più pregevole fattura e chiarezza e il "grain" o lato pelo corrispondente al lato esterno.

Chimicamente la pergamena è costituita da fibre di collagene, ovvero la principale proteina del tessuto connettivo, molto stabile e resistente. Esso è costituito dalle sequenze amminoacidiche, composte principalmente da glicina, prolina e idrossipolina. Questi amminoacidi, legati fra loro attraverso legami peptidici (dati dalla condensazione di un gruppo amminico $-NH_2$ e di uno carbossilico $-COOH$), vanno a realizzare delle lunghissime catene che prendono il nome di polipeptidi, caratterizzati da una conformazione spaziale a elica [2s].

3. Inchiostro ferrogallico

Mettendo in sospensione in acqua frammenti organici bruciati furono ottenuti i primi inchiostri che producevano una scrittura nera ma facilmente dilavabile dagli agenti atmosferici. Attraverso l'aggiunta di essenze arboree (bacche, escrescenze, foglie) veniva prolungato il fissaggio sul supporto. Il più famoso tra questi è sicuramente l'inchiostro ferrogallico (prime tracce già nell'età romana) ottenuto mediante l'estrazione dell'acido gallotannico dalle galle di quercia o di altri alberi. Le diverse ricette diffuse in Occidente già del XV secolo, prevedevano l'aggiunta successiva di altri elementi, tra cui la gomma arabica come addensante e il vetriolo romano (solfato ferroso Fe_2SO_4) che permetteva la comparsa del caratteristico colore bruno/nerastro. Diversi ricercatori si sono cimentati nella produzione di questi inchiostri [9] [7] [11], aggiungendo altri componenti oppure cambiando solvente. La facilità di preparazione, la permanenza nel supporto e la "buona scrittura" hanno permesso un suo uso che si è protratto fino agli inizi del XX secolo [5]. Gli ingredienti minimi necessari erano: tannini, vetriolo romano, gomma arabica e un mezzo dove far avvenire l'estrazione (acqua, vino, alcol).

I tannini si dividono in condensati (flavonoidi) e idrolizzabili, tra cui i più semplici sono i gallotannini e per questo si veda la figura 3 dove è riportato l'acido gallotannico.

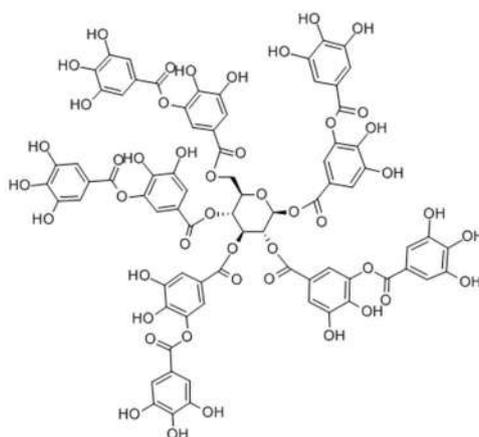
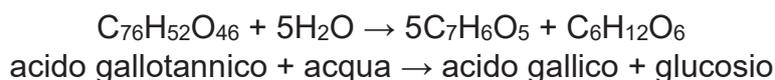


Figura 1 acido gallotannico



La separazione per idrolisi e la produzione di acido gallico necessario per la reazione con il ferro è dovuta all'enzima tannasi liberato dai funghi presenti sulle galle. La reazione di complessazione con rilascio di $2H^+$ permette di formare il gallato di ferro(II) e questo a sua volta ossidandosi genera il gallato di ferro(III) e acqua [3s].

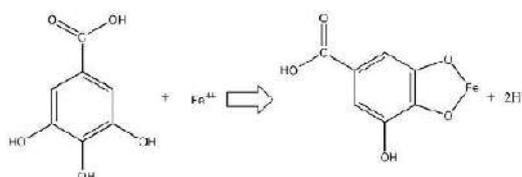


Figura 2 da [3s] formazione gallato di Fe (II)

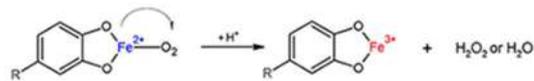


Figura 3 formazione gallato di Fe(III) da []

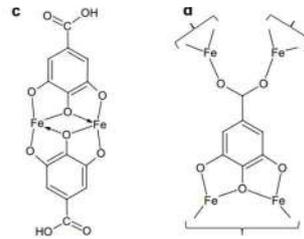


Figura 4 strutture proposte per il gallato di ferro(III) da [14]

La soluzione risultante presenta una acidità relativa dovuta alla presenza di ioni H_3O^+ . Con il termine di coppersa o vetriolo romano, citato nelle ricette del Quattrocento, veniva indistintamente indicato sia il solfato di ferro che il solfato di rame, ma da studi di Diaz Hidalgo et al. [17] si è visto come il rame da solo non consenta la formazione del colore nero. Nelle attuali classificazioni di mineralogia viene definito come melanterite (ferro solfato eptaidrato) e tipicamente veniva utilizzato quello verde/blu.



Figura 3 cristallo di melanterite da [4s]

Questo una volta ossidato permette un passaggio dal colore marrone ad un nero che si imprime sul supporto.

La gomma arabica è un polisaccaride naturale derivato dall'albero della Acacia Senegal e viene utilizzata per stabilizzare le emulsioni e renderle più dense agevolando così la scrittura. Previene inoltre la precipitazione del ferro gallato essendo un colloide [6].

Tipicamente la sua dissoluzione può essere fatta sotto lieve riscaldamento (circa 50 gradi) per ridurre la viscosità o infine utilizzando acidi o sali.



Figura 4 da [5s] gomma arabica dall'albero

Il solvente utilizzato è nella maggior parte dei casi acqua, ma a questa possono essere aggiunti vino, aceto o altre sostanze alcoliche per prevenire eventuali muffe prodotte nell'infusione e per migliorare l'attività estrattiva dell'acido gallico [19].

4. Degradazione ed interazione

A parte i casi dove intervengono fenomeni biologici quali muffe e batteri, i possibili agenti di degradazione della carta sono i meccanismi ossidativo ed idrolitico che coinvolgono i gruppi ossidrilici e i legami β 1,4 glicosidici [5] [10].

4.1 ossidazione

La notevole presenza di gruppi idrossilici del monomero glucosio rende la carta molto sensibile a questo tipo di meccanismo, andando a produrre aldeidi, chetoni e acidi carbossilici. Può avvenire sia normalmente che attraverso la presenza di radicali liberi, dalla presenza di ossigeno o di altri fattori quali la luce solare o da specifici componenti chimici. Nella figura 4 sono evidenziati i processi ossidativi che può subire la cellulosa nei suoi legami idrossilici.

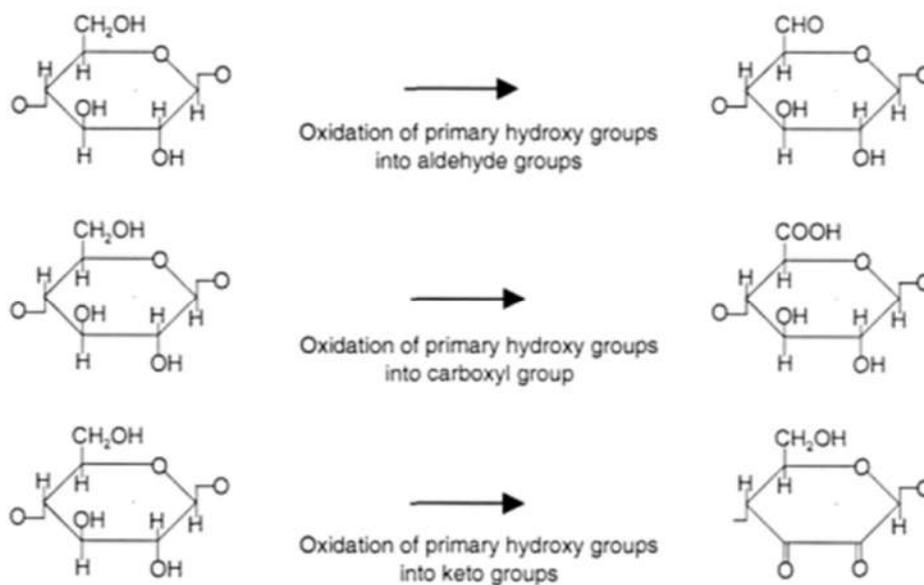


Figura 5 meccanismi ossidativi da [10]

Una ulteriore ossidazione può infine portare alla rottura dell'anello del monomero glucosio producendo due funzioni carbossiliche.

4.2 idrolisi

Nella figura 5 viene indicato l'azione compiuta dall'acqua nel processo di idrolisi con conseguente rottura del legame β 1-4 glicosidico.

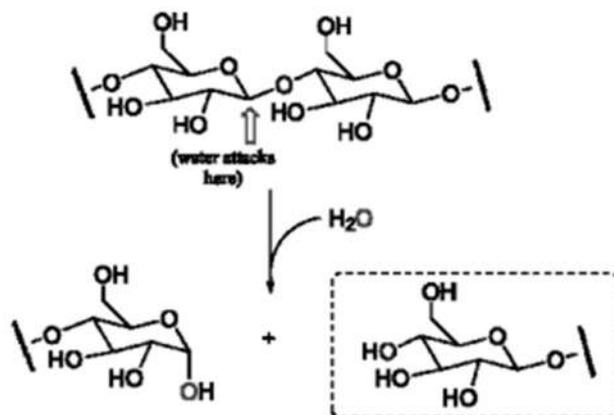


Figura 6 meccanismi idrolitici da [10]

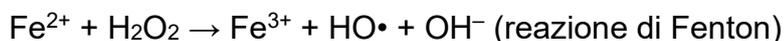
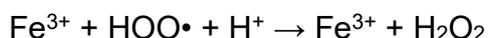
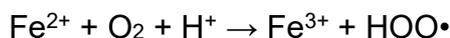
L'acqua gioca un ruolo chiave nella formazione dei legami a idrogeno data la grande idrofilicità della carta. La struttura di quest'ultima può essere cristallina o amorfa in base al tipo e al numero di legami intermolecolari. Questo meccanismo di degrado produce delle variazioni della cristallinità [17] andando così a produrre nuovi gruppi terminali. L'idrolisi può avvenire sia in condizioni acide che basiche con una diminuzione del grado di polimerizzazione DP.

4.3 interazione carta

L'interazione con l'inchiostro ferrogallico, può essere di due nature:

a) reazione tra acido gallico e il Fe_2SO_4 , dove il ferro complessandosi porta alla produzione, come prodotto secondario, di acido solforico. La formazione di acido solforico induce l'idrolisi mediata da acidi per il valore molto basso del pH.

b) migrazione di ioni ferro liberi (non legati all'acido gallico) che, come metalli di transizione, inducono l'ossidazione con dei meccanismi a catena (vedere Wagner 2004). Le ricette che si sono susseguite nei secoli non prevedevano un rapporto stechiometrico, bensì un eccesso di Fe che portava frequentemente a processi di questo tipo [10].



La sopracitata reazione di Fenton che coinvolge un Fe(II) e l'acqua ossigenata produce un radicale OH che attaccando la cellulosa porta ad una rottura dei legami con la formazione a livello macroscopico di buchi. I radicali celluloseici che vengono prodotti reagiscono fra loro formando un numero maggiore di legami trasversali andando così ad abbassare notevolmente la struttura del supporto rendendolo friabile (carta infeltrita) [3s].

4.4 pergamena

La durezza di questo supporto dipende soprattutto dai processi di pulitura e di raschiatura cui è sottoposta la pelle ma anche dal tipo e dalle condizioni dell'animale. I

processi di degrado che vanno ad instaurarsi prendono il via proprio dai difetti prodotti durante le fasi di preparazione.

Principalmente, ad esclusione dei processi biologici, avvengono due tipi di processi [14]:

a) idrolitici che ridimensionano le strutture secondarie terziarie delle proteine

b) ossidativi che rompono i legami C-N o alterano i gruppi laterali funzionali.

I processi ossidativi di rottura sono causati da calore, luce umidità e vanno a colpire le tre eliche del collagene legate insieme da legami ad idrogeno e forze di van der Waals.

Durante questi processi di ossidazione, il collagene si rompe in frammenti caratterizzati da ammidi acide o derivati chetonici acidi producendo una diminuzione del peso molecolare e un indebolimento della stabilità fisica della pelle. Questo comportamento aumenta con la temperatura [18].

Sottoporre questo supporto ad aria secca con temperature inferiori ai 100°C porta a deformazioni strutturali a livello macroscopico come variazioni di colore, dimensioni e rigidità. Comportamento opposto si ottiene mediante l'umidità che porta ad una completa degradazione [1].

La denaturazione viene aggiunta come ulteriore forma di degrado da [20] che porta alla conversione del collagene in gelatina.

Nei processi idrolitici sia la reazione con H_3O^+ che OH^- , contenuti nell'acqua, provoca delle reazioni elettrofile e nucleofile con i peptidi.

Nella figura 6 vengono schematizzati i tipici processi di degrado che possono essere subiti dalla pergamena.

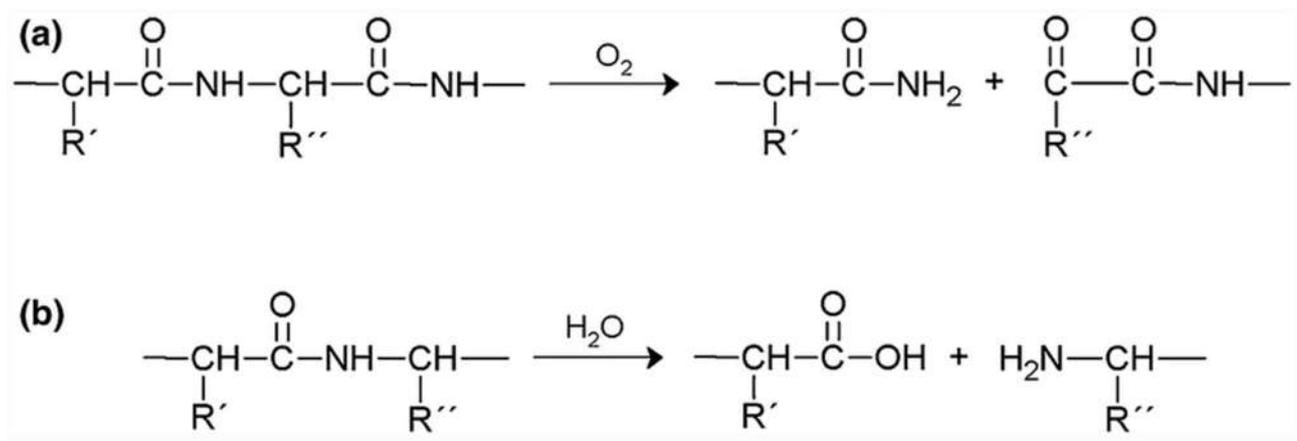


Figura 7 da [18] processi di degrado della pergamena a) ossidazione, b) idrolisi

4.5 interazione della pergamena con il ferrogallico

I tannini idrolizzabili sono noti per legarsi al collagene e stabilizzarlo, la presenza dell'inchiostro genera però un ambiente acido che va ad acuire l'effetto idrolitico andando così a compromettere le strutture secondarie e terziarie delle proteine [14].

5. Preparazione dei campioni

5.1 supporti

Sono stati utilizzati campioni di carta filtro (cartafiltro di cellulosa pura Labor ditta Cordenons, articolo 192 lotto 8403 – grammatura 67 gsm) e pergamena di pelle di capra [8s] (rettangolari di 7x4 cm⁻¹).

5.2 inchiostri



Figura 8 galle di quercia (Quercus Infectoria) e particolare con insetto

Per la preparazione dell'inchiostro ferrogallico sono state utilizzate delle noci di galla di quercia della Kremer Pigmente (figura 7) caratterizzate da una parete molto dura, contenenti una elevata concentrazione di tannini. L'imenottero femmina (*Cynips Tinctoria*) forando le gemme depone all'interno le sue uova e in alcuni casi si è trovato il parassita presente all'interno (figura 4). Le galle raccolte quando l'insetto è già fuggito vengono definite "bianche" e conservano una quantità di tannini inferiore, mentre quelle definite "verdi" hanno una concentrazione maggiore.

Sono stati realizzati due inchiostri seguendo le ricette originali: il primo dal manoscritto H-490 conservato presso la Facoltà di Medicina di Montpellier e risalente al periodo 1469-1480) [7]

Ricetta inchiostro Montpellier:

galle 1.43 g

acqua 50 mL

gomma arabica e solfato ferroso 0.95 g

Le galle sono state a tenute in infusione per 3 giorni, il volume dell'infusione ottenuta è stato ridotto a $\frac{1}{4}$ del valore iniziale mediante bollitura. La soluzione è stata filtrata eliminando il particolato dopo averla lasciata raffreddare. Si sono aggiunti prima la gomma arabica e poi il solfato ferroso. La dissoluzione della gomma ha richiesto un agitatore con ancoretta e un riscaldamento di 50°C.

Il liquido ottenuto è risultato di un nero deciso e di un'elevata viscosità.

Per produrre il secondo inchiostro si sono seguite le indicazioni riportate in [ss] e tratte dal libro di Giovambattista Palatino calligrafo romano risalenti al 1541:

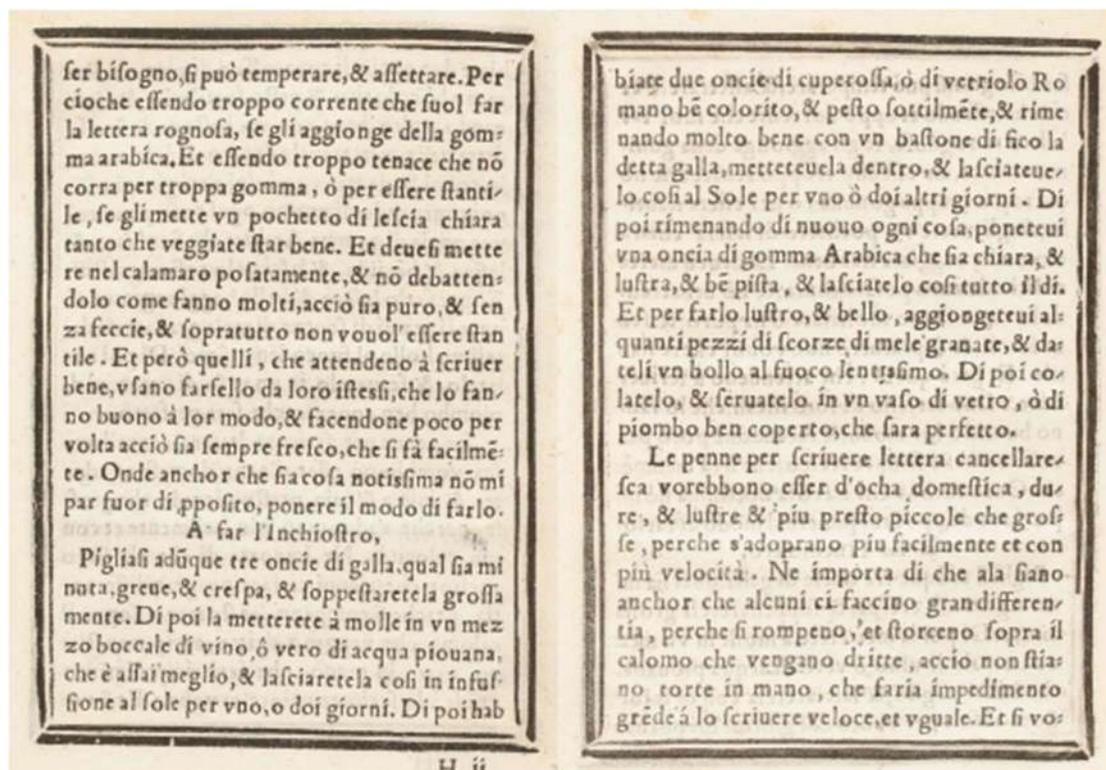


Figura 9 da [7s] A far l'inchiostro 1541

Ricetta inchiostro Palatino

galle 90 g

acqua distillata 750 cc

gomma arabica e solfato ferroso 50 g/L acqua

Le galle sono state a tenute in infusione per 21 giorni. La soluzione è stata filtrata eliminando il particolato dopo averla lasciata raffreddare. Come nel caso precedente, si sono aggiunti prima la gomma arabica e poi il solfato ferroso. La dissoluzione della gomma ha richiesto un agitatore con ancoretta e un riscaldamento di 50°C.

Il liquido ottenuto è risultato di un colore blu/nero con una debole viscosità.

Al fine di monitorare l'evoluzione temporale di estrazione dell'acido gallotannico [8] in acqua è stato analizzato il pH per l'infusione dell'inchiostro Palatino:

giorno infusione	tempo (hr)	pH
0	Preparazione	4.27
1	24	4.23
3	72	4.03
4	96	3.87
7	144	3.58
8	168	3.54
10	216	3.43
11	240	3.42
14	312	3.36
15	336	3.34
17	384	3.37
18	408	3.38
21		3.45
---	---	

Il terzo inchiostro utilizzato è di origine commerciale, acquistato dalla ditta Zecchi di Firenze e denominato "Inchiostro Nero alla Noce di Galla". La ditta contattata non ha saputo fornire ulteriori dettagli sulla sua composizione. [9s].

6. Tecniche di indagine

I campioni oggetto del presente lavoro di tesi sono stati caratterizzati utilizzando un microscopio elettronico a scansione (SEM) con rivelazione di raggi X secondari e uno spettrofotometro a trasformata di Fourier (FTIR-IR) accessoriatto per misure in riflessione attenuata totale (ATR).

6.1 Microscopio elettronico a scansione

Il microscopio elettronico a scansione permette di analizzare superfici tramite l'invio di un fascio di elettroni al campione solido ed ottenere un'immagine tridimensionale. Dall'impatto vengono generati elettroni secondari (da cui viene ricavata l'immagine), raggi X e altri segnali che vengono raccolti dai rilevatori dello strumento. Oltre alla morfologia è possibile studiare l'analisi elementare (sfruttando un rivelatore per i raggi X) per singoli punti o per profili di concentrazione. Le parti principali sono una colonna (ad alto vuoto), una camera per il campione, uno schermo e la sezione operativa. Il rivestimento con un sottile strato di sputtering metallico (tipicamente oro) permette di ottenere una maggiore qualità dell'immagine per il maggior numero di elettroni secondari prodotti.

Il microscopio utilizzato è un SEM TM3000 Hitachi abbinato ad un EDS Oxford Instruments per l'analisi elementare.



Figura 10 SEM TM3000 Hitachi

6.2 Spettroscopia ATR-FTIR

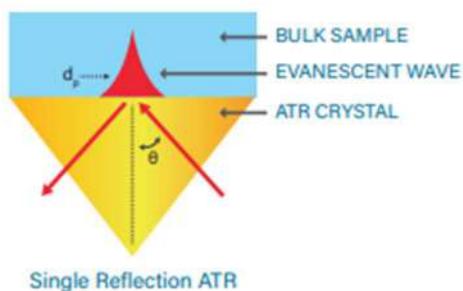


Figura 11 fenomeno di riflessione totale da [6s]

L'analisi di campioni solidi tradizionale richiede una preparazione specifica che molte volte non garantisce il recupero dei materiali, per questo la spettroscopia in riflessione totale attenuata è una delle più utilizzate tecniche in quanto permette di non distruggere il campione da esaminare. Il principio fisico alla base del suo funzionamento è la riflessione totale in cui il fascio incidente entra nel campione dopo aver attraversato l'elemento di riflessione interna IRE, nel nostro caso un cristallo di diamante/seleniuro di zinco ZnSe con indice di rifrazione 2.4. L'onda evanescente che entra nel nostro campione, con una profondità di penetrazione legata alla lunghezza d'onda incidente e agli indici di rifrazione del campione e del cristallo attenua il fascio in base agli assorbimenti del campione. Lo strumento utilizzato è un interferometro Vertex 70 della Bruker Optik su cui viene montata l'interfaccia (accessorio ATR). Per una maggiore e più efficiente aderenza del campione al cristallo è stata utilizzata una punta basculante. Gli spettri sono stati acquisiti in una finestra spettrale dai 4000 ai 650 cm^{-1} con una risoluzione di 2 cm^{-1} . Per un buon rapporto segnale/rumore gli spettri sono stati registrati con una media di 200 scan.



Figura 12 interferometro Vertex 70 della Bruker Optik su cui viene montata l'interfaccia (accessorio ATR).



Figura 13 esempio di misurazione di un campione

7. Caratterizzazione

Come analisi preliminare si sono registrati gli spettri ATR dei supporti. La figura 16 mostra gli spettri ottenuti per la carta e la pergamena, assieme ai numeri d'onda dei principali assorbimenti.

7.1 supporti

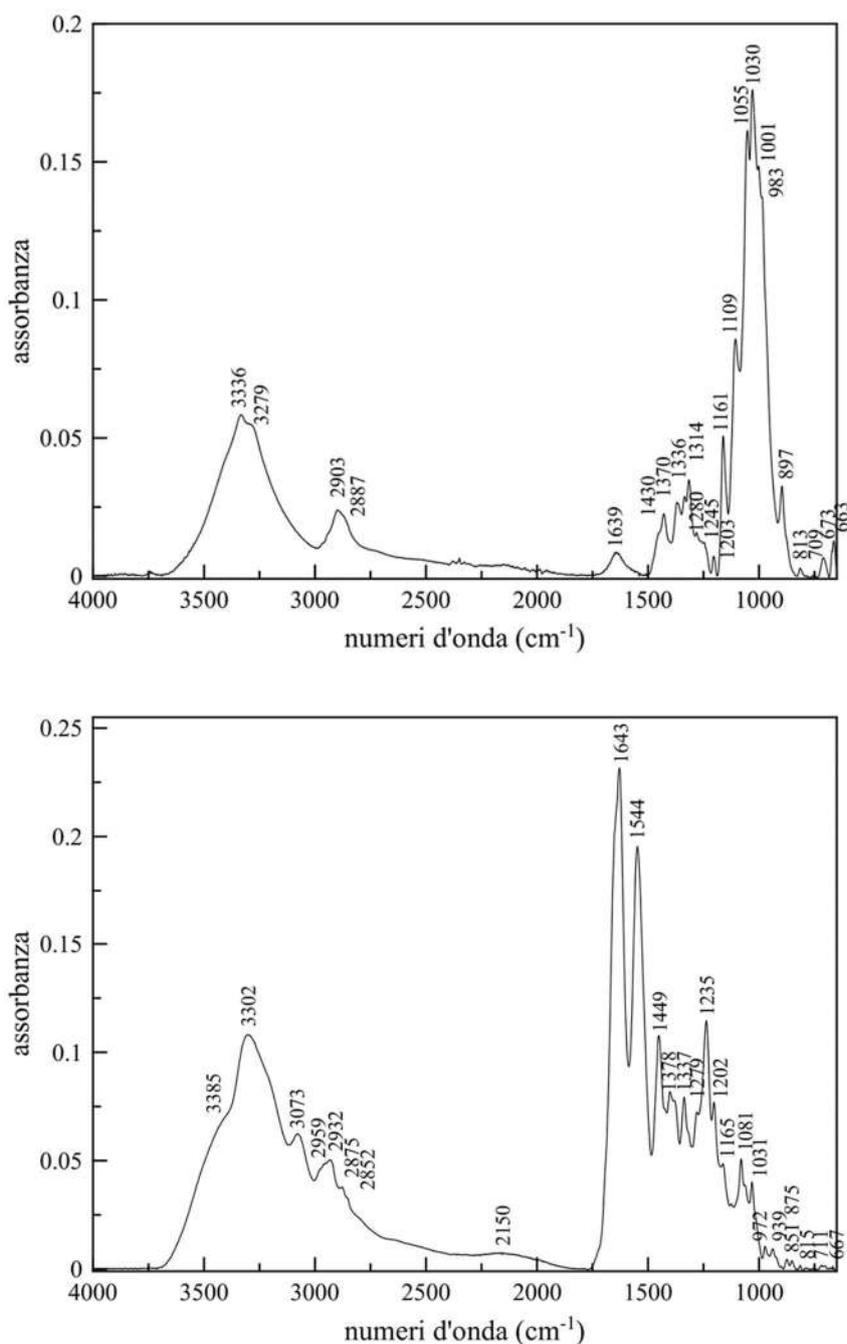


Figura 14 spettri ATR ci carta e pergamena

Nella tabella si riportano i numeri d'onda ritrovati in letteratura:

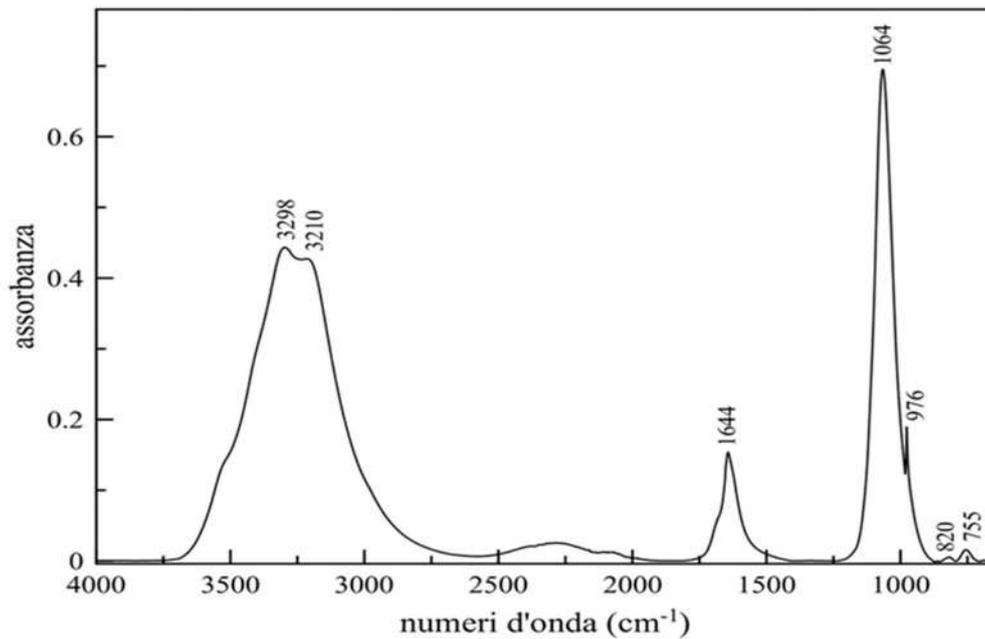
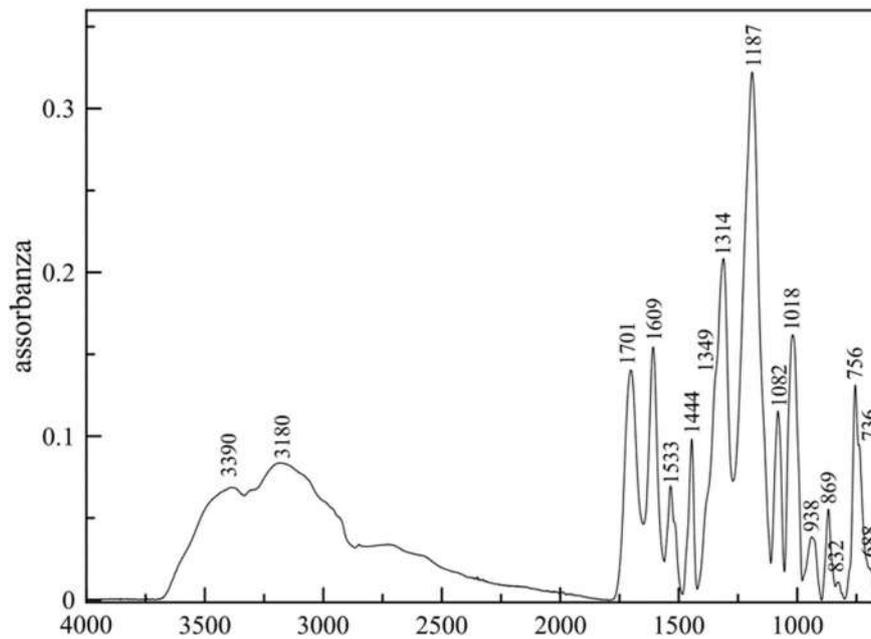
Assegnazioni [4] [9]	carta	pergamena	Assegnazioni [12] [13] [14]
	3336	3385	
	3279	3302	Ammide A: primo componente dello stretching N-H nella risonanza di Fermi con i sovratoni della ammidio II
	2903	3073	Amide B: secondo componente dello stretching N-H nella risonanza di Fermi con sovratoni della ammidio II
	2887	2959	
Bending O-H acqua	1639	2932	Stretching C-H
Bending O-H nel piano	1430	2875	
Bending C-H	1370	2852	
Bending O-H nel piano	1336	2150	
Bending O-H nel piano	1314	1643	Amide I: stretching C=O con piccoli contributi dallo stretching C-N e bending N-H
	1280	1544	Amide II: stretching C-N con contributi dal bending nel piano N-H
	1245	1449	Bending CH ₂ della prolina
Stretching C ₁ -O-C ₄ ' simmetrico Bending O-H nel piano	1203	1378	Bending nel piano C-O-H (catene laterali) e bending NH ₂ (1408 loro segnano)
Stretching C ₁ -O-C ₄ ' antisimmetrico	1161	1337	Wagging CH ₂ e bending C-H (metino)
Stretching C ₂ -O ₂ H	1109	1279	
Stretching C ₃ -O ₃ H	1055	1235	Amide III: stretching C-N bending N-H con contributi dallo stretching C-C e dal bending nel piano C=O
Stretching C ₆ -O ₆ H dominante	1030	1202	Stretching C-O-C Bending C-H
Vibrazione C-O di valenza	1001	1165	NH ₃ + residual modes
Stretching C ₆ -O ₆ H minore	983	1081	Stretching C-O Stretching dei carboidrati C-O e stretching C-O-C (sito di glicosilazione)
Vibrazione dei legami β-glicosidici	897	1031	C-O-C stretching della struttura saccaridica della gelatina Breathing of proline ring [69] with carbohydrate vC-O and vC-O-C (glycosylation sites) [70]/parchment: additional esters [66]
Glucomannano	813	972	
Rocking CH ₂	709	939	
Bending C-OH fuori del piano	673	875	
Bending C-OH fuori del piano	663	851	
		815	

		711	
		667	

Dai numeri d'onda trovati si può vedere come i due supporti utilizzati per realizzare i campioni per l'analisi non presentano assorbimenti attribuibili ad additivi (carbonati nella carta) o a sostanze usate nella produzione (calcite e gesso nella pergamena).

7.2 inchiostri

Vengono riportati gli spettri ATR dei precursori studiati come polveri (galla, solfato ferroso



e gomma arabica con un confronto tra gli inchiostri con numeri d'onda.

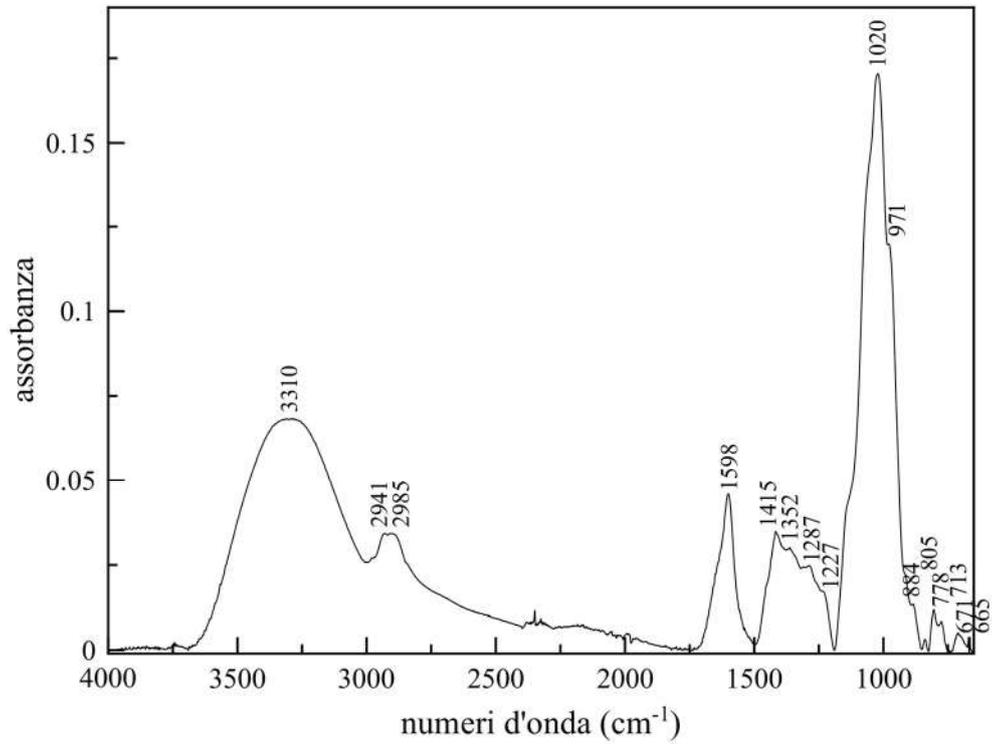
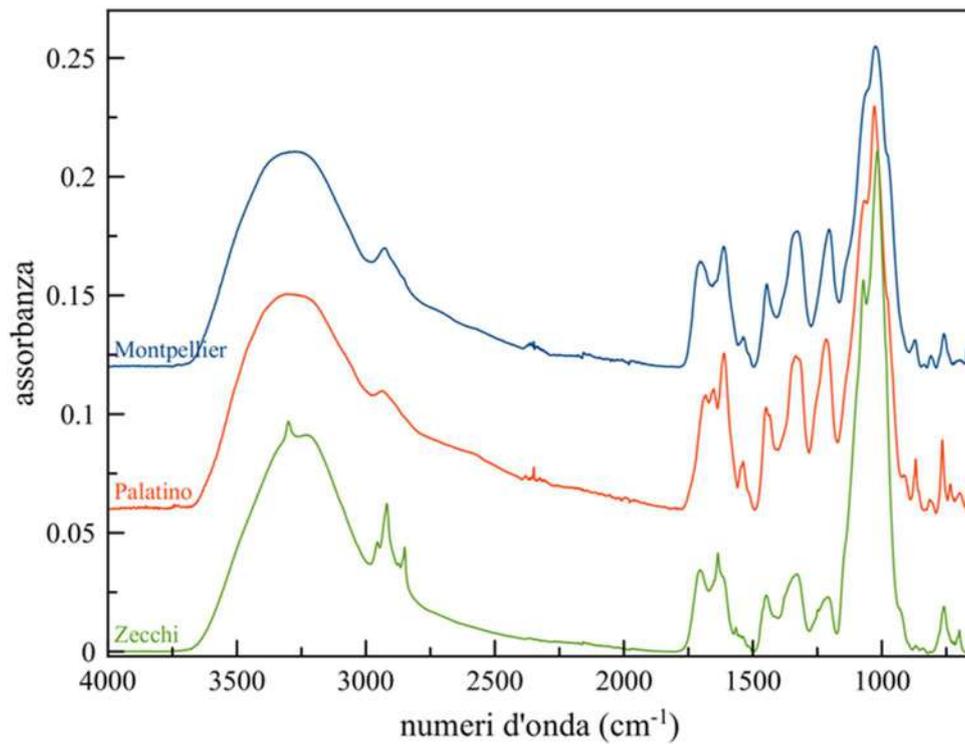


Figura 15 spettro ATR gomma arabica

Spettro di confronto tra i diversi inchiostri dove si possono notare i picchi caratteristici per



gli inchiostri di natura ferrogallica. Lo Zecchi presenta dei picchi ad alti numeri d'onda probabilmente di origine idrocarburica come conservanti (il produttore non ha dato informazioni a riguardo).

Nella tabella sono riportati i valori dei numeri d'onda per i tre inchiostri:

Assegnazioni [7]	Montpellier	Palatino	Zecchi
	3280	3290	3300
			3230
			2957
Stretching C-H	2922	2931	2920
			2849
C=O stretching (estere)	1703 m		1705
		1683	
		1653	1636
Stretching aromatico	1610m	1610	1566
	1536 w	1540	
Stretching aromatico	1448 m	1451	1450
C-O stretching simmetrico (estere)	1353 m		
		1330	1319
C-O stretching	1201 m	1220	1203
Marker gallotannins	s	1074	1073
C-O stretching	1022 sh	1031	1016
		911	926
Marker gallotannins	869 w	869	868
			842
	809	814	
Marker gallotannins	759 w	765	759
		734	
		697	699
	671	671	
	666	665	

Tabella 1 assegnazioni ATR inchiostri

8. Invecchiamento simulato

L'invecchiamento simulato non è un processo standard in quanto pone nella fase di preparazione, nel momento della decisione sperimentale, diverse problematiche. La prima è se gli effetti che vengono indotti siano dello stesso tipo di quelli naturali o se si introducano fenomeni che non si verificherebbero in condizioni normali e la seconda se queste condizioni "forzate" possano garantire un risultato corretto. Basandosi su studi precedenti [15], che indicano temperature comprese tra i 60 e 100°C per simulare invecchiamenti non aggressivi simili a quelli naturali, si è deciso di utilizzare gli 80°C. Non è stato possibile eseguire invecchiamenti tramite UV per la mancanza della strumentazione adatta.

8.1 carta a secco

I campioni, dopo essere stati scritti, sono stati posti in una stufa per 30 giorni alla temperatura costante di 80°C. Al fine di ridurre la permanenza all'esterno, sono stati realizzati 3 campioni per inchiostro denominati A, B e C presi a turno durante le registrazioni dello spettro (si veda figura 19)



Figura 16 campioni in stufa ad 80°C

8.2 carta 80°C e 100% RH



Figura 17 essiccatore con i campioni nella stufa ad 80°C con umidità relativa del 100%

Per valutare l'eventuale effetto dell'umidità altri campioni di cartafiltro, realizzati con le stesse modalità del primo ciclo, sono stati inseriti in un essiccatore con un cristallizzatore riempito d'acqua per garantire un'umidità del 100%.

La zona in prossimità delle lettere scritte è risultata essere, diversamente dalle condizioni a secco, annerita indicando una migrazione dell'inchiostro e in alcuni casi, verso il trentesimo giorno, più friabile con primi segni di rottura (vedi foto 22).

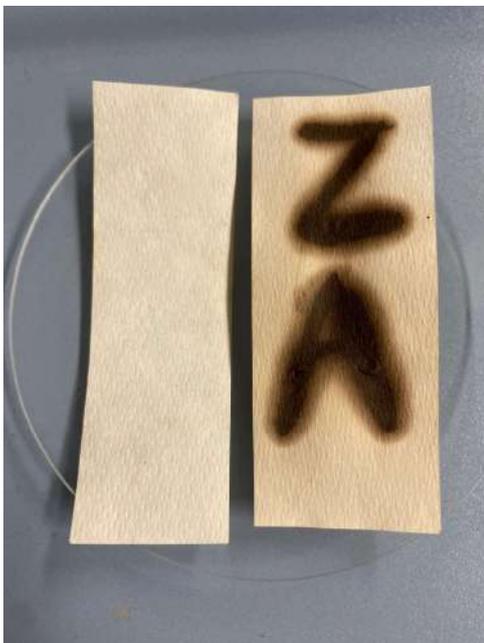


Figura 18 confronto annerimento tra carta di riferimento con campione di inchiostro Zecchi

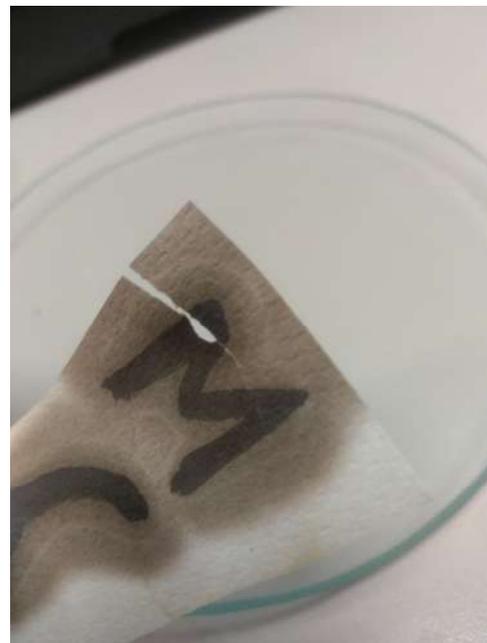


Figura 22 campione Montpellier con segni di rottura

8.3 pergamena 80°C a secco

Il trattamento alla temperatura indicata non ha portato a cambiamenti evidenti nell'aspetto dei campioni.

8.4 pergamena 80°C e 100% RH

Questo ciclo di misurazioni non è stato portato a compimento perché l'esposizione all'umidità ha provocato, nei primi giorni, l'annichilimento del supporto (vedi figura 20) e/o la "gelatinizzazione" (vedi figura 24 sinistra) rendendolo, dopo il raffreddamento, rigido e di dimensioni molto ridotte.

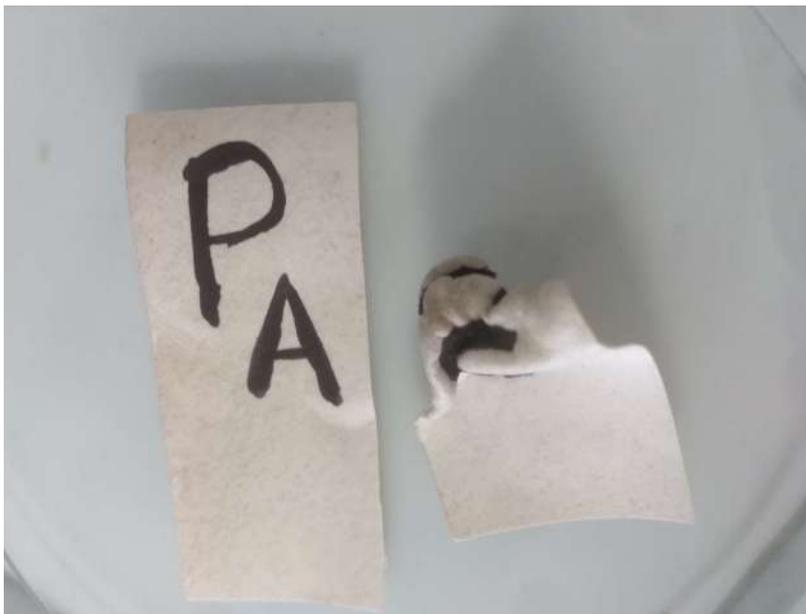


Figura 20 pergamena annichilita



Figura 20 pergamena gelatinizzata con buco puntale ATR

Per ogni singolo campione della carta di riferimento è stato registrato uno spettro mentre per i campioni inchiostri, data la migrazione dell'inchiostro riscontrata sono state scelte due zone di campionamento: la prima definita "scritta" in corrispondenza della lettera identificativa e la seconda "pulita" presa in prossimità dello scritto dove si vedeva il cambiamento di colore.

9. Caratterizzazione ATR

Si riportano si riportano gli spettri ATR dei campioni ottenuti in giorni diversi dei cicli di invecchiamento in stufa, acquisiti con le medesime condizioni dei precedenti (4000-650 cm^{-1} , risoluzione 2 cm^{-1} , media di 200 scan).

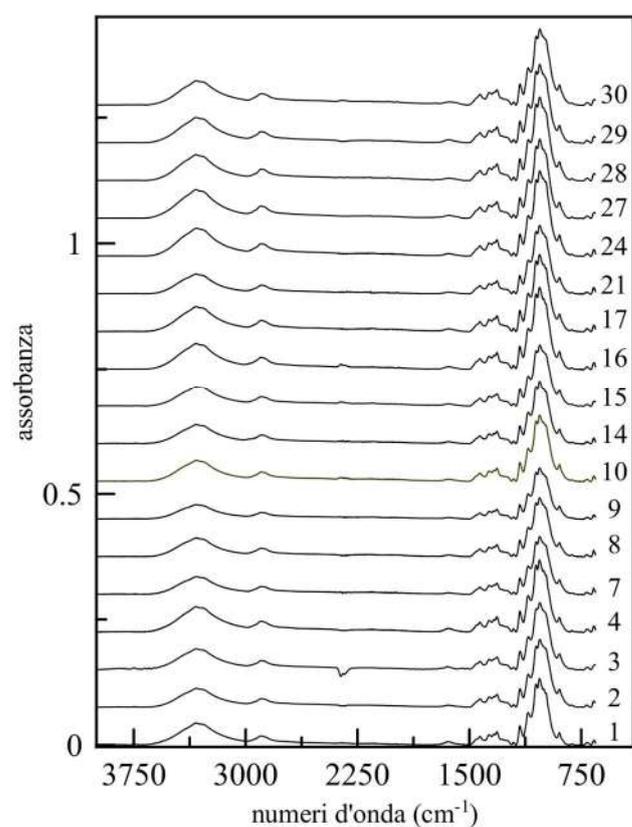


Figura 21 carta riferimento 80°C

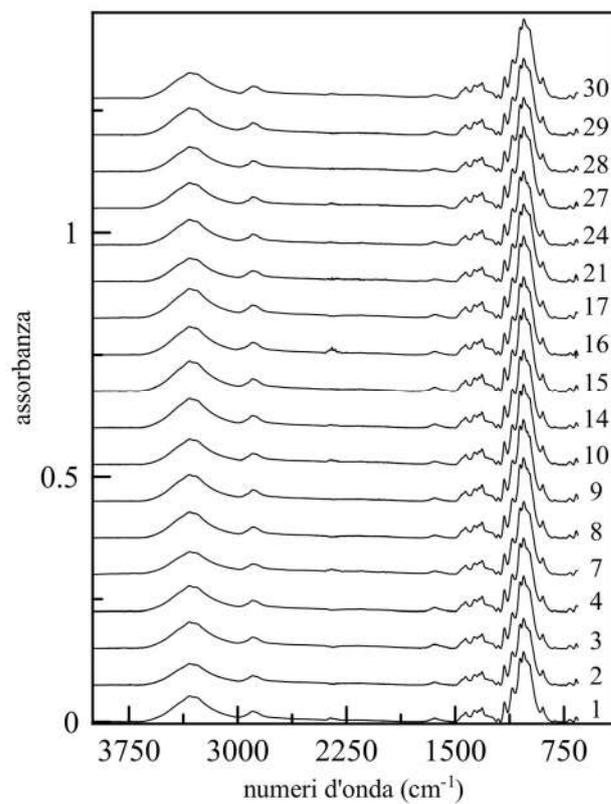
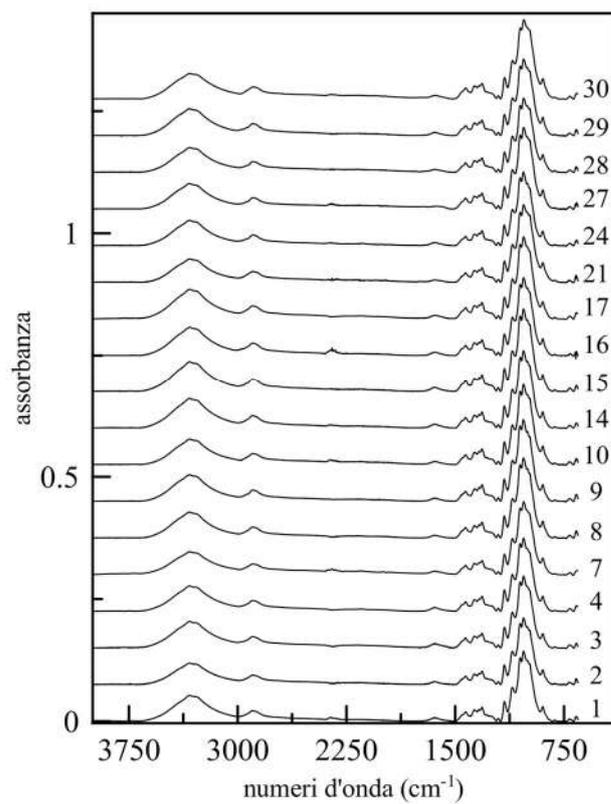


Figura 22 Montpellier 80 secco pulito e scritto

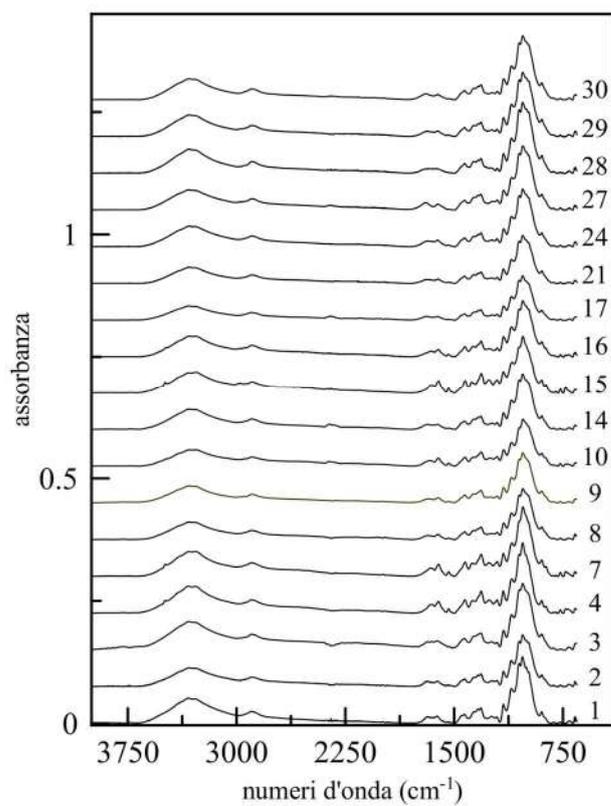
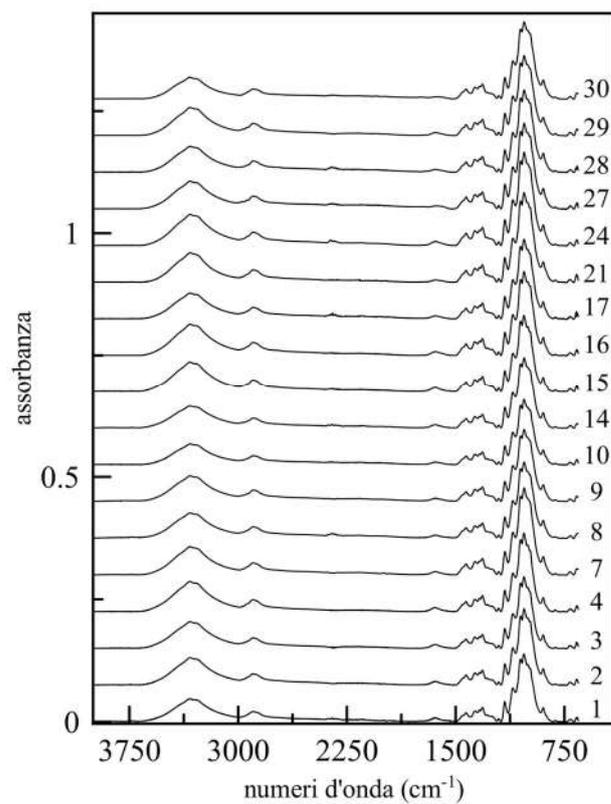


Figura 23 spettri Palatino pulito e scritto

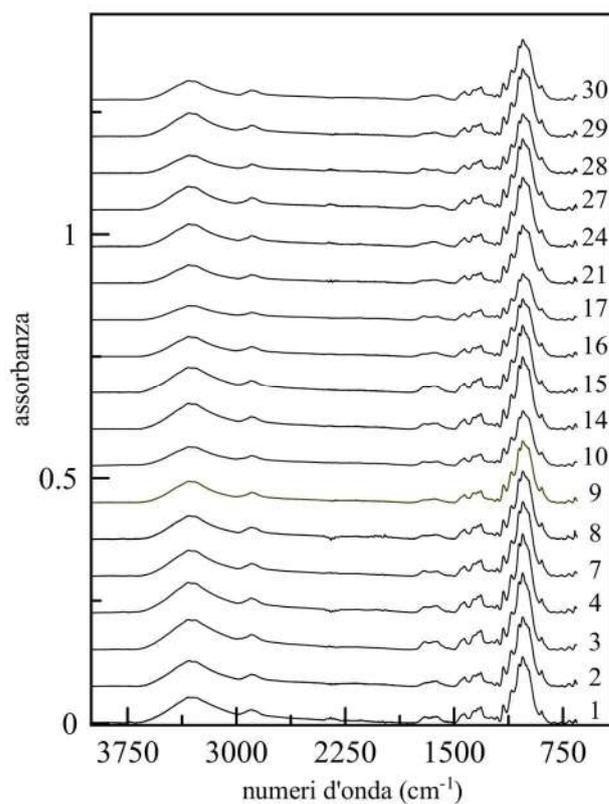
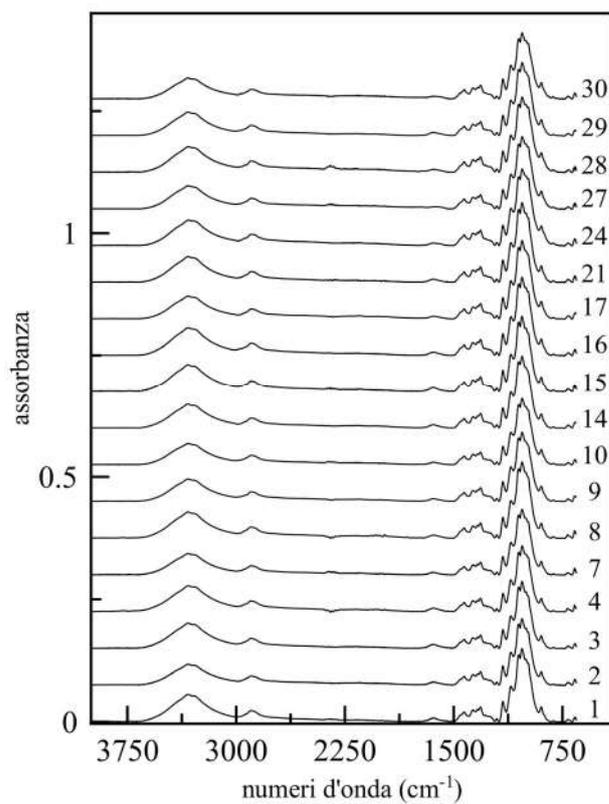


Figura 24 spettri Zecchi pulito e scritto

9.2 carta 80°C e 100% RH

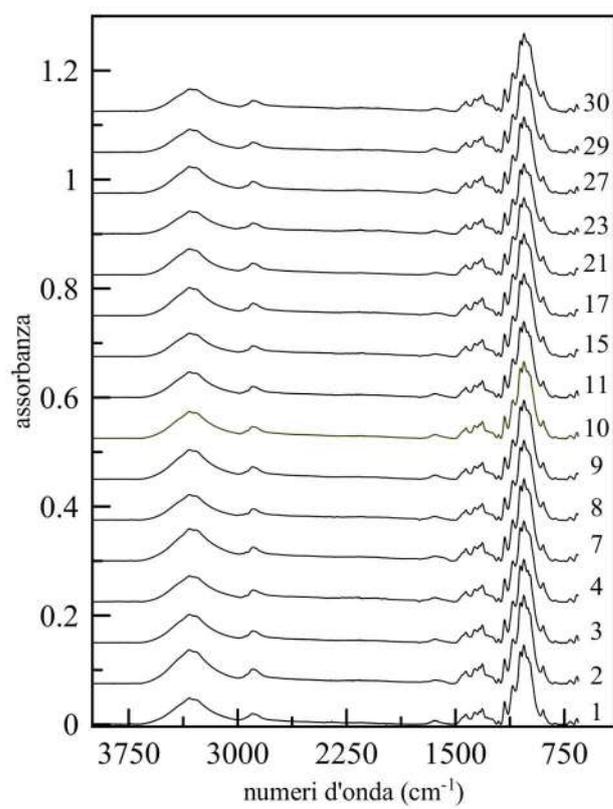


Figura 25 spettri riferimento umido 80

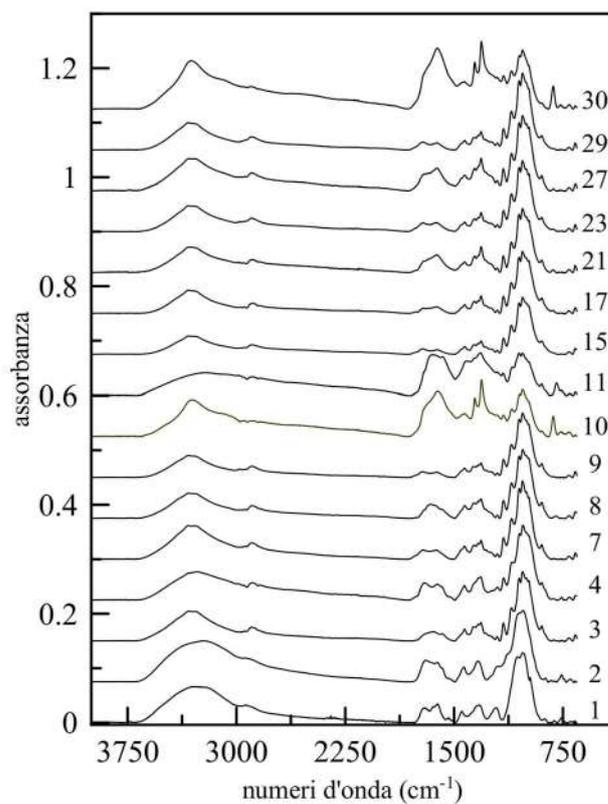
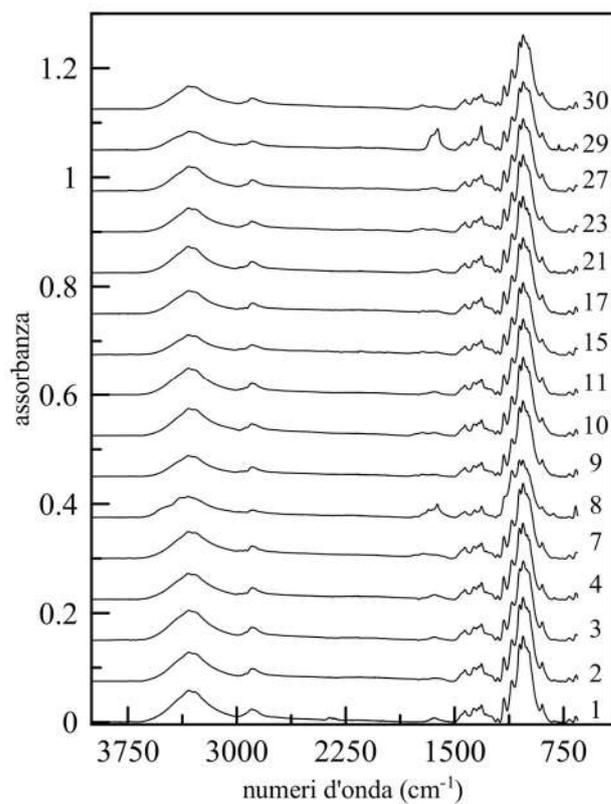


Figura 26 spettri Montpellier umido pulito e scritto

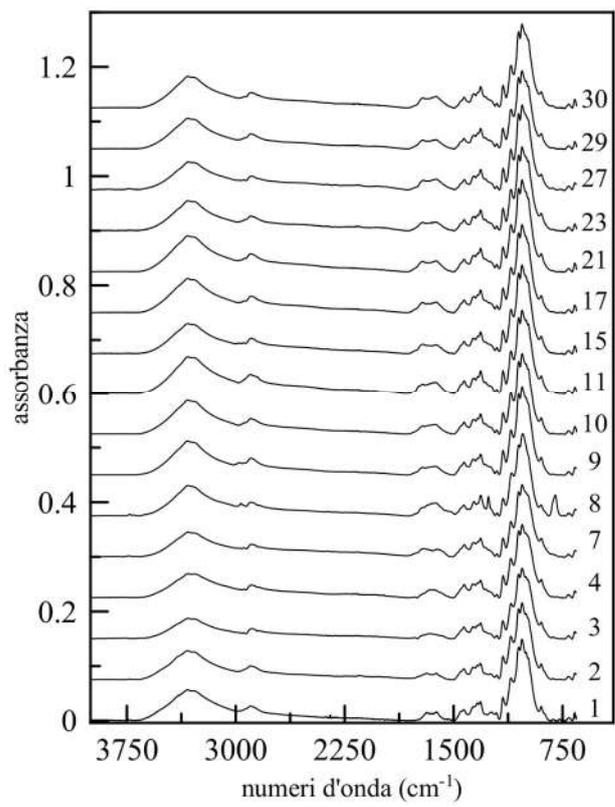
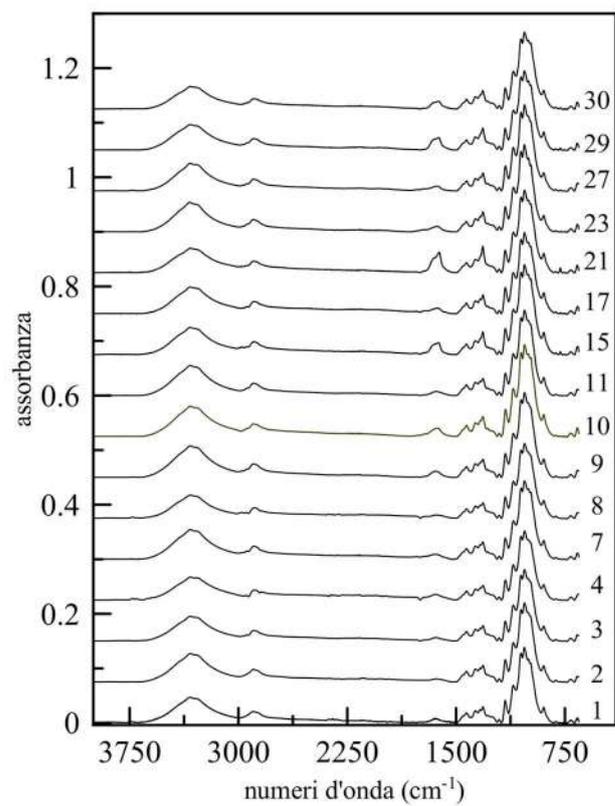


Figura 27 spettri Palatino umido pulito e scritto

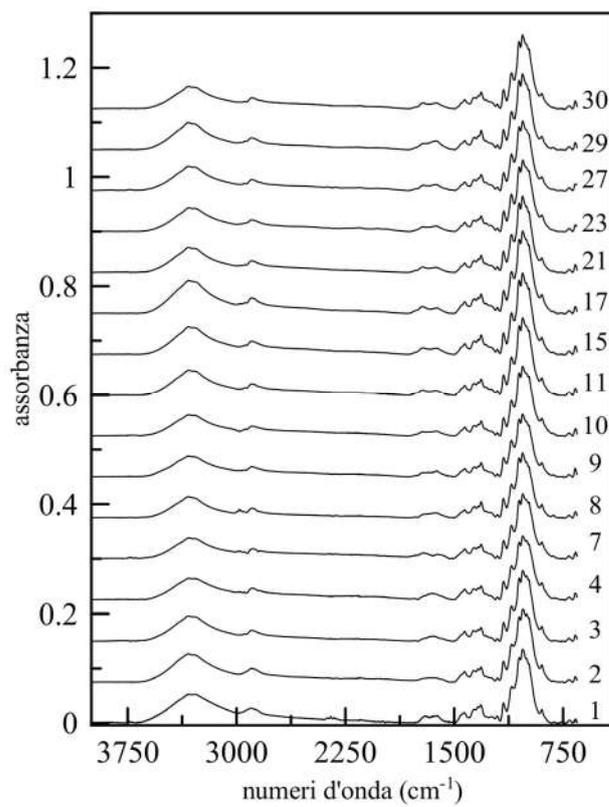
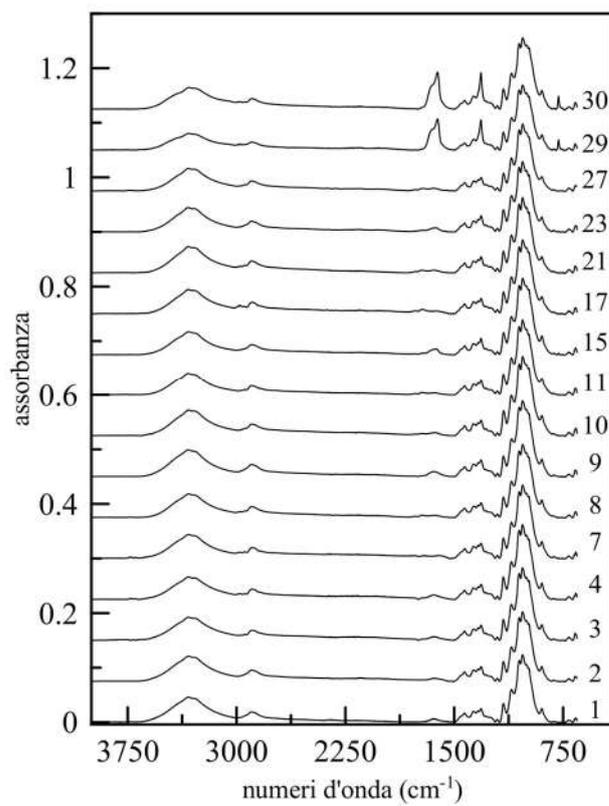


Figura 28 spettri Zecchi umido pulito e scritto

9.1 pergamena 80°C

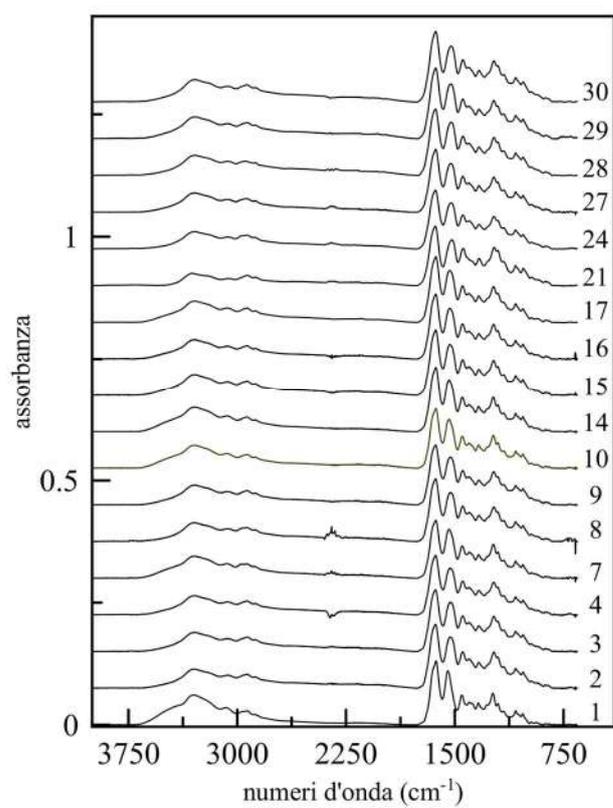


Figura 29 spettri pergamena 80°C secco

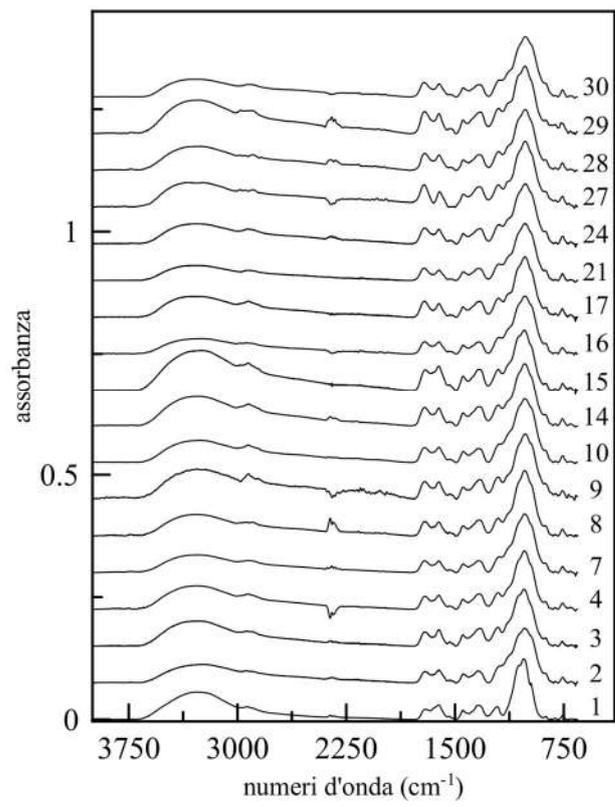
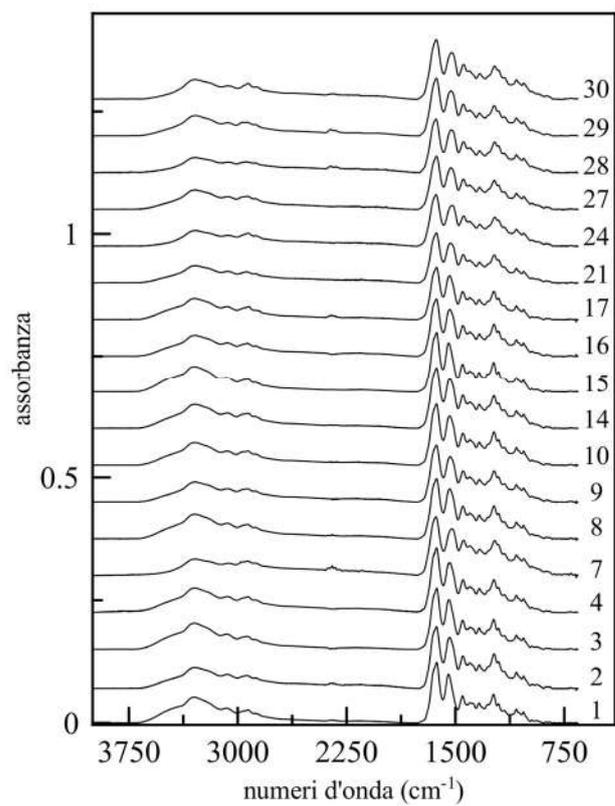


Figura 30 spettri pergamena 80°C Montpellier pulita e scritta

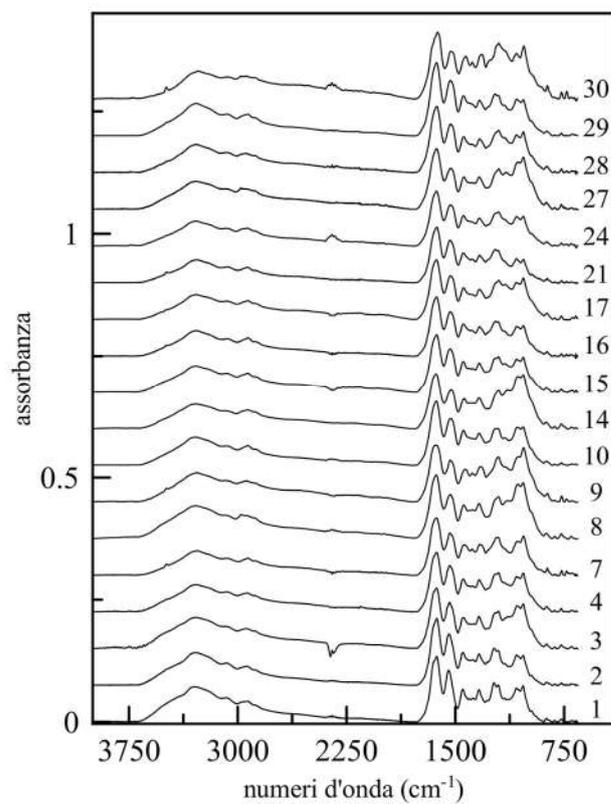
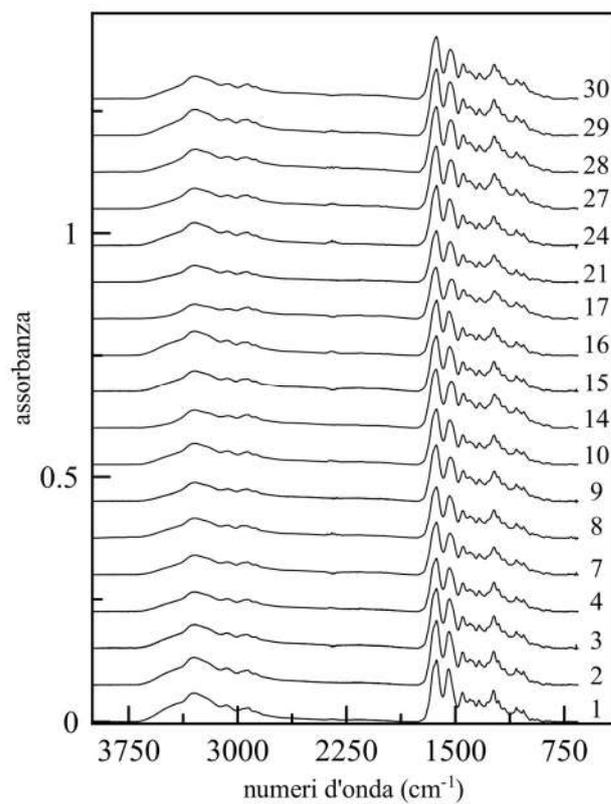


Figura 31 spettri pergamena 80°C secco Palatino pulita e scritta

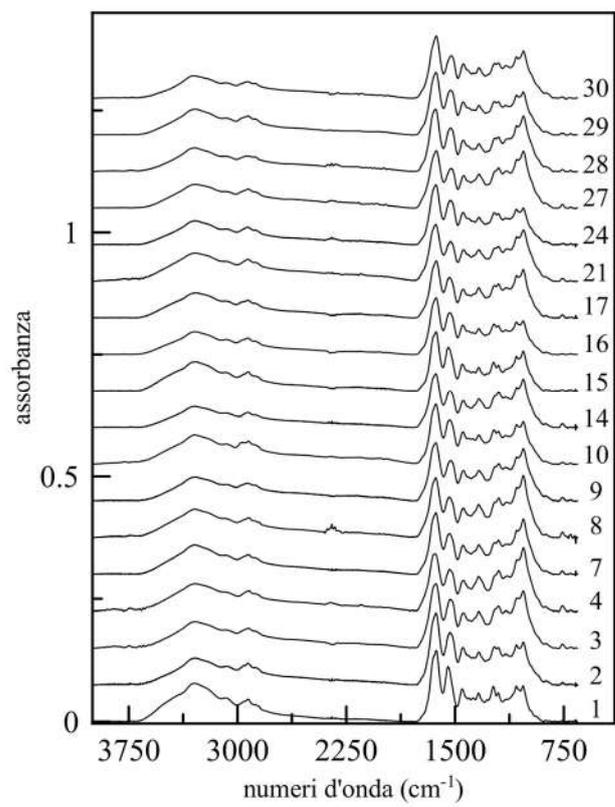
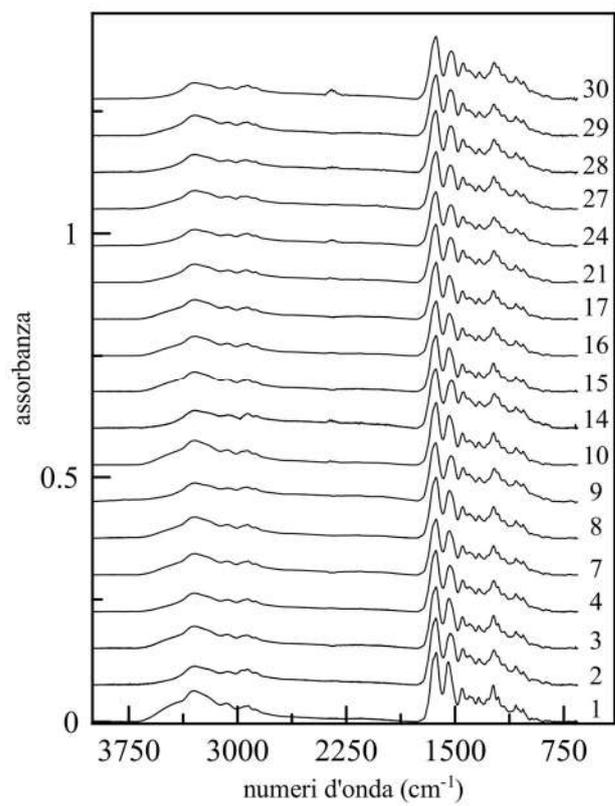


Figura 32 spettri pergamena 80°C secco Zecchi pulita e scritta

10. Analisi dei dati

Come già definito nel paragrafo 4.3, la presenza dell'inchiostro porta a un aumento delle reazioni di ossidazione ed idrolisi. Vengono pertanto analizzati gli spettri ottenuti negli intervalli spettrali in cui vengono riportate in letteratura le variazioni caratteristiche nel profilo di banda attribuibili a questi meccanismi degradativi.

10.1 meccanismo ossidativo

Come riportato nella figura 32, tratta da [16], nella zona tra i 1850 e i 1500 cm^{-1} appare un picco che aumenta con il trattamento verso i 1720 cm^{-1} . Le curve riportate nella figura si riferiscono agli spettri acquisiti in campioni trattati a temperature e tempi diversi.

Oltre alla modifica spettrale, lo stretching C=O ha un effetto riscontrabile visivamente nell'ingiallimento della carta, infatti i gruppi carbossilici assorbono in questa determinata zona.

Le bande indicate presentano intensità molto bassa da cui l'elevato rumore di fondo nonostante siano stati sottoposti a un pre-trattamento di smoothing

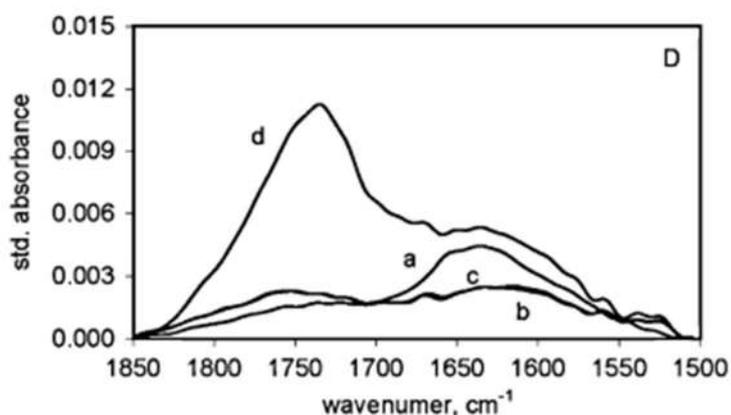


Figura 33 da [16] a) sotto vuoto a 20°C, b) 100°C per 2 ore, c) 150°C per 2 ore, d) 250°C per 2 ore).

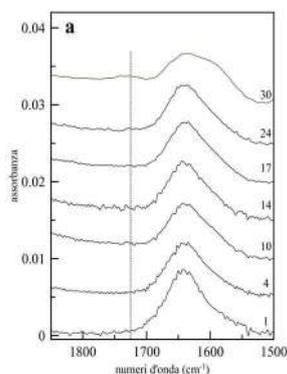


Figura 34 carta secco 80°C
riferimento

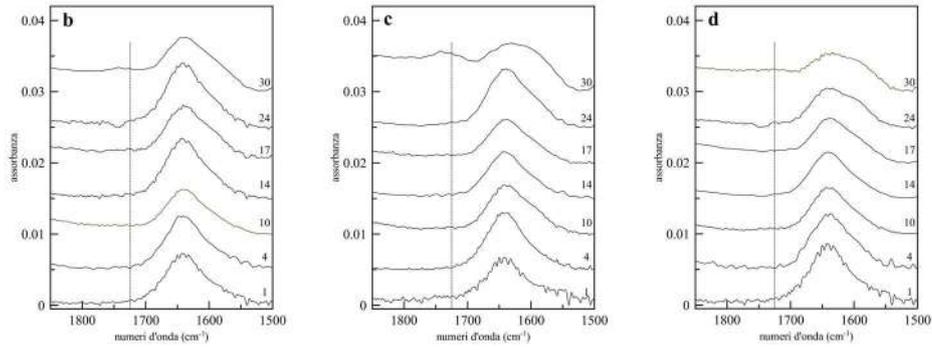


Figura 35 carta 80°C secco pulito b) Montpellier, c) Palatino, d) Zecchi

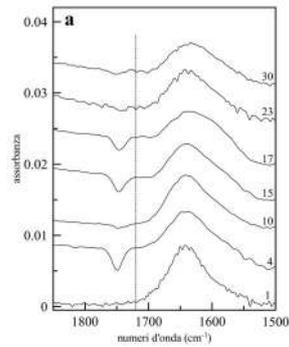


Figura 40 carta 80°C umido a) riferimento

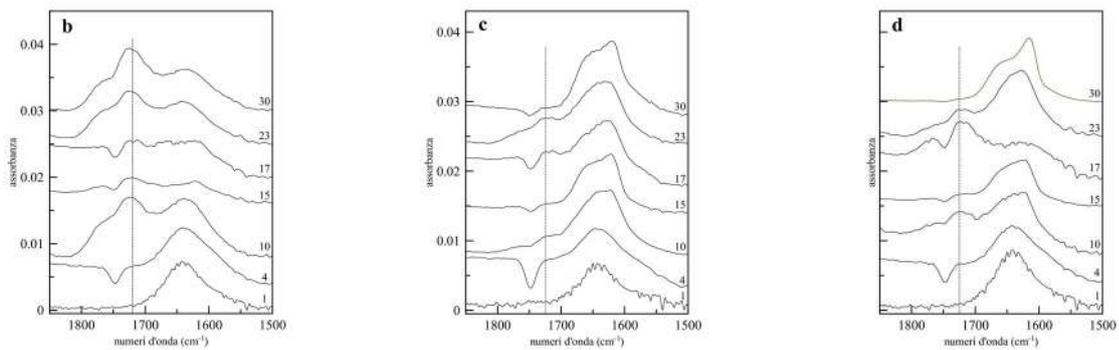


Figura 41 carta 80°C umido pulito b) Montpellier, c) Palatino, d) Zecchi

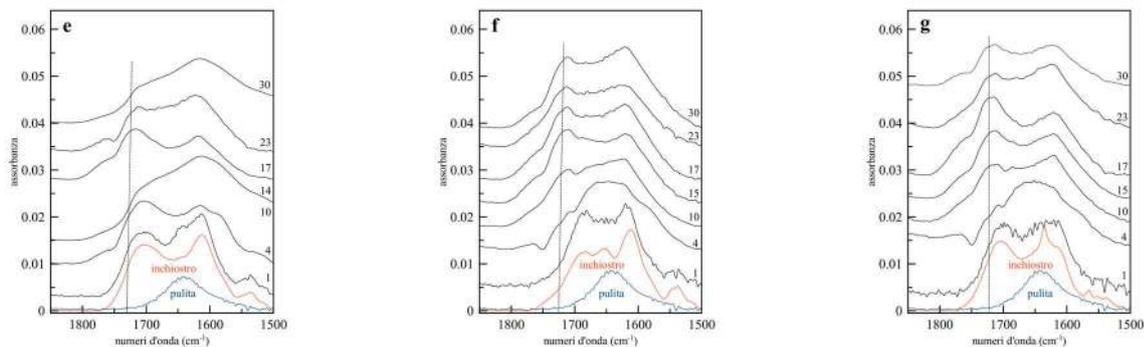


Figura 42 carta 80°C umido scritto e) Montpellier, f) Palatino, g) Zecchi

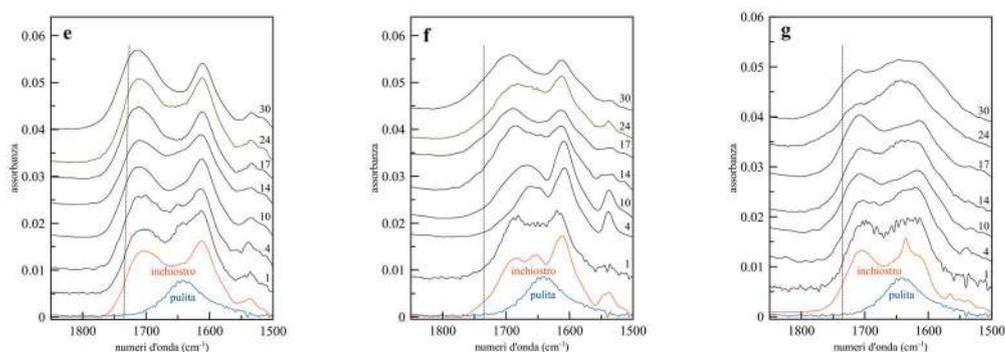


Figura 39 carta 80°C secco scritto e) Montpellier, f) Palatino, g) Zecchi

Come si può vedere nei campioni trattati con ciclo a secco (figure 37, 38 e 39) non sono visibili gli effetti del meccanismo ossidativo mentre risulta debolmente attivato dall'umidità (figure 40, 41 e 42). Non c'è una risposta comune dai tre inchiostri studiati infatti nel Montpellier e nello Zecchi puliti a umido è presente la banda di stretching dei carbonili (figura 41 b e d) dal decimo giorno in avanti. Solo negli scritti umidi si nota un aumento anche nel Palatino (figura 42 f).

10.2 meccanismo idrolitico

10.2.1 picco a 900

Come riportato da [17] questo meccanismo di degrado può essere identificato con l'aumento dell'intensità e l'allargamento del picco a 900 cm^{-1} . Dato che il disordine della struttura viene spiegato con la variazione degli angoli dei legami β 1-4 glicosidici e il riarrangiamento dei legami a idrogeno, la banda viene assegnata a deformazioni del tipo C-O-C, C-C-O e C-H-C. Si riportano (nella figura 43) due esempi di deconvoluzione spettrale mediante il software Magicplot Student ottenuti con un fit di due forme di riga lorentziane e una gaussiana, attraverso cui si sono ottenute le semilarghezze a metà altezza (HWHM) riportate in tabella 3.

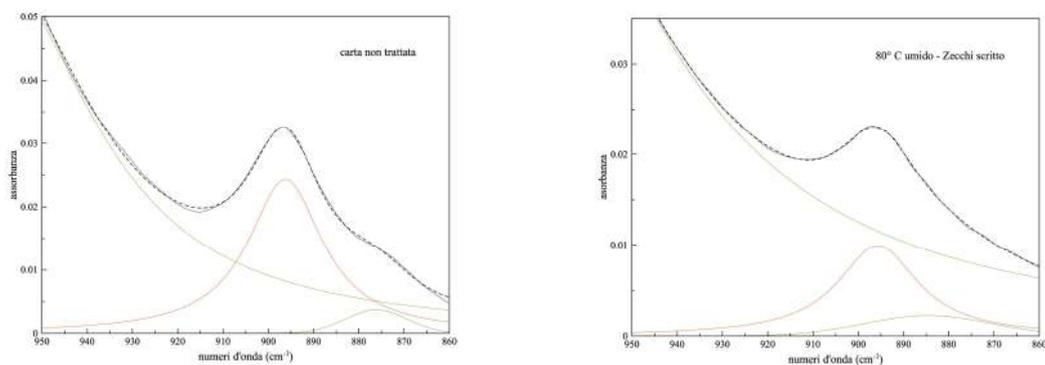


Figura 43 deconvoluzione spettrale

80 °C secco (HWHM in cm ⁻¹)							
giorno	carta	Montpellier pulito	Montpellier scritto	Palatino pulito	Palatino scritto*	Zecchi pulito	Zecchi scritto
1	10,1071	9,9067	**	10,9751	7,1154	9,9049	8,9280
2	10,7952	9,6174	**	10,1883	9,1800	10,0208	8,9272
3	13,9326	**	**	10,1661	10,9161	10,3874	10,3132
4	10,1542	9,0448	**	10,6289	10,4218	10,1861	9,6354
7	10,5261	10,5272	**	10,5470	11,2308	10,5476	9,5136
8	11,3150	10,7830	**	12,1689	9,9912	11,0460	9,7225
9	9,9507	11,0956	**	10,7055	11,2341	10,8977	9,5050
10	10,2456	10,0078	**	10,1624	10,3764	10,2503	10,8393
14	10,3843	10,1226	**	10,3089	9,7879	11,1739	9,0684
15	11,3440	9,9819	**	10,2875	11,4585	10,0746	8,6845
16	11,2401	10,2160	**	10,3147	8,9319	10,5915	9,5320
17	10,4604	11,1818	**	10,1107	9,3371	10,7930	10,1215
21	11,2571	10,5264	**	11,5263	10,0327	10,9439	9,7884
24	10,1029	10,7749	**	10,4439	9,5121	11,0302	9,7731
27	11,8300	10,2548	**	10,2902	10,0597	10,8032	10,2957
28	11,4289	9,7917	**	10,1022	11,3780	10,2923	9,5903
29	11,1960	9,0096	**	11,5407	9,0083	10,6333	10,0058
30	10,4224	10,4195	**	10,9751	9,9014	9,3222	10,4635

* forma di riga gaussiana

** banda coperta da assorbimenti dell'inchiostro

Tabella 2 HWHM carta 80°C secco

Per ogni singolo campione sono stati ottenuti dei grafici che riportano la velocità di allargamento del picco a 900 cm⁻¹.

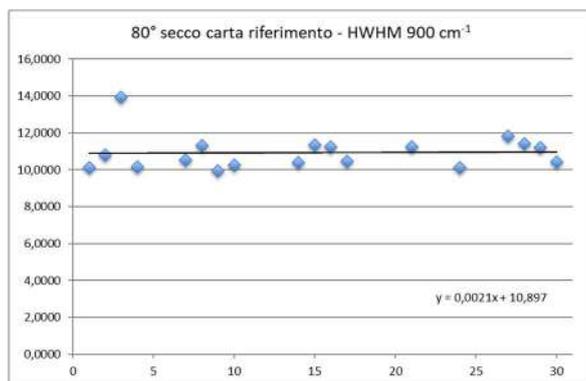


Figura 36 carta 80°C a secco riferimento

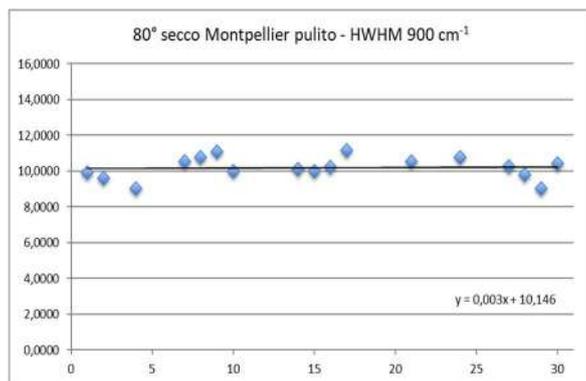


Figura 40 carta 80°C a secco Montpellier pulito

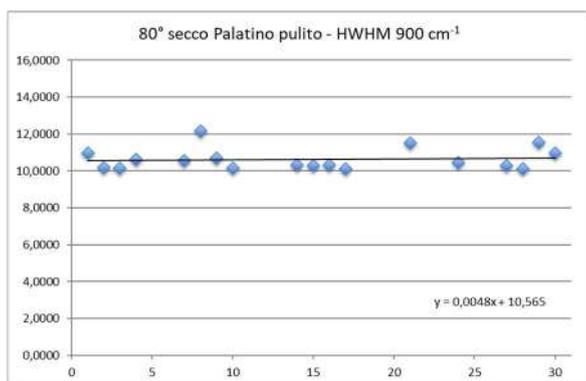


Figura 37 carta 80°C a secco Palatino pulito

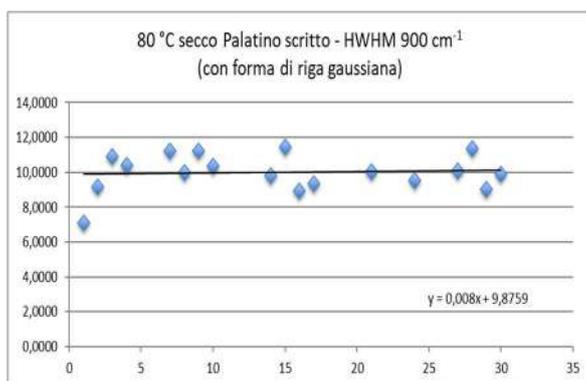


Figura 42 carta 80°C a secco Palatino scritto

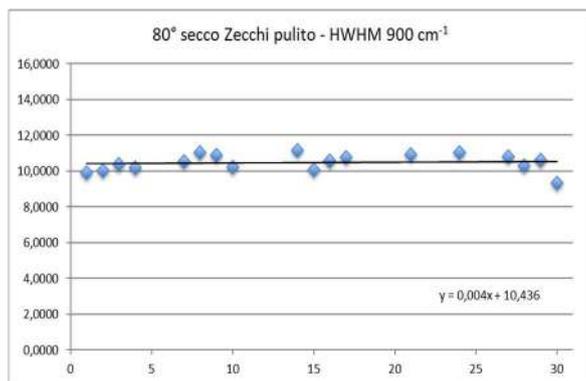


Figura 39 carta 80°C a secco Zecchi pulito

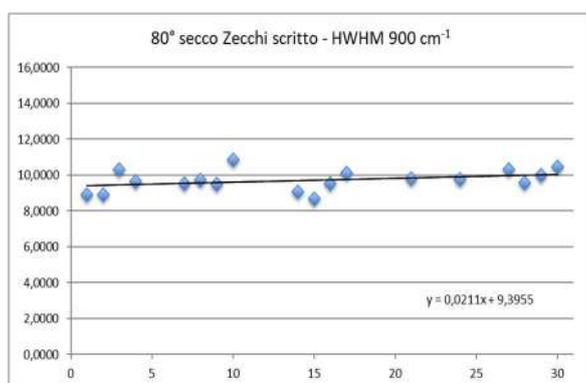


Figura 38 carta 80°C a secco Zecchi scritto

Con i dati riportati nelle figure dalla 39 alla 44, si è provata una stima della velocità di allargamento della banda eseguendo un'interpolazione lineare. Per quanto indicativi, data l'estrema dispersione dei valori, i coefficienti angolari delle rette ottenute mostrano come il campione Montpellier presenti un aumento di 1.5 volte nel pulito, mentre non è stata calcolata nello scritto per l'impossibilità di identificare il picco per la copertura dell'inchiostro. Il Palatino di 2.5 nel pulito mentre di 4 volte nello scritto. Nell'inchiostro Zecchi si ritrovano i maggiori aumenti di 2 volte nel pulito mentre di 10 volte nello scritto.

Nelle figure vengono riportati gli ingrandimenti riportanti alcuni spettri dove si possono vedere gli allargamenti del picco a 900 cm⁻¹ per i campioni trattati ad 80°C a secco.

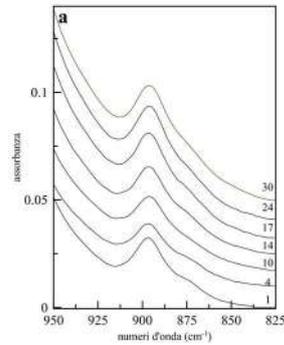


Figura 42 carta 80°C secco a) riferimento

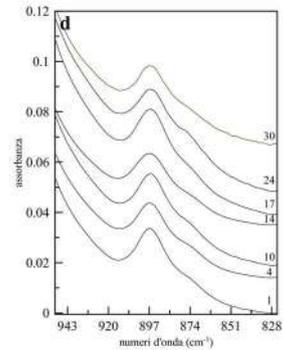
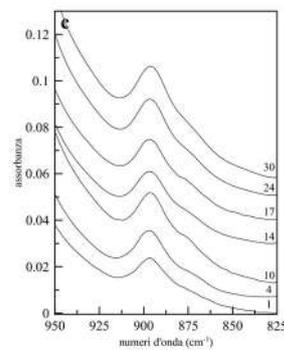
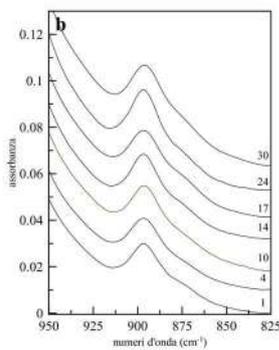


Figura 40 carta 80°C secco pulito b) Montpellier, c) Palatino, d) Zecchi

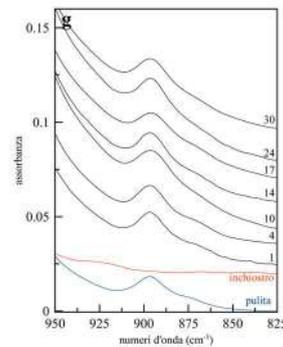
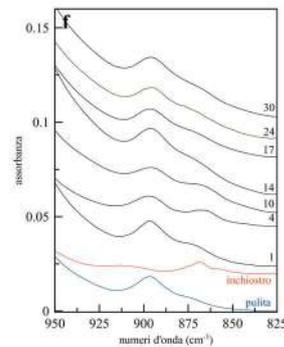
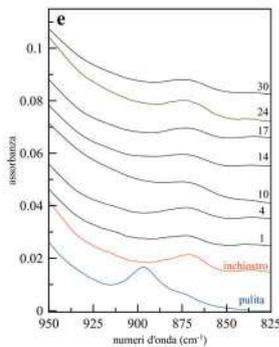


Figura 41 carta 80°C secco scritto e) Montpellier, f) Palatino, g) Zecchi

La stessa analisi condotta sugli spettri dei campioni sottoposti al trattamento a umido ha fornito i risultati riportati nelle tabelle e figure seguenti (tabella 4, figure dalla 46 alla 52)

80 °C umido (HMHW in cm ⁻¹)							
giorno	carta	Montpellier pulito	Montpellier scritto	Palatino pulito	Palatino scritto	Zecchi pulito	Zecchi scritto
1	10,1071	9,9067	---	9,6447	10,0028	9,9049	8,7389
2	8,9327	10,1846	---	11,4609	10,8901	10,5309	9,8296
3	10,7302	10,9614	9,2539	11,4126	11,2614	10,0841	10,4453
4	11,0998	11,2055	9,8869	10,8720	11,0028	9,8117	11,3678
7	11,1333	10,8842	10,1329	11,0881	11,6258	11,0250	10,5348
8	11,2832	10,2326	10,3812	11,1194	12,1872	10,1573	10,4928
9	11,2221	10,9824	11,0607	10,9971	10,8038	11,4300	10,8884
10	10,5986	10,6031	8,3000	9,5956	10,8321	10,6586	10,8269
11	11,0264	10,6049	11,9041	11,1805	11,2025	10,6504	10,9943
15	10,9769	10,9703	12,3700	10,1978	11,2697	9,7938	10,8012
17	11,2875	10,9648	10,7985	9,9777	11,6459	11,2378	11,3898
21	11,6062	10,9648	11,0432	10,2663	10,2663	11,3138	11,9369
23	10,5464	12,2167	11,5395	11,4750	11,8600	10,9574	10,3051
27	10,6938	11,0062	10,7655	11,2056	11,8594	11,8206	12,8850
29	10,6791	11,0395	12,8032	11,2862	12,1992	11,4300	12,7105
30	10,3417	11,5927	9,9519	10,8109	11,5981	10,3085	10,7790

Tabella 4 carta 80°C a umido HMHW

Non sono stati presi i dati del giorno 1 e 2 per l'inchiostro Montpellier umido a causa della totale copertura dei picchi sottostanti della carta.

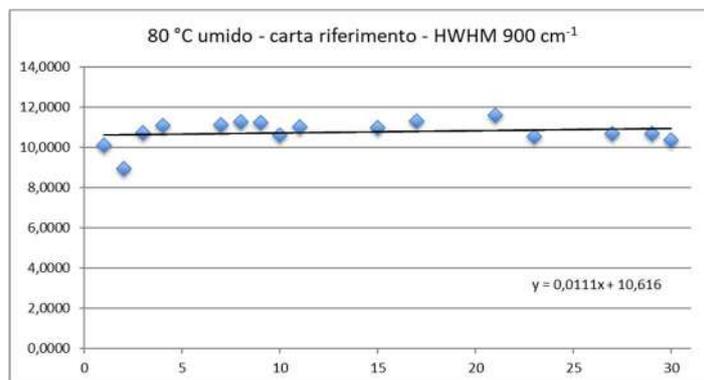


Figura 42 carta 80°C a umido riferimento

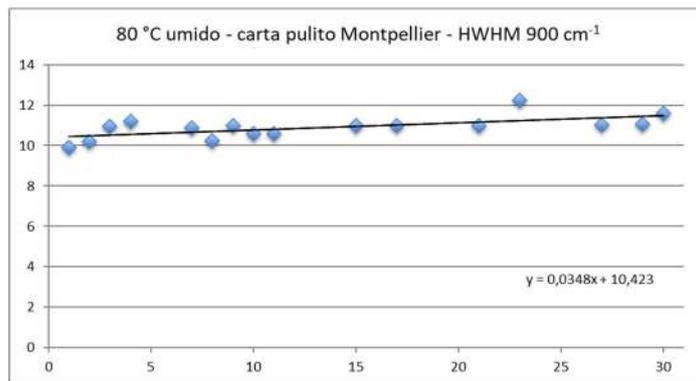


Figura 44 carta 80°C a umido Montpellier pulito

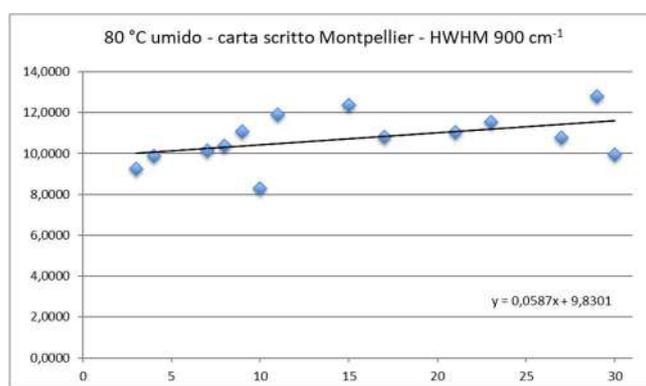


Figura 43 carta 80°C a umido Montpellier scritto

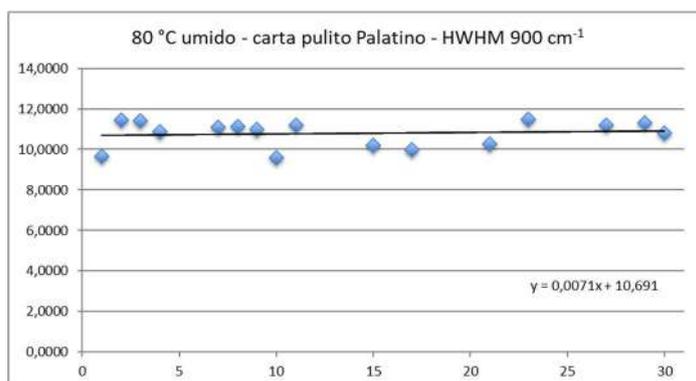


Figura 45 carta 80°C a umido Palatino pulito

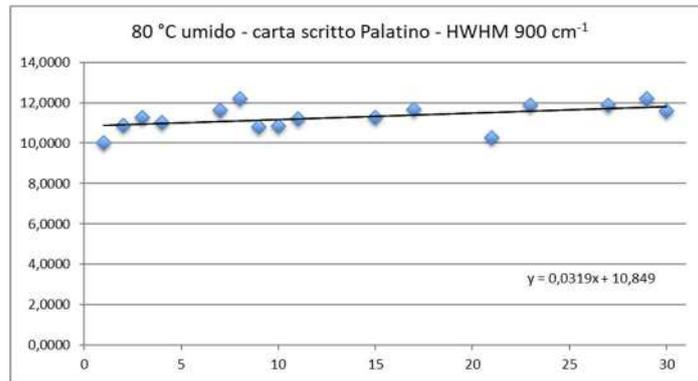


Figura 50 carta 80°C a umido Palatino scritto

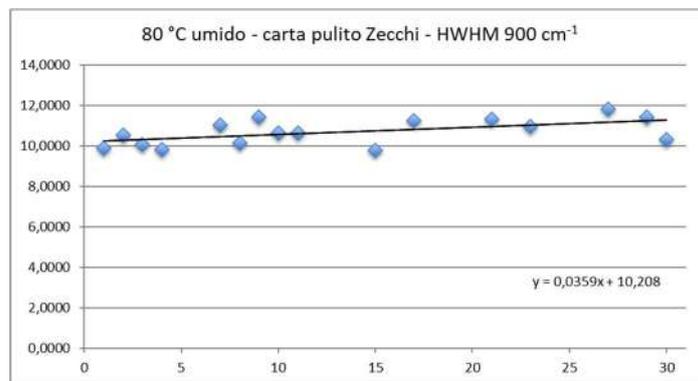


Figura 51 carta 80°C a umido Zecchi pulito

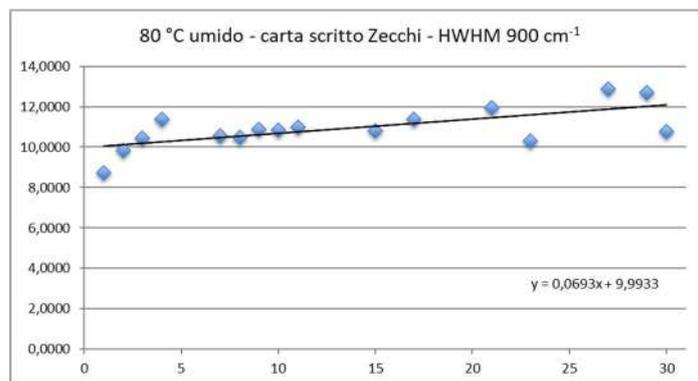


Figura 46 carta 80°C a umido Zecchi scritto

I valori ottenuti interpolando i dati di allargamento indicano come ci sia un aumento delle velocità di allargamento dell'altezza a metà altezza (HWHM) che viene quindi confrontata con quella della carta di riferimento. Campione Montpellier presenta un aumento di 3 volte nel pulito mentre di 6 volte nello scritto. Il Palatino non presenta aumenti nel pulito mentre di 3 volte nello scritto. Nell'inchiostro Zecchi si ritrovano i maggiori aumenti di 3 volte nel pulito mentre di 7 volte nello scritto.

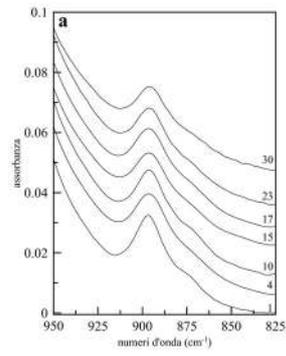


Figura 47 carta 80°C umido a) riferimento

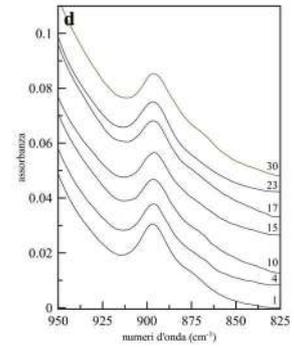
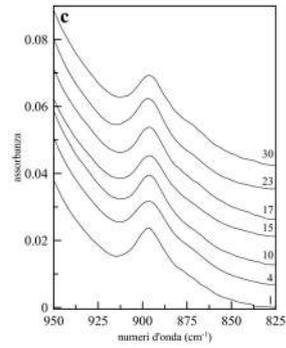
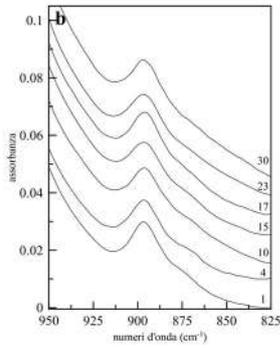


Figura 52 carta 80°C umido pulito b) Montpellier, c) Palatino, d) Zecchi

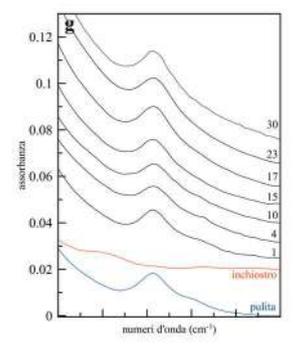
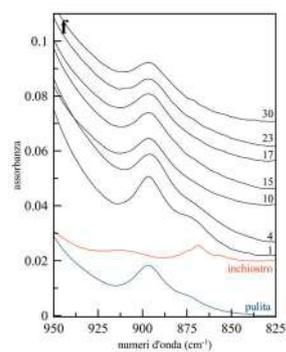
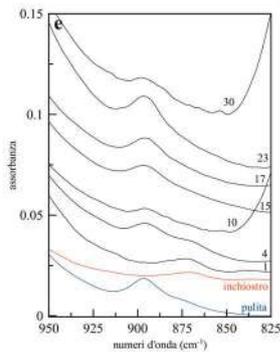


Figura 53 carta 80°C umido scritto e) Montpellier, f) Palatino, g) Zecchi

10.2.2 multipletto a 1300

Un'altra zona indagata per le variazioni nel profilo spettrale riscontrate in campioni degradati è quella compresa tra i 1550 e i 1190 cm^{-1} .

Ci sono due variazioni maggiori corrispondenti ad un aumento del picco a 1425 cm^{-1} e a una diminuzione di quello a 1316 cm^{-1} , mentre sono meno accentuate quelle dei picchi a 1370 e 1335 cm^{-1} . Il picco a 1425 cm^{-1} corrisponde a bending nel piano H-C-H e O-C-H. Il picco a 1316 cm^{-1} corrisponde ai bending C-O-H e H-C-C. Gli altri due sono sempre correlati come il 1316 cm^{-1} ma cambiano meno. È difficile interpretare i dati ma sembra che l'idrolisi porti a dei cambiamenti della struttura polimerica della carta causando dei riarrangiamenti dei legami a idrogeno [17].

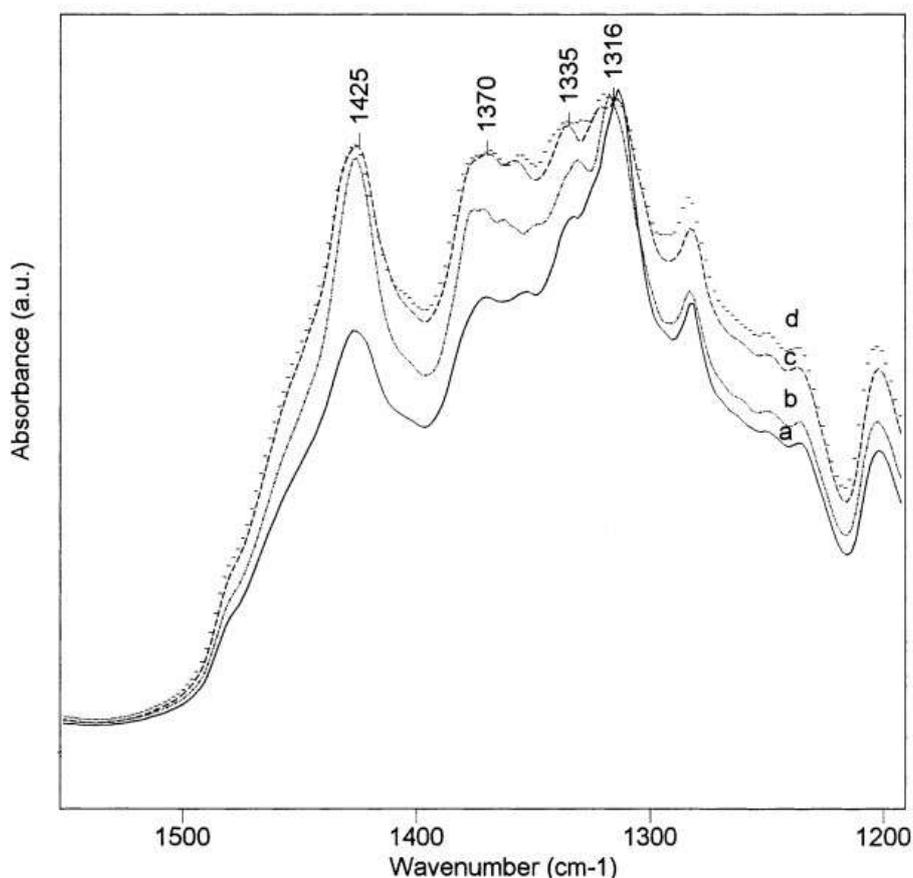


Figura 48 da [17] modificata intervallo 1550-1150 cm^{-1}

Per confrontare i picchi in modo che non dipendano dalle intensità assolute sono stati costruiti due indici. I valori ottenuti sono stati graficati dimostrando, per quanto illustrato prima dalla letteratura, una diminuzione all'aumentare del tempo di invecchiamento.

giorno	1429	1368	1315	1315/1429	1315/1368
1	0,02249	0,02669	0,03481	1,5	1,3
2	0,01675	0,02053	0,02540	1,5	1,2
3	0,01630	0,02048	0,02484	1,5	1,2
4	0,01947	0,02279	0,03028	1,6	1,3
7	0,01418	0,01736	0,02206	1,6	1,3
8	0,01529	0,01845	0,02357	1,5	1,3
9	0,01190	0,01493	0,01889	1,6	1,3
10	0,01640	0,02033	0,02582	1,6	1,3
14	0,01561	0,01922	0,02437	1,6	1,3
15	0,01545	0,01942	0,02438	1,6	1,3
16	0,02118	0,02548	0,03297	1,6	1,3
17	0,01954	0,02373	0,03110	1,6	1,3
21	0,01621	0,01980	0,02547	1,6	1,3
24	0,02733	0,03436	0,04243	1,6	1,2
27	0,03885	0,04619	0,05803	1,5	1,3
28	0,01990	0,02474	0,03282	1,6	1,3
29	0,02010	0,02420	0,03115	1,5	1,3
30	0,02121	0,02464	0,03014	1,4	1,2

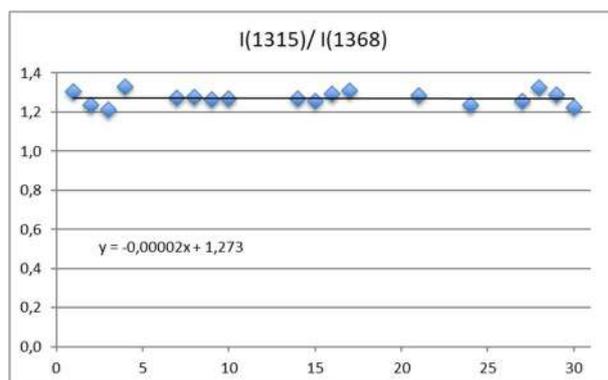
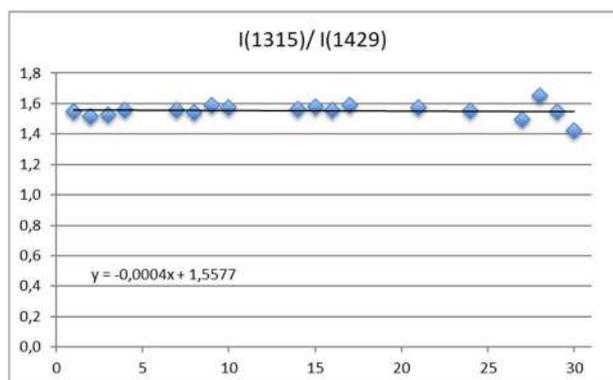


Figura 57 carta 80 °C riferimento asciutta

giorno	1429	1368	1315	1315/1429	1315/1368
1	0,03197	0,03725	0,04611	1,4	1,2
2	0,01727	0,02119	0,02740	1,6	1,3
3	0,02444	0,02910	0,03602	1,5	1,2
4	0,01919	0,02372	0,03061	1,6	1,3
7	0,01406	0,01725	0,02142	1,5	1,2
8	0,02126	0,02478	0,03215	1,5	1,3
9	0,02021	0,02497	0,03372	1,7	1,4
10	0,01835	0,02255	0,02918	1,6	1,3
14	0,02842	0,03444	0,04334	1,5	1,3
15	0,02494	0,03037	0,03874	1,6	1,3
16	0,02761	0,03472	0,04274	1,5	1,2
17	0,02978	0,03535	0,04357	1,5	1,2
21	0,01931	0,02382	0,02953	1,5	1,2
24	0,02492	0,03098	0,04039	1,6	1,3
27	0,02222	0,02624	0,03220	1,4	1,2
28	0,02557	0,03143	0,03929	1,5	1,3
29	0,02698	0,03413	0,04197	1,6	1,2
30	0,02235	0,02647	0,03164	1,4	1,2

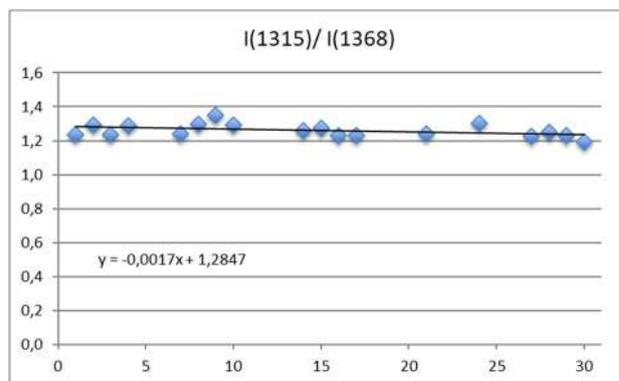
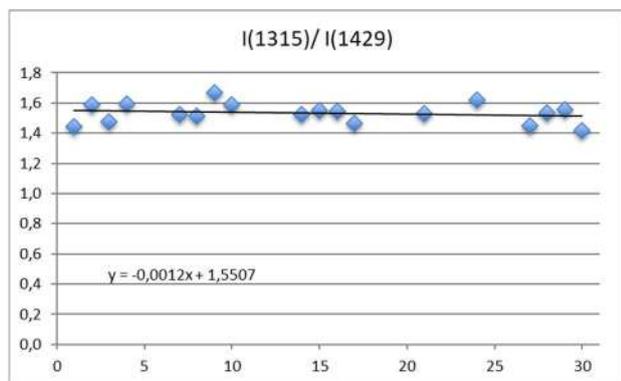


Figura 58 carta 80°C Montpellier scritto pulito

giorno	1429	1368	1315	1315/1429	1315/1368
1	0,01902	---	0,02939	1,5	---
2	0,03407	---	0,05319	1,6	---
3	0,02833	---	0,04499	1,6	---
4	0,01096	---	0,01642	1,5	---
7	0,01173	---	0,01798	1,5	---
8	0,01726	---	0,02578	1,5	---
9	0,01107	---	0,01368	1,2	---
10	0,01045	---	0,01397	1,3	---
14	0,00950	---	0,01329	1,4	---
15	0,02042	---	0,02698	1,3	---
16	0,01823	---	0,02895	1,6	---
17	0,01600	---	0,02398	1,5	---
21	0,01110	---	0,01695	1,5	---
24	0,01784	---	0,02725	1,5	---
27	0,02128	---	0,03296	1,5	---
28	0,01893	---	0,02676	1,4	---
29	0,00902	---	0,01313	1,5	---
30	0,02320	---	0,03587	1,5	---

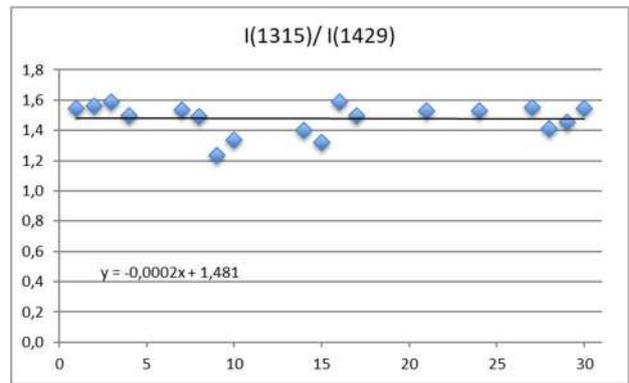


Figura 59 carta 80°C Montpellier asciutto scritto

giorno	1429	1368	1315	1315/1429	1315/1368
1	0,01512	0,01817	0,02428	1,6	1,3
2	0,03012	0,03579	0,04446	1,5	1,2
3	0,03346	0,04034	0,05020	1,5	1,2
4	0,03314	0,04028	0,05303	1,6	1,3
7	0,02432	0,02972	0,03663	1,5	1,2
8	0,02335	0,02735	0,03377	1,4	1,2
9	0,02358	0,02930	0,03568	1,5	1,2
10	0,01758	0,02091	0,02588	1,5	1,2
14	0,01897	0,02301	0,02764	1,5	1,2
15	0,02960	0,03618	0,04704	1,6	1,3
16	0,03464	0,04097	0,05040	1,5	1,2
17	0,02155	0,02578	0,03229	1,5	1,3
21	0,02911	0,03389	0,04310	1,5	1,3
24	0,02520	0,03006	0,03695	1,5	1,2
27	0,02671	0,03182	0,03798	1,4	1,2
28	0,02530	0,03114	0,03892	1,5	1,2
29	0,02964	0,03506	0,04417	1,5	1,3
30	0,02020	0,02367	0,03004	1,5	1,3

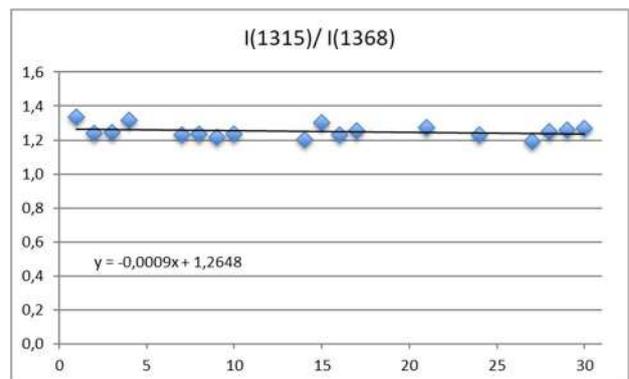
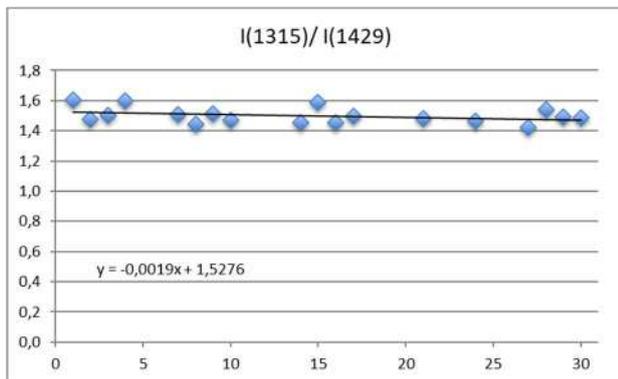


Figura 60 carta 80°C Palatino asciutto pulito

giorno	1429	1368	1315	1315/1429	1315/1368
1	0,02244	0,02729	0,03817	1,7	1,4
2	0,01547	0,01805	0,02585	1,7	1,4
3	0,01186	0,01415	0,01749	1,5	1,2
4	0,02707	0,02536	0,04481	1,7	1,8
7	0,02904	0,02659	0,04514	1,6	1,7
8	0,01595	0,01839	0,02588	1,6	1,4
9	0,01612	0,01812	0,02563	1,6	1,4
10	0,01814	0,01780	0,02892	1,6	1,6
14	0,01708	0,02076	0,02717	1,6	1,3
15	0,02595	0,02331	0,04085	1,6	1,8
16	0,02086	0,02126	0,03219	1,5	1,5
17	0,01272	0,01608	0,02134	1,7	1,3
21	0,01475	0,01724	0,02353	1,6	1,4
24	0,01801	0,02081	0,02821	1,6	1,4
27	0,01987	0,02494	0,03212	1,6	1,3
28	0,02007	0,02362	0,03018	1,5	1,3
29	0,01828	0,02231	0,02918	1,6	1,3
30	0,01882	0,02323	0,03049	1,6	1,3

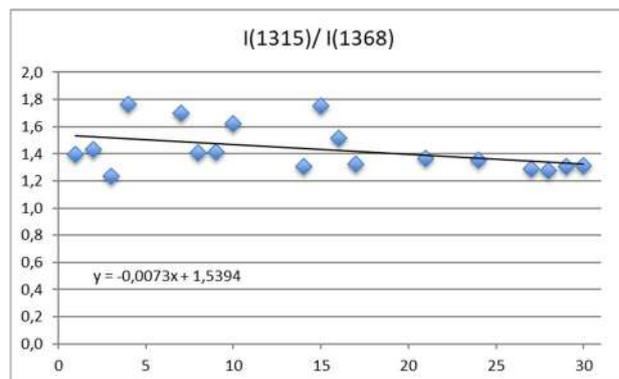
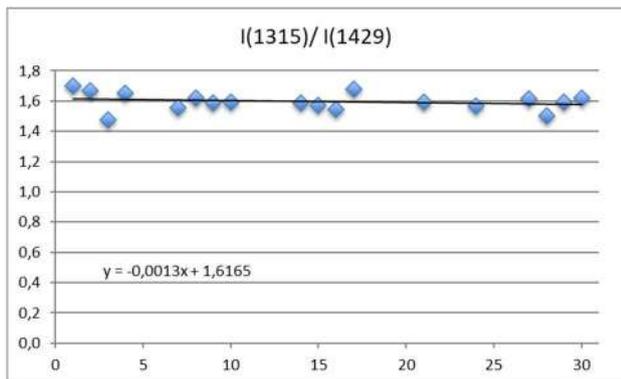


Figura 61 carta 80°C Palatino asciutto scritto

giorno	1429	1368	1315	1315/1429	1315/1368
1	0,03224	0,03862	0,04853	1,5	1,3
2	0,01472	0,01849	0,02270	1,5	1,2
3	0,03251	0,03835	0,04793	1,5	1,2
4	0,03636	0,04333	0,05352	1,5	1,2
7	0,02188	0,02610	0,03362	1,5	1,3
8	0,02504	0,02992	0,03769	1,5	1,3
9	0,01802	0,02214	0,02784	1,5	1,3
10	0,02311	0,02794	0,03394	1,5	1,2
14	0,01909	0,02264	0,02959	1,6	1,3
15	0,02450	0,02928	0,03782	1,5	1,3
16	0,02620	0,03189	0,03961	1,5	1,2
17	0,01511	0,01828	0,02337	1,5	1,3
21	0,02100	0,02478	0,03157	1,5	1,3
24	0,02394	0,02759	0,03444	1,4	1,2
27	0,02943	0,03471	0,04222	1,4	1,2
28	0,02123	0,02526	0,03154	1,5	1,2
29	0,02301	0,02780	0,03452	1,5	1,2
30	0,01894	0,02249	0,02789	1,5	1,2

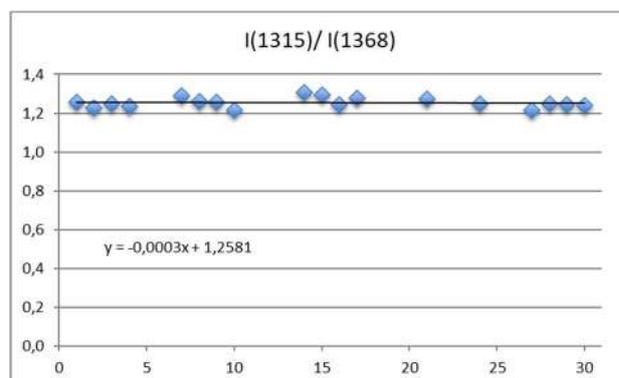
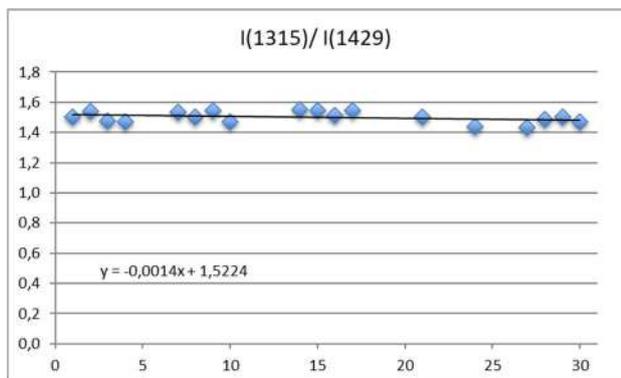


Figura 62 carta 80°C Zecchi pulito asciutto

giorno	1429	1368	1315	1315/1429	1315/1368
1	0,01578	0,01986	0,02760	1,7	1,4
2	0,01299	0,01512	0,01927	1,5	1,3
3	0,02273	0,02880	0,03955	1,7	1,4
4	0,02487	0,03081	0,04050	1,6	1,3
7	0,02324	0,03047	0,03967	1,7	1,3
8	0,02038	0,02438	0,03115	1,5	1,3
9	0,02157	0,02595	0,03190	1,5	1,2
10	0,01555	0,01937	0,02387	1,5	1,2
14	0,02022	0,02372	0,03163	1,6	1,3
15	0,02615	0,03039	0,04138	1,6	1,4
16	0,01878	0,02212	0,02743	1,5	1,2
17	0,01261	0,01575	0,02073	1,6	1,3
21	0,01533	0,01737	0,02184	1,4	1,3
24	0,01810	0,02100	0,02586	1,4	1,2
27	0,02042	0,02428	0,03071	1,5	1,3
28	0,01588	0,01955	0,02701	1,7	1,4
29	0,01869	0,02280	0,02905	1,6	1,3
30	0,01683	0,02020	0,02635	1,6	1,3

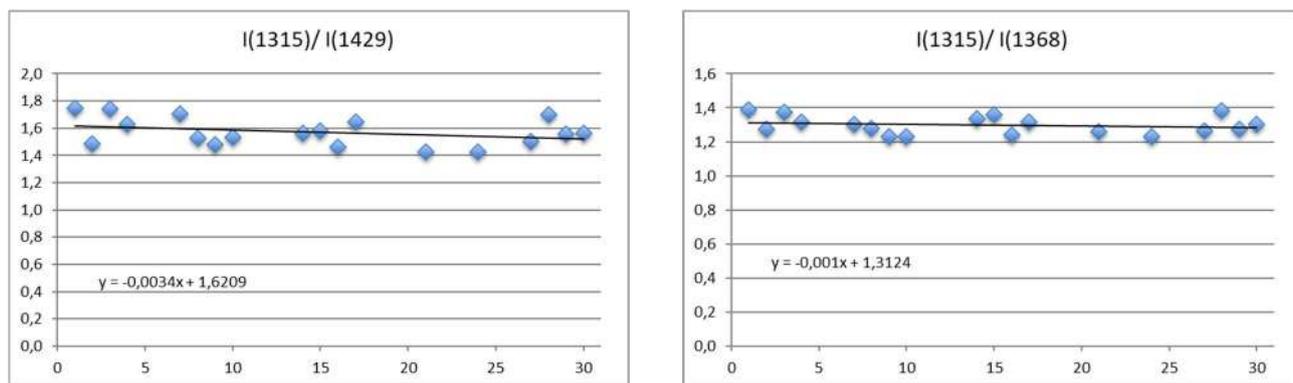


Figura 63 carta 80°C Zecchi asciutto scritto

I risultati confermano la presenza di reazioni di idrolisi più accentuate per l'inchiostro Palatino asciutto scritto (si veda grafico a destra nella figura 61).

Nelle figure dalla 62 alla 64 vengono riportati per l'intervallo dai 1550 ai 1190 cm⁻¹ i profili spettrali rappresentativi della carta a 80°C a secco.

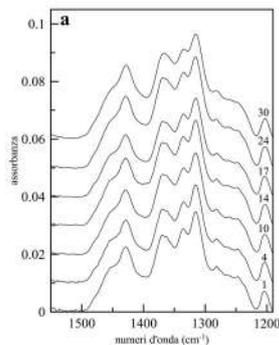


Figura 62 carta 80°C secco a) riferimento

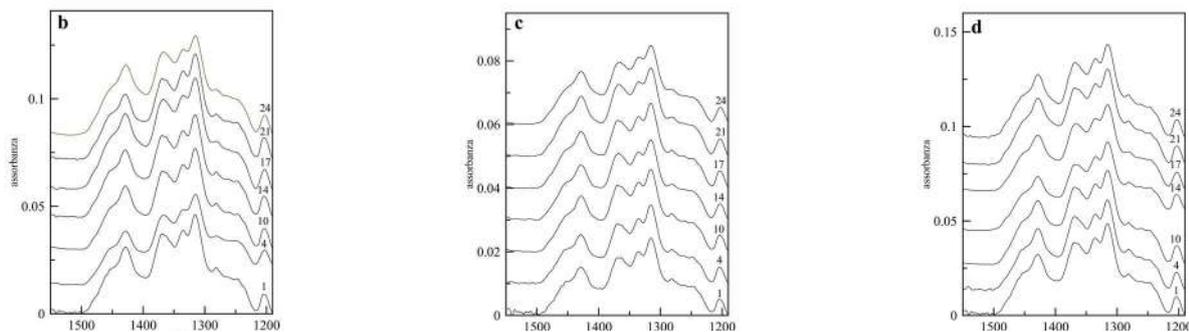


Figura 49 carta 80°C secco pulito b) Montpellier, b) Palatino, c) Zecchi

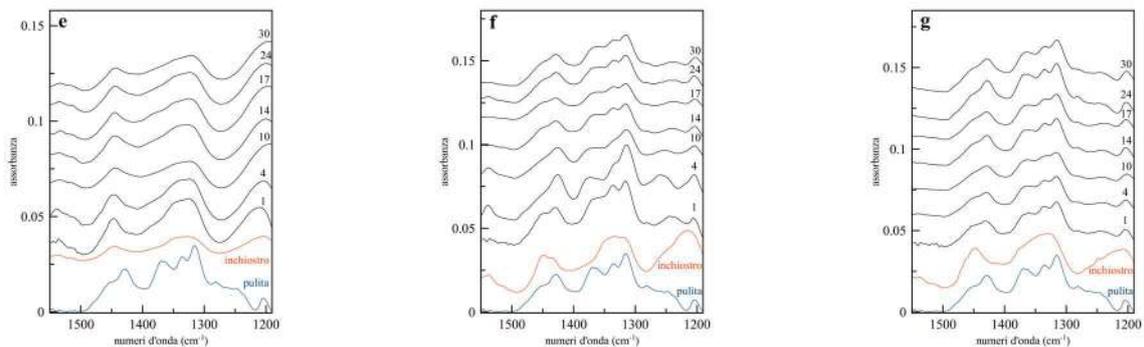


Figura 64 carta 80°C secco scritto e) Montpellier, f) Palatino, g) Zecchi

La stessa analisi condotta sui campioni a secco è stata replicata per i campioni a umido a che hanno portato alle figure dalla 65 alla 71.

giorno	1429	1368	1315	1315/1429	1315/1368
1	0,02249	0,02669	0,03481	1,5	1,3
2	0,03323	0,03976	0,05263	1,6	1,3
3	0,02310	0,02871	0,03887	1,7	1,4
4	0,01559	0,01906	0,02519	1,6	1,3
7	0,02981	0,03484	0,04453	1,5	1,3
8	0,02007	0,02512	0,03289	1,6	1,3
9	0,03079	0,03785	0,04903	1,6	1,3
10	0,02104	0,02540	0,03369	1,6	1,3
11	0,01838	0,02219	0,03045	1,7	1,4
15	0,01421	0,01782	0,02331	1,6	1,3
17	0,02008	0,02467	0,03240	1,6	1,3
21	0,02186	0,02747	0,03630	1,7	1,3
23	0,01678	0,02102	0,02748	1,6	1,3
27	0,02491	0,03072	0,04088	1,6	1,3
29	0,01926	0,02368	0,03175	1,6	1,3
30	0,01511	0,01868	0,02471	1,6	1,3

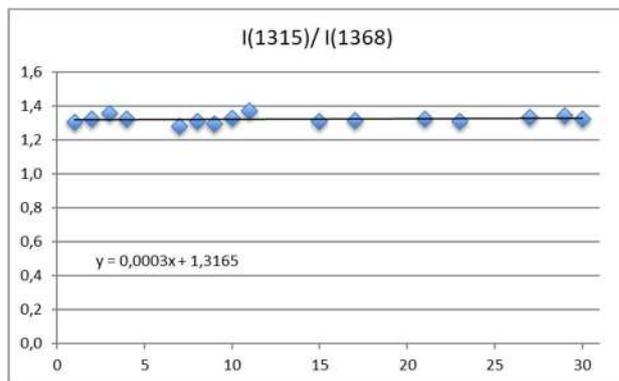
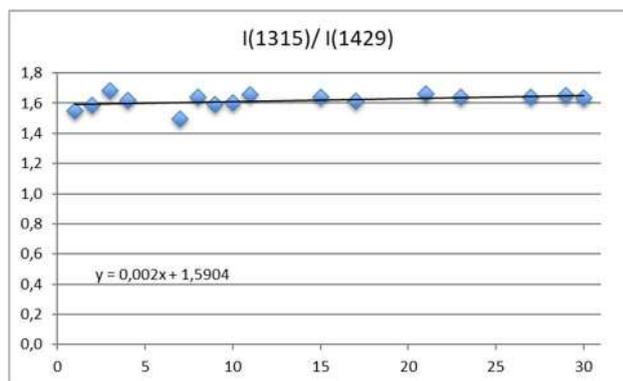


Figura 65 carta 80°C bagnato riferimento

giorno	1429	1368	1315	1315/1429	1315/1368
1	0,03107	0,03725	0,04611	1,5	1,2
2	0,02801	0,03346	0,04291	1,5	1,3
3	0,03318	0,04232	0,05253	1,6	1,2
4	0,01817	0,02253	0,03063	1,7	1,4
7	0,03000	0,03194	0,04130	1,4	1,3
8	0,01421	0,01826	0,02075	1,5	1,1
9	0,01632	0,01943	0,02589	1,6	1,3
10	0,03102	0,03403	0,04618	1,5	1,4
11	0,03379	0,04307	0,05648	1,7	1,3
15	0,01071	0,01338	0,01805	1,7	1,3
17	0,01904	0,02373	0,03269	1,7	1,4
21	0,02793	0,03574	0,05055	1,8	1,4
23	0,02339	0,02663	0,03750	1,6	1,4
27	0,02233	0,02786	0,03841	1,7	1,4
29	0,01484	0,02079	0,04434	3,0	2,1
30	0,02315	0,02602	0,03562	1,5	1,4

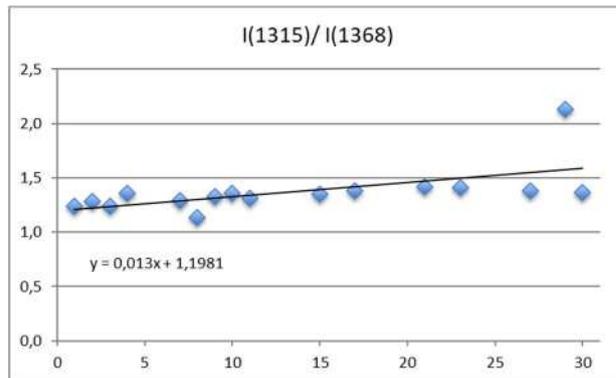
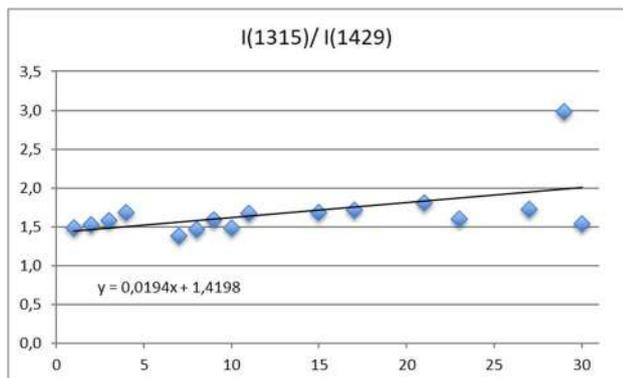


Figura 66 carta 80°C bagnata Montpellier pulito

giorno	1429	1368	1315	1315/1429	1315/1368
1	0,01902	---	0,02934	1,5	---
2	0,05306	---	0,07386	1,4	---
3	0,02624	0,03108	0,04078	1,6	1,3
4	0,01641	---	0,02638	1,6	---
7	0,04667	0,04990	0,06732	1,4	1,3
8	0,02573	0,03105	0,03931	1,5	1,3
9	0,02986	0,03601	0,04695	1,6	1,3
10	0,02877	0,04819	0,07047	2,4	1,5
11	0,05644	---	0,07042	1,2	---
15	0,01550	0,01919	0,02681	1,7	1,4
17	0,01583	0,02224	0,03197	2,0	1,4
21	0,01326	0,02061	0,03235	2,4	1,6
23	0,02826	0,03756	0,05609	2,0	1,5
27	0,02874	0,04098	0,05969	2,1	1,5
29	0,02789	0,03688	0,05360	1,9	1,5
30	0,03754	0,06447	0,09320	2,5	1,4

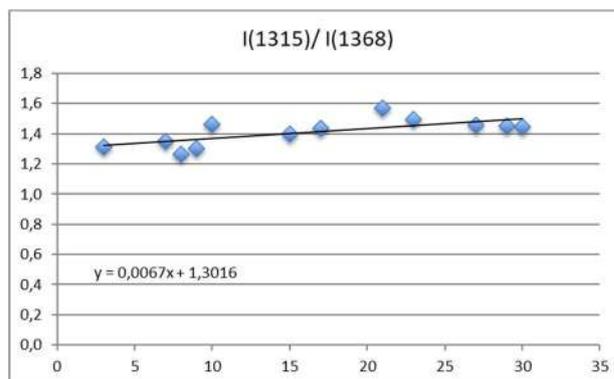
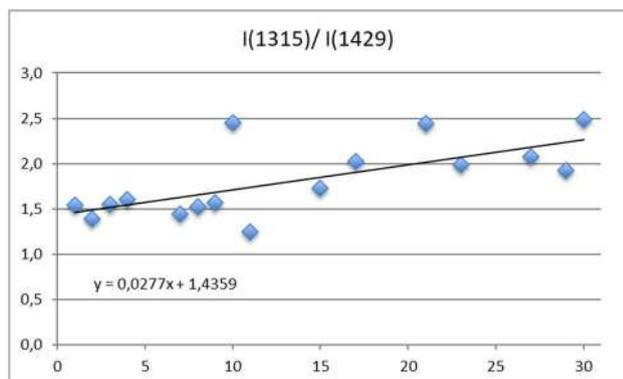


Figura 67 carta 80°C bagnata Montpellier scritto

giorno	1429	1368	1315	1315/1368	1315/1429
1	0,01513	0,01817	0,02428	1,3	1,6
2	0,02355	0,02872	0,03677	1,3	1,6
3	0,02111	0,02597	0,03419	1,3	1,6
4	0,01373	0,01665	0,02222	1,3	1,6
7	0,03450	0,04229	0,05622	1,3	1,6
8	0,01426	0,01835	0,02338	1,3	1,6
9	0,02894	0,03654	0,04866	1,3	1,7
10	0,02237	0,02747	0,04009	1,5	1,8
11	0,03143	0,03920	0,05008	1,3	1,6
15	0,01935	0,02530	0,04189	1,7	2,2
17	0,01766	0,02116	0,03143	1,5	1,8
21	0,01842	0,02449	0,04865	2,0	2,6
23	0,03316	0,04201	0,06502	1,5	2,0
27	0,02447	0,03021	0,04360	1,4	1,8
29	0,01823	0,02372	0,04009	1,7	2,2
30	0,01618	0,02037	0,03078	1,5	1,9

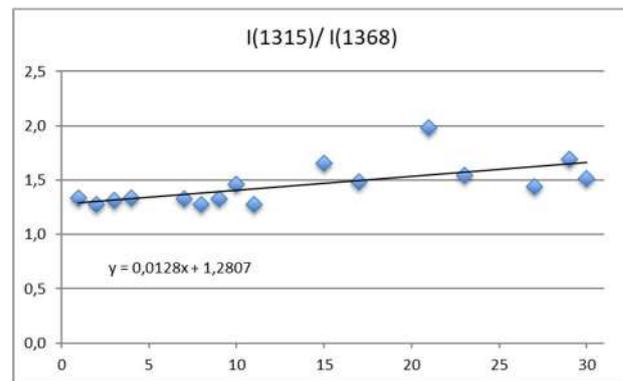
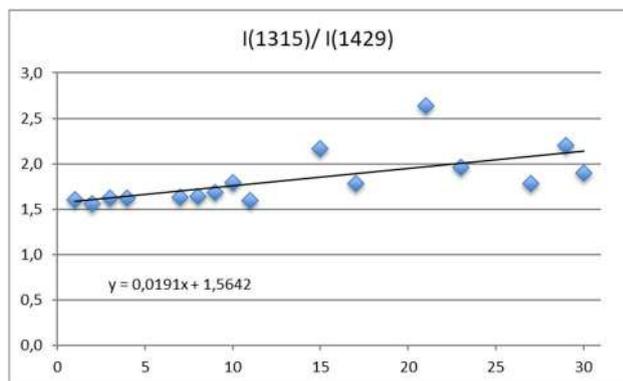


Figura 68 carta 80°C bagnata Palatino pulito

giorno	1429	1368	1315	1315/1429	1315/1368
1	0,02244	0,02729	0,03812	1,7	1,4
2	0,02223	0,02504	0,03299	1,5	1,3
3	0,01327	0,01360	0,01795	1,4	1,3
4	0,01241	0,01301	0,01641	1,3	1,3
7	0,01825	0,02160	0,02802	1,5	1,3
8	0,02160	0,02905	0,04143	1,9	1,4
9	0,02786	0,03467	0,04572	1,6	1,3
10	0,03459	0,04244	0,05881	1,7	1,4
11	0,02278	0,02741	0,03950	1,7	1,4
15	0,02018	0,02557	0,03590	1,8	1,4
17	0,02811	0,03597	0,05030	1,8	1,4
21	0,03342	0,04375	0,06260	1,9	1,4
23	0,01671	0,02178	0,03145	1,9	1,4
27	0,01270	0,01715	0,02525	2,0	1,5
29	0,02286	0,03016	0,04484	2,0	1,5
30	0,01605	0,02122	0,03212	2,0	1,5

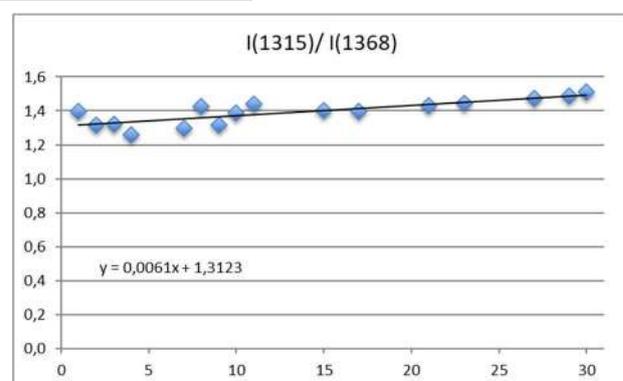
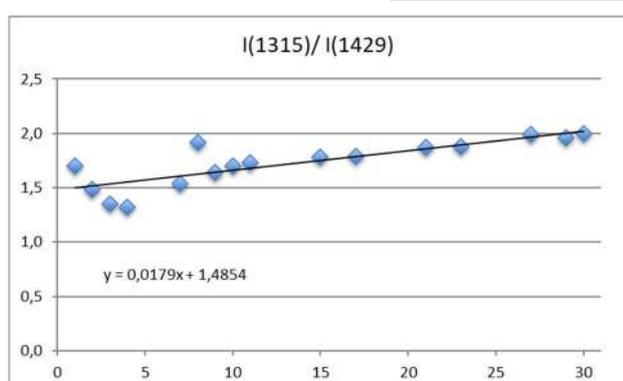


Figura 69 carta 80°C bagnata Palatino scritto

giorno	1429	1368	1315	1315/1429	1315/1368
1	0,03224	0,03862	0,04855	1,5	1,3
2	0,02750	0,03332	0,04336	1,6	1,3
3	0,01863	0,02289	0,03064	1,6	1,3
4	0,01515	0,01923	0,02512	1,7	1,3
7	0,02611	0,03194	0,04084	1,6	1,3
8	0,01874	0,02236	0,02989	1,6	1,3
9	0,02386	0,03007	0,04035	1,7	1,3
10	0,01829	0,02170	0,02834	1,5	1,3
11	0,01817	0,02133	0,02908	1,6	1,4
15	0,01604	0,02087	0,03869	2,4	1,9
17	0,01812	0,02180	0,02819	1,6	1,3
21	0,02622	0,03127	0,04315	1,6	1,4
23	0,02388	0,02994	0,04226	1,8	1,4
27	0,02238	0,02667	0,03646	1,6	1,4
29	0,01291	0,01968	0,05522	4,3	2,8
30	0,01595	0,02369	0,06657	4,2	2,8

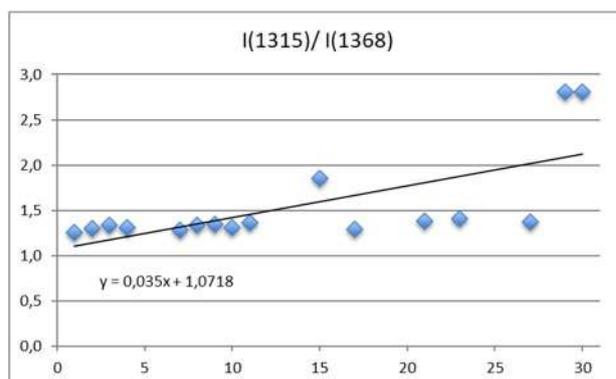
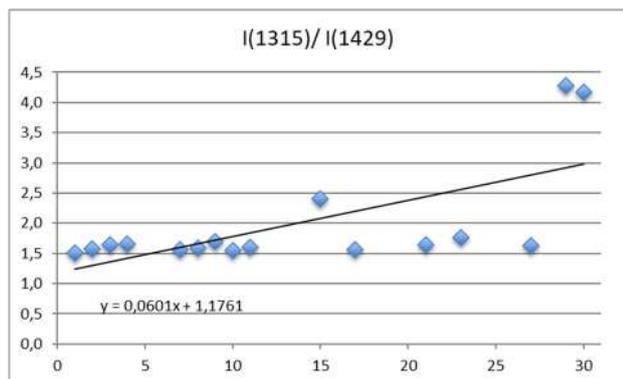


Figura 70 carta 80°C bagnata Zecchi pulito

giorno	1429	1368	1315	1315/1429	1315/1368
1	0,01578	0,01986	0,02760	1,7	1,4
2	0,02350	0,02567	0,03347	1,4	1,3
3	0,02640	0,02855	0,03637	1,4	1,3
4	0,01322	0,01359	0,01710	1,3	1,3
7	0,01959	0,02185	0,02999	1,5	1,4
8	0,01443	0,02061	0,02928	2,0	1,4
9	0,01238	0,01494	0,02141	1,7	1,4
10	0,01449	0,01715	0,02469	1,7	1,4
11	0,02305	0,02825	0,03902	1,7	1,4
15	0,01950	0,02436	0,03551	1,8	1,5
17	0,03441	0,04271	0,05679	1,7	1,3
21	0,02298	0,02852	0,04158	1,8	1,5
23	0,01849	0,02275	0,03133	1,7	1,4
27	0,01559	0,02007	0,02923	1,9	1,5
29	0,02011	0,02792	0,04278	2,1	1,5
30	0,01368	0,01690	0,02516	1,8	1,5

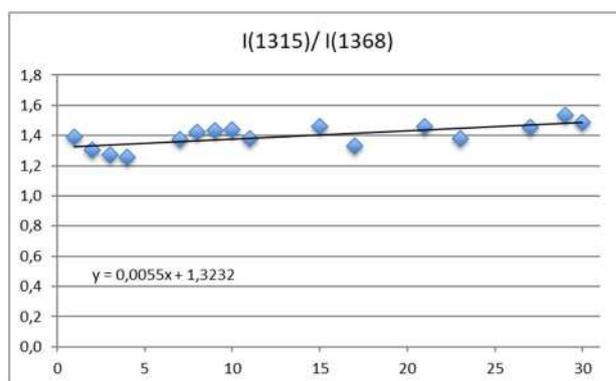
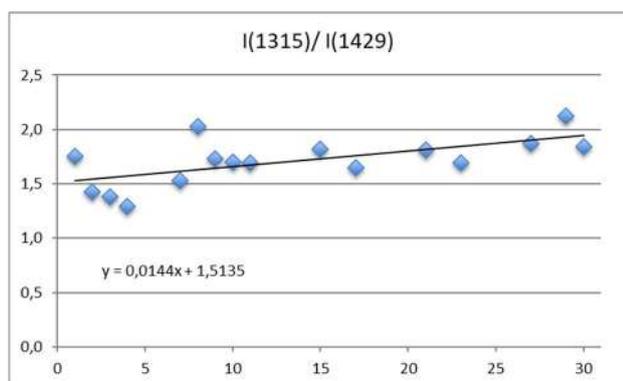


Figura 71 carta 80°C bagnata Zecchi scritto

L'analisi dei grafici mostra una leggera propensione all'aumento per tutti gli inchiostri. Questo risultato non è in linea con quanto previsto dalla letteratura per i meccanismi idrolitici.

Vengono riportati i profili rappresentativi di questi meccanismi per l'intervallo studiato nei campioni a umido (figure dalla 72 alla 74).

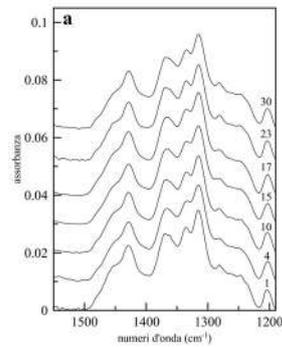


Figura 72 carta 80°C umido a) riferimento

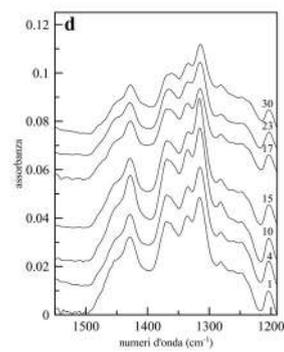
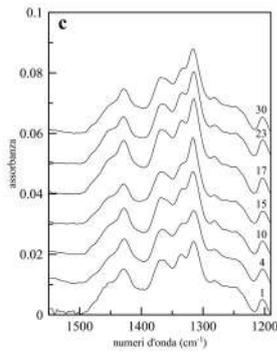
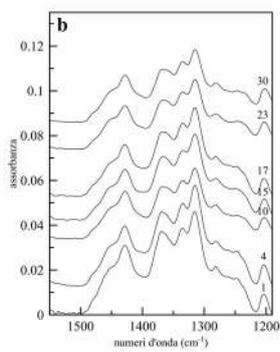


Figura 73 carta 80°C umido pulito b) Montpellier, c) Palatino, d) Zecchi

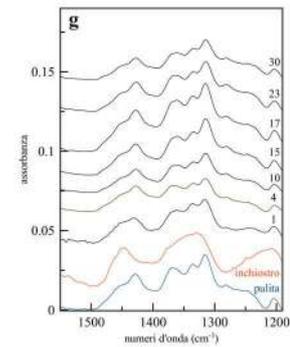
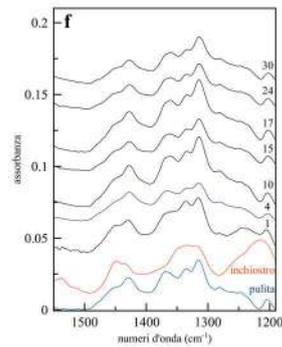
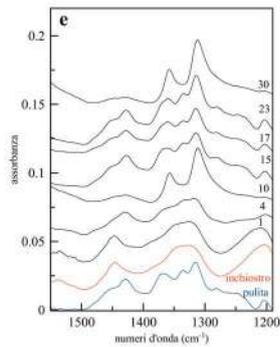


Figura 74 carta 80°C scritto e) Montpellier, f) Palatino, g) Zecchi

10.3 campioni esterni

Per avere una corrispondenza con un degrado di tipo naturale sono stati realizzati dei campioni e messi all'esterno per 30 giorni (figura 75).



Figura 75 campioni all'esterno

Vengono riportati in figura 76 gli spettri rappresentativi dei campioni esterni per ogni singolo inchiostro con il confronto con la carta di riferimento. I colori indicati negli spettri corrispondono al punto dove si è fatta la misurazione.

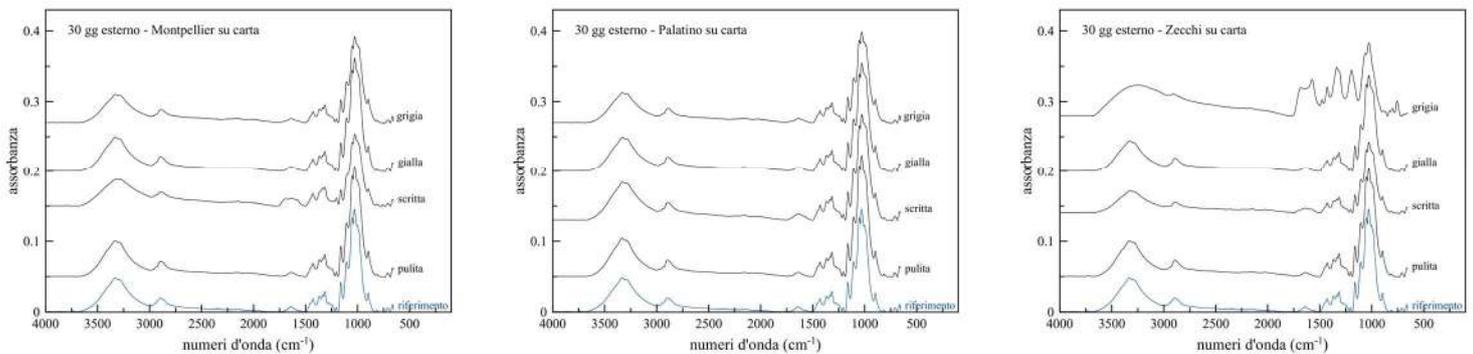


Figura 76 spettri di confronto tra carte esterne inchiostrate

10.3.1 meccanismi ossidativi

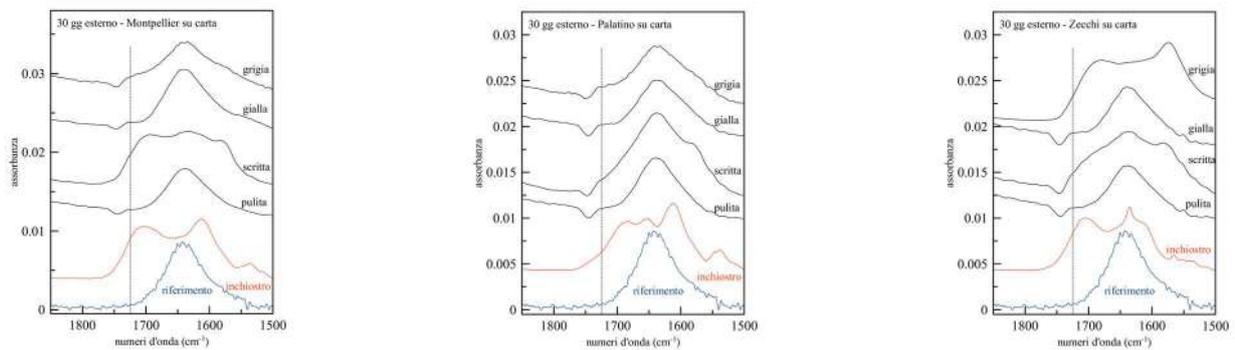


Figura 77 carta esterna 1720

La banda a 1720 come risulta dalla figura 77 risulta debolmente accennata nel caso del campione Montpellier grigia mentre negli altri campioni non risultano essere avvenute reazioni ossidative.

10.3.2 meccanismi idrolitici

Nella tabella vengono riportati i valori per la semilarghezza a metà altezza del picco a 900 cm^{-1} .

30 gg esterno*			
zona	Montpellier	Palatino	Zecchi
Pulita	10,9319	11,4792	10,0081
Scritta	12,1156	11,4558	10,7681
Gialla	10,9392	11,0092	11,0092
Grigia	11,9944	10,6396	11,2005

Tabella 5 MMHW carta esterno

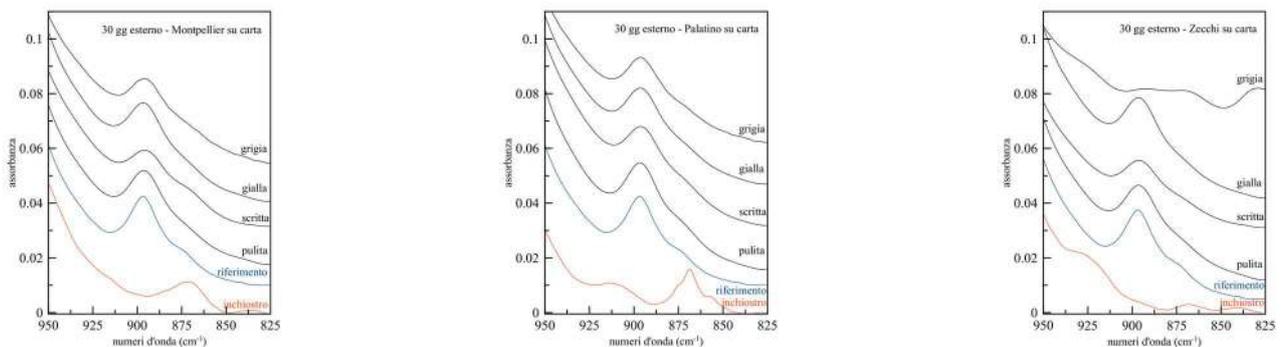


Figura 78 carta esterno 900

Si sono analizzati gli spettri negli stessi intervalli di misurazione a 900 e a 1300 cm^{-1} andando

a vedere come la larghezza a metà altezza sia nel caso del pulito sia nel caso dello scritto presenti valori più grandi per tutti e tre gli inchiostri. A parità di giorno di misurazione e di ciclo svolto questo indica una maggior azione idrolitica nei campioni sottoposti al degrado esterno.

Nella figura 79 sono rappresentati gli intervalli spettrali significativi per la carta sottoposta a degrado esterno.

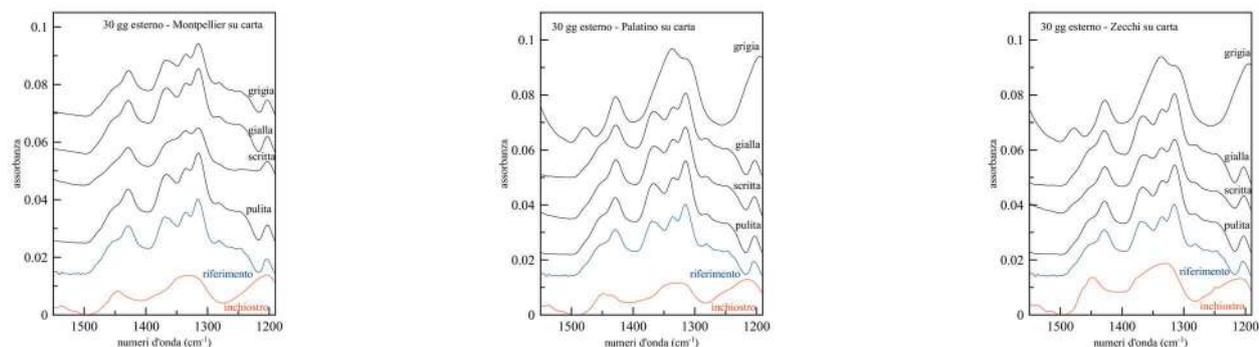


Figura 79 carta esterno 1300

10.4 degrado pergamena

Per determinare la profonda disomogeneità del supporto sono state fatte delle ripetute di misurazioni andando a variare la posizione di acquisizione dello spettro. Tale operazione ha confermato la presenza fissa della Ammide I a 1643 cm^{-1} mentre la Ammide II presentava un andamento non costante (in alcuni casi cadeva leggermente spostata a numeri d'onda minori). Ammide I C=O stretching e ammide II N-H bending [21, 22]. Si possono individuare due picchi nell'Ammide I: uno a più alti numeri d'onda rappresentante la struttura elicoidale delle proteine mentre il secondo rappresenta il disordine) [14]

La pergamena si può dire denaturata se la $\Delta\nu$ supera i 95 cm^{-1} . Come nel caso della carta ci sono processi ossidativi quando appare una banda a $1740\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ e di idrolisi quando il rapporto tra le intensità dei picchi è pari a 1 [17].

L'intensità e le posizioni relative riflettono i cambiamenti nella struttura e l'invecchiamento si vede tra i 1700 e i 1400 cm^{-1} .

Per studiare il degrado siamo andati a vedere la distanza $\Delta\nu$ tra le due ammidi e abbiamo valutato le loro intensità.

Si riportano gli spettri ottenuti per i campioni di pergamena nell'intervallo $1800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ dove vengono evidenziati i numeri d'onda indicatori per la presenza di processi di tipo ossidativo (1720 cm^{-1}) e quelli relativi a meccanismi di migrazione del solfato dalle aree scritte del ferrogallico (1135 cm^{-1}).

Nella figura 80,81 e 82 sono riportati gli spettri delle pergamene a secco. Sono stati evidenziati tramite linea tratteggiata i due punti di interesse.

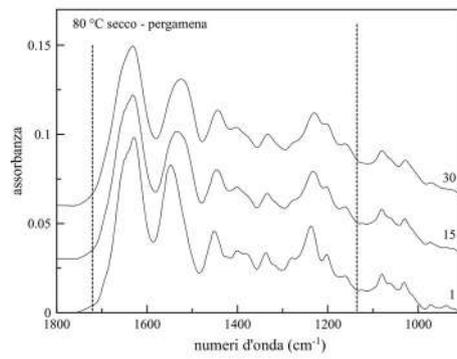


Figura 80 pergamena 80°C riferimento

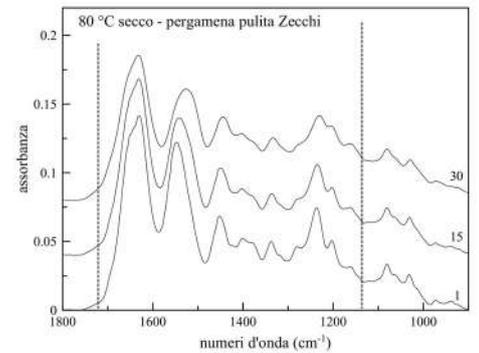
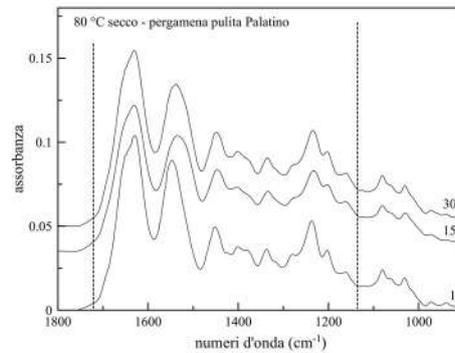
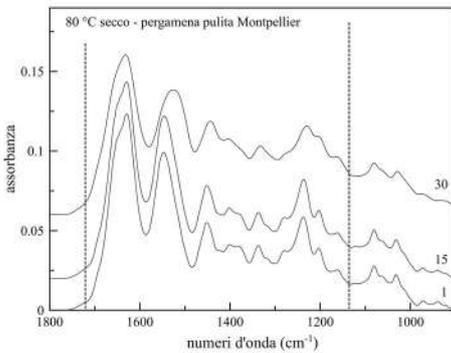


Figura 81 pergamena 80°C secco pulita

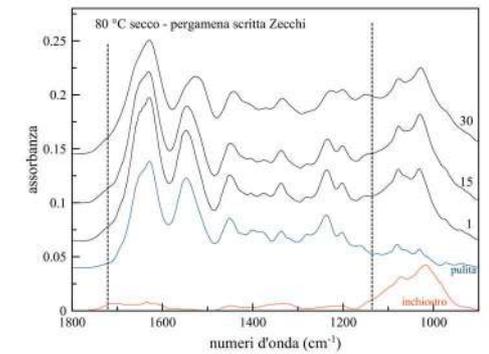
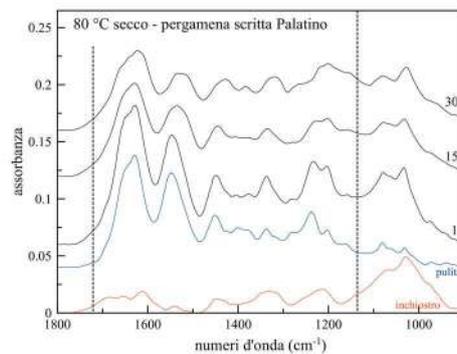
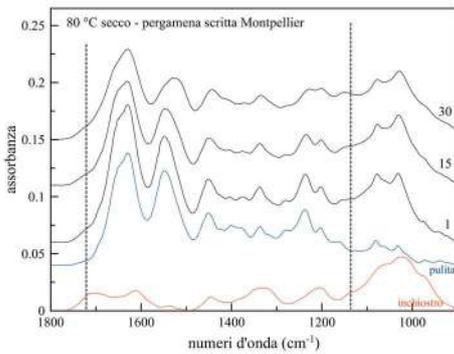


Figura 82 pergamena 80°C secco scritto

Le bande caratteristiche della pergamena (figure 80, 81 e 82), a differenza di quanto avviene per la carta, non vengono coperte dalla presenza dell'inchiostro. Il ciclo di invecchiamento simulato non ha portato a processi ossidativi né alla presenza di calcio solfato indice di un avvenuto degrado.

Nelle figure dalla 83 alla 87 vengono riportati i grafici ottenuti andando a graficare i punti

calcolati con la differenza del centro di banda tra la amide I e II.

giorno	centro I	centro II	distanza I-II
1	1638	1542	96
2	1641	1528	113
3	1641	1527	113
4	1640	1528	112
7	1639	1534	106
8	1640	1527	113
9	1640	1528	112
10	1639	1534	105
14	1639	1533	105
15	1639	1529	110
16	1640	1530	110
17	1639	1530	109
21	1642	1523	120
24	1640	1525	115
27	1639	1526	113
28	1640	1525	115
29	1639	1526	112
30	1639	1525	115

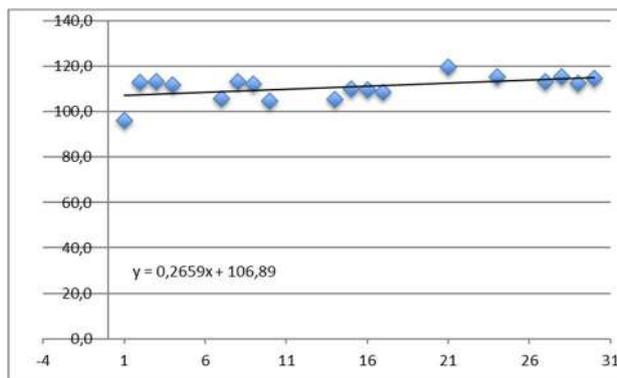


Figura 50 pergamena riferimento 80°C secco

giorno	centro I	centro II	distanza I-II
1	1638	1541	97
2	1639	1534	105
3	1638	1539	99
4	1639	1535	104
7	1641	1525	117
8	1639	1534	105
9	1639	1531	108
10	1639	1534	105
14	1638	1533	106
15	1639	1540	99
16	1639	1533	106
17	1639	1535	103
21	1639	1529	110
24	1640	1524	116
27	1638	1527	111
28	1641	1526	115
29	1638	1528	110
30	1639	1525	114

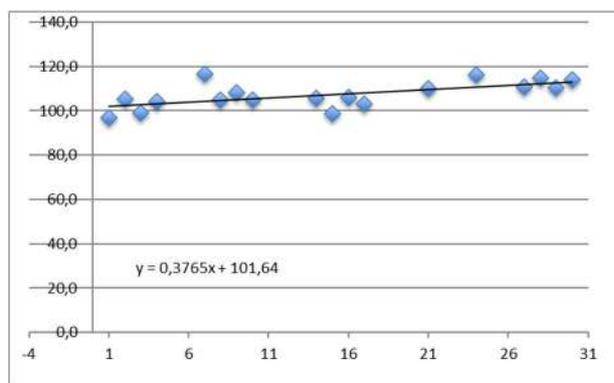


Figura 84 pergamena 80°C pulito Montpellier

giorno	centro I	centro II	distanza I-II
1	1638	1541	97
2	1639	1537	101
3	1639	1535	104
4	1639	1535	105
7	1638	1531	107
8	1639	1534	106
9	1639	1530	109
10	1639	1532	106
14	1641	1526	114
15	1639	1533	106
16	1637	1536	101
17	1641	1525	116
21	1638	1531	107
24	1638	1533	104
27	1639	1528	111
28	1639	1528	110
29	1638	1531	107
30	1638	1530	109

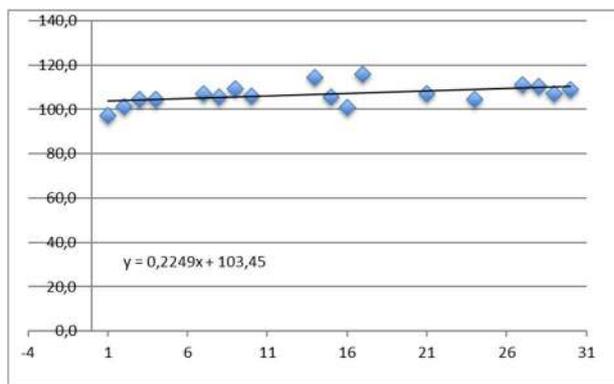


Figura 515 pergamena 80°C pulito Palatino

giorno	centro I	centro II	distanza I-II
1	1637	1530	107
2	1637	1536	101
3	1638	1533	106
4	1639	1535	105
7	1637	1528	109
8	1639	1530	109
9	1637	1525	112
10	1638	1528	111
14	1639	1526	114
15	1637	1530	107
16	1637	1528	109
17	1637	1527	110
21	1636	1529	107
24	1637	1527	110
27	1636	1525	110
28	1636	1526	110
29	1637	1528	109
30	1632	1519	113

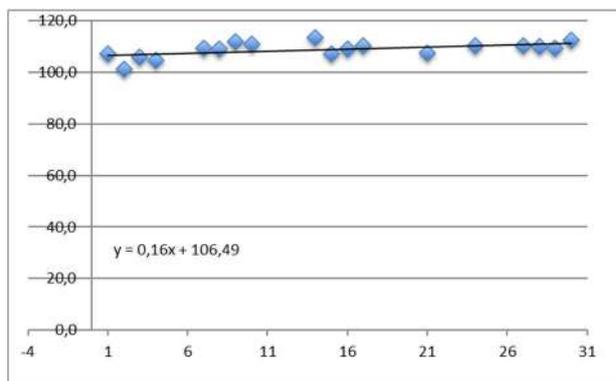


Figura 8652 pergamena 80°C scritto Palatino

giorno	centro I	centro II	distanza I-II
1	1639	1541	98
2	1640	1528	112
3	1640	1535	104
4	1640	1531	109
7	1639	1534	105
8	1639	1532	107
9	1641	1526	115
10	1638	1534	104
14	1640	1524	116
15	1639	1535	104
16	1638	1533	105
17	1638	1534	105
21	1640	1528	112
24	1639	1527	113
27	1639	1528	110
28	1640	1527	113
29	1638	1528	111
30	1639	1525	114

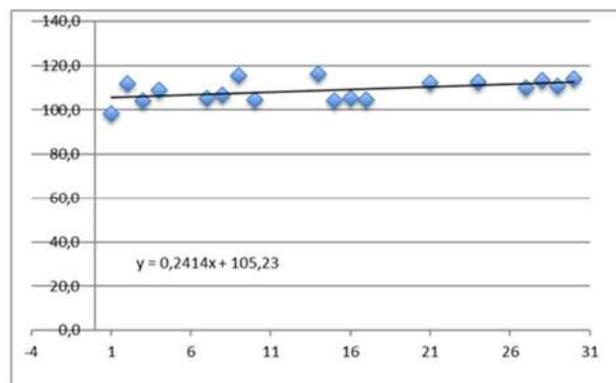


Figura 87 pergamena 80°C pulito Zecchi

giorno	centro I	centro II	distanza I-II
1	1639	1541	98
2	1639	1529	110
3	1640	1526	114
4	1642	1530	113
7	1639	1533	107
8	1640	1531	109
9	1640	1527	113
10	1640	1531	109
14	1639	1531	107
15	1639	1539	101
16	1639	1531	108
17	1637	1531	106
21	1640	1526	113
24	1639	1528	111
27	1637	1523	114
28	1641	1529	113
29	1639	1527	112
30	1638	1524	113

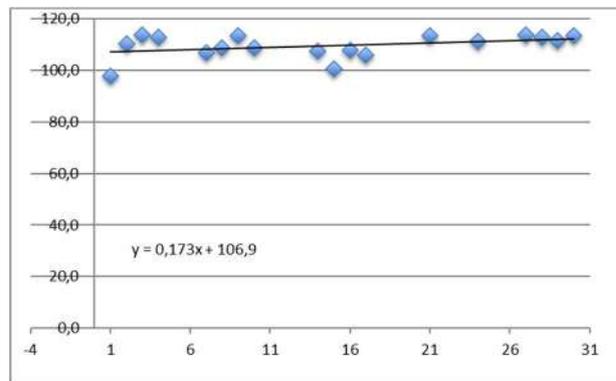


Figura 88 pergamena 80°C scritto Zecchi

I grafici sono stati ottenuti andando ad interpolare la distanza tra i centri di banda calcolati con un fit con due curve gaussiane. Le velocità risultanti denotano un crescente allargamento delle due bande ammidiche. Per il campione Montpellier scritto non è stato possibile calcolarla per la copertura dei segnali della pergamena da parte dell'inchiostro.

11. Caratterizzazione SEM

Per confermare gli andamenti visti attraverso l'analisi degli spettri ATR è stata utilizzata la tecnica SEM che ci ha permesso di confermare le ipotesi fatte in precedenza. I campioni sono stati sottoposti a doratura per renderli conduttivi prima del fascio elettronico. In prima analisi sono state prese in considerazione la carta di riferimento e la pergamena dal lato pelo e carne con lo stesso ingrandimento (x1000).

Attraverso l'analisi al microscopio elettrico a scansione è stato possibile analizzare la morfologia dei nostri campioni. In particolare, sono stati analizzati i supporti (figura 89, 90)

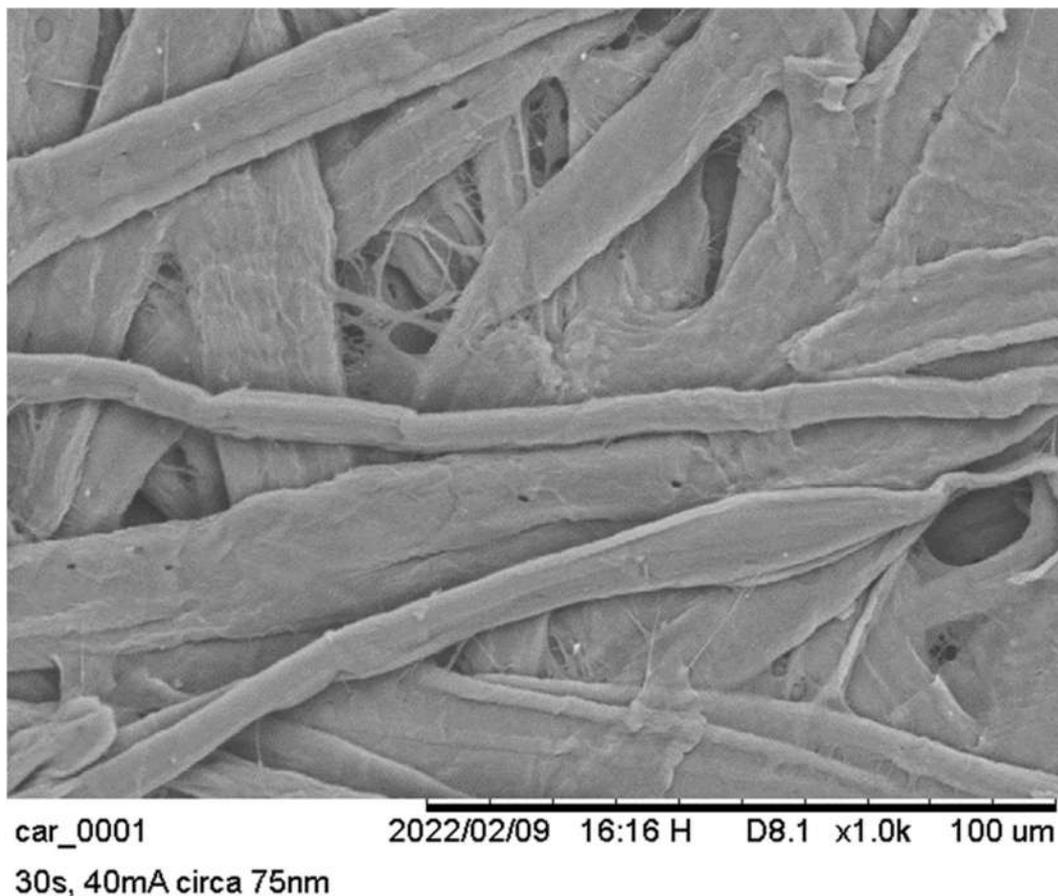


Figura 8953 carta di riferimento

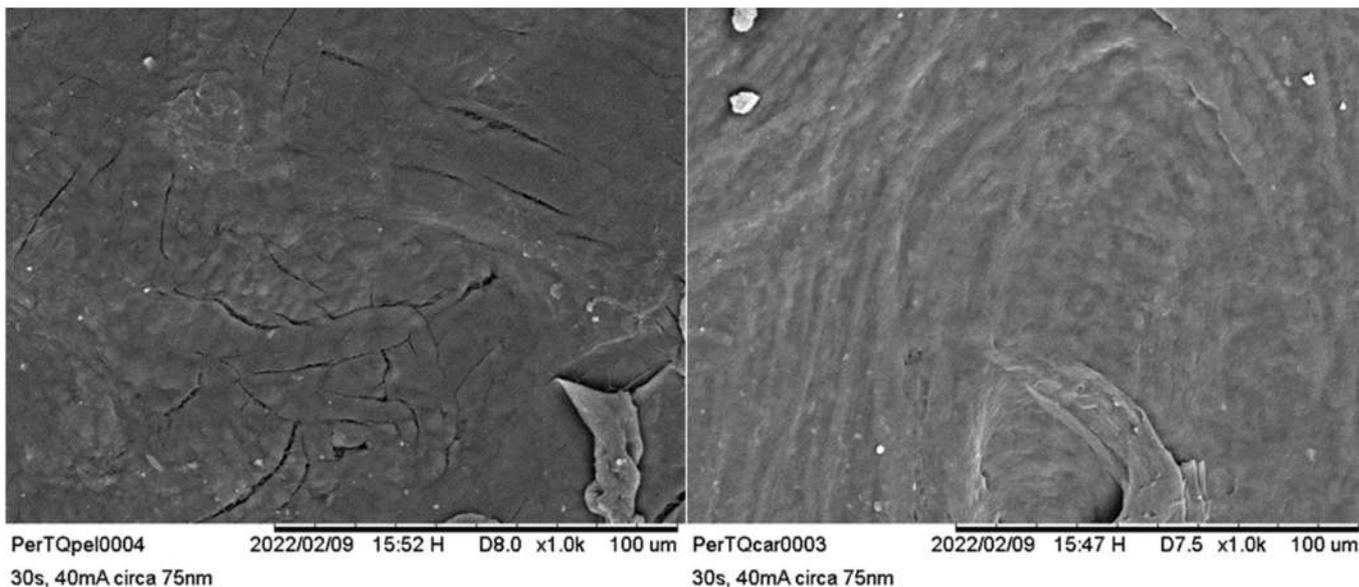
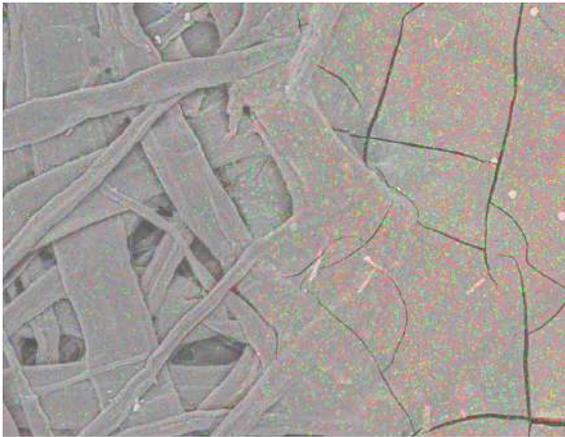
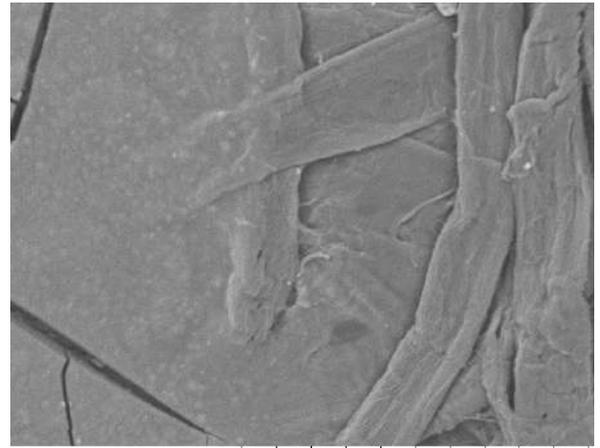
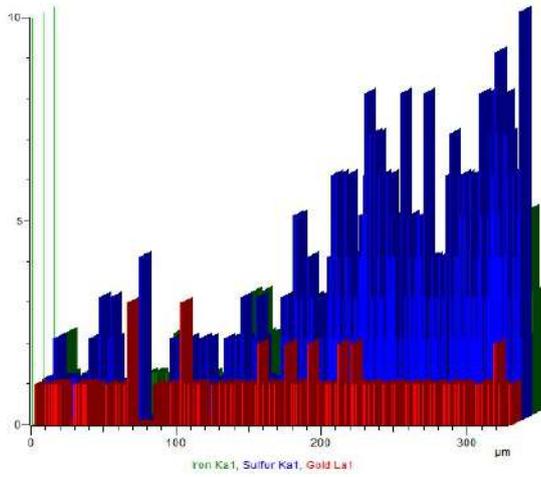


Figura 90 pergamena di riferimento lato pelo e carne

Andando ad analizzare i campioni inchiostriati si è visto come il campione scritto con l'inchiostro Montpellier presenti al trentesimo giorno due comportamenti assai differenti in base al tipo di ciclo a cui è stato sottoposto: mentre dopo il trattamento a secco si presenta come strato uniforme con netto stacco all'interfaccia, con l'umidità sembra quasi essere dilavato. Per questo motivo è stato studiato il profilo di concentrazione del Fe e dello S (nelle figure 91) alle due interfacce. Sulla prima immagine è stata eseguita anche la mappatura degli elementi per verificarne la migrazione (figura 91 sinistra).



100µm



Mb(30)0007 2022/02/09 16:58 H D8.4 x1.0k 100 um
30s, 40mA circa 75nm

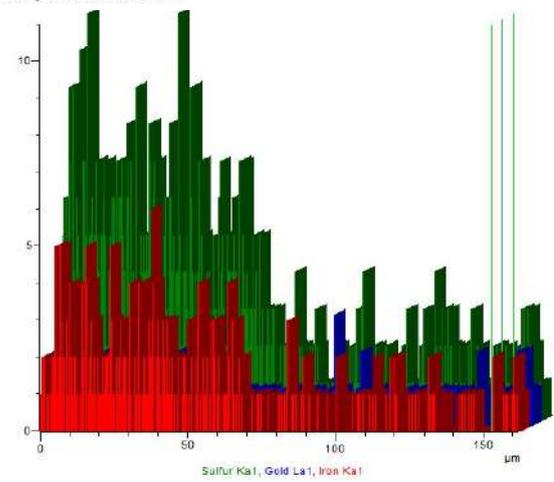
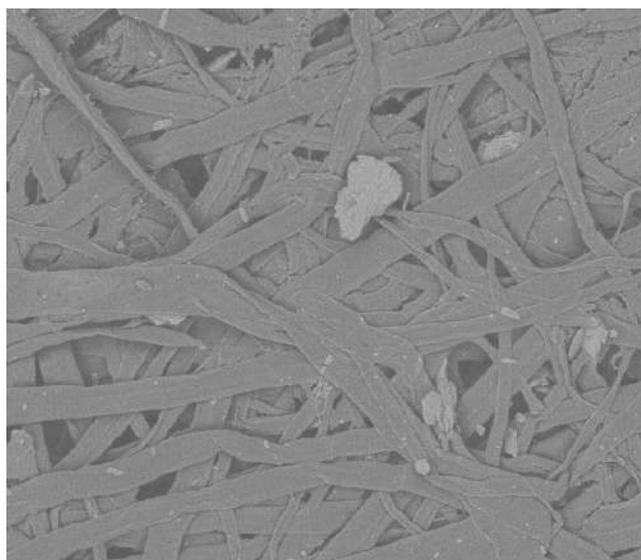


Figura 91 interfaccia tra inchiostro e carta nel campione scritto Montpellier, nella mappatura in alto a sinistra S rosso, Fe verde, Au blu



Ma(30)0002 2022/02/09 18:06 H D8.4 x250 300 um
30s, 40mA circa 75nm

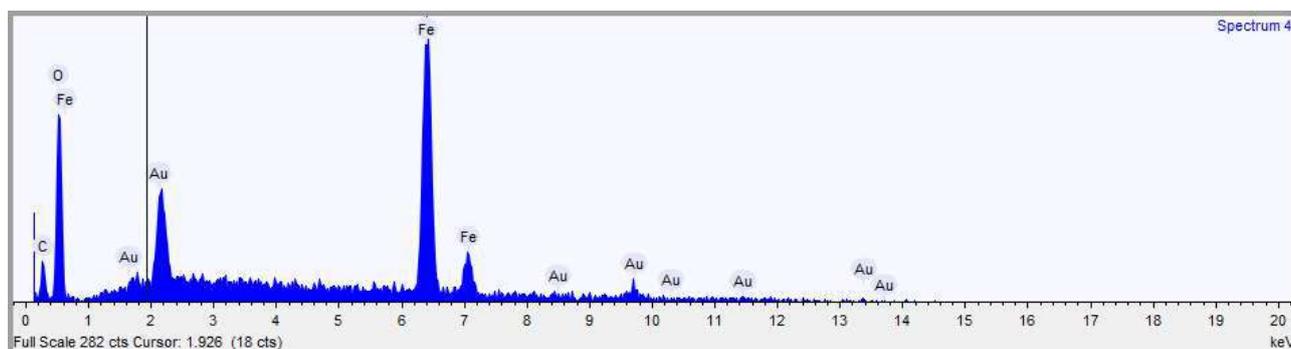


Figura 92 Montpellier umido scritto

Il campione umido Montpellier non presenta un'interfaccia ben definita (figura 92) ed il suo profilo di concentrazione (indagato su Fe e S) risulta costante. È stata inoltre studiata la concentrazione elementare abbinata alla figura 92 che ha evidenziato la presenza di agglomerati di Fe (particolato bianco), la presenza di Au si deve alla doratura del campione. La presenza di questi aggregati ferrosi è spiegabile attraverso la presenza di un eccesso stechiometrico nella ricetta di partenza.

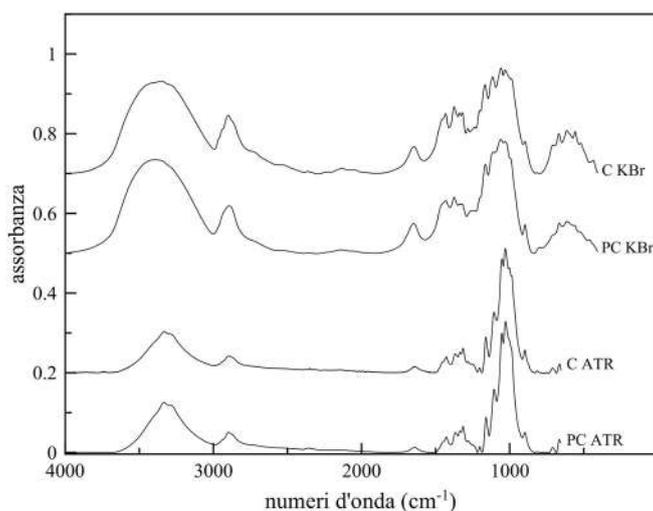
12. Indagini esplorative

I supporti che sono stati utilizzati nel presente studio sono caratterizzati da una loro intrinseca disomogeneità spaziale. Al fine di poter condurre una serie di misure ripetibili sono state eseguite diverse prove di campionamento del materiale. La carta è stata prelevata da un foglio di cartafiltro tramite abrasione con un bisturi, successivamente messa in un mulino Specamill della ditta Specac in una fialetta e tre corpi macinanti in agata e sottoposto ad agitazione per 5 minuti, ottenendo una polvere impalpabile e omogenea. Con un rapporto di 1:100 in peso tra polvere e KBr (Fluka, grado di purezza spettroscopico) è stata realizzata una pastiglia e misurata in trasmittanza.

Per una stima delle eventuali differenze con la nostra polvere è stato misurato in ATR-FTIR un campione di pura cellulosa (Fluka catalogo 22182 – messa in essiccatore) non trovando differenze sostanziali.

Questo modo di agire “distruttivo” del campione potrebbe portare ad una riduzione della disomogeneità, ma entra in contrasto con l’analisi di campioni di interesse storico anche se la piccola quantità di materiale necessario per l’indagine la potrebbe far annoverare tra le tecniche “non invasive”.

Nella figura 93 vengono messi a confronto gli spettri ottenuti con diverse tecniche e modalità.



*Figura 93 confronto tecniche
C=cellulosa, PC=polvere di
cellulosa*

Allo scopo di accelerare il possibile degrado del supporto stesso, sono stati studiati anche dei campioni di carta bagnata e non a 120°C in stufa. Il campionamento è stato effettuato andando a posizionare il campione sul cristallo dello strumento nei punti dove si vedeva ad occhio nudo un annerimento superficiale per esaltarne la componente degradata. L’area annerita era nei primi giorni di trattamento localizzata lungo i bordi mentre successivamente comparivano anche delle macchie all’interno. Questo non si è verificato nel caso del campione secco che ha mantenuto una colorazione uniforme tendente al giallo.

Nella figura 94 sono rappresentati gli spettri ottenuti a 120°C per la carta in condizioni

asciutte e bagnate.

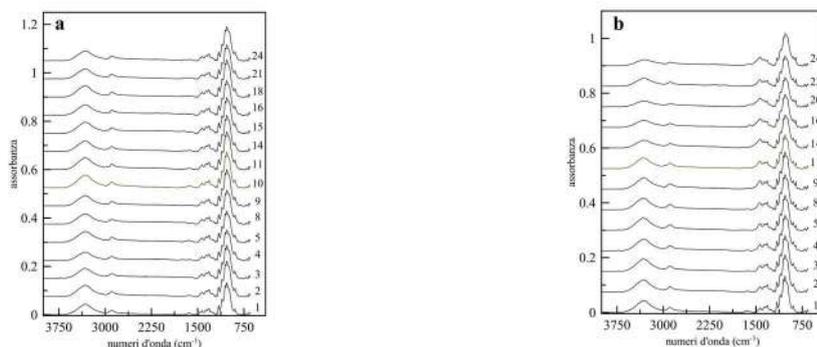


Figura 94 carta 120°C a) asciutta, b) bagnata

In figura si può notare come la temperatura a 120°C abbia favorito i fenomeni di ossidazione del supporto (picco evidenziato).

Non sono stati riportati i grafici del meccanismo ossidativo perché l'allargamento della banda a 1428 cm⁻¹ del multipletto è così grande da invadere l'intervallo considerato per la banda a 1720 cm⁻¹.

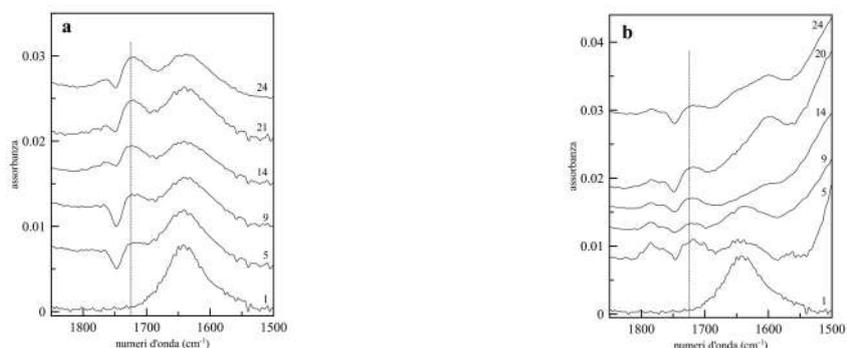


Figura 95 carta 120°C a) asciutta, b) bagnata

La tabella 6 riporta i valori ottenuti per le semilarghezze a metà altezza dei picchi ottenuti nel caso della carta trattata a secco a 120°C asciutta e bagnata.

120 °C a secco (HWHM in cm-1)				
giorno	carta asciutta		giorno	carta bagnata
1	10,1071		1	10,1071
2	11,9484		2	10,2586
3	11,6108		3	12,5831
4	12,0434		4	16,1596
5	11,4530			
			7	13,8104

8	12,1882		8	14,7482
9	12,0054		9	13,4668
10	11,6561		11	14,4885
11	11,8978			
14	12,0066		14	20,2076
15	11,8543			
16	12,4237		16	14,087
18	12,2173			
			20	13,6618
21	11,8266			
			23	14,6962
24	12,6215		24	12,7505

Tabella 6 HMHW dei picchi della carta a 120°C

Si riportano come nei casi già trattati le stime delle velocità di allargamento del picco tra carta non trattata (asciutta) e carta bagnata. Nella carta meno danneggiata i punti cadono relativamente allineati rispetto alla retta interpolante, mentre nella carta danneggiata a causa della maggior disomogeneità la dispersione risulta maggiore. La velocità di allargamento della carta bagnata risulta raddoppiata rispetto alla asciutta (da 0,05 a 0.1 come appare nelle figure dalla).

giorno	HWHM
1	10,1071
2	10,2586
3	12,5831
4	16,1596
7	13,8104
8	14,7482
9	13,4668
11	14,4885
14	20,2076
16	14,087
20	13,6618
23	14,6962
24	12,7505

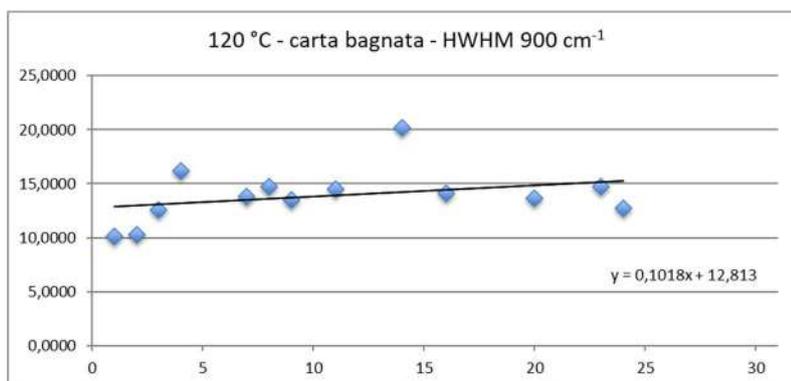


Figura 96 carta 120°C bagnata HWHM

giorno	HWHM
1	10,1071
2	11,9484
3	11,6108
4	12,0434
5	11,4530
8	12,1882
9	12,0054
10	11,6561
11	11,8978
14	12,0066
15	11,8543
16	12,4237
18	12,2173
21	11,8266
24	12,6215

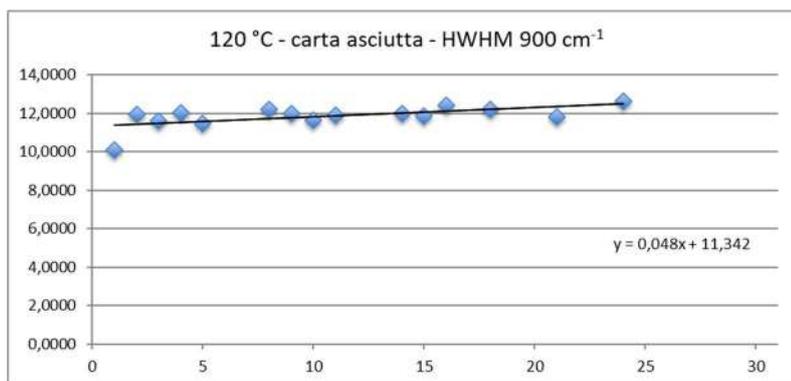


Figura 97 carta asciutta 120°C HWHM

Nella figura 98 sono riportati gli spettri significativi della carta a 120°C asciutta e bagnata.

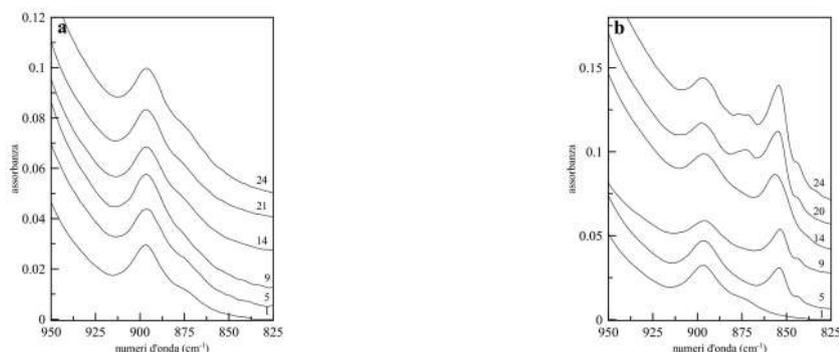


Figura 98 carta 120°C a) asciutta, b) bagnata

Nella figura 99 viene riportato il rapporto tra il picco nascente a 855 cm⁻¹ rispetto al picco a 896 cm⁻¹.

giorno	A (855 cm ⁻¹)	B (896 cm ⁻¹)	A/B
1	0,00311	0,0352	0,08835227
2	0,01225	0,04399	0,27847238
3	0,02312	0,05182	0,44615978
4	0,02716	0,04867	0,55804397
5	0,03792	0,06156	0,61598441
8	0,03188	0,046	0,69304348
9	0,02894	0,03389	0,85393922
11	0,03822	0,04792	0,7975793
14	0,02396	0,02911	0,82308485
16	0,03775	0,04331	0,87162318
20	0,02898	0,03132	0,92528736
23	0,01851	0,02229	0,83041723
24	0,03072	0,03242	0,94756323

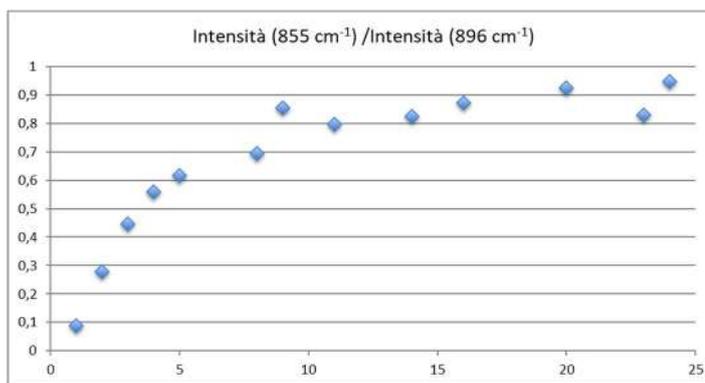
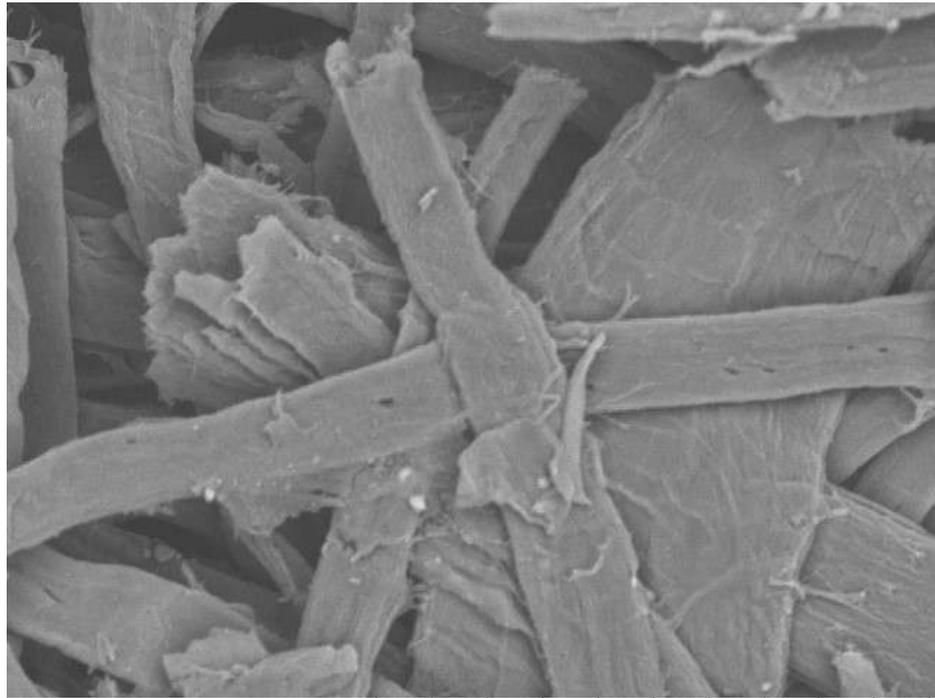


Figura 99 carta bagnata 120°C rapporto fra le intensità

L'analisi degli spettri ha evidenziato come ci sia una crescita costante del picco a 1430 cm⁻¹ (normalizzato con il picco a 1204 cm⁻¹ nel caso della bagnata) e la comparsa di un picco a 870 cm⁻¹ non riscontrabile nello stesso intervallo dei campioni ad 80°C in umido (si vedano le figure 52 e 53) e nei campioni esterni (si veda figura 78). Attraverso il SEM è stato possibile vedere come la morfologia della carta sia diversa a causa dello stress subito (figura 100).



car120_bag0001 2022/02/09 16:07 H D8.1 x1.0k 100 um
30s, 40mA circa 75nm

Figura 100 morfologia carta 120°C bagnata

Per evidenziare l'evoluzione dei picchi del multipletto a 1300 cm^{-1} l'intensità è stata normalizzata a quella della banda a 1204 cm^{-1} .

giorno	1429	1368	1315	1315/1429	1315/1368
1	0,02249	0,02669	0,03481	1,5	1,3
2	0,02048	0,02505	0,03228	1,6	1,3
3	0,01143	0,01487	0,01924	1,7	1,3
4	0,01630	0,01933	0,02520	1,5	1,3
5	0,02356	0,02792	0,03497	1,5	1,3
8	0,01757	0,02197	0,02821	1,6	1,3
9	0,03117	0,03742	0,04878	1,6	1,3
10	0,01961	0,02397	0,03095	1,6	1,3
11	0,02287	0,02754	0,03457	1,5	1,3
14	0,02289	0,02754	0,03457	1,5	1,3
15	0,02248	0,02575	0,03182	1,4	1,2
16	0,01884	0,02319	0,02977	1,6	1,3
18	0,02912	0,03488	0,04458	1,5	1,3
21	0,02380	0,02858	0,03559	1,5	1,2
24	0,01659	0,01937	0,02598	1,6	1,3

giorno	1429	1368	1315	1315/1429	1315/1368
1	0,02249	0,02669	0,03481	1,5	1,3
2	0,02696	0,03011	0,03792	1,4	1,3
3	0,03872	0,04015	0,04754	1,2	1,2
4	0,03475	0,03422	0,03896	1,1	1,1
5	0,05215	0,04797	0,05480	1,1	1,1
8	0,04106	0,03663	0,04360	1,1	1,2
9	0,03486	0,02866	0,03223	0,9	1,1
11	0,04862	0,04141	0,04527	0,9	1,1
14	0,02688	0,02021	0,01961	0,7	1,0
16	0,04623	0,03582	0,03191	0,7	0,9
20	0,03896	0,02907	0,02470	0,6	0,8
23	0,02019	0,01656	0,01747	0,9	1,1
24	0,03151	0,02336	0,01984	0,6	0,8

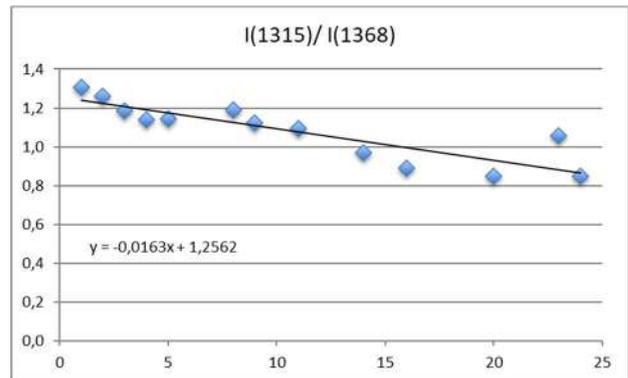
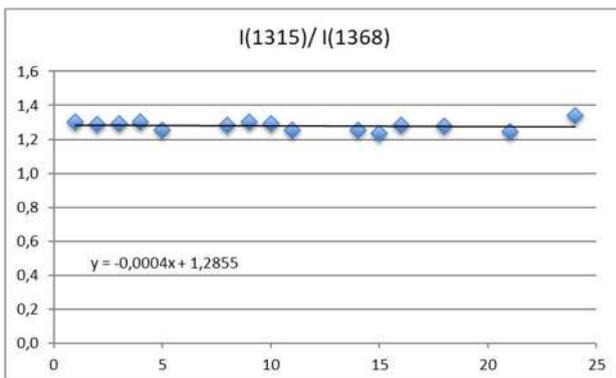
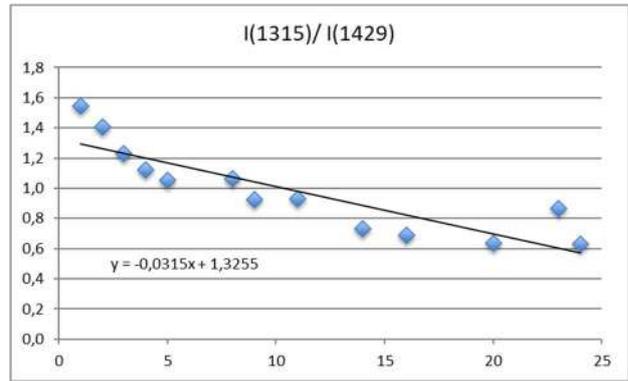
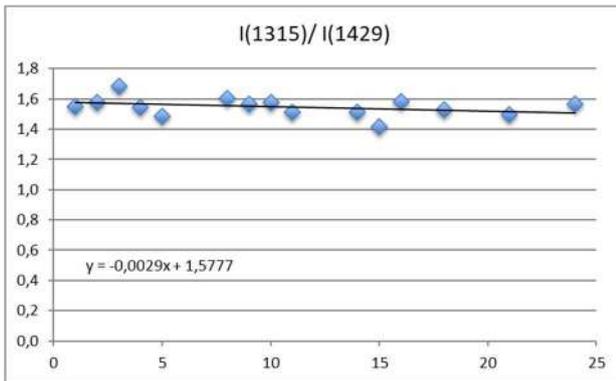


Figura 101 carta 120°C sx) asciutta, dx) bagnata per evidenziare le intensità i picchi sono stati normalizzati con il picco a 1204 cm⁻¹

L'andamento delle curve determinate dai rapporti di intensità tra i picchi permette di stimare una maggior velocità nella carta bagnata rispetto a quella asciutta suggerendo come i processi di idrolisi risultano dunque più efficienti.

Nella figura 102 si può vedere come ci sia un'inversione della intensità del multipletto a 1300 cm⁻¹, il picco infatti a 1425 cm⁻¹ ha subito le modifiche maggiori per i processi idrolitici che hanno coinvolto il campione. La carta asciutta invece non presenta variazioni significative mantenendo la solita struttura.

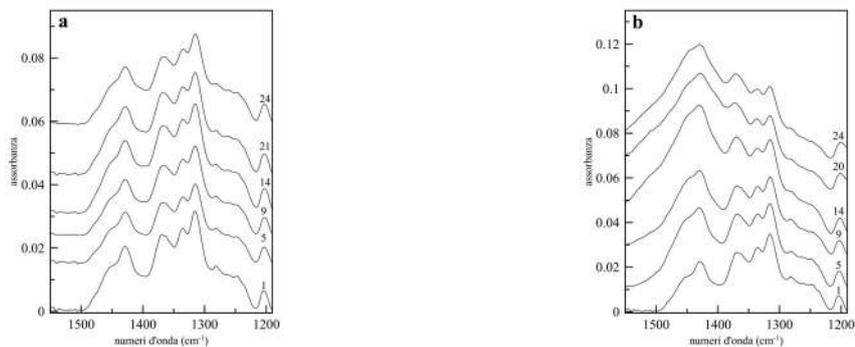


Figura 102 carta 120°C a) asciutta, b) bagnata intervallo 1550-1190 cm^{-1}

Sottoponendo la carta di riferimento alla H_2O_2 a 36 volumi si sono voluti cercare gli effetti ossidativi. La banda a 1720 cm^{-1} , indicatrice di questi processi, compare come spalla al picco presente a 1620 cm^{-1} come si può notare nella figura 103 a destra.

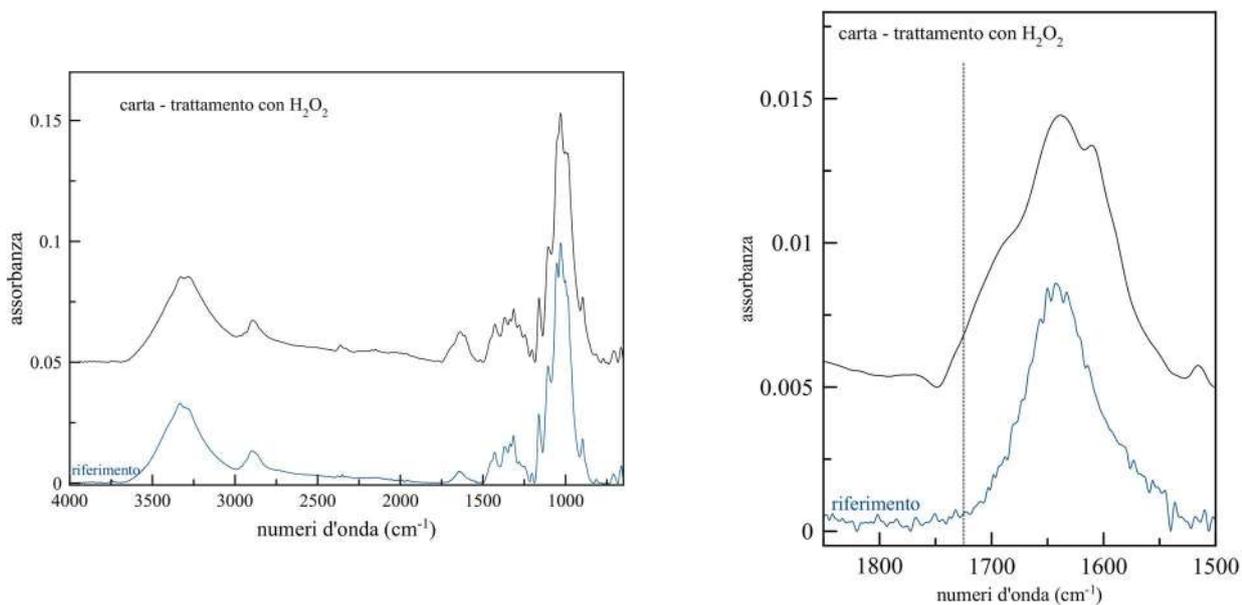


Figura 103 carta sottoposta a H_2O_2 nell'ingrandimento banda a 1720 cm^{-1}

13. Conclusioni e sviluppi futuri

Nel presente lavoro di tesi sono stati studiati attraverso la tecnica non distruttiva ATR-FTIR diversi supporti utilizzati per la scrittura (carta e pergamena). Attraverso la realizzazione di due inchiostri con ricette del XV secolo, abbinati ad uno commerciale, si sono volute studiare le interazioni con il ferrogallico. I campioni sono stati sottoposti a processi di invecchiamento simulato condotti ad 80°C in condizioni umide e non.

Mediante l'analisi di opportuni intervalli spettrali si sono analizzati i processi di ossidazione e idrolisi che giocano un ruolo cruciale nei processi di degrado dei supporti. La carta ha presentato un aumento dei processi di ossidazione per interazione con il ferrogallico, in condizioni umide, mentre la pergamena no. A tal fine sono state svolte indagini esplorative dove si è potuto vedere come condizioni più rigide generino risultati ben più visibili. Nel caso della pergamena la sua disomogeneità strutturale non ha permesso di ottenere una stretta correlazione e una prova chiara di degrado se non quello massimo della gelatinizzazione. Un possibile utilizzo di questo studio per campioni di interesse storico può essere applicato per la carta ma non per la pergamena.

Possibili sviluppi futuri potrebbero essere quelli di andare a studiare gli stessi supporti con condizioni di invecchiamento simulato diverse, allargando il campo ai raggi UV e agli inquinanti avvicinandosi così sempre di più a quello che può essere definito un invecchiamento naturale.

14. Bibliografia

- [1] GATTA, G., BADEA, E., Ceccarelli, R., Usacheva, T., Masic, A., & Coluccia, S. (2005). Assessment of damage in old parchments by DSC and SEM. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 82(3), 637-649.
- [2] Mosini, V.; Calvini, P.; Mattogno, G.; Righini G. (1990). Derivative infrared spectroscopy and electron spectroscopy for chemical analysis of ancient paper documents. *Cellulose Chemistry and Technology* 24, 263-272.
- [3] Adami G.; Angeli K.; Barbieri C.; Federici C.; Giacomello A.; Gorassini A.; Pellicanò M. (2013). Spettrofotometria infrarossa in riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR). 132-152 DA VERIFICARE
- [4] Horikawa, Y., Hirano, S., Mihashi, A., Kobayashi, Y., Zhai, S., & Sugiyama, J. (2019). Prediction of Lignin Contents from Infrared Spectroscopy: Chemical Digestion and Lignin/Biomass Ratios of *Cryptomeria japonica*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 188(4), 1066-1076.
- [5] Mert, E. (2008). A comparative study on chemical characterization of different ink ingredients used in ancient ornamented manuscripts. DA SCRIVERE
- [6] Kolar, J., Štolfa, A., Strlič, M., Pompe, M., Pihlar, B., Budnar, M., . . . Reissland, B. (2006). Historical iron gall ink containing documents — Properties affecting their condition. *Analytica Chimica Acta*, 555(1), 167-174.
- [7] Díaz Hidalgo, R., Córdoba, R., Nabais, P., Silva, V., Melo, M., Pina, F., Teixeira, N., Freitas, V. (2018). New insights into iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions. *Heritage Science*, 6(1), 1-15.
- [8] Ursescu M.; Malutan T.; Ciovea S. (2009). Iron Gall inks influence on papers' thermal degradation FTIR spectroscopy applications. *European Journal of Science and Theology* 5(3), 71-84.2009
- [9] Senvaitiene, J., Beganskiene, A., & Kareiva, A. (2005). Spectroscopic evaluation and characterization of different historical writing inks. *Vibrational Spectroscopy*, 37(1), 61-67.
- [10] Zaccaron S. (2014). The influence of sizing and iron-gall inks on the kinetics and degradation mechanism of cellulose in sealed vessel. Università Ca' Foscari Venezia
- [11] Viegas, R. (2014) Compositional Characterization of Iron Gall Inks in Manuscripts Using Non-Destructive Techniques; Instituto Superior Técnico: Lisbon, Portugal
- [12] L. Pronti, M. Perino, M. Cursi, M. L. Santarelli, A. C. Felici, & M. P. Bracciale. (2018). Characterization and Digital Restoration of XIV-XV Centuries Written Parchments by Means of Nondestructive Techniques: Three Case Studies. *Journal of Spectroscopy (Hindawi)*, 2018, Journal of spectroscopy (Hindawi), 2018-01-01, Vol.2018.

- [13] Cappa, F., Paganoni, I., Carsote, C., Badea, E., & Schreiner, M. (2020). Studies on the effects of mixed light-thermal ageing on parchment by vibrational spectroscopy and micro hot table method. *Heritage Science*, 8(1), 1-12.
- [14] Boyatzis, S., Velivasaki, G., & Malea, E. (2016). A study of the deterioration of aged parchment marked with laboratory iron gall inks using FTIR-ATR spectroscopy and micro hot table. *Heritage Science*, 4(1), 1-17.
- [15] Rouchon, V., Belhadj, O., Duranton, M., Gimat, A., & Massiani, P. (2016). Application of Arrhenius law to DP and zero-span tensile strength measurements taken on iron gall ink impregnated papers: Relevance of artificial ageing protocols. *Applied Physics. A, Materials Science & Processing*, 122(8), 773.
- [16] Łojewska, J., Miśkowiec, P., Łojewski, T., & Proniewicz, L. (2005). Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach. *Polymer Degradation and Stability*, 88(3), 512-520.
- [17] Proniewicz, L., Paluszkiewicz C., Weselucha-Birczynska A., Majcherczyk H., Baranski A., Konieczna A. (2001). FT-IR and Raman study of hydrothermally degraded cellulose. *Journal of Molecular Structure*, 596, 163-169
- [18] Vyskočilová, G., Ebersbach, M., Kopecká, R., Prokeš, L., & Příhoda, J. (2019). Model study of the leather degradation by oxidation and hydrolysis. *Heritage Science*, 7(1), 1-13.
- [19] Teixeira, N., Nabais, P., De Freitas, V., Lopes, J., & Melo, M. (2021). In-depth phenolic characterization of iron gall inks by deconstructing representative Iberian recipes. *Scientific Reports*, 11(1), 8811.
- [20] Ciglanska, M., JanAoviAova, V., Havlinova, B., Machatova, Z., & Brezova, V. (2014). The influence of pollutants on accelerated ageing of parchment with iron gall inks. *Journal of Cultural Heritage*, 15(4), 373-381.
- [21] Cortea I.M.; Ghervase L.; Ratolu L.; Radvan R. (2020). Application od spectroscopic and hyperspectral imaging techniques for rapid and nondestructive investigation of Jewish Ritual Parchment. *Frontiers in Materials* 7, article ID 601339, 14 pagine.
- [22] Odlhya M.; Theodorakopoulos C.M de Groot J.; Bozec L.; Horton M. (2009). Fourier Transform infrared spectroscopy (ATR/FTIR) and scanning probe microscopy of parchment. *e-PreservationScience* 6, 128-144.

15. Sitografia

- [1s] <https://www.pixartprinting.it/blog/storia-della-carta/>
- [2s] <http://www.researcheritage.com/2019/10/la-pergamena.html>
- [3s] <https://www.scienceinschool.org/it/article/2011/galls-it/>
- [4s] <https://e-rocks.com/item/adr654901/melanterite>

- [5s] <https://gasid.weebly.com/gomma-arabica.html>
- [6s] <https://www.piketech.com/applications/>
- [7s] <https://gallica.bnf.fr/services/engine/search/sru?operation=searchRetrieve&version=1.2&query=%28gallica%20all%20%22palatino%22%29&lang=it&suggest=0>
- [8s] <https://www.laverapergamena.com/prodotto/ritagli-di-pergamena-in-vera-pelle-2/>
- [9s] <http://www.zecchi.it/products.php?category=5>