



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

**Dottorato di ricerca:**  
**Scienze Applicate alla Protezione**  
**dell'Ambiente e dei Beni Culturali**  
**Dipartimento di Scienze della Terra**

**Coordinatore Adriana MARAS**  
**Supervisore Luigi CAMPANELLA**  
**Curatore esterno Luciano RESIDORI**  
**Docenti Esaminatori**  
**Mario PIACENTINI**  
**Luigi DEI**

## **Il restauro e la protezione della carta mediante trattamento con gel di Gellano**

**Paper restoration and protection by using  
Gellan-gum gel**

**Matteo PLACIDO**

**XXIV Ciclo**

### ***Abstract***

Traditional wet restoration methods for librarian and archival artifacts - such as cleaning by immersion - present lots of limitations that are primarily due to the uncontrolled release of water to the paper supports.

An approach able to provide a more gradual release of water to the supports is needed. Using Gellan gum as gelling agent to optimise the presence of water and minimise the impact on the paper supports during cleaning treatments, this method was developed. The Gellan gum method can be used also for deacidification as well as for reductive bleaching purposes.

Different analyses were carried out to assess the suitability and the effectiveness of cleaning treatments of paper artifacts. Some of these were conducted by water immersion, some others by cellulose ethers contact or by Gellan gum rigid gels contact. In particular, colourimetric analysis was performed to quantify colour modification. Microscopy investigations (including SEM) were employed to observe the structural modification possibly occurred on the paper surface. In order to compare the effectiveness of chemical stabilisation treatments, pH and alkaline reserve measurements were performed.

During the experiment, modern paper samples and original artifacts - considered "expendable" - are used.

Based on the acquired experience, results on three cases of studies are also presented.

Results show that the treatment by contact (Gellan gum) is a viable alternative to traditional methods of restoration in terms of effectiveness and safety. Moreover, Gellan gum gel is manageable, easy to use, inexpensive and respectful of the unique characteristics of the archival and librarian artifacts.

Concerning deacidification and reductive bleaching, better results were obtained using Gellan gum as carrier for aqueous solutions with calcium propionate and borane terz-butylamine complex. This method provides an increase of pH values comparable to that achieved by immersion. Furthermore, it leaves an appreciable amount of alkaline reserve on the paper support.

The result obtained on the three case of studies show the same trend, in terms of color changes.

*A Elena*

## Ringraziamenti

Desidero ringraziare sinceramente tutte le persone che, direttamente o indirettamente, hanno contribuito alla realizzazione di questa sperimentazione.

In primo luogo, un ringraziamento speciale, dal profondo del mio cuore, va alla persona cui dedico la realizzazione di questa tesi. Durante quest'ultimo anno, infatti, le difficoltà che si sono presentate non sono state poche ma, grazie alla costante presenza e all'appoggio di Elena, sono sempre riuscito a trovare il coraggio e la forza per superarle. Non ci sono parole per esprimere la mia gratitudine alla mia compagna o, se ci fossero e se le conoscessi, dovrei impiegare altre cento pagine di questa tesi per riuscire a organizzarle in maniera razionale. Pertanto, per brevità, mi limito a esprimere il mio riconoscimento con un semplice "GRAZIE" pieno dei più bei sentimenti che porto con me!

In secondo luogo ringrazio calorosamente i miei due carissimi mentori che in questi ultimi anni hanno seguito e sostenuto la mia crescita professionale e umana: il prof. Luigi Campanella e il dr. Luciano Residori.

Con la speranza di non dimenticare nessuno, ringrazio di cuore tutte le persone con cui ho lavorato durante la mia collaborazione all'ICPAL, il cui apporto alla realizzazione di questa tesi è stato fondamentale. In particolare ringrazio Silvia, Simonetta, Clelia e Flavia per tutte le conoscenze che hanno saputo condividere e per tutto il lavoro svolto in fase di restauro.

Un ringraziamento particolare va a Davide e al dr. Carlo Ricotta per la loro pazienza e per la disponibilità.

Infine, ma non per importanza, un grandissimo apprezzamento è per Lorena, Maria, Maria Teresa, Luciano (di nuovo!), Daniele, Gianni e Aldo per tutti i momenti vissuti insieme e per la forte amicizia che è nata dentro e fuori l'istituto. Grazie!

# Indice

<b>ABSTRACT .....</b>	<b>ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.</b>
<b>INDICE .....</b>	<b>5</b>
<b>1. INTRODUZIONE .....</b>	<b>7</b>
<b>2. PRELIMINARE AL RESTAURO.....</b>	<b>15</b>
<b>3. METODI TRADIZIONALI DI PULITURA .....</b>	<b>17</b>
<b>4. ETERI DI CELLULOSA.....</b>	<b>18</b>
<b>4.1 Struttura e composizione .....</b>	<b>19</b>
<b>4.2 Preparazione.....</b>	<b>20</b>
<b>4.3 Proprietà e compatibilità.....</b>	<b>21</b>
<b>5. I GEL RIGIDI .....</b>	<b>22</b>
<b>6. AGAR E AGAROSIO .....</b>	<b>24</b>
<b>6.1 Struttura e composizione .....</b>	<b>24</b>
<b>6.2 Preparazione.....</b>	<b>25</b>
<b>6.3 Proprietà e compatibilità.....</b>	<b>25</b>
<b>7. GELLANO .....</b>	<b>26</b>
<b>7.1 Struttura e composizione .....</b>	<b>26</b>
<b>7.2 Preparazione soluzioni e gelificazione .....</b>	<b>27</b>
<b>7.3 Proprietà e compatibilità.....</b>	<b>28</b>

<b>8. PARTE SPERIMENTALE .....</b>	<b>30</b>
8.1 Scelta del gel di Gellano e degli altri prodotti .....	31
8.2 Messa a punto della preparazione del Kelcogel CG-LA .....	31
8.3 Campioni e casi di studio .....	32
8.4 Trattamenti di pulitura, riduzione e deacidificazione .....	39
8.5 Tecniche analitiche e relativa strumentazione .....	44
8.5.1 Scansioni digitali.....	44
8.5.2 Misure di pH.....	44
8.5.3 Misure della riserva alcalina.....	45
8.5.4 Microscopia ottica .....	46
8.5.5 Microscopia elettronica a scansione e microanalisi.....	47
8.5.6 Misure di opacità.....	48
8.5.7 Colorimetria.....	50
8.6 Disegno di campionamento .....	51
8.7 Elaborazione e analisi dei dati.....	52
<b>9. RISULTATI .....</b>	<b>54</b>
9.1 Messa a punto della preparazione del Kelcogel CG-LA .....	54
9.2 Valutazione dell'impiego del Kelcogel rispetto ai tradizionali metodi di pulitura .....	55
9.3 Confronto tra metodi di pulitura e di stabilizzazione chimica .....	78
9.4 Casi di studio .....	109
9.4.1 Disegni di Cesare Pascarella.....	109
9.4.2 Incisioni a bulino di Jacopo Lauro .....	118
9.4.3 Opera a stampa " <i>Généalogie de la Royale Maison de Savoye</i> ".....	125
<b>10. CONCLUSIONI .....</b>	<b>128</b>
<b>11. BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>132</b>

## 1. Introduzione

Libri e documenti conservati nelle biblioteche e negli archivi di tutto il mondo (specialmente quelli prodotti nei secoli più recenti) si stanno rapidamente degradando per cause di diversa natura. In tempi relativamente brevi, gran parte della memoria del nostro passato rischia di perdersi e con essa anche la capacità di poter prendere decisioni idonee per il futuro. Come disse G. C. Argan nel 1987, dobbiamo porci “l’obiettivo di provvedere, con nuove tecnologie, alla difesa, alla protezione, alla conservazione e alla catalogazione del patrimonio artistico” [2].

Negli ultimi decenni, per superare gli attuali limiti insiti nei metodi di restauro, sono stati sperimentati numerosi nuovi metodi per migliorare la conservazione, la tutela e la fruibilità di Beni librari e archivistici.

In tale ambito si colloca questa particolare ricerca che ha come scopo la messa a punto di un metodo di pulitura dei beni in oggetto che sia in grado di garantire un graduale rilascio di acqua ai supporti, che sia controllabile, semplice da utilizzare, economicamente sostenibile e rispettoso delle caratteristiche uniche e irripetibili tipiche di ogni Bene librario o archivistico. Più in dettaglio, il fine di questa sperimentazione è la valutazione dell’idoneità e dell’efficacia dei trattamenti di pulitura dei supporti o degli altri materiali, comunemente impiegati per tramandare la cultura in ambito archivistico e librario, condotti mediante l’impiego di gel rigidi di Gellano.

Partendo dai risultati ottenuti negli ultimi anni dalle sperimentazioni su l’utilizzo di composti simili al Gellano (in particolare gli studi condotti sui gel di Agar e agarosio) applicati a opere policrome e manufatti cartacei, è stata sperimentata la messa a punto della preparazione di gel di Gellano per l’applicazione a supporti cartacei. In seguito, è stata valutata l’idoneità e l’efficacia di trattamenti di pulitura su base acquosa di campioni simulati, appositamente preparati in laboratorio, e di campioni “sacrificabili”. Sulla base delle esperienze raccolte si è potuto intervenire anche su casi reali.

La carta, nel tempo, subisce un naturale processo di degradazione che induce su di essa modificazioni di carattere chimico e fisico. In ultima analisi, il livello di degradazione dipende:

- a) dalle caratteristiche intrinseche della carta come, ad esempio, il tipo di materie prime utilizzate per la produzione, le modalità di fabbricazione, l’eventuale presenza di sostanze aggiunte, ecc.;
- b) dalla natura dei materiali utilizzati su di essa come, ad esempio, inchiostri, pigmenti, leganti, ecc.;
- c) dalle condizioni di conservazione: eventuale presenza di organismi patogeni, inquinanti atmosferici, esposizione alla luce, parametri termo-igrometrici incompatibili, ecc.

I principali meccanismi di degradazione della cellulosa sono reazioni chimiche di tipo idrolitico e ossidativo. L’idrolisi della catena cellulosica può svilupparsi sia in ambiente acido sia in quello basico, provocando una depolimerizzazione del materiale. Le reazioni di ossidoriduzione riguardano i gruppi funzionali legati alle unità glucosidiche della cellulosa.

Prevenire i fenomeni di degradazione, parallelamente alla realizzazione di oculati interventi di restauro, è l’unico modo per evitare di perdere, forse per sempre, Beni d’inestimabile valore.

Qualsiasi restauro “conservativo” implica l’approfondita conoscenza dei materiali sui quali si deve operare e delle possibili interazioni con l’ambiente di conservazione. Inoltre, per evitare interventi di restauro non idonei, con l’eventuale rischio di ulteriori danni per i Beni Culturali, è opportuno valutare preventivamente le caratteristiche e le proprietà dei metodi e dei prodotti impiegati.

Tra le operazioni di restauro di manufatti cartacei svolte più abitualmente, la pulitura è quella che, da sempre, è accompagnata da un grande numero d’implicazioni formali e tecniche [6][20][23][76][96][97]. La pulitura è un’operazione tanto importante quanto delicata per il restauro; ad essa è deputato il compito di rimuovere quelle sostanze risultanti dai processi di degradazione dei materiali costituenti il Bene in oggetto, modificandone l’aspetto alterato. Per questo motivo, la pulitura delle carte è un’operazione irreversibile che, se condotta in maniera indiscriminata, rischia di rimuovere anche materiali costitutivi del manufatto; il Bene deteriorato potrebbe non svolgere più le sue funzioni di trasmissione d’informazioni storiche ed espressioni artistiche.

Oggi, le operazioni di pulitura sono condotte ponendo particolare attenzione al rispetto dei materiali da trattare e dei risultati da perseguire.

Per la conservazione di un manufatto cartaceo, anche se può sembrare strano, sono molto utilizzati i trattamenti di lavaggio per immersione in acqua.

L’acqua è la sostanza più utilizzata per le operazioni di restauro di materiali cartacei; si pensi, infatti, a tutte le operazioni per la dissoluzione o il rigonfiamento di residui da rimuovere (es. polvere, colle, supporti secondari, ecc.). Grazie al suo potere solvente, l’acqua è in grado di solubilizzare la maggior parte delle sostanze estranee presenti nella carta, che la semplice pulitura a secco non è in grado di rimuovere, poiché l’acqua penetra facilmente tra le fibre della carta e, quindi, agisce più in profondità. Un’altra funzione che svolge l’acqua è quella di formare legami idrogeno tra le fibre di cellulosa: in seguito al lavaggio e all’asciugatura possono formarsi più legami idrogeno di quanti non ci fossero in precedenza, con il conseguente miglioramento di alcune proprietà meccaniche del foglio (ad esempio la resistenza alla piegatura).

Il potere solvente dell’acqua può, inoltre, essere esteso a sostanze lipofile e sali insolubili mediante l’utilizzo di tensioattivi e chelanti [29][7]. I tensioattivi, infatti, aumentano il potere bagnante di un liquido o per miscelare due liquidi immiscibili tra loro (il tensioattivo favorisce il contatto tra due interfacce incompatibili). L’azione del tensioattivo favorisce l’azione detergente del solvente in esso contenuto. Un tipico esempio applicativo è la pulitura delle superfici di opere policrome poco idrofile mediante acqua e fiele di bue (bile bovina) o mediante acqua e *resin soaps* [7].

Quando si utilizza l’acqua per operazioni di pulitura o di umidificazione, occorre fare molta attenzione a non favorirne il contatto con i materiali più suscettibili di modificazioni chimico-fisiche o di variazioni dimensionali. Infatti, un’eccessiva azione dell’acqua nei confronti degli strati più interni di un’opera, ad esempio strati preparatori, supporti, ecc. può portare al rigonfiamento e al sollevamento delle fibre di cellulosa, fino alla delaminazione del foglio stesso.

Il lavaggio per immersione deve, quindi, essere eseguito prendendo tutte le precauzioni necessarie per consentire al manufatto cartaceo di sopportare senza rischi il trattamento.

Per evitare gli effetti dannosi dell'acqua (o di altri solventi) sui materiali più fragili è necessario controllarne la quantità e la velocità di assorbimento da parte degli strati più interni dell'opera. Comunemente si fa ricorso a sostanze "supportanti", ovvero materiali di una certa consistenza in grado di trattenere, al loro interno, solventi o soluzioni reattive.

I supportanti non sono reattivi nei confronti di altri materiali, ma svolgono la sola funzione di veicolare i liquidi, senza quindi interagire con le superfici con cui entrano in contatto. In questo modo, i supportanti permettono di ottenere impacchi applicati per tempi relativamente lunghi (rispetto ai metodi a immersione) consentendo una graduale dissoluzione delle sostanze da rimuovere e un progressivo ammorbidimento dei supporti. I limiti legati all'uso di solventi e soluzioni acquose, in termini di regolazione del potere bagnante, potere penetrante e velocità di evaporazione, sono superabili con l'impiego di supportanti, ottenendo benefici sia per i manufatti sia per gli operatori così esposti a minori livelli di eventuali vapori nocivi. Un altro grande vantaggio dell'impiego di materiali supportanti è la possibilità di eseguire trattamenti localizzati su alcune specifiche porzioni di superficie.

Gli addensanti utilizzati nel restauro devono, quindi, possedere peculiari requisiti come, ad esempio, uno spiccato carattere idrofilo. La loro viscosità è molto importante: più il supportante è viscoso minore è la sua capacità di insinuarsi nelle porosità dei supporti.

Nella scelta di un addensante, quindi, bisogna considerare diversi fattori, tra cui i più importanti sono:

1. l'inerzia chimica nei confronti dei supporti da trattare;
2. l'assenza di colorazione che permette un controllo "a vista" dell'evoluzione dei trattamenti;
3. la facile solubilità che ne garantisce una efficace rimozione;
4. la stabilità chimico-fisica (gli eventuali residui di materiale non devono rappresentare una ulteriore causa di degradazione per i supporti).

Farina, miele, burro, melassa, ecc. sono state le prime sostanze naturali ad essere impiegate come addensanti di soluzioni acquose [89].

Anche la gelatina e le destrine sono sostanze naturali note per la loro capacità di gelificare.

In ambito conservativo, l'impiego di supportanti è già diffuso da un buon numero di anni e ampiamente documentato in letteratura [1][5][20][23][31][84][89][98]. Ad eccezione dell'emulsione cerosa, quasi tutti i supportanti impiegati nel restauro sono polimeri idrosolubili. Esistono, inoltre, supportanti specifici per solventi organici meno polari, ma quelli per acqua o soluzioni acquose sono quelli maggiormente utilizzati, specialmente per il restauro di manufatti cartacei. I supportanti, a loro volta, possono essere suddivisi in due grandi classi: quelli derivati da prodotti naturali (ad esempio gli eteri di cellulosa) e quelli di sintesi (ad esempio gli acidi poliacrilici) [89].

Gli eteri di cellulosa sono derivati della cellulosa. La cellulosa è un polisaccaride lineare costituito da unità monomeriche di glucosio legate tra loro mediante legami  $\beta 1 \rightarrow 4$  glicosidici. Ogni unità di glucosio anidro lega tre gruppi ossidrilici disposti a intervalli regolari. Questi gruppi funzionali

possono essere sostituiti con alogenuri alchilici per formare eteri di cellulosa (o cellulosa alchilata) [34].

Tra gli eteri di cellulosa, maggiormente impiegati nel restauro, troviamo i derivati a base di metilcellulosa (commercialmente noti come Tylose), d'idrossipropilcellulosa (il noto Klucel) e di metilidrossipropilcellulosa (come il Culminal). Tutti questi prodotti sono relativamente economici, facili da preparare, durevoli e semplici da utilizzare. Gli eteri di cellulosa assicurano anche una buona trasparenza, caratteristica che, com'è facile intuire, costituisce un grande pregio nel campo del restauro. Questi materiali, come tutti gli altri, presentano anche svantaggi che, in certi casi, ne possono limitare l'impiego sui materiali cartacei. La limitata capacità addensante, relativamente alla quantità di materiale solido impiegato nella preparazione, riduce la capacità di questi composti di ritenere acqua e conferisce al materiale stesso un certo potere adesivo che, in base alle caratteristiche delle superfici, può costituire un serio ostacolo alla sua rimozione. D'altra parte, se si volesse aumentare la viscosità del materiale, aggiungendo un maggior quantitativo di addensante alla soluzione, si potrebbe verificare che alcuni residui solidi rimangano sulle superfici trattate. Inoltre, più il materiale è viscoso (o rigido), minore è la sua capacità di insinuarsi nelle porosità delle superfici e di conseguenza minore è la superficie di contatto utile per l'azione pulente.

Un altro supportante, impiegato per il restauro, è noto con il nome commerciale di Carbopol. Derivato dall'acido poliacrilico, il Carbopol, diversamente dagli eteri di cellulosa, richiede appena l'1-1,5% di sostanza solida (peso/volume) per formare gel anche 40-50 volte più viscosi di quelli ottenuti con circa il 10-15% (peso/volume) di eteri di cellulosa [24]. Questo maggiore grado di viscosità, rispetto agli eteri di cellulosa, assicura una minore capacità adesiva e, quindi, una più agevole rimozione. Per la sua preparazione occorre eseguire un pre-trattamento di neutralizzazione con idrossidi di ammonio o di sodio<sup>1</sup> senza il quale non è possibile ottenere un materiale gelificato.

Il principale svantaggio del Carbopol è che, essendo un materiale decisamente ionico e, in particolare, acido [24], non sempre è compatibile con le soluzioni leggermente alcaline che si impiegano nel restauro della carta.

Un'alternativa all'utilizzo di eteri di cellulosa e di derivati acrilici è costituita dai gel. Un gel può essere pensato con un contenitore di acqua che viene rilasciata in modo graduale ai supporti con cui il gel viene in contatto. Pertanto, i gel, se posti a contatto con corpi porosi, possono trasferire acqua in maniera molto graduale e controllabile. Successivamente, l'acqua e tutte le sostanze in essa solubilizzate vengono ri-adsorbite nel gel.

Al termine dei trattamenti, si può, infatti, osservare una modificazione del colore del gel dovuta proprio all'inglobamento di sostanze estranee, che dal supporto cartaceo sono migrate nel supportante.

Un gel preparato con sola acqua può essere molto efficace per la pulitura di tutti quei materiali idrosolubili che è possibile trovare su Beni archivistici e librari (e non solo), ad esempio: polisaccaridi (amido, gomma arabica, ecc...) e sostanze proteiche come colle animali e gelatina. I materiali

---

<sup>1</sup> N.B. questo vale per le applicazioni su materiali cartacei; in altri casi si è soliti utilizzare trietanolanmina.

idrosolubili, posti a contatto con il gel ricco di acqua, si scioglieranno completamente per essere riassorbiti dallo stesso gel.

Si può far agire il gel fino al suo completo esaurimento di acqua oppure si può decidere di lasciarlo agire per un tempo sufficiente alla solubilizzazione delle sostanze che s'intende rimuovere. Pertanto, il tempo di contatto costituisce un parametro che può essere scelto a piacere, tenendo conto delle specifiche esigenze di restauro [47][48][46].

Una volta rimosso il gel, non è necessario alcun successivo trattamento di lavaggio poiché la probabilità di permanenza di residui sulle superfici trattate è minima.

Altri tipi di supportanti, come ad esempio gli eteri di cellulosa, possono richiedere un post-trattamento di lavaggio per la rimozione dei loro residui eventualmente rimasti adesi ai substrati. Ogni successivo trattamento di lavaggio, specialmente per i manufatti cartacei, è un nuovo fattore di "stress" che li espone a rischio di altri danni. L'eventuale presenza di residui costituisce un grave pericolo per la conservazione dei manufatti, principalmente perché può essere fonte di degradazione biologica e perché, riducendo la porosità della carta, ne altera il comportamento termogravimetrico. Anche l'aspetto di un'opera può essere compromesso a causa della presenza di residui di materiali utilizzati per la pulitura; ad esempio, gli eteri di cellulosa rimasti negli interstizi delle fibre della carta, avendo un indice di rifrazione molto vicino a quello della cellulosa, possono alterare l'aspetto di un foglio rendendolo più traslucido.

Nella grande maggioranza dei casi, però, non è possibile raggiungere la solubilizzazione completa delle sostanze che si vogliono rimuovere da un determinato substrato; infatti, molti materiali inizialmente idrofili perdono, con il tempo, la capacità di essere completamente solubili in acqua. In tutti questi casi l'azione di un gel (e di un supportante in generale) permette il solo rigonfiamento dei materiali invecchiati. In seguito al trattamento con il gel, i materiali risultano ammorbiditi e, con opportuni post-trattamenti (ad esempio utilizzando tamponi a secco, bisturi o tamponi inumiditi), la loro rimozione risulta molto più agevole.

I gel, in virtù delle loro proprietà reologiche e della loro stabilità ad ampi range di valori di pH, consentono l'utilizzo, oltre alla sola acqua, anche di altri tipi di sostanze; così facendo è possibile realizzare un'azione più specifica per la rimozione di certi materiali. La possibilità di applicare i gel, non solo come metodo di pulitura acquoso, permette di intervenire sulle opere in maniera molto più specifica. Queste nuove possibilità costituiscono un grande vantaggio soprattutto in casi in cui interventi di post-trattamento sono incompatibili con lo stato di conservazione del manufatto.

Più in dettaglio, i gel possono essere utilizzati con le seguenti sostanze:

- a) soluzioni acide o basiche, ad esempio, per la rimozione di colle animali, polisaccaridi invecchiati, resine naturali, olii e cere invecchiati [15][60][67][78][95];
- b) sostanze riducenti, per i trattamenti di riduzione delle carte ossidate [9][11][18];
- c) sostanze chelanti<sup>2</sup> (come l'EDTA), ad esempio, per la rimozione di sali insolubili come i caseinati [29];

---

<sup>2</sup> I chelanti sono sostanze in grado di formare composti di coordinazione con atomi (solitamente metallici) o ioni elettrone-accettori.

- d) composti tensioattivi<sup>3</sup>, ad esempio, per la rimozione di sostanze idrofobe come grassi e olii [29][7];
- e) soluzioni enzimatiche, ad esempio, per la rimozione selettiva di materiali proteici o lipofili [23][31][47].

La pulitura non è l'unico trattamento cui i manufatti cartacei possono essere sottoposti; a seguito di fenomeni d'idrolisi acida ai danni della cellulosa o per cause connesse alla realizzazione nel manufatto, nella carta possono essere presenti composti acidi molto pericolosi per l'integrità dei supporti in oggetto. Alcuni di questi composti possono essere rimossi anche con semplice lavaggio in acqua (ad esempio residui di acido solforico, prodotti di degradazione della catena di cellulosa a catena corta, ecc.), altri richiedono un trattamento detto di "deacidificazione". Tale trattamento consiste, quindi, nella neutralizzazione dell'acidità della carta, contestualmente al rilascio tra le sue fibre di determinate quantità di sostanze, che costituiscono la "riserva alcalina", in grado di prevenire l'insorgere di nuovi processi di acidificazione della cellulosa [95].

La deacidificazione, ad eccezione di metodi automatizzati usati per il trattamento di grandi quantità di materiale (deacidificazione di massa), è di solito realizzata immergendo i manufatti in soluzioni alcaline opportunamente preparate. Il metodo per immersione, come avviene nel caso di semplici puliture, assicura un'efficiente azione fino agli strati più interni della carta a scapito della gradualità d'esecuzione e della possibilità di controllarne l'andamento [40][67].

In alternativa al metodo per immersione, qualora le opere da trattare fossero troppo deteriorate per sopportare questo tipo di trattamento, si fa comunemente ricorso ad applicazioni tramite pennellatura. Anche in questo caso, a causa dell'azione meccanica dei pennelli stessi sulle superfici, i rischi per l'integrità di certi tipi di opere possono essere alti [47].

I gel finora sperimentati nel restauro della carta permettono di operare con soluzioni acquose preparate per la deacidificazione [14]. Tra le sostanze relativamente idrosolubili maggiormente impiegate per la deacidificazione di materiali cartacei si segnalano i composti alcalini del calcio e del magnesio [95][40][78][67][60][4].

La carta, oltre a divenire acida, può subire fenomeni ossidativi nei confronti dei gruppi funzionali ossidrilici presenti sulle unità monomeriche della cellulosa. Il risultato è la formazione di gruppi aldeici e chetonici con proprietà cromofore. Altri gruppi cromofori possono formarsi per ossidazione di altri composti presenti nella carta come, ad esempio, la lignina che è molto suscettibile a reazioni foto-ossidative. La presenza di questi gruppi cromofori (come i gruppi carbonilici) modifica l'aspetto della carta ingiallendola. Inoltre, l'eventuale formazione di gruppi carbossilici nella cellulosa è da considerarsi come una fonte di acidità per la carta; in altre parole quindi, poiché i fenomeni ossidativi della cellulosa possono favorire l'instaurarsi di processi d'idrolisi, una cellulosa ossidata è molto suscettibile anche di degradazione idrolitica [9][18].

---

<sup>3</sup> I tensioattivi (o surfactanti) sono sostanze in grado di abbassare la tensione superficiale di liquidi, permettendo la miscibilità tra due liquidi differenti o aumentando la bagnabilità di superfici. Generalmente si tratta di composti organici contenenti una "testa" con gruppi polari (idrofila) e una "coda" a cui sono legati gruppi apolari (idrofoba).

I trattamenti di sbiancamento della carta non sono altro che operazioni volte a ridurre i gruppi funzionali ossidati per restituire alla carta una maggiore stabilità chimica e un maggiore grado di bianco.

Tra le sostanze solubili in acqua, non dannose per le fibre e per gli inchiostri, che sono maggiormente utilizzate in trattamenti di sbiancamento, troviamo alcuni complessi del boro [11][18]. In particolare, il terz-butilammio borano (TBAB) è forse il composto maggiormente utilizzato; esso è in grado di ridurre i gruppi carbonilici, ma non ha alcun effetto sui gruppi carbossilici [8][9][11].

Nella realizzazione di trattamenti di sbiancamento per la carta, l'impiego di soluzioni riducenti in supporti gelificati costituisce una nuova opportunità che merita appropriati approfondimenti e verifiche sperimentali.

La possibilità di utilizzare gel enzimatici consente di agire selettivamente nei confronti di determinati substrati. Gli enzimi, infatti, sono delle proteine molto complesse in grado di catalizzare reazioni chimiche di trasformazione dei substrati. Le macro-strutture molecolari permettono il movimento anche alle grandi molecole proteiche degli enzimi. Ovviamente, l'utilizzo di enzimi per operazioni di pulitura supportate da gel è limitato alle sole classi idrolitiche. In particolare si possono impiegare proteasi, lipasi e amilasi [31].

È da notare che anche gli eteri di cellulosa, in virtù della loro viscosità non molto elevata, possono essere facilmente utilizzati per la diffusione di soluzioni enzimatiche.

L'impiego di enzimi per il restauro è già consolidato (le prime pubblicazioni a riguardo risalgono agli anni settanta [94]), ma le soluzioni gelificate hanno potenziato le possibilità applicative. Infatti, oltre alla possibilità di applicazioni localizzate [70] (ad esempio a pennello), i gel enzimatici assicurano tempi di contatto molto più lunghi rispetto ai metodi di trattamento per immersione; queste modalità più lente richiedono tempi maggiori per una corretta azione degli enzimi [31][6].

I gel ottenibili da polimeri di natura polisaccaridica (ad esempio l'Agar) sono talmente viscosi da essere definiti "rigidi" e anche la loro capacità di ritenzione idrica è notevole.

Il loro utilizzo è ormai piuttosto consolidato sia nel trattamento di manufatti cartacei [23][24][47][48][46][84][89], sia per la pulitura di opere non planari come per esempio le statue [1], proprio in ragione della loro azione più rispettosa nei confronti delle superfici.

I gel maggiormente sperimentati per l'impiego nel restauro sono quelli di Agar e agarosio [1][14][21][23][24][47][52][89][98].

Il Gellano, come l'Agarosio, è un composto polisaccaridico impiegato come agente gelificante in ambito bio-medico, farmacologico e alimentare; esso è in grado di formare gel termoreversibili ad alta viscosità (definiti rigidi), stabili a un ampio *range* di pH e in grado di trattenere grandi quantità di acqua (caratteristiche vantaggiose e compatibili per le operazioni di pulitura di Beni librari e archivistici). Inoltre, la possibilità di ottenere gel molto trasparenti lascia ipotizzare favorevoli risultati nell'impiego dei gel di Gellano a confronto degli altri composti gelificanti (ad esempio come l'Agar e l'agarosio).

I laboratori di restauro, di fisica e di biologia dell'Istituto Centrale per il Restauro e la Conservazione del Patrimonio Archivistico e Librario di Roma (ICPAL), hanno recentemente avviato un progetto di ricerca sull'impiego dei

gel rigidi polisaccaridici nell'ambito dei trattamenti di conservazione di supporti cartacei. Per la prima volta, il Phytigel (un gel di Gellano) è stato utilizzato per il restauro di una serie di opere grafiche a stampa su carta conservate presso la Biblioteca Casanatense (China di papa Clemente VIII del 1598). In quel caso si constatò la possibilità di ottimizzare l'azione del solvente acquoso nei confronti di depositi pulverulenti penetrati a fondo nell'intreccio fibroso della carta, sostituendo le cellulose ad alta sostituzione (come il Tylose MH300p o il Klucel G all'1-2%) con l'impiego di gel polisaccaridici.

Contemporaneamente, gli studi condotti dal CESMAR7 con l'Università degli Studi di Parma sull'impiego dell'Agar come sostanze gelificanti per il trattamento di opere policrome su tela, tavola e gesso, hanno messo in luce la totale reversibilità di tali gel, i cui componenti polisaccaridici non lasciano residui all'interno dei materiali originali, anche quando questi erano molto porosi [52].

Si è dunque pensato di far convergere le conoscenze già acquisite negli altri settori per valutare i vantaggi e gli svantaggi dell'impiego di gel rigidi di Gellano per la conservazione di manufatti cartacei.

Vengono, di seguito, approfonditi alcuni concetti teorici riguardanti le operazioni di analisi e pulitura di manufatti cartacei e i relativi prodotti sperimentati nel corso di questa ricerca.

## **2. Preliminare al restauro**

Fino a pochi decenni fa, l'approccio allo studio di un'opera d'arte, per fini conservativi o solamente conoscitivi, era solamente di tipo storico-artistico; tutte le informazioni riguardanti un manufatto artistico (come ad esempio la data della sua realizzazione, il contesto storico in cui esso era stato realizzato, l'autore dell'opera e i suoi intenti artistici) venivano reperite con ricerche storiche, archivistiche e bibliotecarie. Anche le soluzioni "conservative" adottate si basavano su metodi empirici.

Oggi, è possibile incrementare le conoscenze di un'opera d'arte grazie a indagini di tipo scientifico.

La scienza e l'arte, anche se potrebbero sembrare discipline del tutto distinte tra loro (almeno nel modo di trattare esperienze e situazioni), sono tra loro molto legate nell'ambito dei Beni Culturali e così è stato fin dal passato; pensiamo, infatti, a tutte le conoscenze tecnico-scientifiche necessarie alle antiche civiltà per realizzare i grandi monumenti con i materiali e le tecniche più appropriate per quei tempi.

Le conoscenze tecnico-scientifiche sono, inoltre, un presupposto fondamentale per praticare una corretta conservazione. La moderna concezione di restauro e conservazione non può, infatti, prescindere da un approccio di tipo scientifico in grado di fornire informazioni oggettive riguardo alle fasi di realizzazione dell'opera d'arte e il suo attuale stato di conservazione, al fine di intervenire in modo efficace, corretto e valido nel tempo.

In particolare, è indispensabile approfondire la conoscenza dei materiali sui quali si deve intervenire, la loro composizione, la struttura e le possibili interazioni con l'ambiente di conservazione. La "diagnostica", intesa come l'applicazione di metodi e tecniche analitiche, può rispondere in modo pertinente alle esigenze conoscitive di ogni intervento conservativo, tenendo conto della natura del manufatto e delle problematiche legate alla sua fruizione.

Prima di ogni intervento di restauro occorre, quindi, individuare quali sono le problematiche cui si vuole porre rimedio con il restauro stesso e selezionare quali saranno le indagini scientifiche più idonee per ottenere le risposte desiderate.

Il progetto diagnostico comprende inoltre una preliminare ricerca storico-archivistica sulle fasi realizzative del manufatto in esame e sugli eventuali interventi di restauro che si sono succeduti nel tempo. Altra importante fase, che può essere considerata preliminare, è il rilevamento fotografico del manufatto utile a documentare lo stato di conservazione in cui esso si trova prima del restauro.

Individuate le problematiche e le tecniche diagnostiche da impiegare, occorre, quindi, selezionare i materiali da sottoporre a indagine e definire un piano di campionamento se necessario.

Un caso rappresentativo dell'attuazione dei criteri operativi sopra menzionati è costituito, ad esempio, dal restauro delle carte da lucido

(condotto presso l'ICPAL di Roma) su cui erano realizzati documenti grafici come disegni di architetti, ingegneri, geografi, studi preparatori per lavori artistici, ecc. [26][77].

Le carte da lucido possono suddividersi in tre categorie: carte impregnate, carte grasse, pergamena vegetale.

Per carta impregnata s'intende una carta trattata con oli, resine o cere che andando a riempire gli spazi tra le fibre creano un materiale più omogeneo e traslucido.

La carta grassa è una carta traslucida, molto densa, fabbricata a partire da un impasto composto essenzialmente di cellulosa quasi sempre privo di materie di carica e poco o niente collato che viene sottoposto ad una raffinazione molto prolungata, condotta in modo tale da produrre un pasta molto grassa e idratata. Si ottiene, così, una struttura fibrosa compatta, trasparente e resistente ai grassi.

La carta pergamena vegetale, invece, è una carta di pura cellulosa (cotone o pasta chimica di conifera e latifolia) resa trasparente, impermeabile ai grassi e resistente all'umido grazie ad un trattamento con acido solforico [26][77].

Si evince che le carte da lucido nascono fragili o possono diventarlo nel tempo e, pertanto, le operazioni di restauro sono molto spesso necessarie.

Molto importante ai fini del restauro è l'identificazione, nel caso in oggetto, del tipo di carta da lucido perché permette di stabilire se è possibile o meno impiegare trattamenti a umido in base acquosa, considerato che solo le carte impregnate sopportano l'acqua senza eccessivi problemi [26][77].

Si comprende, quindi, come un'esaustiva caratterizzazione dei supporti (materie prime impiegate, sostanze impregnanti, ecc.) e dei metodi di produzione costituisca un presupposto ineludibile per la valutazione di un metodo di restauro idoneo ed efficace.

### 3. Metodi tradizionali di pulitura

Tradizionalmente, ogni qualvolta si decide per l'opportunità di fare ricorso a trattamenti per via umida, occorre eseguire una serie di operazioni preliminari volte a preservare l'integrità dei supporti e delle mediazioni grafiche (inchiostri, timbri, pigmenti, ecc.) eventualmente presenti sui manufatti.

Per evitare che queste mediazioni (accertate come idrosolubili) possano essere accidentalmente rimosse, si fa ricorso a preliminari operazioni di "fissaggio" utilizzando, ad esempio, resine acriliche in soluzioni alcoliche (es. Primal o Plextol).

Tra i trattamenti per via umida tradizionalmente utilizzati per il restauro di supporti cartacei troviamo:

- lo sbloccaggio (o separazione meccanica) delle carte adese le une alle altre mediante umidificazione controllata;
- il lavaggio (o pulitura) per immersione in vasca o tramite tampone;
- la riduzione (o sbiancamento);
- la deacidificazione.

Il metodo di lavaggio "per immersione" prevede che le carte siano immerse in vasche contenenti soluzioni acquose (o idroalcoliche) con temperature non superiori ai 35°C. Per garantire l'integrità dei manufatti e scongiurare l'accidentale perdita di frammenti durante le operazioni di manipolazione, è necessario supportare e interfoliare le carte. A tale scopo si utilizzano solitamente reti in plastica e carte in tessuto-non-tessuto che agevolano la deposizione e il recupero dei fogli dalle vasche. La soluzione di lavaggio deve essere sostituita fino alla completa pulitura dei supporti cartacei. Durante la fase di lavaggio, qualora sia possibile agire senza rischio per i supporti, è possibile procedere alla rimozione meccanica di eventuali residui.

Data l'elevata igroscopicità che contraddistingue i supporti cartacei, l'eccessiva immissione di acqua nei supporti, oltre a poter determinare alterazioni cromatiche considerevoli, può essere causa di deformazioni e di processi di degradazione chimica. Inoltre, l'inevitabile rigonfiamento delle strutture fibrose dei supporti rischia di compromettere (nel caso di opere a stampa) il "rilievo calcografico" o "xilografico", danneggiando irrimediabilmente la lettura dell'immagine nel suo insieme [47][48].

Generalmente applicata al restauro di dipinti mobili e affreschi, la pulitura "a tampone" o mediante l'utilizzo di compresse imbevute di solvente, è solitamente utilizzata anche per la conservazione di manufatti cartacei. Tale tecnica prevede l'impiego di batuffoli di cotone o di compresse di garza di differenti dimensioni per eliminare dalle superfici i depositi poco coerenti di sporco. Il metodo consiste, nello specifico, nel ripetere una serie di piccoli movimenti (ad esempio, movimenti puntuali e circolari) compiuti con una pressione moderata.

Questo metodo può essere utilizzato per trattare specifiche porzioni di superfici ma, come altri metodi, non è esente da alcuni svantaggi. In particolare, l'azione fisica del metodo, legata all'abrasione dovuta allo sfregamento del tampone sul manufatto, può causare modificazioni irreversibili alle superfici trattate. I migliori risultati si ottengono, quindi, sulle superfici molto compatte e poco porose.

Il lavaggio non è l'unico trattamento realizzato mediante immersione dei manufatti in soluzioni acquose o di altra natura.

Per contrastare la degradazione idrolitica della carta occorre neutralizzare le funzioni acide della cellulosa formando con questi composti stabili, insolubili in acqua. Solo in questo modo è possibile prevenire, ad esempio, in seguito ad un apporto di umidità ai supporti, un eventuale aumento della disponibilità delle funzioni acide, con la conseguente vanificazione del trattamento di deacidificazione [99]. I composti utilizzati a questo scopo devono rispondere alle esigenze conservative dei manufatti, quindi senza interagire con essi provocando danni collaterali. Una delle sostanze maggiormente utilizzate per trattamenti deacidificanti in soluzione acquosa o idro-alcolica è il propionato di calcio ( $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ ) che, oltre a formare sali insolubili con i gruppi acidi carbossilici, è atossico e fungistatico.

L'impiego di alcol etilico, in soluzione con l'acqua o da solo, consente di evitare rigonfiamenti delle fibre e conseguenti variazioni dimensionali dei fogli di carta. Inoltre, può essere l'unico solvente impiegabile quando si devono trattare manufatti recanti mediazioni grafiche solubili in acqua [11].

Il trattamento di riduzione o sbiancamento della carta ha lo scopo di ridurre i gruppi funzionali carbonilici, chetonici o aldeidi che si formano sulla catena di cellulosa. Tale trattamento, solitamente realizzato con amminoborani, ha lo scopo di stabilizzare la cellulosa rendendola meno suscettibile di degradazione idrolitica. Poiché i gruppi funzionali ossidati, se trattati con soluzioni alcaline, sono suscettibili d'idrolisi basica, la riduzione è un trattamento che deve essere necessariamente eseguito prima della deacidificazione se si vogliono evitare altri danni ai supporti. L'impiego di amminoborani permette di effettuare contemporaneamente sia la deacidificazione che la riduzione, così da ridurre i rischi di danno per i supporti derivanti da un doppio trattamento in immersione [8][9][11].

#### **4. Eteri di cellulosa**

Come tutti gli alcoli, la cellulosa, in opportune condizioni, può formare eteri.

L'ottima compatibilità con i plastificanti e l'elevata stabilità dimensionale in un vasto campo di temperature fanno degli eteri di cellulosa degli eccellenti materiali plastici, che trovano impiego in numerosi settori: industria dei materiali, farmaceutica, alimentare e cosmetica. Come spesso accade, l'utilizzo della cellulosa alchilata è stato mutuato da questi altri settori della produzione.

Per quanto riguarda il restauro, le proprietà più importanti sono quelle di addensanti e sospendenti. Grazie a queste due proprietà, gli eteri di cellulosa offrono la possibilità di formare gel. I gel che si formano non sono però caratterizzati da un buon grado di viscosità, ma le caratteristiche che maggiormente risaltano sono le capacità filmogene e adesive.

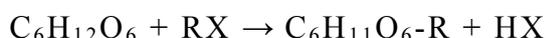
#### 4.1 Struttura e composizione

Le alchil-cellulose si ottengono dalla reazione tra la cellulosa e un alogenuro alchilico detto derivatizzante. I principali reagenti derivatizzanti e i relativi prodotti di reazione sono elencati in Tabella 1:

Derivatizzante	Formula	Prodotto	DS	Solubilità
Metile cloruro	CH <sub>3</sub> Cl	Metil-cellulosa	1,5-2,0	Idrosolubile
Etile cloruro	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	Etil-cellulosa	2,3-2,6	Organosolubile
Metile e Etile cloruro	CH <sub>3</sub> Cl, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	Metil-etil-cellulosa	1,0-1,3	Idrosolubile
Ossido di etilene	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	Idrossietil-cellulosa	1,3-2,5	Idrosolubile
Ossido di propilene	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	Idrossipropil-cellulosa	1,3-2,5	Idrosolubile
Metile cloruro e ossido di etilene	CH <sub>3</sub> Cl, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	Idrossietil-metil-cellulosa	1,5-2,0	Idrosolubile
Metile cloruro e ossido di propilene	CH <sub>3</sub> Cl, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	Idrossipropil-metil-cellulosa	1,5-2,0	Idrosolubile
Etile cloruro e ossido di etilene	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	Idrossietil-etil-cellulosa	1,4-1,6	Idrosolubile
Acido cloroacetico	CH <sub>2</sub> ClCOOH	Carbossimetil-cellulosa	0,5-1,2	Idrosolubile

Tabella 1 – Reagenti per la produzione di alchil-cellulose.

Il meccanismo di reazione di formazione di un'alchil-cellulosa è una sostituzione nucleofila bi-molecolare S<sub>N</sub>2, secondo cui:



Le idrossialchil-cellulose, invece, si ottengono per reazione della cellulosa con ossidi di etilene o propilene in ambiente alcalino.

In seguito, l'anione all'ossigeno reagisce con il gruppo –OH della cellulosa sostituendolo. I gruppi ossidrili liberati intervengono nuovamente nella reazione fungendo da catalizzatori:



Il “grado di sostituzione” (DS) rappresenta il rapporto tra il numero medio di sostituenti –OH nell'etere di cellulosa e il numero di ossidrili presenti in un frammento equivalente di cellulosa non sostituita. Il valore del DS è compreso tra 0 (cellulosa non sostituita) e 3 (cellulosa in cui tutti e tre gli ossidrili presenti su un'unità di glucosio sono stati sostituiti). Il diverso grado di sostituzione influenza fortemente le proprietà del polimero prodotto; la presenza o meno di gruppi ossidrili non sostituiti è fondamentale per assicurare la possibilità di formazione di legami idrogeno tra il polimero e l'acqua. In generale l'aumento dei gruppi alchilici sulla catena di cellulosa comporta una variazione della solubilità in acqua (o in solventi meno polari). In Tabella 1 sono anche stati riportati gli intervalli di valori del DS entro i quali un determinato prodotto è solubile in acqua.

## 4.2 Preparazione

Gli eteri di cellulosa possono essere preparati disperdendo il composto solido in acqua, a temperatura ambiente e sotto continua agitazione, per poi lasciarlo a riposo per circa 24 ore. Un metodo alternativo prevede, invece, il riscaldamento dell'acqua sopra la temperatura di gelificazione e la successiva aggiunta di etere di cellulosa sotto agitazione. Aggiungendo poi acqua fredda alla dispersione si ottiene il gel. Il secondo metodo permette di disperdere la polvere solida di prodotto in modo più omogeneo nell'acqua, evitando la formazione di grumi o bolle d'aria.

Alcuni eteri di cellulosa possono essere preparati miscelandoli ad alcuni solventi organici, o miscele di essi, più utilizzati nel restauro [28]. In generale si può affermare che non tutti gli eteri di cellulosa idrosolubili sono in grado di rigonfiare in solventi organici, specialmente con quelli a minore polarità. Nel caso sia possibile formare gel stabili con solventi organici, al diminuire della polarità si verifica un aumento della viscosità del gel e una riduzione del grado di trasparenza. Pertanto, si consiglia di utilizzare soluzioni iniziali tanto più fluide quanto minore è la polarità del solvente (o della miscela) da utilizzare.

In Tabella 2 sono riportati i livelli di compatibilità di tre eteri di cellulosa nei confronti di solventi o miscele impiegate nel restauro di opere policrome [89].

Solvente	Klucel G	Tylose MH300P	HPMC
Metiletilchetone	+/-	-	-
Alcol isopropilico	+	-	-
Acqua, alcol etilico, acetone, ammonio idrato (soluzione 30%) in rapporti di volume 1:1:1:1	+++	+/-	+
Alcol isopropilico, metiletilchetone, etere di petrolio in rapporti di volume 46:23:31	+++	-	-
Dimetilformammide, amile acetato, diluente nitro in rapporto di volume 1:1:1	++	-	-
Dimetilformammide, amile acetato in rapporto di volume 1:1	++	-	-
Acqua, n-butilammina in rapporto di volume 1:1	+++	+++	+++

**Tabella 2 - Compatibilità di tre eteri di cellulosa nei confronti di solventi o miscele impiegate nel restauro di opere policrome. Legenda: (-) non compatibile; (+/-) scarsamente compatibile; (+) compatibile con alcune disomogeneità; (++) formazione di gel poco stabile ma trasparente; (+++) gel con adeguate proprietà e trasparente.**

Solo il Klucel G (ovvero l'idrossi-propil-cellulosa) assicura una buona e completa compatibilità con le miscele di solventi riportate in Tabella 2.

### 4.3 Proprietà e compatibilità

Gli eteri di cellulosa utilizzati come supportanti mostrano ottime capacità di ritenzione idrica e di rallentamento della diffusione di acqua verso gli strati sottostanti, anche quando questi sono fortemente idrofili.

La viscosità degli eteri di cellulosa è direttamente proporzionale al loro grado di polimerizzazione (DP); un etere di cellulosa con elevato DP (ad esempio 2000) permette di ottenere gel sufficientemente viscosi (ad esempio 4000 cps) già a concentrazioni di circa 2-4% (peso/volume).

Altri fattori che influenzano la viscosità sono la presenza di ioni in soluzione che possono ridurre il grado di solvatazione degli eteri di cellulosa, provocando una separazione di fase dei gel che precipitano in soluzione.

Pur essendo piuttosto trasparenti, gli eteri di cellulosa, rispetto ad altri supportanti, hanno lo svantaggio di non avere un buon grado di viscosità, ma hanno un buon potere adesivo.

Durante la sperimentazione di tre tipi di eteri di cellulosa (Klucel G, Tylose MH300P e HPMC) presso i laboratori dell'Istituto Centrale per il Restauro [89] (ICPAL), sono stati eseguiti indicativi test per comparare la resistenza allo scorrimento dei gel.

Quantità uguali di materiali diversi sono state sistemate su un vetrino inclinato di 45° e, in seguito, lo spazio percorso dai gel durante lo scivolamento è stato messo in relazione con il tempo. Mentre alcuni gel di Carbopol avevano una velocità di scorrimento costante di circa 0,11 cm/minuto, per i campioni di eteri di cellulosa è stata osservata una relazione di tipo logaritmica dovuta al fatto che questi gel “non scorrono in blocco, ma una parte del prodotto è trattenuta sulla superficie del piano inclinato, lasciando una *scia* di polimero” [89].

Questo può essere il grande limite all'utilizzo degli eteri di cellulosa come supportanti per le operazioni di pulitura di materiali cartacei o opere policrome. I residui di alcuni eteri di cellulosa possono formare pellicole elastiche adesive dopo alcuni giorni dalla loro applicazione [89][36]. Questi residui sono piuttosto difficili da rimuovere e, in alcuni casi, l'operazione è invasiva con il rischio di compromettere l'integrità dell'opera.

Inoltre, in condizioni favorevoli allo sviluppo biologico, i residui di eteri di cellulosa non sono inerti dal punto di vista biologico. L'eventuale instaurarsi di una degradazione da parte di microrganismi che sfruttano gli eteri di cellulosa come fonte di carbonio può provocare consistenti modificazioni chimico-fisiche a danno degli stessi manufatti oggetto di restauro. In particolare, la letteratura inerente al Tylose riferisce che la resistenza di tale prodotto agli agenti biologici è fortemente influenzata dal grado di affinità all'acqua del substrato su cui è applicato. Ad esempio, il Tylose applicato su pergamena è attaccato da microrganismi dopo 2 settimane a 20°C a U.R. pari all'85%, mentre se applicato a tessuti in seta viene aggredito dopo 4 settimane a 20°C con U.R. pari al 76% [36][76].

Poiché l'attacco biologico avviene preferenzialmente nelle catene di cellulosa in cui non ci sono gruppi sostituiti, una maggiore resistenza del polimero alla biodegradazione dipende dal DS.

Per quanto riguarda il pH, gli eteri di cellulosa sono stabili in un ampio *range* di valori compreso fra 3 e 11; per valori eccessivamente basici o acidi si ottiene la perdita delle caratteristiche fisiche del gel.

## 5. I gel rigidi

Un “sol-gel” è una sospensione colloidale, costituita da una fase liquida (il sol) e una solida, che può solidificare per formare un “gel”.

Un gel può essere associato sia allo stato solido sia a quello liquido. Un gel ha particolari proprietà che variano al variare di parametri chimico-fisici come: temperatura, pH, concentrazione salina e natura del solvente o della fase solida.

La sua stabilità è, inoltre, collegata al tipo d’interazioni esistenti tra la fase solida e il solvente.

Questi gel sono definiti “rigidi” in quanto il loro grado di viscosità è così elevato che il colloide elastico è in grado di mantenere la forma del contenitore in cui si è costituito. L’intrinseca rigidità di questi gel ne assicura una pratica manipolazione in fase di restauro.

La “pressione osmotica complessiva del gel” è una proprietà che descrive il tipo d’interazione tra solido e liquido in un gel. La stabilità del gel dipende da tre fattori:

- a) la capacità elastica della struttura polisaccaridica solida di contrarsi o espandersi al variare di temperatura, pH, concentrazione salina, ecc.;
- b) il tipo e l’entità di interazioni polimero-polimero, polimero-solvente e solvente-solvente;
- c) la pressione osmotica del fluido generata dalla presenza di cariche libere in soluzione (es. ioni idrogeno, sali, gruppi funzionali ionizzati, ecc...).

I gel rigidi acquosi (“idrogel”) sono formati da catene polimeriche disperse in acqua che, grazie alla loro natura idrofilica, assumono macrostrutture in grado di trattenere le molecole d’acqua libera in cui sono dispersi senza collassare [69][65][89].

Un’importante proprietà dei gel è la loro “temperatura di gelificazione” (o di “transizione”) e rappresenta il limite sopra il quale si ha la parziale liquefazione del gel (il gel diventa meno viscoso, ma non tanto da essere considerato liquido). Sotto la temperatura di gelificazione si ottiene un gel omogeneo.

La temperatura sopra la quale si ha il totale scioglimento del gel è detta “temperatura di fusione” (o di “liquefazione”) [43][72].

La differenza tra la temperatura di gelificazione e quella di liquefazione è definita “isteresi di gelificazione” [88] ed è caratteristica di ogni gel in funzione della sua preparazione.

La temperatura di gelificazione e quella di liquefazione ci permettono di definire la stabilità del gel nei confronti della temperatura.

Una delle principali proprietà dei gel rigidi impiegabili nel campo del restauro dei Beni Culturali è la “reversibilità”, intesa come capacità di liquefarsi e gelificare in modo reversibile al di sopra e al di sotto della loro temperatura di fusione e gelificazione.

Altra importante proprietà è la “sineresi”, ovvero la capacità del gel di trattenere ed eliminare molecole libere di acqua presenti nel reticolo polimerico.

La porosità dei gel è definibile attraverso un parametro chiamato “limite di esclusione” che esprime, in Dalton, le dimensioni della più grande molecola in grado di attraversare il gel in soluzione acquosa; in questo modo

si fornisce una stima delle dimensioni degli interstizi delle macro-strutture molecolari dei gel.

Dal punto di vista della biodegradabilità i gel, specialmente quelli di Agar e Gellano, non sono stabili allo sviluppo microbico (infatti vengono utilizzati in campo biologico per terreni di coltura). In particolare, alcuni ceppi di batteri e funghi microscopici, ampiamente diffusi nell'ambiente e veicolati dall'aria, sono provvisti di enzimi in grado di idrolizzare i polimeri per formare monomeri idrosolubili che vengono assimilati dalle cellule microbiche.

Questa particolare forma di degrado può essere condotta direttamente a carico dei polimeri o indirettamente a spese di coformulati utilizzati come fonte di carbonio. In entrambi i casi si ottiene l'effetto di una modificazione dei prodotti dovuta all'azione di metaboliti acidi.

Il grado di polimerizzazione, la purezza del polimero, l'affinità per l'acqua, la presenza di frammenti oligomerici, monomerici e coformulati, sono tutti fattori che influenzano la resistenza o la suscettibilità dei gel nei confronti del degrado biologico. A questi fattori si aggiungono altri parametri, quali la temperatura e l'umidità, che potrebbero favorire lo sviluppo di microrganismi patogeni. Ovviamente anche la natura del supporto su cui sono applicati i gel gioca un ruolo fondamentale per l'eventuale crescita di microrganismi [89][36].

Da queste considerazioni si evince l'importanza di evitare che alcuni residui di gel<sup>4</sup> rimangano sulle superfici delle opere trattate.

In natura esistono differenti tipi di gel prodotti da sostanze organiche (es. proteine e polimeri) o inorganiche (es. argilla e silice).

Un'altra distinzione può essere fatta tra sostanze naturali e sintetiche.

---

<sup>4</sup> Lo stesso discorso vale per qualsiasi supportante.

## 6. Agar e agarosio

L'Agar è un gel acquoso di origine naturale, molto utilizzato in ambito medico-biologico, farmaceutico e alimentare [24][27][47] e, nel nostro caso, nel campo del restauro di manufatti d'interesse storico-artistici [1][5][14][21][24][29][47][70][98]. Esso può formare un gel rigido ad altissima viscosità, in grado di trattenere grandi quantità di acqua per poi rilasciarle gradualmente.

L'origine di questo materiale è fatta risalire a periodi antecedenti il XVII secolo, in Giappone, quando l'Agar era estratto dalle alghe marine mediante cicli ripetuti di gelo e disgelo. Oggi l'estrazione di Agar avviene da alcune alghe marine dell'ordine delle *Gelidiales* e *Gracilariales*, largamente diffuse in zone temperate e subtropicali. Ancora oggi il Giappone è il primo produttore mondiale di Agar [24].

### 6.1 Struttura e composizione

L'Agar è formato da due tipi di polissaccaridi: Agarosio e Agaropectina.

L'agarosio è composto di sub-unità di Agarobiosio, un disaccaride costituito legando con legami 1→4 glicosidici un'unità di 1,3-β-D-Galattopiranosio e un'altra di 3,6-anidro-α-L-Galattopiranosio (Figura 1).

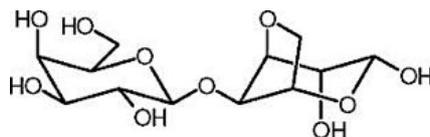


Figura 1 – Struttura molecolare dell'Agarosio.

L'agaropectina ha all'incirca la stessa struttura dell'agarosio, l'unica differenza è nella presenza di gruppi solfati che impartiscono alla molecola un carattere maggiormente acido.

In realtà, è stato evidenziato [61] che possono esistere diverse tipologie di agarobiosio e le corrispondenti strutture molecolari sono da mettere in relazione con le diverse caratteristiche di alghe da cui sono estratti. In particolare sarebbero alcuni fattori ambientali (composizione del substrato, disponibilità di nutrienti e di acqua) che influenzano la struttura dell'agarobiosio.

Tra agarobiosio e agaropectina, solo il primo è responsabile della gelificazione poiché ha un alto peso molecolare (circa 100000-150000 D) e possiede solo una bassa percentuale (circa il 5%) di gruppi solfati che impediscono la formazione di una macro-struttura molecolare stabile [24][61]. Inoltre, l'agarosio è in grado di formare molti legami idrogeno con molecole d'acqua libere e favorire così la ritenzione idrica del gel.

Durante la fase di gelificazione, le catene di agarosio si avvolgono tra di loro in una doppia elica sinistrorsa [24][56] mediante legami idrogeno. Superati i valori della temperatura di liquefazione, l'agitazione termica prevale sulla formazione delle doppie eliche e l'agarosio rimane in soluzione sotto forma di "gomitoli" (*random coil*) disordinati. Con il raffreddamento sono favorite le formazioni di doppie eliche, le cui quattro terminazioni rimangono sotto forma di gomitoli. Sotto la temperatura di gelificazione, le diverse catene a doppia elica si uniscono tra di loro proprio grazie alle terminazioni a gomitolo; il risultato è una macro-struttura molecolare

saldamente unita, al cui interno può essere intrappolata una grande quantità di acqua.

La formazione di doppie eliche è sfavorita nel caso dell'agaropectina, poiché la presenza di gruppi solfato, molto ingombranti, non permette la formazione di tali strutture. Alti contenuti di solfati nei composti estratti dalle alghe marine diminuisce la stabilità finale del gel; per ovviare a questi inconvenienti le sostanze estratte dalle alghe possono subire processi di rimozione.

## ***6.2 Preparazione***

L'Agar è un materiale facilmente reperibile anche in erboristeria; tuttavia, per gli scopi conservativi se ne raccomanda l'acquisto da fornitori di prodotti chimici, perché meglio caratterizzati rispetto alla composizione e purezza.

I gel si ottengono riscaldando, sotto agitazione, la sospensione acquosa sopra la temperatura di fusione per poi lasciarla raffreddare a temperatura ambiente per alcune ore, fino alla formazione di un gel rigido.

Generalmente la temperatura di gelificazione dell'Agar è prossima a 38°C, mentre quella di liquefazione intorno a 85°C; questi valori dipendono dalla quantità di agarobiosio presente nell'estratto algare.

I composti più puri, basati quasi esclusivamente sull'agarosio, possono essere gelificati, per i fini del restauro, già con concentrazioni pari a 1,5% (peso/volume); nel caso dell'Agar occorre raggiungere concentrazioni di poco superiori (almeno il 2%).

I contenitori in cui è versata la sospensione calda determineranno la forma finale del gel rigido. Secondo il tipo di manufatto da trattare si possono utilizzare contenitori piani (ad esempio bacinelle in polietilene nel caso di restauro di opere su carta [14][47]) o sagomati in conformità dei calchi (ad esempio per restauri di sculture [1]).

## ***6.3 Proprietà e compatibilità***

Tra le principali proprietà che caratterizzano i gel di Agar, l'isteresi di gelificazione è intorno a 45°C per i diversi prodotti reperibili in commercio.

I gel di Agar sono molto porosi; infatti, la dimensione della più grossa proteina che può attraversare il gel in soluzione acquosa è di circa 3000000 D. La presenza di gruppi solfato legati all'agaropectina riduce il limite di esclusione.

Un gel di Agar all'1% (peso/volume), se sottoposto a una pressione sulla sua superficie, è in grado di espellere fino al 95% dell'acqua con cui è stato preparato; l'Agar è, quindi, un gel dotato di un'ottima capacità di ritenzione idrica e di un'ottima sineresi.

I gel ottenuti dall'Agar non hanno una buona trasparenza, ma risultano piuttosto torbidi e di tonalità giallastra. Molto più trasparenti sono, invece, i gel ottenuti da prodotti più puri contenenti esclusivamente l'agarosio.

## 7. Gellano

Il Gellano è un eteropolisaccaride, solubile in acqua, ad alto peso molecolare, ottenuto dalla fermentazione di colture batteriche di *Pseudomonas elodea* [3][30][32][47][48][46].

La ricerca sui biopolimeri per applicazioni farmaceutiche e industriali ha origine piuttosto lontane. Le prime sperimentazioni negli anni '60 hanno portato allo sviluppo dello xantano, una sostanza gommosa polisaccaridica, estratta mediante fermentazione microbiotica di organismi non patogeni: *Xanthomonas compestris* [3][27][30][54][81].

Nel 1978, a seguito di un'ampia selezione di microrganismi in grado di produrre sostanze extracellulari costituenti un "biofilm", è stato selezionato *Pseudomonas elodea* (anche detto *Sphingomonas elodea*). Tutti i batteri appartenenti alla famiglia delle *Pseudomonadaceae* (classificati come Gram-negativi e aerobi stretti), in particolare quelli del genere *Pseudomonas*, producono un particolare eso-polisaccaride (EPS) in grado di gelificare, se opportunamente trattato: il Gellano [88][83][80][53][32].

Molte altre sostanze polisaccaridiche di origine biologica, ad esempio la cellulosa prodotta da *Acetobacter xylinum*, hanno trovato, degli ultimi decenni, immediato impiego in ambito alimentare, farmacologico, bio-medico e industriale [3][27][35][49]. Ad esempio, basti pensare all'impiego di biocellulosa per la realizzazione di tessuti artificiali per scopi bio-medici, membrane acustiche, fibre tessili, carta, ecc. [39][58][86][41].

Gli esopolisaccaridi di origine biologica sono polimeri idrosolubili secreti da microrganismi durante processi di fermentazione. Il Gellano, come gli altri esopolisaccaridi di origine biologica, è considerato un idrocolloide "multifunzionale" [88] poiché è in grado di formare liquidi strutturati (sol-gel) grazie alle sue numerose proprietà strutturanti, stabilizzanti, gelificanti, reticolanti, colloidali, ecc. [43][72][64].

Attualmente, il Gellano viene prodotto da società giapponesi (Kelco Company), europee e americane (Sigma-Aldrich Inc.) sotto 4 diversi marchi: Kelcogel®, Gelrite®, Phytigel® e GelGro®.

### 7.1 Struttura e composizione

La struttura molecolare del Gellano è a catena lineare costituita da unità ripetitive di D-glucosio, L-ramnosio e D-acido glucuronico, in rapporti rispettivamente pari a 2:1:1. Ogni unità tetrasaccaridica è legata all'altra mediante legame ( $\alpha 1 \rightarrow 3$ ) [22][53][55][65][74] (Figura 2).

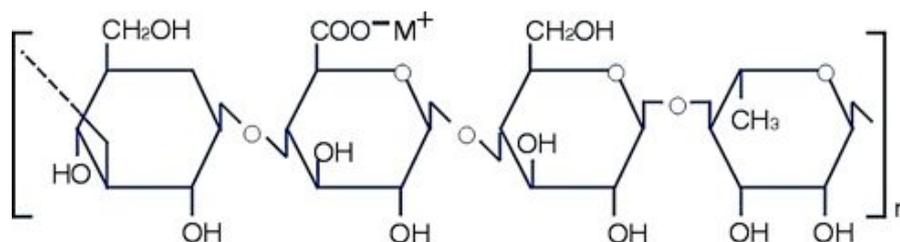
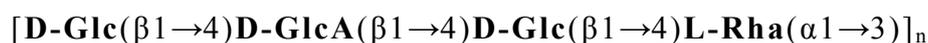


Figura 2 - Struttura molecolare del Gellano nativo.

Come si osserva in Figura 2, all'unità glucosidica è legato un gruppo acetilico e un gruppo glicerato. In media ci sono un gruppo acetilico e due glicerati ogni due ripetizioni dell'unità elementare. Questi gruppi rendono il composto soffice, elastico, non trasparente e poco stabile alla temperatura rispetto alla sua versione deacetilata [63][88][92]. Si osservi, infatti, il confronto tra due differenti tipologie di Kelcogel (Tabella 3): il Kelcogel LT100 (molto acetilato, come nella forma nativa del Gellano) e il Kelcogel nella sua forma deacetilata mediante trattamento con alcali.

Proprietà	Kelcogel LT100	Kelcogel
Peso molecolare	$\approx 2 \times 10^6$ D	$\approx 3 \times 10^5$ D
Solubilità	Acqua calda	Acqua calda e fredda
Range temperatura	70°-80°C	30°-50°C
Termoreversibilità	Termoreversibile	Stabile al calore

**Tabella 3 - La presenza di gruppi acetilici e glicerati influenza molto le proprietà del Gellano in termini di stabilità termica, rigidità e trasparenza.**

Al fine di ottenere gel più rigidi, trasparenti e stabili alla temperatura, il Gellano subisce un trattamento di de-acetilazione [63][93].

Analogamente al meccanismo di gelificazione dell'Agar, ogni catena di Gellano è, inoltre, avvolta a un'altra catena per formare una spirale a doppia elica sinistrorsa con i residui di acetato alle estremità e i gruppi glicerati rivolti in modo da stabilizzare le associazioni tra le due catene mediante legami idrogeno. Questa struttura consente di legare molecole d'acqua e offre la possibilità di collocare cationi mono e bivalenti tra le due catene [12][55][63][65][91][92].

La presenza di siti disponibili per la sistemazione di ioni a carica positiva gioca un ruolo fondamentale nel passaggio del Gellano dalla fase sol a quella gelificata [68][43].

Infatti, ad alte temperature, le catene di Gellano disperse in acqua tendono ad assumere una conformazione "a gomito" (*random coil*) ma, con il raffreddamento della dispersione, le singole catene tendono ad unirsi a coppie per formare le strutture a doppia elica precedentemente descritte. Durante il raffreddamento si ottengono situazioni intermedie in cui conformazioni a doppia elica si alternano in modo casuale a strutture gomitolari [12][44][63][75]. La presenza di ioni con carica positiva favorisce l'instaurarsi di legami incrociati (*cross-linking*) e legami idrogeno tra le singole catene e di conseguenza la formazione delle doppie eliche [25][75][91][57].

## **7.2 Preparazione soluzioni e gelificazione**

I gel rigidi di Gellano sono solitamente preparati idratando il composto polisaccaridico (che in commercio si presenta sotto forma di polvere chiara) con acqua calda e, in seguito all'aggiunta di opportuni cationi mono e/o bivalenti, raffreddando la soluzione colloidale sotto la temperatura di gelificazione.

Durante la fase di raffreddamento avviene lo spiegamento delle strutture gomitolari del Gellano favorendo la formazione di catene a doppia elica [44][75][89][91].

Proseguendo il raffreddamento verso la temperatura di gelificazione aumenta il grado di reticolazione del Gellano disperso in acqua. La struttura

macro-molecolare assume una morfologia sempre più tridimensionale e stabile in cui la fase solida polimerica sfrutta la tensione superficiale del liquido per non collassare [22][44][65].

Questo processo porta alla formazione di un materiale gelificato sufficientemente rigido e con un buon grado di trasparenza.

Analogamente alla preparazione dei gel di Agar, il contenitore nel quale avviene il raffreddamento della sospensione acquosa, determinerà la forma finale del gel rigido [47][48][46].

I gel preparati e non utilizzati possono essere conservati in frigorifero per tempi veramente lunghi, tuttavia è utile prendere opportune precauzioni per evitare la proliferazione di microrganismi.

Un'interessante caratteristica di questi gel è che ogni residuo inutilizzato può essere "ri-fuso", con altri frammenti, per poi ottenere nuovi pezzi rimodellati secondo le esigenze. Teoricamente non c'è limite al ripetersi di queste operazioni di riutilizzo [24][47][48][46].

Nel caso d'impiego con soluzioni enzimatiche è necessario adottare alcuni accorgimenti. Poiché gli enzimi sono termolabili, è sconsigliato seguire le normali procedure di preparazione che degraderebbero gli enzimi durante la fase di riscaldamento della soluzione gelificante. L'alternativa consiste nel preparare la soluzione enzimatica, a pH stabilizzato, separatamente rispetto a quella gelificante per poi mescolare le due soluzioni solo dopo che il gel si è raffreddato sotto i 40°C [24].

### ***7.3 Proprietà e compatibilità***

La gelificazione del Gellano e di conseguenza le sue proprietà chimico-fisiche dipendono dal grado di deacetilazione del composto nativo, dalla concentrazione del polimero, dalla temperatura del solvente (acqua) e dalla presenza di cationi disciolti in soluzione [68][43][72].

Ai fini dell'impiego del Gellano per il restauro di Beni realizzati su supporto cartaceo, è importante che la rigidità del gel sia sufficiente ad assicurare un'agevole manipolazione da parte del restauratore e un idoneo contatto con la superficie da trattare [1][5][14][29][47][48][46]. Pertanto è importante controllare e standardizzare le procedure di preparazione del gel che possono essere tarate in funzione del tipo di materiale su cui s'intende applicare. Ad esempio, se si superasse la temperatura di gelificazione (per il Gellano è intorno ai 30°C), oltre a costituire un potenziale fattore di rischio per l'opera, il gel diventa troppo morbido e difficilmente manipolabile.

I gel di Gellano godono tutti di un'ottima reversibilità e un efficiente grado di sineresi igrometrica che gli consente un graduale rilascio (o adsorbimento) di grandi quantità di acqua, fino a valori circa pari al 95% del loro peso.

Come accennato in precedenza, altra caratteristica dei gel rigidi di Gellano è la trasparenza, dovuta al grado di deacetilazione del composto nativo. A differenza dell'Agar da cui si ottengono gel rigidi, ma poco o quasi per nulla trasparenti, il Gellano consente di ottenere materiali rigidi dotati di un ottimo grado di trasparenza. Questa caratteristica costituisce un grande vantaggio nell'applicazione dei gel per il trattamento di manufatti grafici e ne agevola l'impiego rispetto ai gel di Agar. Infatti, è possibile monitorare l'effetto di un processo di pulitura direttamente osservandone i progressi attraverso il gel applicato sulle superfici da trattare [1][14][47][48][46].

Il pH di stabilità del gel di Gellano è generalmente molto ampio (da 3,5 a 8,5); questo ne garantisce la compatibilità di utilizzo con soluzioni enzimatiche [6][31][70][87] e con i supporti cartacei, il cui pH ottimale è compreso tra 7,5 e 8,5 [14][48].

## 8. Parte sperimentale

La prima parte della sperimentazione riguarda la scelta del tipo di gel di Gellano (tra quelli attualmente disponibili sul mercato) e la relativa ottimizzazione del metodo di preparazione. Il fine di tali prove, preliminari al resto della sperimentazione, è fornire un buon punto di partenza nella preparazione di gel sufficientemente rigidi, stabili e trasparenti per fini conservativi, il cui utilizzo risulta, in ultima analisi, più vantaggioso rispetto ai gel di Agar e agarosio finora utilizzati.

Per le successive fasi della sperimentazione, sono stati selezionati diversi materiali di riferimento con il criterio di individuare campioni per ogni tipologia di carta, tra quelle maggiormente presenti in archivi e biblioteche (§8.4). Pertanto, sono state scelte alcune tipologie di carte moderne e di campioni originali, appartenenti a diversi periodi storici, ritenuti “sacrificabili” per le indagini distruttive.

Per ognuno di questi campioni è stata caratterizzata la composizione, la tecnica di produzione e lo stato di conservazione così da poter verificare il tipo e l’entità delle modificazioni chimico-fisiche subite dopo i diversi trattamenti di pulitura sperimentati.

Stabilito il tipo di gel e ottimizzato il metodo di preparazione, la sperimentazione entra nella seconda fase, cioè valutare, in maniera oggettiva e riproducibile, l’efficacia e gli eventuali rischi dell’impiego del gel nelle operazioni di restauro. A tale scopo sono stati effettuati confronti tra il metodo di pulitura con il gel di Gellano e gli altri metodi di pulitura tradizionalmente impiegati per la pulitura di manufatti cartacei. In questo modo s’intende appurare se i trattamenti per contatto eseguiti mediante gel di Gellano possano essere considerati una valida alternativa ai sistemi tradizionali. Per mettere in risalto gli eventuali vantaggi e svantaggi connessi all’utilizzo di gel di Gellano, il confronto è stato esteso anche all’impiego di altre sostanze supportanti per trattamenti di pulitura: gli eteri di cellulosa.

Verificata l’opportunità e l’efficacia di impiegare il gel di Gellano prescelto per trattamenti acquosi su supporti cartacei, la terza fase della sperimentazione si prefigge di verificare se tale materiale può essere efficacemente impiegato anche in trattamenti di riduzione e deacidificazione.

In tutti i casi, il lavoro è basato sul confronto statistico tra le misure eseguite prima e dopo i trattamenti di restauro.

Poiché i campioni sono molto diversi tra loro, in termini di composizione, tecnica di fabbricazione e stato di conservazione, si fa presente che il confronto tra i diversi metodi di restauro è avvenuto considerando ogni campione singolarmente; in altre parole, i risultati dei trattamenti sperimentati per un campione non possono essere considerati paragonabili con quelli ottenuti su un altro campione perché molto diversi sono i campioni stessi.

A seguito delle esperienze acquisite nel corso della sperimentazione, si è proceduto ad un’ultima fase, quella nella quale il gel di Gellano è stato impiegato per il trattamento di casi di studio. Con l’ausilio di tecniche analitiche (§8.5), è stato monitorato l’andamento del restauro e i risultati valutati analiticamente secondo lo stesso criterio applicato in precedenza ai campioni di riferimento. Si fa presente che, poiché alcune delle tecniche analitiche sono distruttive, in occasione dello studio di opere originali, per ovvie ragioni, si è potuto utilizzare solamente metodi non distruttivi.

### ***8.1 Scelta del gel di Gellano e degli altri prodotti***

Tra i prodotti attualmente reperibili sul mercato si osserva un'ampia possibilità di scelta. I criteri di valutazione del prodotto da sperimentare sono:

- a) efficacia della pulitura
- b) facilità di preparazione e utilizzo
- c) grado di trasparenza
- d) economicità

Il prodotto scelto per questa sperimentazione è il Kelcogel® CG-LA: un gel di Gellano prodotto dalla CP Kelco ([www.cpkelco.com](http://www.cpkelco.com)) sotto forma di polvere bianca.

Per quanto riguarda la scelta dell'etere di cellulosa, il cui impiego va confrontato con quello del Kelcogel CG-LA, è stato scelto il Klucel G (idrossi-propil-cellulosa), poiché è il prodotto maggiormente utilizzato nel restauro della carta. Per rendere possibile il confronto, anche il Klucel G è stato preparato con la stessa percentuale peso/volume di polimero solido in acqua del Gellano.

### ***8.2 Messa a punto della preparazione del Kelcogel CG-LA***

Una volta scelto il tipo di gel da utilizzare nella sperimentazione, occorre stabilire quali siano i valori dei parametri, concernenti la preparazione, più indicati per ottenere gel idonei per operazioni di pulitura, deacidificazione e riduzione di supporti cartacei.

Parametri come la temperatura di gelificazione o pH di stabilità, essendo caratteristici di un determinato composto, dipendono tutti dal tipo di gel scelto per la sperimentazione e non possono pertanto essere modificati. Gli unici parametri che influenzano il risultato della preparazione di un gel, in termini di capacità igroscopica e grado di viscosità, sono:

- 1- la percentuale in peso del composto allo stato solido rispetto al volume di acqua utilizzato per la gelificazione;
- 2- il tipo di ione bivalente da utilizzare per garantire un'adeguato grado di viscosità al gel.

Partendo dagli studi effettuati sui gel di Agar e agarosio presso il CESMAR7 di Parma e sulla base delle prime prove pratiche eseguite presso il laboratorio di restauro dell'ICPAL di Roma, sono stati preparati gel acquosi a diverse concentrazioni per poi essere utilizzati in prove preliminari che riproducevano le più frequenti condizioni d'impiego.

In secondo luogo, occorre stabilire quale sale e in quali percentuali sia il migliore per ottenere gel adeguatamente rigidi. Tra gli ioni bivalenti che è possibile impiegare per il trattamento della carta, senza correre il rischio di innescare processi degradativi dei supporti celluloseici, il solo raccomandato in letteratura è il calcio [17].

Il carbonato di calcio è stato escluso a priori perché relativamente troppo poco solubile in acqua ( $14 \text{ mg/l}$ ,  $K_s = 4,96 \cdot 10^{-9}$ ).

I sali di calcio presi in considerazione sono:

- solfato di calcio  $[\text{CaSO}_4]$ ;
- cloruro di calcio  $[\text{CaCl}_2]$ ;

- idrossido di calcio  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ ;
- bicarbonato di calcio  $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]$ ;
- acetato di calcio  $[\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ .

### 8.3 Campioni e casi di studio

I campioni scelti per la sperimentazione appartengono a due tipologie: carte moderne e documenti originali, ritenuti “sacrificabili”, appartenenti a collezioni di famiglia. In questo modo è possibile valutare l’effetto dei diversi trattamenti di restauro sia su carte “fresche” sia su campioni che hanno subito naturali processi di degradazione della carta.

Le carte scelte come campioni di riferimento moderni sono:

- 1) carta Whatman n.1 (che in seguito, per brevità, sarà denominato con il codice “WHAT”), costituita da pura cellulosa ottenuta da stracci di cotone e priva di qualsiasi adesivo, materiale di carica o altre sostanze aggiunte;
- 2) carta Fabria (per brevità “FAB”), costituita da pasta chimica collata con “*Aquapel*” (alchil-chetene dimero) e amido.

I documenti originali sacrificabili, presi in considerazione per questo lavoro, sono:

- 1) un foglio di guardia costituito da una carta fatta a mano, antecedente al 1635 (per brevità “C1635”);
- 2) il libro a stampa “Annali d’Italia, dal principio dell’era volgare sino all’anno 1749”, Napoli, 1751 (41,4×27,1 cm)(per brevità “L1751”);
- 3) il libro a stampa “*De l’aigle impérial au drapeau rouge*” di N. Krassnoff, del 1926 (19×14 cm)(per brevità “L1926”).

Prima di essere sottoposti ai diversi trattamenti di pulitura, deacidificazione e riduzione, tutti campioni individuati sono stati caratterizzati in termini di grammatura, valore di pH, riserva alcalina e analisi degli impasti fibrosi al fine di definirne la tecnica di produzione e lo stato di conservazione.

I risultati e le indicazioni ottenute sui campioni sacrificabili sono stati estesi, nell’ultima fase della sperimentazione, ai seguenti casi di studio:

- 1) undici disegni realizzati, tra la fine del XIX secolo e gli inizi del XX, da Cesare Pascarella (1858-1940) e conservati presso l’Accademia Nazionale dei Lincei e la Biblioteca Corsiniana di Roma;
- 2) tre incisioni a bulino (4/A/88 n. 2, 4/A/88 n. 9 e la 18-B-XIX3/13) del sec. XVII, realizzate da Jacopo Lauro (1550-1605) e conservate presso la Biblioteca Nazionale Centrale di Roma.
- 3) l’opera grafica a stampa di grande formato (3250×1910 mm) “*Généalogie de la Royale Maison de Savoye*” del sec. XVII, realizzata a bulino, tra il 1679 e il 1680, da Jean Fayneau e Antoine De Pienne.

Il primo caso reale di studio sono i disegni di Cesare Pascarella, conservati presso l’Accademia Nazionale dei Lincei, Biblioteca Corsiniana di

Roma (Figura 3). Questi 78 disegni costituiscono schizzi realizzati occasionalmente, tra la fine del XIX secolo e gli inizi del XX, del poeta dialettale e pittore Cesare Pascarella (1858-1940), nel corso dei suoi viaggi in Africa settentrionale, India, Giappone e America. Il poeta romano, una volta tornato in Italia, era solito montare casualmente questi “appunti di viaggio” (una sorta di schizzi e appunti per successive realizzazioni pittoriche) su di un supporto rigido (un cartone multistrato) per poterli esporre nel proprio studio (Figura 3).



**Figura 3 - Alcuni dei disegni indiani realizzati dal poeta romano Cesare Pascarella, conservati presso l'Accademia Nazionale dei Lincei, Biblioteca Corsiniana di Roma.**

Ogni cartone di supporto secondario, contiene circa 20-30 disegni fissati con della colla e spesso posizionati con una parziale sovrapposizione degli uni sugli altri. Questi cartoni sono stati lungamente esposti ai raggi diretti della luce che ha provocato un evidente imbrunimento dei disegni. I disegni sono stati realizzati utilizzando molti tipi differenti di mediazioni grafiche.

Nel corso del restauro dei 78 disegni di Cesare Pascarella, montati su tre cartoni di supporto, presso i laboratori di restauro dell'ICPAL di Roma, è stata sperimentata, l'applicazione di gel di Kelcogel CG-LA per la pulitura e la riduzione, contestuale alla deacidificazione, di undici opere pervenute in pessimo stato di conservazione.

Gli undici disegni trattati sono riportati in Tabella 4:

<b>Disegno</b>	<b>Descrizione</b>
<b>A9</b>	Botte con buoi
<b>A12 recto</b>	Uomo con turbante
<b>A12 verso</b>	Soldato e cavallo
<b>B6</b>	Donna con costume tradizionale
<b>B9</b>	Uomo con turbante
<b>B12</b>	Uomo con turbante
<b>B17</b>	Uomo con turbante di fronte a una moschea
<b>C3</b>	Suonatori di flauto e tamburo con danzatori indiani
<b>C7L</b>	Profilo di un'uomo
<b>C9</b>	Uomo a cavallo
<b>C13</b>	Ragazza su di una sedia

**Tabella 4 – I disegni di Cesare Pascarella studiati.**

In seguito, sono state sottoposte a operazioni di pulitura per contatto con gel acquoso di Gellano, 3 incisioni a bulino (sec. XVII) realizzate da Jacopo Lauro, noto anche come Giacomo Lauro (1550-1605), conservate presso la Biblioteca Nazionale Centrale di Roma.

Le tre stampe in oggetto (4/A/88 n. 2, 4/A/88 n. 9 e la 18-B-XIX3/13), realizzate tra il 1614 e il 1615, sono riproduzioni di due statue conservate presso il Museo Garimberti (Figura 4 e Figura 5) e della basilica di San Pietro (Figura 6).



Figura 4 – Incisione a bulino (sec. XVII) 4/A/88 n. 2 realizzata da Jacopo Lauro (1550-1605), conservata presso la Biblioteca Nazionale Centrale di Roma.



Figura 5 - Incisione a bulino (sec. XVII) 4/A/88 n. 9 realizzata da Jacopo Lauro (1550-1605), conservata presso la Biblioteca Nazionale Centrale di Roma.

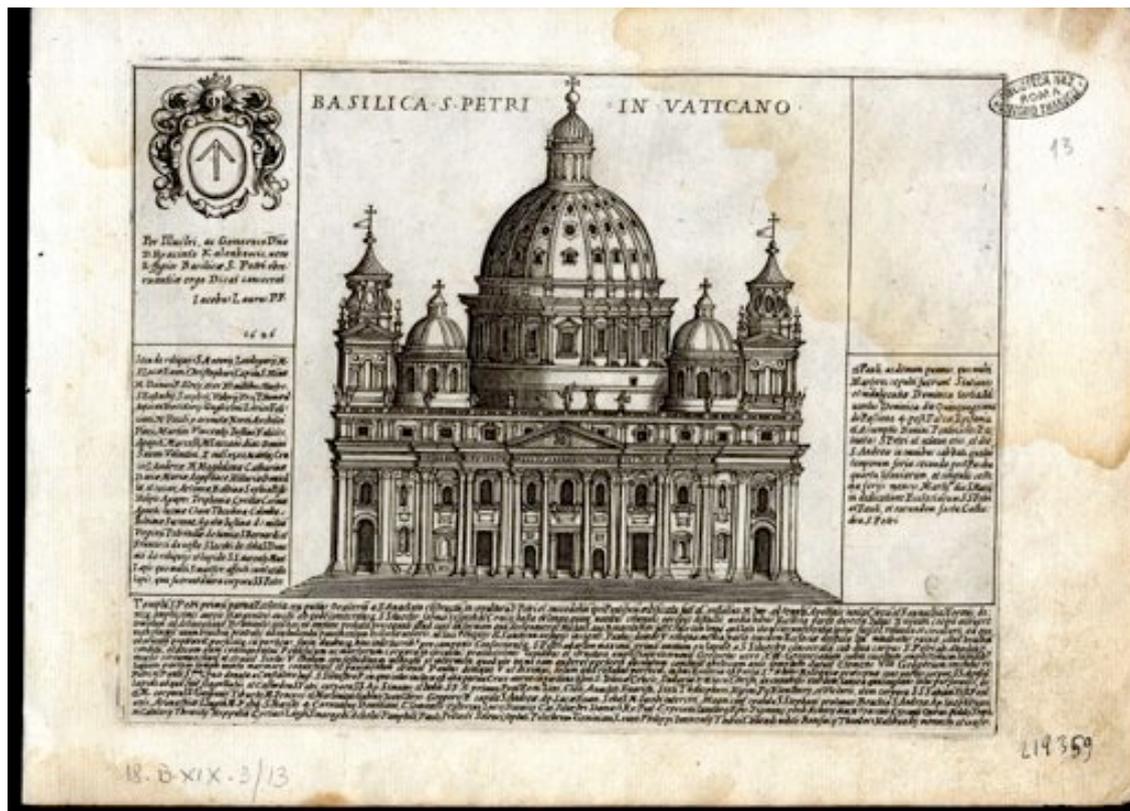


Figura 6 - Incisione a bulino (sec. XVII) 18-B-XIX3/13 realizzata da Jacopo Lauro (1550-1605), conservata presso la Biblioteca Nazionale Centrale di Roma.

Le opere, a causa del cattivo stato di conservazione in cui versavano, presentavano evidenti gore dovute all'azione di sostanze liquide versatesi sulla carta. Queste macchie alteravano fortemente la leggibilità delle opere che, quindi, avevano bisogno di un'urgente operazione di pulitura che fosse efficace nella rimozione e, al tempo stesso, rispettosa della natura e del rilievo topografico dei tratti inchiostriati.

Alla presenza si questi segni di degradazione si aggiungeva un leggero imbrunimento della carta.

L'opera grafica a stampa di grande formato (3250 x 1910 mm) "Généalogie de la Royale Maison de Savoye" (sec. XVII), riccamente decorata con stemmi, simboli araldici, cartigli e figure allegoriche, raffigura l'albero genealogico della famiglia Savoia e dei rami della casata dal XIII al XVII secolo.

L'incisione fu realizzata a bulino su 24 matrici metalliche in rame, tra il 1679 e il 1680, da Jean Fayneau (esecutore di soli tre rami) e Antoine De Pienne su disegni originali di Tommaso Borgonio, cartografo e scenografo del Seicento sabauda.

I pannelli cartacei stampati, provvisti di una lettera alfabetica di riferimento, erano stati assemblati secondo una precisa sequenza di montaggio che, da ultimo, aveva previsto l'adesione sul verso dell'insieme di un supporto di foderatura in tela, costituito da diverse strisce irregolari cucite fra loro. Secondo le modalità in uso nel XVII secolo, ai margini superiore ed inferiore erano state applicate due aste lignee che fungevano da sistema di sospensione per l'opera.

Il precario stato di conservazione del manufatto era dovuto alla presenza di uno spesso strato di depositi pulverulenti, presenti sia sul *verso* sia sul *recto*, che alterava profondamente la cromia originale della composizione e alle tracce di un pregresso attacco di origine microbiologica lungo i margini esterni dei pannelli laterali. Le trazioni fisico-meccaniche provocate dal sistema di esposizione, di conservazione (l'opera era avvolta su se stessa) e dalla foderatura in tela, avevano determinato forti alterazioni dell'assetto planare originario, con diffusa presenza di ondulazioni, pieghe e lacerazioni; queste ultime erano localizzate in particolare nella metà superiore dell'opera, ormai totalmente frammentata. Un'importante alterazione cromatica a carattere ossidativo interessava la metà superiore dell'opera e i pannelli laterali dell'area centrale.

In epoca ignota l'incisione fu sottoposta a un intervento di "manutenzione" con l'intento di consolidare le aree più indebolite e di risarcire le estese lacune del supporto cartaceo localizzate su due dei pannelli superiori.

#### **8.4 Trattamenti di pulitura, riduzione e deacidificazione**

Per valutare l'efficacia e le eventuali controindicazioni dell'impiego del Kelcogel CG-LA, rispetto ai tradizionali trattamenti di pulitura superficiale, sono stati messi a confronto i tre seguenti trattamenti di pulitura:

- 1) pulitura con soluzione idroalcolica (1:1), effettuata a tampone;
- 2) pulitura eseguita per contatto con soluzione acquosa gelificata con Klucel G al 2%;
- 3) pulitura eseguita per contatto con gel rigido acquoso Kelcogel CG-LA 2% preparato con 400 mg/l di acetato di calcio.

Tutti e tre i metodi sono stati sperimentati a parità di tempo d'applicazione (60'). È stato scelto questo tempo perché, dopo 60' già è possibile osservare un soddisfacente grado di pulitura dei campioni.

Spesso, il precario stato di conservazione delle opere da trattare, come accennato nel precedente capitolo, richiede l'impiego di trattamenti chimici di riduzione e deacidificazione.

L'agente riducente impiegato nel corso della terza fase della sperimentazione è il terz-butilammino borano  $[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2 \cdot \text{BH}_3]$ , utilizzato alla concentrazione di 7 g/l.

Per i trattamenti di deacidificazione, il gel rigido è stato preparato partendo da una soluzione acquosa di propionato di calcio 5 g/l gelificata con Kelcogel CG-LA 2%, a sua volta preparato con 0,4 g/l di acetato di calcio. La dispersione acquosa è stata riscaldata fino a 100°C in un forno a microonde e il gel ottenuto in seguito al raffreddamento sotto la temperatura di gelificazione, pur essendo leggermente più opaco rispetto allo stesso gel preparato senza l'aggiunta del deacidificante, conservava ottime proprietà visco-elastiche.

Il Gellano, inoltre, è in grado di gelificare anche soluzioni acquose contenenti sia il propionato di calcio sia il terz-butilammino borano, così da permettere l'esecuzione simultanea di trattamenti di deacidificazione e riduzione.

Pertanto, sono stati confrontati i seguenti metodi di stabilizzazione chimica della cellulosa:

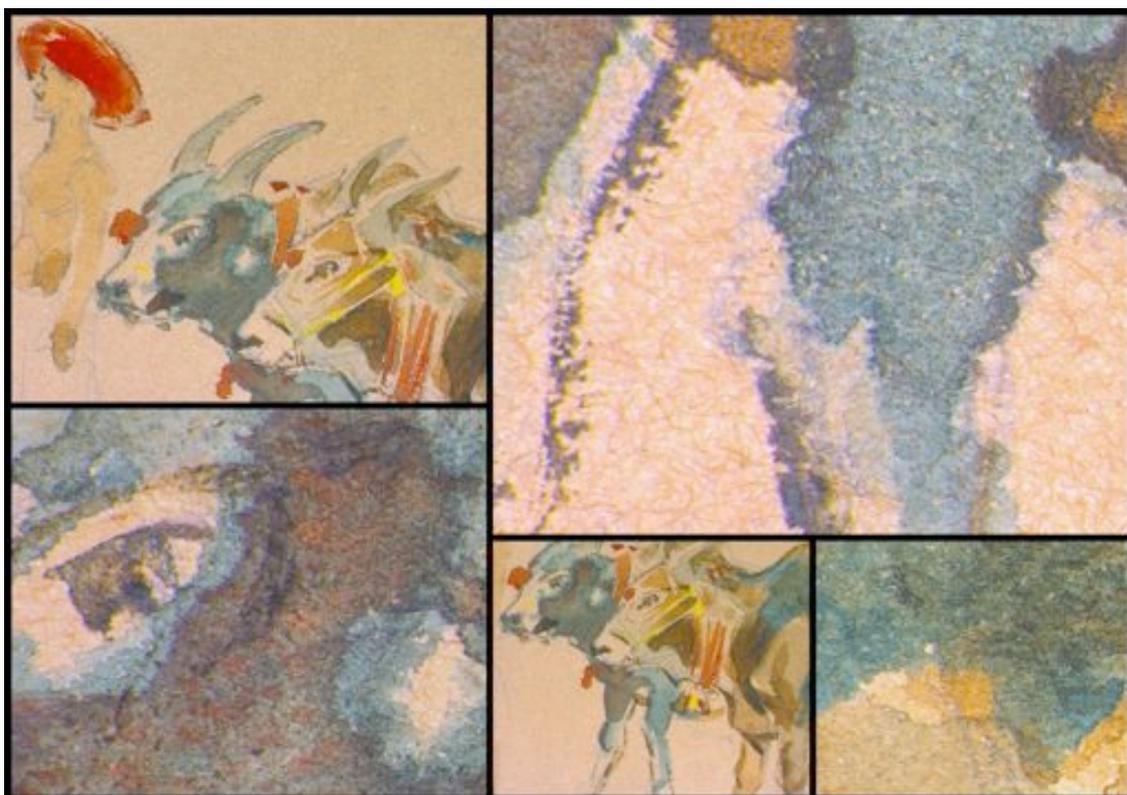
- 1) trattamento di sola deacidificazione eseguita con soluzione acquosa di propionato di calcio 5 g/l;
- 2) trattamento simultaneo deacidificante e riducente con soluzione acquosa di propionato di calcio 5 g/l e terz-butil-ammino borano 7 g/l.

Entrambi i metodi sono stati eseguiti sia per immersione sia per contatto con Kelcogel CG-LA 2%. Anche in questo caso, per rendere confrontabili tra loro i vari metodi, è stato scelto il tempo d'applicazione pari a 60'. Come termine di paragone dei due trattamenti sopra citati è stata utilizzata la pulitura con sola acqua, eseguita per immersione e per contatto con Kelcogel.

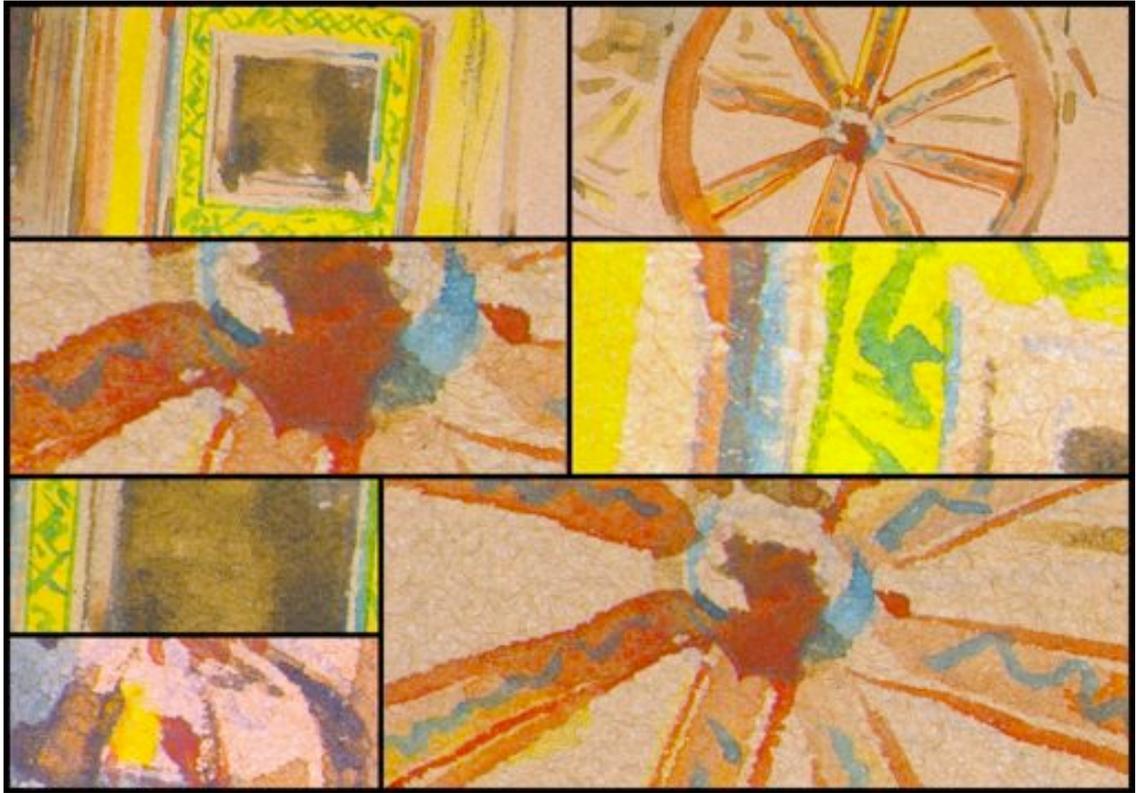
In tutti i trattamenti messi finora a confronto, quelli con il Kelcogel sono stati eseguiti applicando il supportante direttamente sul *recto* dei campioni preventivamente umidificati. Ciò non toglie che, come nel caso di opere grafiche particolarmente suscettibili di danni provocati dal contatto con soluzioni acquose, il gel non possa essere applicato sul *verso* dei supporti. Tale operazione è stata, di fatto, impiegata in occasione del trattamento del disegno realizzato da Cesare Pascarella (denominato "B6"), descritto di seguito.

Nel corso del restauro dei disegni di Cesare Pascarella è stata sperimentata l'applicazione di gel di Kelcogel CG-LA per la pulitura e la riduzione, contestuale alla deacidificazione.

Verificata la possibilità di operare un trattamento congiunto di riduzione e deacidificazione [10], undici disegni sono stati sottoposti a trattamento con Kelcogel 2% nel quale è stata adottata una soluzione alcolica contenente 3 g/l di proprionato di calcio, come agente deacidificante, e 6 g/l del complesso terz-butilammino borano come agente riducente. La scelta di operare con soluzioni alcoliche è stata dettata dalla presenza di numerose mediazioni grafiche suscettibili ai trattamenti con acqua, come ad esempio gli acquerelli (Figura 7 e Figura 8).



**Figura 7 – Alcuni particolari delle mediazioni grafiche dei disegni di Cesare Pascarella, ripresi con lo stereo-microscopio a vari ingrandimenti.**



**Figura 8 - Alcuni particolari delle mediazioni grafiche dei disegni di Cesare Pascarella, ripresi con lo stereo-microscopio a vari ingrandimenti.**

Un particolare trattamento è stato riservato al disegno “B6”, raffigurante una donna in costume tradizionale Figura 9.



**Figura 9 - Disegno "B6" (Cesare Pascarella), sec. XIX, Accademia Nazionale dei Lincei, Biblioteca Corsiniana di Roma. S'individuano due aree: la prima, più scura, dovuta al verificarsi di un maggiore livello di ossidazione dei supporti, la seconda, invece, più chiara grazie alla protezione dai fattori esterni di degradazione da parte di un altro disegno sopragiacente.**

Il disegno è stato eseguito con matita nera. In questo caso sono stati preparati gel differenti, in termini di forma e concentrazioni di polimero in base acquosa, così da permettere trattamenti specifici per le aree deterioratesi in modo difforme a seguito della parziale sovrapposizione tra i vari disegni. I gel a minori percentuali (1%) permettono un rilascio più veloce di acqua per il trattamento delle aree meno degradate e più idrofobe; viceversa, i gel con quantità relativamente maggiori (2%) apportano acqua in modo più graduale ai supporti resi più idrofili in seguito ai processi ossidativi della cellulosa. Nel caso specifico del gel all'1%, questo è stato sistemato sul verso dell'opera. La durata totale dei trattamenti è pari a 2 ore (30' di contatto, sostituendo il gel 2 volte).

Di seguito sono elencati i diversi tipi di gel impiegati per il trattamento dell'area chiara (meno ossidata) e di quella scura (maggiormente ossidata):

- area chiara – Kelcogel CG-LA 1%, posizionato sotto l'area più chiara;
- area scura – Kelcogel CG-LA 2%, posizionato sotto dell'area più degradata.

In seguito al trattamento di pulitura è stato eseguito anche il trattamento riducente per conferire maggiore stabilità chimica all'opera. Anche in questo caso, il trattamento è stato eseguito in maniera differente per le diverse aree interessate da degradazione d'entità difforme. I trattamenti eseguiti sono stati:

- area chiara – Kelcogel CG-LA 2% con TBAB, posizionato sotto l'area imbrunita del disegno;
- area scura – Kelcogel CG-LA 1% con TBAB, posizionato sotto l'area meno degradata del disegno.

Allo scopo di restituire alle tre incisioni di Jacopo Lauro la leggibilità originaria, le opere sono state poste a contatto con Kelcogel CG-LA 2%, preparato con sola acqua; il tempo d'applicazione è stato pari a 30'.

Per quanto riguarda il restauro dell'opera grafica a stampa "*Généalogie de la Royale Maison de Savoie*" (sec. XVII), le operazioni di distacco dei materiali di supporto e quella successiva di rimozione dell'adesivo sono state realizzate grazie all'impiego di gel enzimatici (amilasi)<sup>5</sup>. Poiché l'idratazione del polimero avviene intorno ai 90°C, temperatura più che sufficiente a denaturare le molecole proteiche degli enzimi, la preparazione della compressa enzimatica (0,2 mg di  $\alpha$ -amilasi di tipo II-A, prodotta dalla Sigma A6380, per ogni ml di acqua demineralizzata) è stata realizzata solo a gelificazione avvenuta; la soluzione acquosa enzimatica è stata, quindi, omogeneamente distribuita sulla superficie del polimero tramite un pennello a setole sintetiche. In particolare, 6 ml di soluzione enzimatica è stata distribuita sulla superficie del Kelcogel CG-LA 3%, ottenuto a partire da una soluzione acquosa tamponata a pH 7. A seguito del trattamento per contatto con il gel (30') posto sul retro dell'opera, l'adesivo depolimerizzato è stato rimosso con un pennello a setole morbide.

Una volta rimossi i supporti secondari, l'opera è stata sottoposta a trattamento di pulitura con Kelcogel CG-LA 2% contenente solo acqua, per

---

<sup>5</sup> Il test eseguito con il reattivo di Lugol allo iodio-ioduro di potassio ha rivelato la natura amilacea dell'adesivo.

30'. Dopo, l'opera è stata sottoposta anche trattamento con Kelcogel 2% nel quale è stata adoperata una soluzione acquosa contenente propionato di calcio, come agente deacidificante, e terz-butilammino borano, come agente riducente.

### ***8.5 Tecniche analitiche e relativa strumentazione***

Per la valutazione analitica dell'idoneità del gel rigido di Gellano e dei metodi di restauro (trattamenti di pulitura, deacidificazione e riduzione) sono state utilizzate le seguenti tecniche strumentali d'analisi e le relative strumentazioni. Tutte le misure sono state condotte presso i laboratori di fisica (diretto dal dr. Luciano Residori) e di restauro (diretto dalla dr.ssa Cecilia Prosperi) dell'Istituto Centrale per il Restauro e la Conservazione del Patrimonio Archivistico e Librario di Roma.

Poiché le misure di pH e di riserva alcalina sono distruttive e richiedono quantità relativamente grandi di materiale, il ricorso a tali indagini è stato possibile solo per i campioni "sacrificabili", ovvero per i due tipi di carte moderne (WHAT e FAB) e per i tre manufatti storici (C1635, L1749 e L1926).

#### **8.5.1 Scansioni digitali**

Al fine di documentare l'effetto visivo dello stato di conservazione dei campioni studiati e dei trattamenti di restauro eseguiti, è stato utilizzato lo scanner Epson GT 10000+, avendo cura di acquisire le immagini, prima e dopo i trattamenti, nelle stesse condizioni operative (risoluzione a 300 ppi e scansione a 16bit, senza l'applicazione di alcun tipo di filtro digitale per il contrasto). Pertanto, il risultato visivo delle acquisizioni permette un confronto oggettivo e qualitativo dei risultati ottenuti in fase di restauro.

#### **8.5.2 Misure di pH**

Il valore del pH può essere un indice della qualità della carta stessa e, in particolare, del suo stato di conservazione rispetto ai processi di degradazione di tipo idrolitico. Il pH ottimale di una carta in ottimo stato di conservazione si aggira, secondo la norma ISO 6588, intorno a valori compresi tra 7,5 e 10.

Lo scopo delle misure di pH, prima e dopo i trattamenti, è di rilevare eventuali modificazioni dell'acidità dei supporti cartacei e quindi l'efficienza dei trattamenti di pulitura e deacidificazione.

Per quanto riguarda le misure di pH, è stato seguito il metodo di misurazione suggerito dalla norma TAPPI T509 su-68. La misura è distruttiva e può essere eseguita sia a caldo sia a freddo.

Il metodo si basa sulla misurazione della concentrazione di ioni idrogeno (espressa in valori di pH) di un estratto acquoso, non filtrato, di carta.

Rispetto al metodo di estrazione a caldo, quello a freddo ha il vantaggio di evitare eventuali cambiamenti di acidità dovuti a fenomeni d'idrolisi indotta dal calore.

Secondo quanto riportato nella norma TAPPI T509 su-68, la ripetibilità del test è di 0,1 unità di pH e la riproducibilità è di 0,54 unità di pH<sup>6</sup>.

Per le misure di pH è stato utilizzato il titolatore automatico Titroprocessor 682 con Dosimat 665 della Metrohm dotato di elettrodo a base piatta (KCl 3M).

Per la calibrazione del pH-metro sono state utilizzate una soluzione nota di biftalato di potassio ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ) a pH 4 (a 25°C) e una di fosfato di potassio monobasico  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e fosfato di sodio bi-basico  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  a pH 7 (a 25°C).

Sull'acqua demineralizzata utilizzata è stato eseguito un test di conducibilità per verificarne l'idoneità. L'esito della misurazione è stato positivo poiché i valori di conducibilità rilevati nel corso delle indagini sono sempre stati inferiori a  $1,5 \times 10^{-6}$ , come raccomandato dalla norma di riferimento.

Il metodo prevede (se eseguito in laboratori con temperatura ambiente di  $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ) che 1 g di carta<sup>7</sup>, ridotta in pezzetti di circa 5-10 mm<sup>2</sup>, sia lasciata macerare per un'ora in 70 ml di acqua demineralizzata. In seguito, si misura il pH dell'estratto acquoso sotto agitazione, senza togliere i pezzetti di carta. Si tenga presente che, secondo quanto riportato dalla norma UNI EN ISO 9706, una carta, per poter essere considerata idonea ai fini del restauro, deve contenere circa 20 g di carbonato di calcio per chilogrammo di carta.

Tra una misura e la successiva il pH-metro è stato lavato con acqua demineralizzata.

Poiché il metodo è distruttivo e richiede quantità relativamente grandi di materiale, le misure di pH non sono state effettuate sulle tre opere originali.

### 8.5.3 Misure della riserva alcalina

La riserva alcalina, in altre parole la concentrazione di sostanze in grado di tamponare l'azione di acidi nei confronti dei supporti cartacei, è un parametro che esprime la qualità dei supporti cartacei e la loro resistenza all'idrolisi acida.

Le materie fibrose che compongono la carta sono essenzialmente neutre, tuttavia la carta può contenere impurezze e additivi utilizzati per la sua fabbricazione che le impartiscono la capacità di rendere acida o alcalina l'acqua con la quale viene in contatto.

La quantità totale di acidi o basi che può essere liberata dalla carta per estrazione con acqua non può essere valutata solamente con misure di pH perché esse possono essere influenzate dalle sostanze tamponanti eventualmente presenti nell'estratto acquoso. Infatti, una soluzione tamponata, pur avendo un pH prossimo alla neutralità, può contenere grandi riserve di sostanze acide (o basiche).

Per determinare la riserva alcalina dei supporti cartacei è stata seguita la norma ANSI 1.53-1978; si tratta di un'analisi distruttiva basata sulla retro-titolazione di estratti acquosi del campione.

---

<sup>6</sup> Valori ottenuti dall'analisi di sei diversi campioni di carta in otto diversi laboratori per due volte.

<sup>7</sup> N.B. Il prelievo di 1 g di carta da un foglio di grammatura pari a 80 g corrisponde all'incirca a un quadrato di 11,2 cm di lato.

Per la misura della riserva alcalina è stato utilizzato il titolatore automatico Titroprocessor 682 con Dosimat 665 della Metrohm dotato di elettrodo a base piatta (KCl 3M).

La norma prescrive di spappolare 1 g di carta, preventivamente frullata, in 200 ml di acqua bi-distillata. In seguito, coprendo il becker con un vetrino d'orologio per allontanare l'anidride carbonica formatasi dalla dissoluzione dei carbonati, si lascia bollire per 5 minuti. Quando l'acqua si è raffreddata a temperatura ambiente, si procede con la misura del pH immergendo l'elettrodo direttamente nella soluzione acquosa.

A questo punto si procede titolando con acido cloridrico 0,1 N sia il campione di carta frullata che il "bianco di riferimento" (200 ml di sola acqua bi-distillata), fino ad ottenere un pH appena inferiore a 3. Si fa bollire per 1 minuto il campione e il bianco così da liberare l'anidride carbonica e poi si lasciano raffreddare lentamente a temperatura ambiente. La retro-titolazione del campione e del bianco si effettua con idrossido di sodio 0,1 N. La riserva alcalina, espressa come percentuale di carbonato di calcio, viene calcolata tramite la relazione:

$$\%CaCO_3 = \frac{(\text{ml } NaOH \text{ bianco} - \text{ml } NaOH \text{ campione}) \times N \times 0,005 \times 100}{\text{peso del campione secco in stufa}}$$

Poiché il metodo è distruttivo e richiede quantità relativamente grandi di materiale, si fa presente che le misure di R.A. non sono state effettuate sui tre casi di studio. Inoltre, questo tipo di misura non è stato previsto in occasione di tutti i trattamenti di restauro che impiegavano la sola acqua come solvente; solo per i casi in cui è stato utilizzato il propionato di calcio come agente deacidificante ha infatti senso parlare di incremento della riserva alcalina.

#### **8.5.4 Microscopia ottica**

Lo stereomicroscopio Leica M125, corredato di una fotocamera digitale a colori Leica DFC 420, è stato utilizzato per documentare alcune caratteristiche della superficie dei campioni analizzati.

Per la caratterizzazione degli impasti fibrosi, i campioni sono stati fatti bollire in acqua demineralizzata per favorire la separazione delle fibre e per permettere di allestire i vetrini per l'osservazione al microscopio.

Le fibre sono state poi colorate con il reattivo di Herzberg al cloridrato di zinco [51][79] e i preparati ottenuti sono stati osservati per mezzo del microscopio ottico Leica DMLS e fotografati con la fotocamera digitale a colori Leica DFC 420.

Poiché l'analisi degli impasti fibrosi richiede il prelievo di certe quantità di materiale, anche se minime, quest'analisi è stata eseguita, nel caso degli originali non sacrificabili, solo sui frammenti più piccoli non più ricollocabili, in fase di restauro, nella loro posizione originaria e sui supporti secondari che sono stati rimossi perché considerati fonte di degradazione per le opere stesse. In tutti gli altri casi non c'è stato alcun fattore che abbia limitato la caratterizzazione degli impasti fibrosi dei supporti cartacei.

### 8.5.5 Microscopia elettronica a scansione e microanalisi

La microscopia elettronica a scansione (SEM) è stata utilizzata per caratterizzare i campioni tali e quali e per osservare l'effetto che i diversi metodi di pulitura hanno prodotto sulle superfici dei campioni stessi. In altre parole, il SEM è stato impiegato per osservare le eventuali modificazioni, a livello micro-morfologico, che le superfici dei campioni possono subire a seguito dell'azione dei diversi trattamenti di pulitura sperimentati.

A tale fine è stato impiegato il microscopio elettronico a scansione EVO 50 VP SEM-EDS della Carl Zeiss Electron.

Questo modello di microscopio è in grado, sotto determinate condizioni, di fornire immagini con ingrandimenti pari a  $1'000'000\times$ , anche se per osservare le caratteristiche morfologiche della carta un ingrandimento pari a  $1000\times$  è più che sufficiente. Andando per gradi, il confronto tra i campioni analizzati prima e dopo i trattamenti è stato eseguito sulla base di 3 diversi ingrandimenti:  $200\times$ ,  $500\times$  e  $1000\times$ .

Al fine di riutilizzare i campioni per altre indagini si è deciso di non sottoporre i campioni (non conduttori) a metallizzazione, ma di utilizzare il SEM in pressione variabile (circa 40 Pascal) così da poterli inserire nella camera da vuoto tali e quali. Questa condizione operativa è stata possibile grazie anche al detector per elettroni secondari (VPSE), che consente di visualizzare con elevata risoluzione le caratteristiche di superficie del campione restituendo immagini con effetto di tridimensionalità.

Oltre all'osservazione con *detector* per elettroni secondari, la superficie dei campioni è stata caratterizzata con il rivelatore quadrupolare di elettroni retrodiffusi (QBSD), che permette di ricostruire un'immagine del campione basata sul numero atomico degli elementi chimici in esso presenti.

I campioni sacrificabili (moderni e antichi) sono stati montati su *stub* portacampioni in alluminio di 12,5 mm di diametro (Agar Scientific, Essex, England, pin *stubs* cod. G301F). I frammenti sono stati fissati alla superficie dei portacampioni con del nastro biadesivo in carbonio (Agar Scientific, Essex, England, G3347).

Per lo studio delle tre opere originali, i campioni sono stati fissati in maniera reversibile a supporti appositamente realizzati per tale scopo.

Per i disegni di Cesare Pascarella, infatti, grazie alle loro ridotte dimensioni, è stato possibile condurre le indagini introducendo i disegni direttamente nella camera da vuoto del SEM, senza ricorrere a prelievi di campione.

Le incisioni a bulino di Jacopo Lauro, considerate le loro dimensioni e l'assenza di frammenti già distaccati, non è stato possibile sottoporle a quest'indagine.

Per l'analisi dell'opera grafica a stampa "*Généalogie de la Royale Maison de Savoye*", invece, sono stati utilizzati alcuni frammenti già distaccati che, una volta analizzati, sono stati ricollocati nella loro posizione originaria mediante opportune operazioni di restauro. In questo modo l'analisi al microscopio elettronico a scansione è stata condotta in maniera non distruttiva.

L'analisi SEM, qualora non sia necessario prelevare campioni da un manufatto, deve essere comunque considerata micro-invasiva a causa del tipo d'interazione tra fascio elettronico e materia e perché nella camera, in cui i campioni sono analizzati, sono utilizzati bassi valori di pressione. Per esempio, la carta può deteriorarsi a seguito di perdita di contenuto d'acqua,

se l'irradiazione elettronica è troppo lunga o se il vuoto praticato è troppo spinto.

Le immagini SEM (risoluzione pari a  $\pm 4,5$  nm) sono state ottenute con valori di pressione pari a 40 Pa, mediante i rivelatori QBSD e VPSE e fascio elettronico accelerato a 20 kV con un filamento al tungsteno.

Per tutte le misure, la *working distance* è stata fissata al valore di 12,5 mm.

La microanalisi, in tutti i casi, è stata eseguita mediante spettroscopia elettronica in dispersione di energia (EDS) per mezzo della sonda Oxford INCA Energy 250 dotata di rivelatore raffreddato con sistema Peltier. Agli spettri è stata applicata la convenzionale correzione ZAF [37].

Per non introdurre all'interno della camera da vuoto del SEM sostanze inquinanti, il prelievo e la manipolazione dei campioni sono stati eseguiti avendo cura di utilizzare guanti, forbici e pinzette in plastica.

### 8.5.6 Misure di opacità

Quando si parla di opacità della carta, si deve intendere il comportamento di un foglio, appoggiato su un fondo opaco, che è osservato dalla stessa parte dalla quale esso è illuminato. La luce non è totalmente riflessa in modo speculare dalla superficie del foglio, ma la gran parte di radiazione penetra nel supporto ed è diffusa in tutte le direzioni. Ovviamente, a parità di altre condizioni, l'opacità della carta è direttamente proporzionale alla sua grammatura; a parità di grammatura, invece, l'opacità della carta dipende dalla sua struttura, dal grado di raffinazione degli impasti, dal suo colore e dall'indice di rifrazione dei materiali costituenti il foglio (fibre, materiali di carica, sostanze aggiuntive, ecc.).

Sulla differenza di luce riflessa per diffusione fra un fondo nero e un altro costituito con la stessa carta in esame<sup>8</sup>, misurata attraverso il foglio di carta in esame, è basato il metodo di misurazione dell'opacità della carta.

Per determinare il grado di opacità è stata seguita la norma ATICELCA MC 13-72 "Determinazione dell'opacità sul fondo carta della carta" e, a tale scopo, è stato impiegato il riflettometro a filtri Elrepho Zeiss (diametro dell'area di misura 3 cm), corredato di filtro colorimetrico Y (Figura 10).

---

<sup>8</sup> Se il fondo è della stessa natura del foglio in esame (ad esempio un fondo costituito da una mazzetta di fogli della stessa carta) è come se il foglio avesse spessore infinito e la quantità di luce che riemette è espressa dal fattore di riflettanza intrinseco.



**Figura 10 – Il riflettometro *Elrepho Zeiss* durante la misurazione di una delle incisioni a bulino di Jacopo Lauro.**

Il metodo prevede, oltre alla misurazione del fattore di riflettanza di un singolo foglio su fondo nero ( $R_0$ ), la determinazione del fattore di riflettanza dello stesso foglio posizionato su una mazzetta della stessa carta: il fattore di riflettanza intrinseco ( $R_\infty$ ). La misura dell'opacità della carta si ricava dalla seguente relazione:

$$OS = \frac{R_0}{R_\infty} \times 100$$

Tale fattore viene anche chiamato “opacità di stampa” (OS) poiché corrisponde all'impressione visiva che si ha osservando un testo stampato attraverso un foglio bianco della stessa carta.

L'opacità di stampa è stata agevolmente calcolata sia per i campioni di carta moderna sia per quelli storici sacrificabili, per i quali si disponeva di quantità dello stesso tipo di carta sufficienti per poter ricavare il fattore di riflettanza intrinseco ( $R_\infty$ ).

Le misure di opacità, per i casi di studio, era più difficoltosa poiché non si disponeva di carte identiche alle originali per la misura del fattore di riflettanza intrinseco ( $R_\infty$ ). Per questo motivo, è stata adottata una procedura di misurazione del grado di opacità della carta leggermente diversa da quella utilizzata in precedenza.

Il metodo, descritto nella norma TAPPI Standard T425 om-86 (anche detto Opacità TAPPI), prevede la misurazione della riflettanza del foglio di carta poggiato su di un fondo bianco avente fattore di riflettanza  $R_R$ , al posto di  $R_\infty$ .

Analogamente al primo metodo, l'opacità, ora detta “di contrasto” (OC), in riferimento al fatto che essa rappresenta la capacità della carta di mascherare il contrasto tra un fondo nero e uno bianco, si ricava dalla seguente formula:

$$OC = \frac{R_0}{R_R} \times 100$$

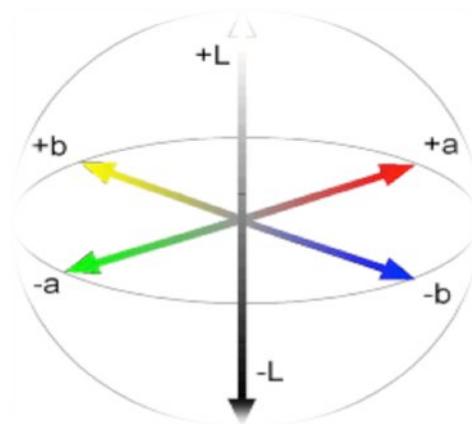
Generalmente l'opacità di stampa (OS) è maggiore di quella di contrasto (OC) e comunque dipende dal fattore di riflettanza del fondo bianco scelto; tranne nel caso in cui  $R_{\infty} = R_R$  (per il quale anche  $OS = OC$ ), se  $R_{\infty} < R_R$  anche  $OC < OS$  e viceversa. Poiché il metodo TAPPI prescrive che il fondo bianco abbia almeno un fattore di riflettanza intrinseco (con il filtro Y) pari a 0,86 rispetto al diffusore perfetto, valore difficilmente raggiungibile dalla carta, nella maggior parte dei casi il valore  $OC < OS$ .

### 8.5.7 Colorimetria

L'analisi del colore della carta ha lo scopo di esprimere, in termini quantitativi, i parametri che ne definiscono il colore.

Per valutare in maniera oggettiva l'efficacia estetica dei metodi di restauro, realizzati su tutti i campioni e i casi di studio presi in considerazione, sono stati confrontati i dati delle misure colorimetriche acquisite prima e dopo tali trattamenti.

Nel sistema colorimetrico CIELAB 1976, a cui corrispondono le coordinate  $L^*a^*b^*$  (Figura 11), la coordinata "L\*" rappresenta la luminosità (assume il valore 100 per il diffusore perfetto e 0 per il nero perfetto), ossia il rapporto tra l'intensità della luce incidente e quella riflessa, e le coordinate "a\*" e "b\*" complessivamente la cromaticità della superficie in esame.



**Figura 11 - Un diagramma rappresentativo delle coordinate colore secondo il sistema CIEL\*a\*b\* (1976).**

Osservando gli assi del sistema colorimetrico CIELAB 1976 (Figura 11) si evince che:

- a un aumento di  $L^*$  corrisponde un aumento della luminosità del colore esaminato;
- a un aumento di  $a^*$  corrisponde uno spostamento della tinta verso il rosso e, di conseguenza, una diminuzione verso il verde;
- a un aumento di  $b^*$  corrisponde uno spostamento della tinta verso il giallo e, di conseguenza, una diminuzione verso il blu.

Il parametro “ $\Delta E$ ” rappresenta la variazione globale di colore. In particolare, la differenza di colore CIELAB fra due colori (1 e 2) è rappresentata dalla distanza geometrica che separa i punti ( $L^*1$ ,  $a^*1$ ,  $b^*1$ ) e ( $L^*2$ ,  $a^*2$ ,  $b^*2$ ) nello spazio CIELAB ed è espressa da:

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

I parametri  $\Delta E$ ,  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  sono stati utilizzati per descrivere in maniera oggettiva le variazioni cromatiche che avvengono sui diversi campioni in seguito ai trattamenti subiti.

Poiché lo spazio cromatico  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  è solo approssimativamente uniforme, la corrispondenza tra il valore numerico di  $\Delta E$  e la differenza di colore percepita dall’occhio umano, in molti casi è valida solo entro limiti abbastanza ampi [38].

Per le misure di colore è stato impiegato il colorimetro tristimolo Minolta CR200. La testa di misura utilizza un’illuminazione diffusa fornita da una lampada ad arco allo xenon; solo la luce riflessa perpendicolarmente alla superficie è raccolta dal cavo a fibre ottiche per l’analisi del colore. L’area di misura ha un diametro di 8 mm.

## ***8.6 Disegno di campionamento***

Prima di ogni trattamento sperimentato, parte di ogni campione sacrificabile (WHAT, FAB, C1635, L1751 e L1926) è stata caratterizzata per quanto riguarda la struttura e la composizione tramite le misure di grammatura, pH, R.A., colore ( $\Delta E$ ,  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) e ne è stata, inoltre, studiata la natura dell’impasto fibroso. I valori misurati per ogniuna di queste variabili derivano dalla media di 15 misurazioni.

Nel caso dei due volumi a stampa (L1751 e L1926), la scelta delle parti da analizzare si è basata sull’individuazione casuale di pagine all’interno del volume; per gli altri campioni, invece, le aree sono state individuate tenendo conto dell’omogeneità dei campioni. Si fa presente che le uniche porzioni di L1751 e L1926 utilizzabili per le analisi (distruttive e non) sono le aree dei fogli non interessate dalle mediazioni grafiche, ovvero i margini esterni al testo.

Nel caso del campione C1635, poiché esso era per buona metà ricoperto da una grande macchia bruna, i primi 7 punti di misura (dei 15 totali) sono stati scelti proprio in corrispondenza di questa area deteriorata.

Per effettuare i confronti tra i diversi trattamenti di restauro sperimentati nel corso di questo lavoro (§ 8.4), la parte di campione sacrificabile, avanzata in seguito alle misurazioni iniziali, è stata ulteriormente divisa in un numero di parti (aree o pagine) pari al totale dei diversi tipi di trattamenti da sperimentare (§8.4).

Su ogniuna delle parti di campione ottenute, la scelta del numero e della posizione dei punti di misura è stata fatta tenendo in considerazione la quantità di materiale rimanente a disposizione, rispetto a quella necessaria per l’esecuzione delle indagini distruttive. In altre parole, avendo una quantità limitata di materiale, la scelta del numero di punti di misura (almeno per le misure distruttive) deve essere adeguata alla quantità di materiale

richiesto da tali indagini e confrontabile con il numero di punti misurati prima di ogni trattamento.

Con queste premesse, sono stati scelti 15 punti di misura per ogni campione destinato ad un diverso trattamento di restauro. Nel caso dei due volumi L1751 e L1926, considerata l'esigua porzione di materiale a disposizione sui margini esterni, i 15 punti di misura sono stati suddivisi (7 e 8) tra due pagine contigue, scelte casualmente all'interno dei volumi. Questa scelta dovrebbe assicurare, con una buona approssimazione, che il tipo di carta utilizzato per entrambe le pagine del volume sia praticamente identico così come il loro stato di conservazione e la risposta ai trattamenti ai quali sono stati sottoposti.

Ovviamente, le indagini non distruttive sono state eseguite prima di quelle distruttive, in corrispondenza degli stessi punti di misura.

Si ricorda che le misure di pH e R.A., essendo di tipo distruttivo, sono state eseguite solo sui campioni sacrificabili (WHAT, FAB, C1635, L1751 e L1926) e, solo in alcuni casi, sui frammenti dei campioni originali non più ricollocabili in fase di restauro. Inoltre, le misure di R.A. sono state previste solo in occasione dei trattamenti di restauro che utilizzano il propionato di calcio poiché ha senso parlare d'incremento della riserva alcalina solo perché è utilizzato un composto deacidificante.

Diverso, invece, è stato il campionamento dei tre casi di studio, per ognuno dei quali è stato seguito un protocollo d'analisi differente che considerava la diversità dei campioni e, soprattutto, delle problematiche da trattare. Tuttavia, per effettuare al meglio confronti con le misure non distruttive acquisite sui campioni sacrificabili, si è cercato di mantenere invariato il numero dei punti di misura per le indagini colorimetriche e di opacità.

Nel caso dei disegni di Cesare Pascarella e delle incisioni di Giacomo Lauro, sono stati individuati 15 punti di misura per ognuno dei disegni analizzati, facendo attenzione a non effettuare misure su aree in cui erano presenti mediazioni grafiche.

I punti scelti per le misure colorimetriche coincidono con quelli scelti per le misure dell'opacità, così da poterne agevolare il confronto. Per l'analisi del disegno B6 di Cesare Pascarella, i primi 7 punti di misura sono stati scelti in corrispondenza delle aree più chiare e meno deteriorate dell'opera; i restanti 8 punti corrispondono alle aree maggiormente imbrunite.

Nel caso delle misure colorimetriche condotte sull'opera grafica a stampa "*Généalogie de la Royale Maison de Savoye*", le misure sono state condotte su 2 frammenti (3x4 cm circa) già distaccati e successivamente ricollocati nella loro posizione originaria in fase di restauro. Sui frammenti sono stati scelti rispettivamente solo 3 e 4 punti di misura, considerando le ridotte dimensioni dei campioni a disposizione.

### ***8.7 Elaborazione e analisi dei dati***

Per confrontare i gruppi di dati acquisiti in seguito alle misurazioni delle diverse variabili considerate (coordinate colorimetriche, valori di pH, R.A., opacità, ecc.), ad esempio prima e dopo trattamenti di pulitura, si è fatto ricorso all'analisi della variabilità. In questo modo si è inteso verificare se due gruppi di dati siano significativamente diversi tra loro o se, viceversa,

siano compatti. In altri termini, il raffronto tra le misure acquisite, ad esempio prima e dopo i trattamenti, avviene sulla base del confronto tra la variabilità interna a ogni gruppo di dati rispetto alla variabilità che c'è tra i due gruppi di dati; se la variabilità interna al gruppo di dati è maggiore rispetto a quella tra i due gruppi di dati, allora la variabilità interna di ogni gruppo di dati determina una differenza significativa tra i gruppi stessi.

In questo modo è possibile stabilire in maniera oggettiva la differenza esistente tra le variabili misurate prima rispetto a quelle misurate dopo i trattamenti.

Per l'analisi della variabilità è stato eseguito il test statistico univariato di verifica d'ipotesi "t" mediante il *software* PALaeontological STatistics (PAST), ver. 1.56. Questo test serve a verificare l'ipotesi che due popolazioni normali abbiano la stessa variabilità contro l'ipotesi alternativa che tali variabilità siano diverse. In altri termini, si può dire che questo test pone a rapporto la variabilità tra i gruppi rispetto a quella all'interno dei gruppi stessi. Più in particolare, nel test "t" si confrontano le medie di due distribuzioni.

Per analizzare contemporaneamente tutte le differenze tra le variabili considerate (analisi multivariata) si è fatto ricorso al test "MANOVA" (*Multivariate Analysis Of VAriance*). Tipicamente, questo test trova applicazione nella valutazione della differenza tra due o più gruppi multivariati, aventi varianze simili, sulla base di un qualche tipo di misurazione della distanza tra i due gruppi; per questo lavoro è stata utilizzata la distanza di Bray-Curtis in grado di normalizzare il peso delle variabili:

$$D_{jk} = \frac{\sum_{i=1}^s |x_{ij} - x_{ik}|}{\sum_{i=1}^s (x_{ij} + x_{ik})}$$

L'analisi MANOVA si basa sulla determinazione di un valore  $F$  (analogamente al test  $F$ ) la cui significatività statistica, espressa attraverso il "p-value", è calcolata in seguito a 10'000 permutazioni [66]. Se il parametro  $F > 1$  significa che la variabilità tra i gruppi di osservazioni, acquisite prima e dopo il trattamento di pulitura dei campioni, è maggiore della variabilità all'interno dei gruppi. Per questo lavoro è stato stabilito che la significatività statistica è accettabile se il valore  $p > 0,5$ .

Per l'analisi MANOVA è stato utilizzato il *software* PALaeontological STatistics (PAST), ver. 1.56.

## 9. Risultati

Di seguito sono riportati e discussi i risultati ottenuti in seguito all'analisi dei soli campioni "sacrificabili" utilizzati per le prime tre fasi della sperimentazione, in cui è stata ottimizzata la procedura di preparazione del gel rigido di Gellano (Kelcogel CG-LA) e ne è stata valutata l'idoneità e l'efficacia per le operazioni di pulitura e di stabilizzazione chimica della carta.

### 9.1 Messa a punto della preparazione del Kelcogel CG-LA

Per quanto riguarda la preparazione del Kelcogel CG-LA, sono state scelte quelle concentrazioni che hanno offerto le migliori prestazioni in termini di rigidità, compattezza e trasparenza.

Dall'esito di queste prime prove, si è stabilito che i migliori risultati si ottengono con concentrazioni, in peso/volume della polvere di gel di Gellano in acqua deionizzata, comprese tra 1% e 3%.

Per percentuali inferiori il gel è troppo fluido e il rilascio di acqua eccessivo; per concentrazioni maggiori, invece, il gel è troppo rigido e difficile da manipolare.

In base, quindi, all'esigenza di rilascio di acqua ai supporti si è deciso di utilizzare valori di concentrazione compresi tra 1% e 3% come riferimenti di partenza per la sperimentazione dei gel rigidi di Gellano.

Per quanto riguarda la scelta del catione bivalente di calcio in soluzione acquosa per la preparazione dei gel, i risultati sono riassunti in Tabella 5:

Sale	Concentrazione (mg/l)	Rigidità	Trasparenza	pH
CaSO <sub>4</sub>	40	Buona	Buona	5,2
CaCl <sub>2</sub>	40	Accettabile	Buona	5,4
Ca(OH) <sub>2</sub>	40	Accettabile	Buona	11,4
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	400	Ottimale	Ottimale	7,1
Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	400	Ottimale	Ottimale	7,4

Tabella 5 – Risultati concernenti la scelta dello ione bivalente di calcio per la preparazione del Kelcogel CG-LA 2%.

Si ricorda che il CaCO<sub>3</sub> è stato escluso a priori perché molto poco solubile in acqua (14 mg/l,  $K_s = 4,96 \cdot 10^{-9}$ ).

Come si evince dalle annotazioni riportate in Tabella 5, i gel con le migliori proprietà di rigidità, trasparenza e valore di pH sono quelli ottenuti con 400 mg/l di bicarbonato di calcio e con 400 mg/l di acetato di calcio. In tutti gli altri casi, nonostante la rigidità e la trasparenza siano quantomeno accettabili, il valore di pH non risulta idoneo per materiali adibiti al restauro dei materiali cartacei. In particolare, con il solfato e il cloruro di calcio si ottengono gel troppo acidi; viceversa, con l'idrossido di calcio si ottengono gel con valori di pH così alcalini da costituire un pericolo per la carta.

Variando le concentrazioni dei sali per ottenere gel con valori di pH più idonei si ottengono risultati decisamente peggiori in termini di viscosità (i gel risultano decisamente instabili o troppo rigidi) e di trasparenza.

Le concentrazioni di bicarbonato e acetato di calcio trovate costituiscono quindi un ottimo punto di partenza per la realizzazione di gel acquosi di

Kelcogel CG-LA 2%. Pertanto, tali concentrazioni sono state adottate per tutto il resto della sperimentazione.

## **9.2 Valutazione dell'impiego del Kelcogel rispetto ai tradizionali metodi di pulitura**

Prima di procedere con la sperimentazione vera e propria dei diversi tipi di trattamenti, i campioni sacrificabili utilizzati sono stati caratterizzati dal punto di vista della grammatura, natura dell'impasto fibroso, opacità di stampa, pH e riserva alcalina. Per il momento si riportano i soli risultati ottenuti per la grammatura e la natura delle materie prime utilizzate negli impasti fibrosi Tabella 6.

<b>Campione</b>	<b>Sigla</b>	<b>Grammatura (g/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Impasto fibroso</b>
Carta Whatman	WHAT	87	Cotone
Carta Fabria	FAB	198	Pasta chimica
Carta antecedente al 1635	C1635	64	Canapa e/o lino
Libro a stampa del 1751	L1751	78	Canapa e/o lino
Libro a stampa del 1926	L1926	50	Pasta meccanica

**Tabella 6 – Principali caratteristiche dei campioni sacrificabili utilizzati nella sperimentazione.**

Nella maggior parte dei casi le materie prime utilizzate per gli impasti fibrosi delle carte sono di buona qualità: puro cotone, pasta chimica e fibre di canapa e/o lino. Le fibre di canapa e di lino hanno una morfologia simile per cui, se è già difficile distinguerle quando sono allo stato nativo, lo è ancora di più dopo i vari trattamenti subiti nel processo di fabbricazione della carta. Si è, pertanto, usata la dicitura “canapa e/o lino” in quanto potrebbe trattarsi di sola canapa, di solo lino o di una loro miscela.

La raffinazione delle fibre in alcuni casi è scarsa, in altri più spinta.

Si ravvisa che, solo nel caso nel libro a stampa “*De l'aigle impérial au drapeau rouge*” del 1926, in accordo con l'epoca in cui il manufatto è stato prodotto, le materie prime utilizzate per l'impasto della carta sono di pessima qualità Figura 12.

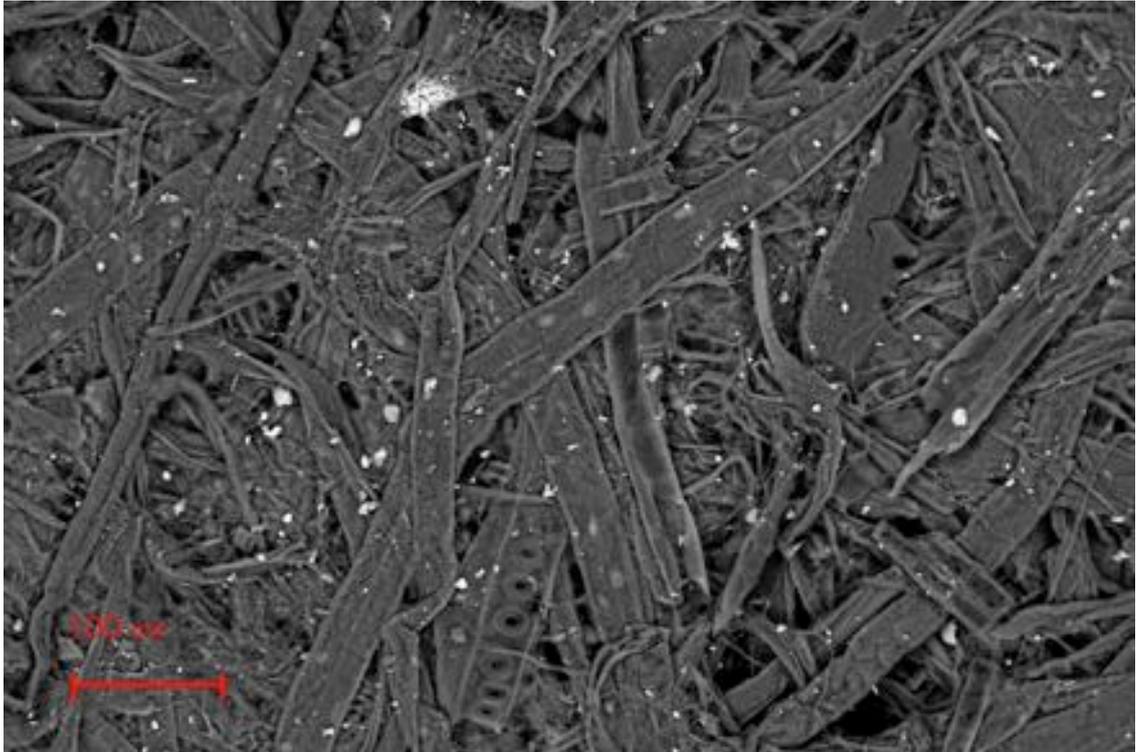
Il saggio al cloridrato di zinco (reattivo di Herzberg) [79], ha confermato la presenza di lignina nei vetrini allestiti con la carta del campione L1926 Figura 12.



**Figura 12 – Pasta meccanica costituente la materia prima del campione L1926. Osservazione al microscopio in luce trasmessa (obiettivo 10×) e colorazione impartita dal reattivo di Herzberg.**

Proprio alla natura delle materie prime utilizzate per la fabbricazione della carta è da imputare la principale causa del degrado dell'opera. Il campione in oggetto costituisce un riferimento e un naturale termine di paragone per le altre carte moderne afflitte dagli stessi problemi di degradazione legata all'utilizzo di pasta meccanica. In altri termini, il libro a stampa del 1926 è rappresentativo delle carte prodotte di recente a partire da pasta meccanica.

L'osservazione al SEM con elettroni retrodiffusi ha evidenziato la struttura fibrosa della carta: spesso fibre ben evidenti e scarsa presenza di materiali minerali di carica. L'osservazione è confermata dall'analisi EDS che non ha evidenziato percentuali significative di alcun elemento chimico.



**Figura 13** – Immagine al SEM, elettroni retrodiffusi (QBSD), del campione L1926. *I probe* = 302  $\mu$ A, *Spot size* = 452, *WD* = 12,5 nm, *EHT* = 20 kV.

Per valutare l'efficacia e le eventuali controindicazioni dell'impiego del Kelcogel CG-LA, rispetto ai tradizionali trattamenti di pulitura superficiale, i campioni sacrificabili sono stati osservati allo stereo microscopio e poi al SEM, prima e dopo i trattamenti con:

- soluzione idroalcolica (1:1) effettuata a tampone (60');
- acqua gelificata con Klucel G al 2% (60');
- acqua gelificata con Kelcogel CG-LA al 2% (60').

In Figura 14 si osserva parte del foglio di guardia antecedente al 1635 (C1635), realizzato a mano con fibre di canapa e/o lino.



**Figura 14 – Particolare del campione C1635 in cui si osserva un'evidente macchia bruna sulla superficie del foglio.**

Si osserva un'evidente macchia bruno-scura che ricopre parte del foglio.

Di seguito, a titolo d'esempio, sono riportate le immagini riprese con lo stereo-microscopio, prima e dopo i trattamenti sopra descritti, prelevati in corrispondenza delle aree brune del campione C1635 (Figura 15, Figura 16 e Figura 17).



**Figura 15 – C1635 prima (sinistra) e dopo (destra) pulitura con soluzione idroalcolica effettuata a tampone.**

In tutti i casi, la rimozione della macchia bruna dalla superficie della carta è risultato efficace e l'effetto estetico di pulitura è gradevole; si tratta ora di individuare eventuali modificazioni della superficie della carta che costituiscano controindicazioni all'impiego dei metodi utilizzati.

Dalle immagini ottenute con ottiche da 20 ingrandimenti sicuramente non è facile rivelare le micro-modificazioni nella struttura fibrosa della carta, ma sicuramente si può ottenere una visione più generale di quanto non sia possibile avere con le immagini al SEM anche a bassi ingrandimenti.

Quello che si osserva in Figura 15 è una leggera modificazione della planarità della carta in seguito alla pressione del tampone, esercitata disomogeneamente su tutta l'area trattata. Sicuramente il metodo di pulitura con tampone è molto legato all'abilità manuale del restauratore e i suoi effetti sono poco controllabili e spesso disomogenei. Per quanto riguarda queste preliminari valutazioni degli effetti del metodo, basate sull'osservazione d'immagini acquisite allo stereo-microscopio a bassi ingrandimenti, non è possibile rivelare particolari segni di sollecitazioni meccaniche (ad esempio graffi) sulla superficie del campione C1635. Si osservano solamente alcuni piccoli forellini probabilmente imputabili all'azione del tampone.

In Figura 16, invece, sono riportati i risultati ottenuti con l'impiego di Klucel G al 2% come supportanti dell'acqua.

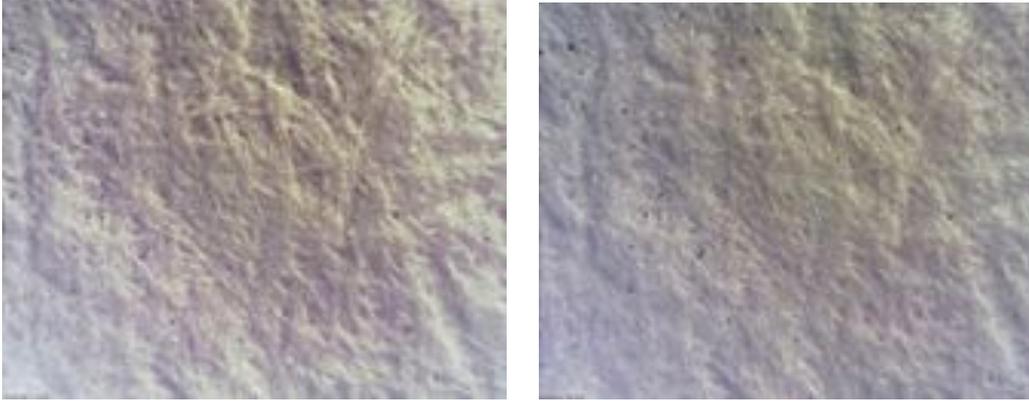


**Figura 16 - C1635 prima (sinistra) e dopo (destra) pulitura con soluzione acquosa eseguita per contatto con acqua gelificata con Klucel G al 2%.**

Come in precedenza, l'effetto della pulitura eseguita per contatto con l'etere di cellulosa risulta molto efficace e omogeneo.

Tuttavia, l'aspetto superficiale del campione C1635, dopo il trattamento di pulitura, appare più omogeneo, come se le fibre della carta si fossero leggermente compattate tra loro. Oppure, un'altra spiegazione di questo aspetto compatto della carta è che alcuni residui di materiale, con un indice di rifrazione simile a quello delle fibre di canapa e/o lino, siano rimasti all'interno degli interstizi tra una fibra e l'altra. Questo giustificherebbe l'aspetto più omogeneo della superficie della carta mostrato dopo il trattamento di pulitura eseguito per contatto con Klucel G.

In Figura 17 è presentato il confronto tra il campione C635 tale e quale e l'immagine acquisita dopo il trattamento di pulitura per contatto con gel acquoso Kelcogel CG-LA2%.

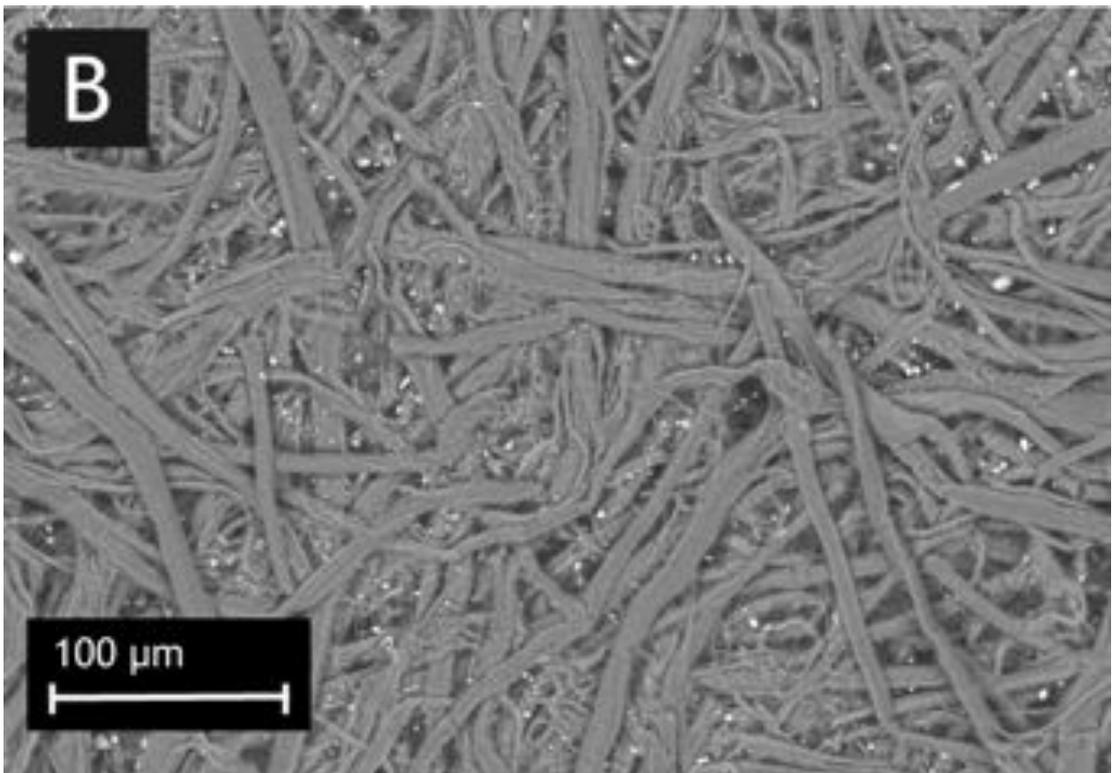
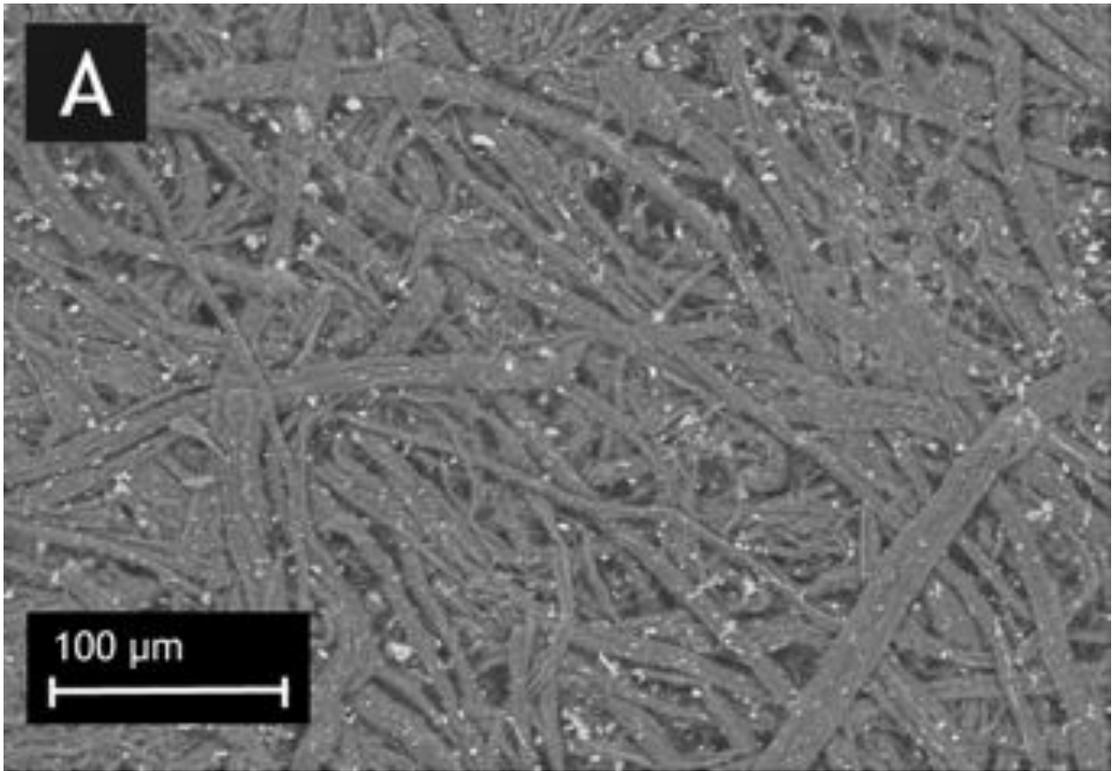


**Figura 17 - C1635 prima (sinistra) e dopo (destra) pulitura con gel rigido acquoso Kelcogel CG-LA al 2%.**

In questo caso, a differenza del precedente, oltre ad ottenere un ottimo effetto di pulitura, non si riscontrano evidenti modificazioni strutturali della struttura fibrosa superficiale della carta.

Ulteriori approfondimenti sono quindi necessari per osservare le superfici dei campioni con maggiori ingrandimenti.

A tale scopo, sono stati acquisiti le immagini al SEM con elettroni retrodiffusi (QBSD) a 39 Pa, EHT 20 kV, *Iprobe* 302 A, *spot size* 452 e WD 12,5 mm.



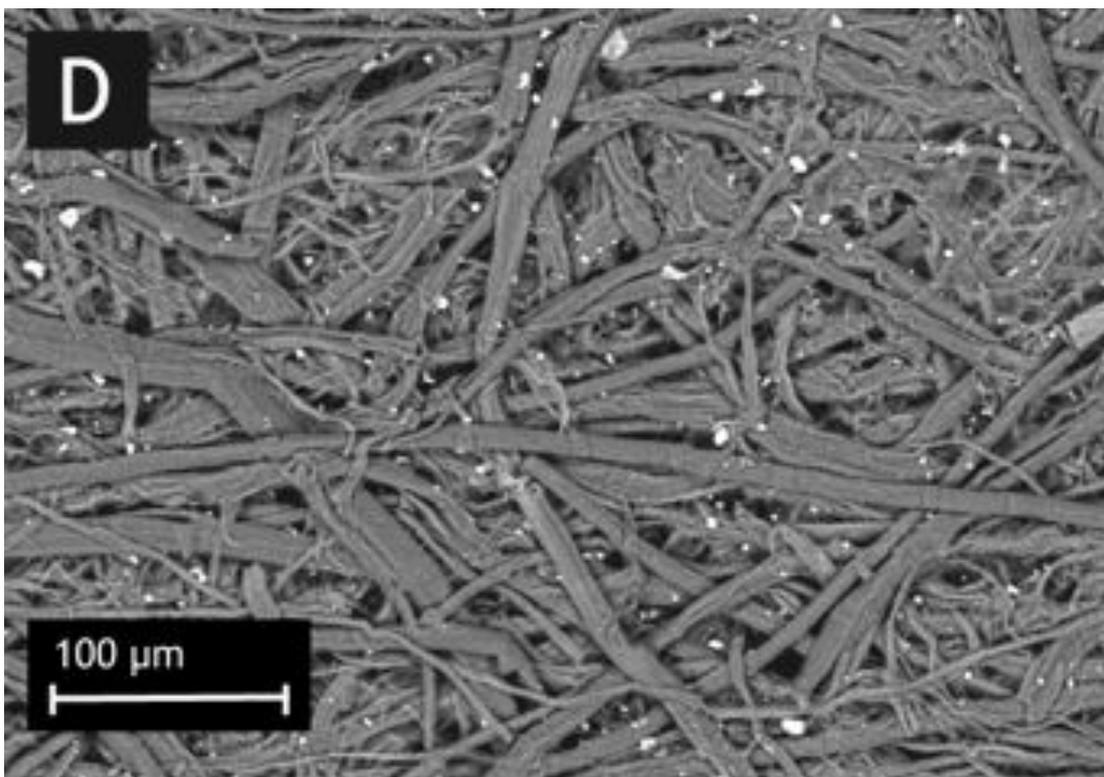
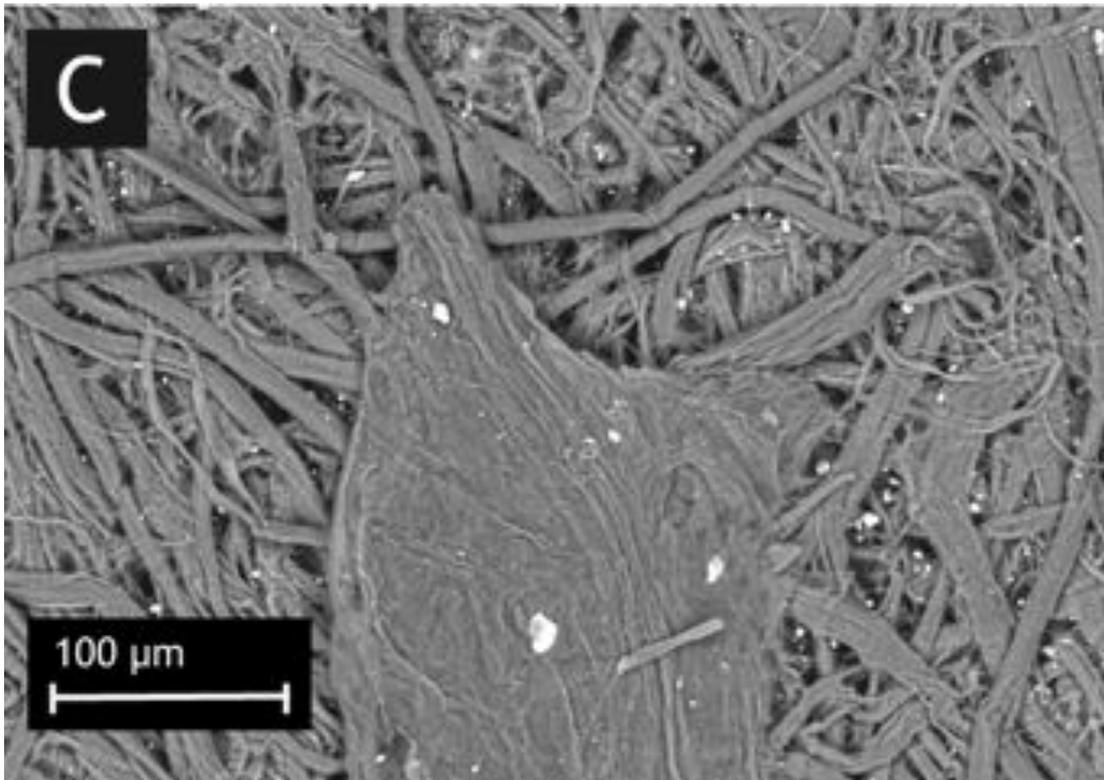


Figura 18 – C1635 osservato al SEM, QBSD, 39 Pa, EHT 20 kV, *Iprobe* 302 A, *spot size* 452 e WD 12,5 mm. (A) campione tale e quale (prima dei trattamenti); (B) campione dopo pulitura idroalcolica (1:1) effettuata a tampone (60°); (C) campione dopo pulitura con soluzione acquosa eseguita per contatto con acqua gelificata con Klugel G al 2%; (D) campione dopo pulitura con gel rigido acquoso Kelcogel CG-LA al 2%.

Come si evince in Figura 18-B, gran parte delle particelle solide di sporco presenti sulla superficie del campione C1635 prima di essere pulito (Figura 18-A) sono state rimosse con la pulitura effettuata a tampone. Il grande svantaggio di questo metodo, oltre alla disomogeneità con cui avviene la rimozione dello sporco, è che non è possibile controllarne l'effetto pulente. Infatti, l'immagine al SEM mostra come anche buona parte della riserva alcalina, presente sotto forma di particelle solide trattenute dalle fibre sotto la superficie della carta, sia stata rimossa. L'azione pulente, con la soluzione idroalcolica, dovrebbe limitarsi a eliminare selettivamente solo quelle particelle incoerenti presenti sulla superficie e non anche le cariche minerali presenti nell'impasto fibroso. Inoltre, sicuramente l'azione meccanica esercitata dal tampone sulla carta è un fattore di alterazione fisico-meccanica che rende tale tecnica invasiva per il manufatto da restaurare.

In Figura 18-C è possibile osservare l'effetto della pulitura eseguita per contatto con soluzione acquosa gelificata in Klucel G 2%. Com'è immediatamente evidente, un deposito amorfo composto di atomi a basso peso atomico (agli elettroni retrodiffusi solo i materiali con peso atomico maggiore appaiono più chiari) è presente sulla superficie del campione. Tale deposito è chiaramente un residuo del supportante che è rimasto adeso alla superficie della carta in seguito al trattamento. Quest'immagine conferma i dubbi espressi nel §4 circa la possibilità da parte degli eteri di cellulosa di lasciare residui sui materiali sui quali sono stati applicati. Sebbene il trattamento sia stato efficace, omogeneo ed è stato possibile controllarne a occhio il progresso, la presenza di residui del polimero impiegato lascia forti dubbi sull'idoneità di tale metodo di pulitura. Le proprietà visco-elastiche dell'idrossi-propil-cellulosa, come si osserva in Figura 18-C, non consentono l'utilizzo Klucel G come supportante per operazioni di pulitura; l'impiego degli eteri di cellulosa come adesivo è sicuramente più pertinente.

Infine, come evidenziato in Figura 18-D, la pulitura eseguita per contatto con gel rigido acquoso Kelcogel CG-LA 2% è il metodo che ha dato migliori risultati in termini di efficienza di pulitura (almeno per quanto si è osservato a occhio nudo e con le indagini allo stereo-microscopio e al microscopio elettronico a scansione), praticità d'impiego, assenza di micro-modificazioni strutturali delle superfici e assenza di residui sui campioni.

I risultati sugli effetti che i diversi trattamenti hanno prodotto in termini di modificazioni micro-strutturali sulle superfici del campione C1635 e le valutazioni sulle modalità applicative dei diversi prodotti di restauro sono riportati in Tabella 7.

<b>Metodo pulitura</b>	<b>Effetto della pulitura</b>	<b>controindicazioni</b>
<b>Tampone idroalcolico</b>	Buono	Poco controllabile
<b>Klucel G 2% + H<sub>2</sub>O</b>	Molto buono	Presenza di residui
<b>Kelcogel CG-LA 2% + H<sub>2</sub>O</b>	Molto buono	Nessuna

**Tabella 7 – Confronto tra pulitura eseguita con tampone idroalcolico, per contatto con soluzione acquosa gelificata in Klucel G 2% e per contatto con soluzione acquosa gelificata in Kelcogel CG-LA 2%.**

Risultati analoghi sono stati osservati anche sugli altri campioni sacrificabili; a titolo d'esempio si riportano le immagini al SEM (elettroni retrodiffusi e secondari) di un altro residuo di Klucel G rimasto adeso alla superficie del campione L1751 in seguito al trattamento di pulitura (Figura 19 e Figura 20).

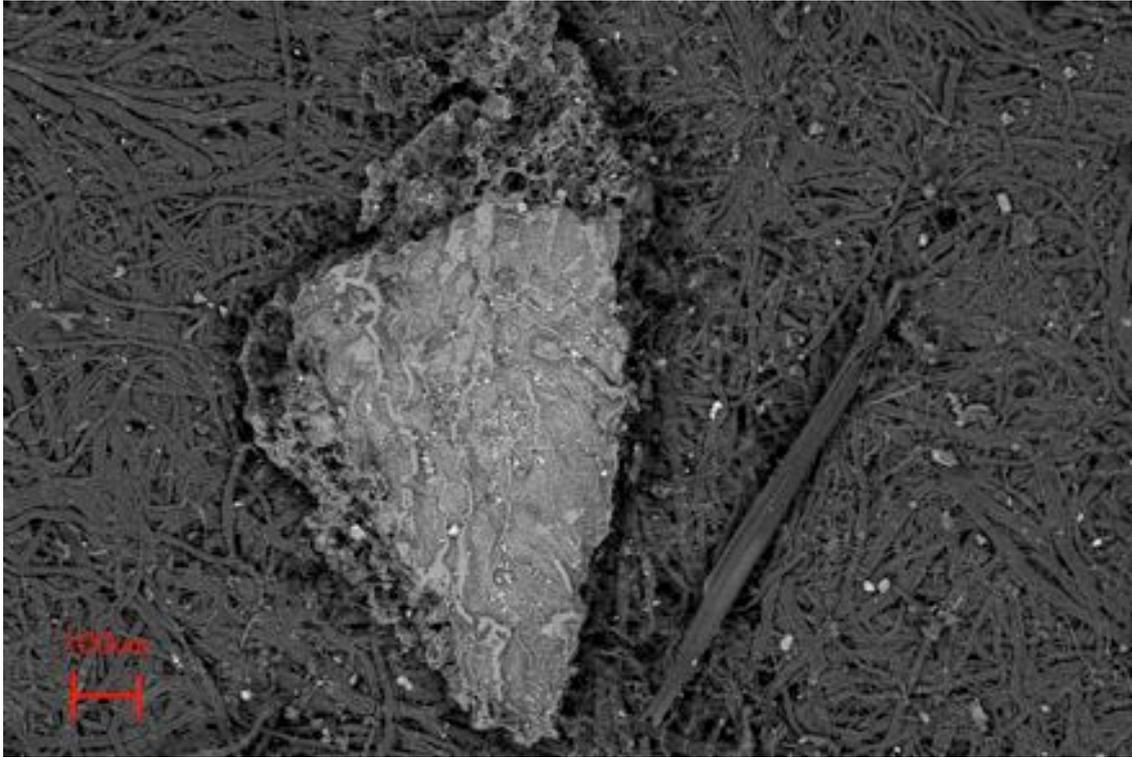


Figura 19 – L1751 osservato al SEM, QBSD, 39 Pa, EHT 20 kV, *Iprobe* 302 A, *spot size* 452 e WD 12,5 mm.

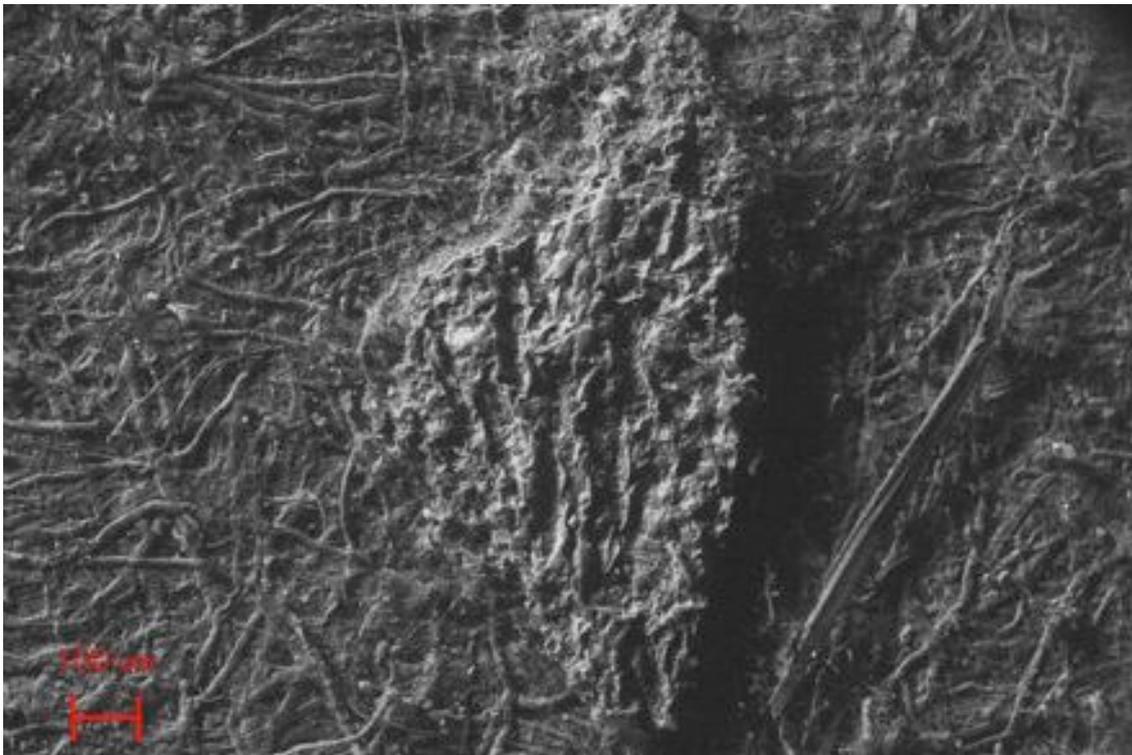


Figura 20 – L1751 osservato al SEM, SE, 39 Pa, EHT 20 kV, *Iprobe* 302 A, *spot size* 452 e WD 12,5 mm.

Da quanto è stato osservato grazie all'impiego di tecniche microscopiche, il metodo di pulitura meno invasivo nei confronti del campione di carta fatta a mano antecedente al 1635 è proprio quello eseguito per contatto con Kelcogel CG-LA 2%.

Di seguito sono riportati i risultati delle misure colorimetriche e di opacità eseguite prima e dopo i tre trattamenti sopra citati, così da poter effettuare un confronto oggettivo sull'efficacia della pulitura in termini di variazioni delle caratteristiche ottiche dei campioni.

Punto	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta OS$
1	3,02	-1,28	-0,13	3,28	0,28
2	1,70	-0,22	-1,42	2,23	0,38
3	0,95	-0,76	-1,41	1,86	0,32
4	1,81	-0,70	-0,27	1,96	0,42
5	1,84	-0,06	-0,02	1,84	-0,25
6	0,93	0,25	-0,10	0,97	-0,13
7	1,45	-0,43	-2,46	2,89	0,15
8	1,35	-0,72	-0,86	1,76	0,44
9	2,02	-0,30	0,45	2,09	-0,07
10	2,55	-1,03	0,39	2,78	0,58
11	2,81	0,07	-0,69	2,89	-0,15
12	1,09	-0,98	-0,47	1,54	0,17
13	3,24	-0,18	-1,19	3,46	-0,06
14	2,30	-1,22	-1,45	2,98	-0,27
15	1,10	-0,62	-0,50	1,36	0,01
Media	1,88	-0,55	-0,68	2,26	0,12
Varianza	0,58	0,22	0,63	0,56	0,07
Dev. St.	0,76	0,47	0,80	0,74	0,27

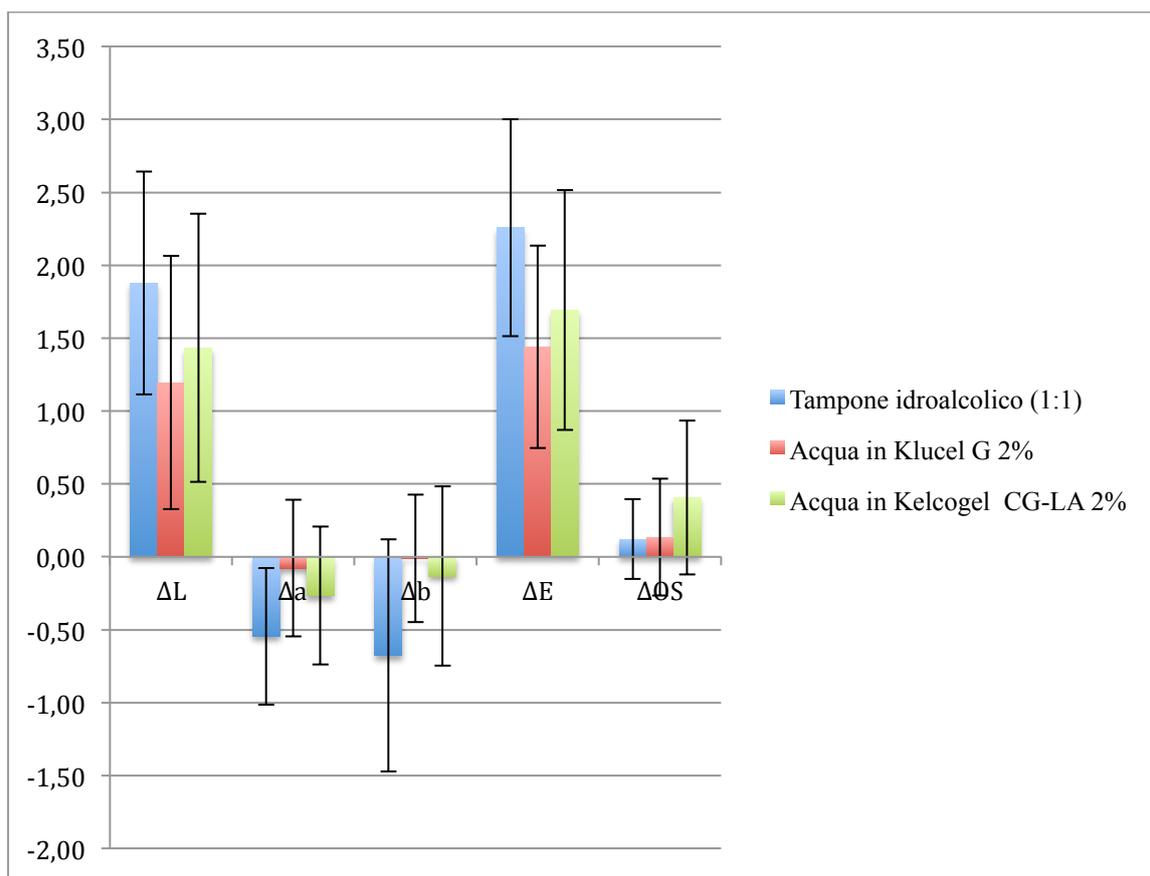
**Tabella 8 – Variazioni colorimetriche e di opacità del campione WHAT in seguito al trattamento di pulitura con tampone idroalcolico (1:1).**

Punto	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta OS$
1	2,02	0,18	-0,12	2,03	0,44
2	0,93	-0,31	0,80	1,27	-0,20
3	0,83	-0,41	-0,13	0,93	-0,13
4	1,64	-0,28	-0,37	1,70	0,26
5	1,22	0,53	0,34	1,37	0,29
6	0,71	-0,16	0,39	0,83	-0,23
7	1,97	0,01	0,67	2,08	0,03
8	1,53	-0,23	0,26	1,57	1,29
9	0,15	-0,67	-0,34	0,77	0,16
10	0,71	0,37	-0,50	0,94	0,24
11	2,17	0,91	-0,26	2,37	-0,17
12	-0,18	-0,31	0,36	0,51	-0,36
13	1,45	-0,80	-0,41	1,71	0,24
14	-0,06	-0,38	-0,51	0,64	0,30
15	2,84	0,39	-0,32	2,88	-0,13
Media	1,20	-0,08	-0,01	1,44	0,14
Varianza	0,75	0,22	0,19	0,48	0,16
Dev. St.	0,87	0,47	0,44	0,69	0,40

**Tabella 9 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione WHAT in seguito al trattamento di pulitura con acqua gelificata in Klucel G al 2%.**

Punto	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta OS$
1	2,51	-0,86	-0,36	2,68	0,47
2	0,66	-0,22	0,83	1,08	0,57
3	1,99	0,34	-0,56	2,10	0,02
4	1,46	0,20	-0,13	1,48	0,87
5	0,79	-0,38	0,18	0,89	-0,50
6	0,02	0,10	0,32	0,34	-0,39
7	1,29	0,10	0,44	1,37	-0,04
8	1,79	-0,43	-1,16	2,18	1,37
9	2,96	-1,09	-0,58	3,21	0,16
10	0,71	-0,10	0,29	0,77	0,83
11	-0,24	-0,81	0,39	0,93	0,18
12	1,78	-0,61	0,50	1,95	0,15
13	2,61	0,07	-1,07	2,82	1,06
14	1,72	0,41	-0,24	1,78	0,65
15	1,45	-0,7	-0,83	1,81	0,69
Media	1,43	-0,27	-0,13	1,69	0,41
Varianza	0,85	0,22	0,38	0,67	0,28
Dev. St.	0,92	0,47	0,61	0,82	0,53

**Tabella 10 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione WHAT in seguito al trattamento di pulitura con acqua gelificata in Kelcogel CG-LA al 2%.**



**Grafico 1 – Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni colorimetriche e di opacità del campione WHAT in seguito ai tre trattamenti di pulitura.**

Punto	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta OS$
1	1,44	-0,53	-0,76	1,71	1,25
2	-0,15	0,42	-2,37	2,41	0,62
3	-0,95	-1,19	-0,57	1,63	0,09
4	0,02	0,00	-0,37	0,37	0,27
5	0,08	0,07	-0,88	0,89	0,00
6	1,00	0,93	-0,18	1,38	0,54
7	0,80	-0,10	-2,76	2,88	0,35
8	0,57	-1,23	-1,96	2,38	0,02
9	0,15	-0,36	-0,34	0,52	0,80
10	1,67	-0,04	-0,10	1,67	-0,21
11	0,79	-0,41	-2,17	2,35	0,72
12	1,41	-0,31	-0,52	1,53	0,05
13	0,28	-0,47	-1,05	1,18	0,25
14	0,44	-0,18	-0,85	0,97	-0,89
15	2,50	0,23	-1,24	2,80	-0,27
Media	0,67	-0,21	-1,07	1,64	0,24
Varianza	0,73	0,31	0,72	0,62	0,27
Dev. St.	0,85	0,55	0,85	0,79	0,52

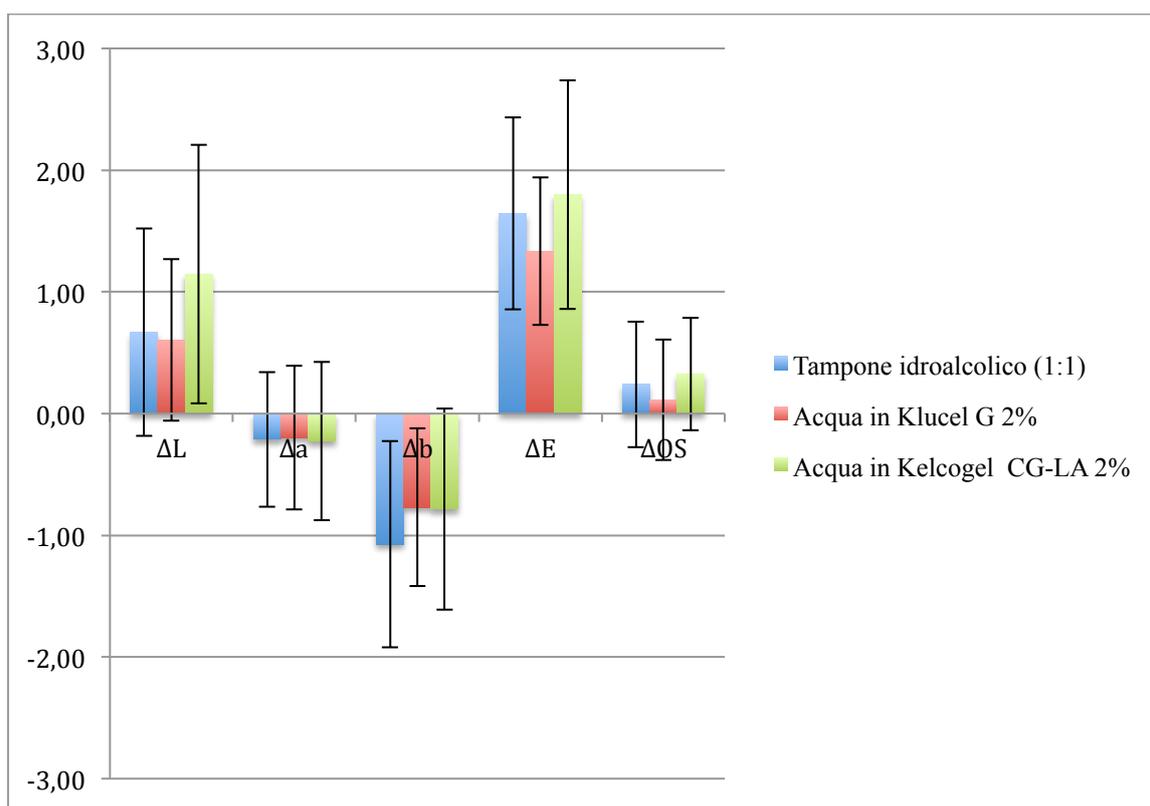
**Tabella 11 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione FAB in seguito al trattamento di pulitura con tampone idroalcolico (1:1).**

Punto	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta OS$
1	-0,46	0,42	-0,10	0,63	0,84
2	0,66	0,60	-1,38	1,64	0,07
3	0,74	-1,85	-0,20	2,00	-0,38
4	1,28	-0,01	-0,48	1,37	-0,16
5	0,70	-0,32	-0,52	0,93	-0,18
6	1,01	-1,09	-0,87	1,72	0,70
7	0,60	-0,05	-1,22	1,36	0,40
8	1,08	0,03	-0,64	1,26	0,39
9	0,17	0,12	-0,14	0,25	0,18
10	0,26	-0,02	-0,70	0,75	-0,85
11	0,25	-0,28	-0,54	0,66	0,58
12	0,75	0,07	-1,66	1,82	-0,04
13	1,79	-0,12	0,02	1,79	0,78
14	1,07	-0,19	-0,76	1,33	-0,36
15	-0,84	-0,29	-2,35	2,51	-0,27
Media	0,60	-0,20	-0,77	1,33	0,11
Varianza	0,44	0,35	0,42	0,37	0,24
Dev. St.	0,66	0,59	0,65	0,61	0,49

**Tabella 12 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione FAB in seguito al trattamento di pulitura con acqua gelificata in Klucel G al 2%.**

Punto	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta OS$
1	0,37	-0,30	0,15	0,50	1,46
2	0,04	-0,94	-0,95	1,34	0,63
3	0,14	-0,17	-1,40	1,42	0,30
4	0,61	1,58	0,05	1,69	-0,16
5	3,18	-0,77	-1,85	3,76	0,38
6	0,89	-0,87	-0,87	1,52	-0,27
7	0,94	0,01	-0,72	1,18	0,00
8	0,93	-0,31	-0,79	1,26	0,44
9	0,89	-0,07	-2,09	2,27	0,34
10	2,04	-0,13	0,25	2,06	0,17
11	0,26	-1,28	-2,05	2,43	-0,15
12	1,50	-0,16	0,54	1,60	0,86
13	3,53	0,06	-0,63	3,59	-0,09
14	1,56	-0,16	-1,09	1,91	0,22
15	0,30	0,11	-0,32	0,45	0,73
Media	1,15	-0,23	-0,78	1,80	0,32
Varianza	1,13	0,42	0,68	0,89	0,21
Dev. St.	1,06	0,65	0,83	0,94	0,46

**Tabella 13 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione FAB in seguito al trattamento di pulitura con acqua gelificata in Kelcogel CG-LA al 2%.**



**Grafico 2 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni colorimetriche e di opacità del campione FAB in seguito ai tre trattamenti di pulitura.**

Punto	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta OS$
1	8,41	-0,88	-6,82	10,86	-0,80
2	6,05	-1,05	-6,32	8,81	-0,46
3	7,48	-0,77	-6,08	9,67	0,93
4	8,78	-0,68	-5,17	10,21	1,17
5	6,75	-0,43	-6,51	9,39	-1,45
6	7,71	-1,56	-6,02	9,91	-1,81
7	9,85	-0,71	-7,21	12,23	-0,78
8	4,19	0,29	-2,21	4,75	0,95
9	2,62	0,10	-2,61	3,70	-0,47
10	3,47	0,16	-2,66	4,38	-1,01
11	4,08	-0,72	-1,74	4,49	0,20
12	5,01	-0,45	-3,13	5,92	1,69
13	3,20	-0,22	-3,33	4,62	1,90
14	1,40	0,48	-2,82	3,18	0,99
15	3,56	-0,33	-1,43	3,85	0,47
Media	5,50	-0,45	-4,27	7,07	0,10
Varianza	6,50	0,30	4,28	9,82	1,34
Dev. St.	2,55	0,55	2,07	3,13	1,16

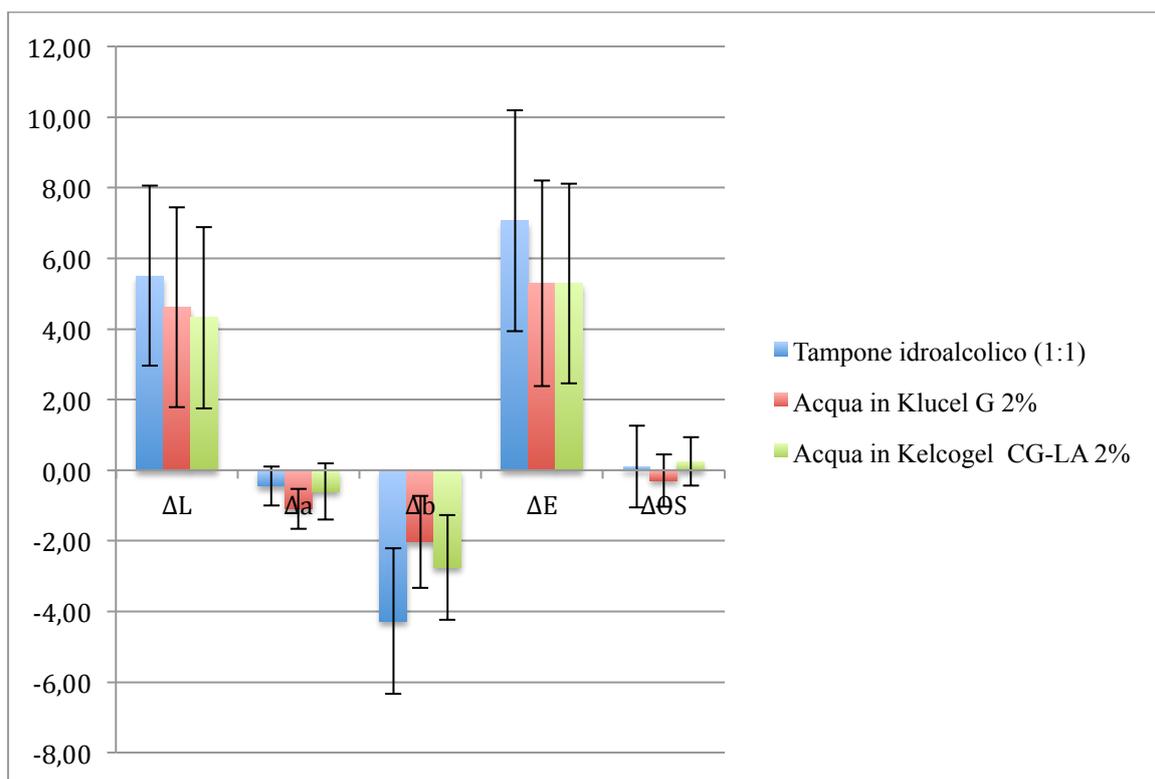
**Tabella 14 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione C1635 in seguito al trattamento di pulitura con tampone idroalcolico (1:1).**

Punto	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta OS$
1	6,63	-1,51	-1,96	7,08	-0,56
2	6,36	-2,12	-2,41	7,12	-1,20
3	8,95	-0,77	-3,78	9,75	0,00
4	7,90	-0,65	-4,77	9,25	0,23
5	6,60	-1,28	-2,25	7,09	-1,18
6	7,52	-0,55	-2,95	8,10	-0,25
7	7,88	-0,96	-3,81	8,81	-1,22
8	1,89	-1,64	-1,19	2,77	0,10
9	1,40	-1,12	-0,52	1,87	-0,33
10	3,64	-0,71	-1,62	4,05	-1,24
11	2,09	-0,54	-0,37	2,19	0,09
12	2,19	-0,89	-0,83	2,51	0,76
13	2,92	-0,62	-1,47	3,33	0,57
14	0,93	-2,30	-1,07	2,70	-0,96
15	2,34	-0,72	-1,44	2,84	0,86
Media	4,62	-1,09	-2,03	5,30	-0,29
Varianza	8,02	0,32	1,69	8,51	0,55
Dev. St.	2,83	0,57	1,30	2,92	0,74

**Tabella 15 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione C1635 in seguito al trattamento di pulitura con acqua gelificata in Klucel G al 2%.**

Punto	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta OS$
1	7,03	-0,75	-5,32	8,85	-0,12
2	6,73	-1,52	-3,88	7,92	-0,61
3	5,21	-1,31	-3,09	6,20	0,15
4	7,59	-1,33	-3,64	8,52	0,75
5	6,20	-1,03	-4,93	7,99	-0,29
6	7,93	-0,94	-4,23	9,04	0,13
7	6,99	-2,28	-3,68	8,22	-0,50
8	3,41	0,64	-0,82	3,57	1,02
9	0,91	-0,54	-1,63	1,94	-0,03
10	1,85	-0,26	-1,96	2,71	-0,74
11	1,73	0,05	-1,29	2,16	-0,11
12	2,99	0,18	-2,20	3,72	1,43
13	0,99	0,16	-2,41	2,61	1,21
14	2,95	0,00	-0,48	2,99	0,70
15	2,30	-0,07	-1,79	2,92	0,74
Media	4,32	-0,60	-2,76	5,29	0,25
Varianza	6,60	0,64	2,20	8,00	0,47
Dev. St.	2,57	0,80	1,48	2,83	0,68

**Tabella 16 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione C1635 in seguito al trattamento di pulitura con acqua gelificata in Kelcogel CG-LA al 2%.**



**Grafico 3 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni colorimetriche e di opacità del campione C1635 in seguito ai tre trattamenti di pulitura.**

Punto	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta OS$
1	5,79	-1,10	-3,46	6,83	-0,54
2	6,22	-1,06	-3,71	7,32	-0,22
3	4,97	-0,47	-3,63	6,17	-1,68
4	3,69	-0,98	-3,96	5,50	-0,52
5	4,89	-0,18	-3,12	5,80	-0,29
6	5,85	-0,67	-3,13	6,67	0,25
7	5,21	-0,56	-4,17	6,70	0,51
8	5,68	-1,42	-3,59	6,87	0,69
9	4,71	-0,86	-2,16	5,25	0,45
10	4,02	-0,01	-2,93	4,97	-0,15
11	5,63	-0,28	-3,45	6,61	1,05
12	6,82	-0,26	-3,04	7,47	0,09
13	4,27	-0,81	-3,49	5,57	0,04
14	5,77	-0,83	-3,33	6,71	1,48
15	3,69	-0,90	-4,57	5,94	-0,81
Media	5,15	-0,69	-3,45	6,29	0,02
Varianza	0,88	0,16	0,32	0,57	0,61
Dev. St.	0,94	0,39	0,57	0,76	0,78

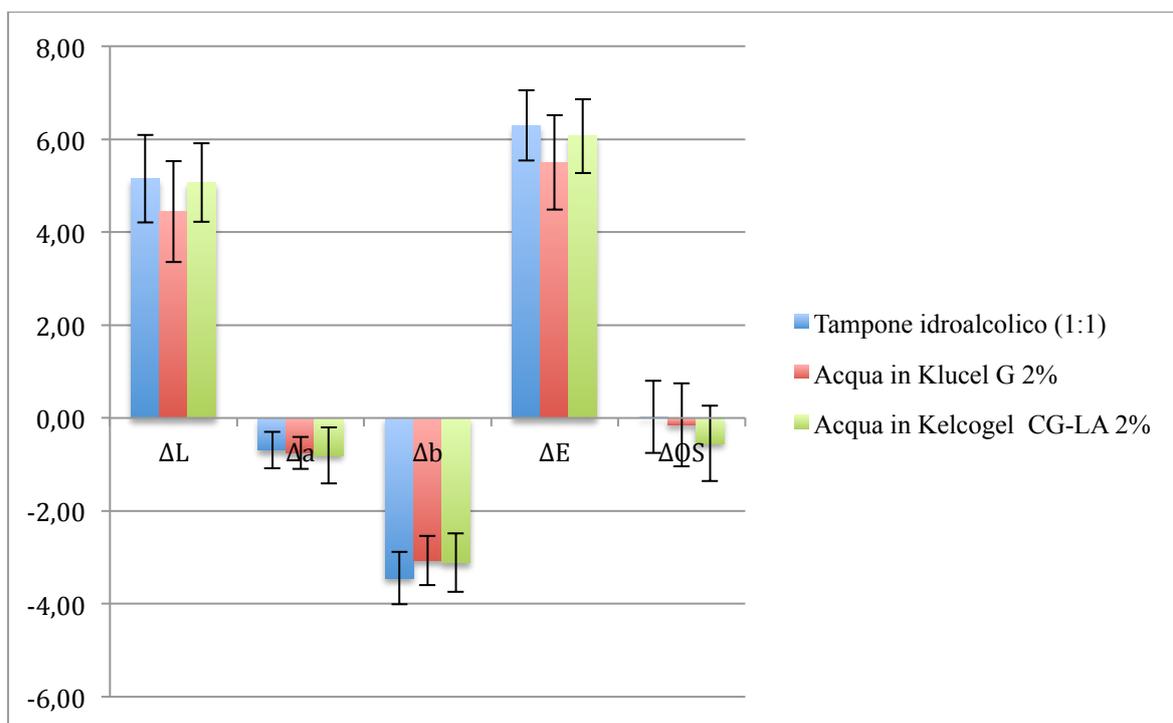
**Tabella 17 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione L1751 in seguito al trattamento di pulitura con tampone idroalcolico (1:1).**

Punto	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta OS$
1	5,18	-2,19	-2,81	6,29	-1,52
2	5,07	-0,05	-2,71	5,75	-2,08
3	5,36	-1,35	-3,37	6,47	-0,97
4	7,03	-1,26	-3,08	7,78	0,03
5	5,12	-0,73	-4,15	6,63	-0,33
6	4,68	-1,26	-3,57	6,02	0,41
7	3,68	-0,39	-3,14	4,85	-0,20
8	5,51	-0,13	-2,59	6,09	0,63
9	6,19	-0,34	-2,53	6,70	-0,25
10	4,48	-1,29	-3,22	5,67	-0,15
11	5,35	-1,16	-2,84	6,17	-1,01
12	4,57	-0,52	-3,06	5,52	-0,46
13	3,76	-0,39	-3,12	4,90	-1,19
14	5,31	-0,18	-4,52	6,98	0,44
15	4,71	-0,86	-2,02	5,20	-1,60
Media	5,07	-0,81	-3,12	6,07	-0,55
Varianza	0,72	0,36	0,39	0,63	0,66
Dev. St.	0,85	0,60	0,63	0,79	0,81

**Tabella 18 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione L1751 in seguito al trattamento di pulitura con acqua gelificata in Klucel G al 2%.**

Punto	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta OS$
1	5,67	-1,24	-2,68	6,39	-0,91
2	2,89	-0,64	-2,44	3,84	0,70
3	4,79	-0,77	-2,81	5,61	-1,66
4	5,17	-1,38	-3,89	6,62	-0,55
5	2,77	-0,64	-2,50	3,79	-1,08
6	3,91	-0,85	-3,90	5,59	0,82
7	6,80	-0,21	-2,74	7,33	-0,14
8	4,42	-1,14	-2,84	5,38	0,38
9	4,90	-1,00	-4,04	6,43	0,29
10	4,32	-0,21	-2,61	5,05	-0,45
11	3,69	-0,62	-2,77	4,66	1,00
12	4,44	-0,43	-3,46	5,65	-1,51
13	3,71	-0,69	-3,05	4,85	0,08
14	3,56	-0,90	-3,34	4,96	1,21
15	5,61	-0,62	-2,98	6,38	-0,39
Media	4,44	-0,76	-3,07	5,50	-0,15
Varianza	1,19	0,12	0,28	1,03	0,80
Dev. St.	1,09	0,34	0,53	1,02	0,90

**Tabella 19 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione L1751 in seguito al trattamento di pulitura con acqua gelificata in Kelcogel CG-LA al 2%.**



**Grafico 4 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni colorimetriche e di opacità del campione L1751 in seguito ai tre trattamenti di pulitura.**

Punto	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta OS$
1	-0,46	-0,54	-4,15	4,21	-0,24
2	-0,21	-0,01	-4,83	4,83	0,10
3	0,42	-1,71	-4,57	4,90	-1,05
4	1,82	-1,10	-3,69	4,26	0,23
5	0,22	-0,67	-3,97	4,03	-0,81
6	0,76	-1,11	-4,74	4,93	-0,86
7	0,98	-0,66	-3,60	3,79	-0,78
8	1,17	-1,39	-4,31	4,68	0,03
9	1,43	-1,47	-4,87	5,28	-1,06
10	3,25	-0,89	-3,47	4,84	1,24
11	0,64	-0,56	-4,42	4,50	1,15
12	0,81	-0,83	-3,47	3,66	1,14
13	-0,72	-0,39	-2,99	3,10	-1,02
14	0,97	-0,29	-4,11	4,23	-0,28
15	2,40	-0,53	-3,83	4,55	0,30
Media	0,90	-0,81	-4,07	4,39	-0,13
Varianza	1,11	0,22	0,32	0,33	0,68
Dev. St.	1,05	0,47	0,56	0,57	0,82

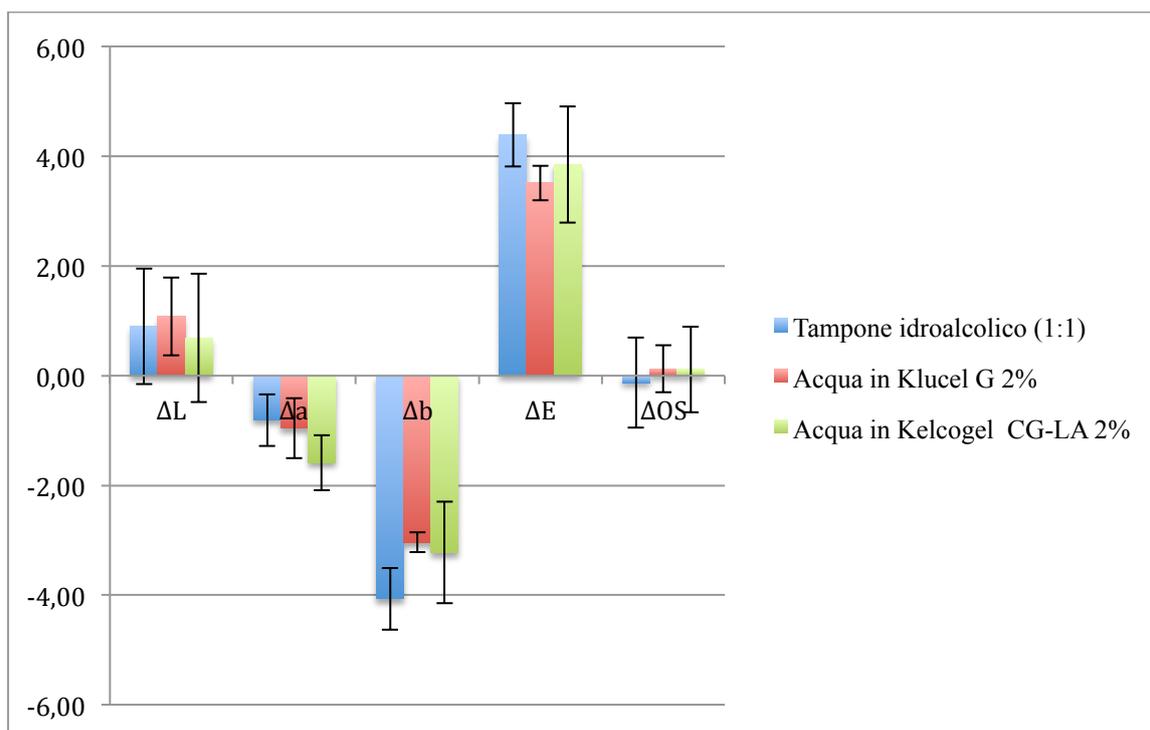
**Tabella 20 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione L1926 in seguito al trattamento di pulitura con tampone idroalcolico (1:1).**

Punto	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta OS$
1	0,39	-0,43	-2,70	2,76	0,38
2	3,04	-1,17	-3,03	4,45	0,37
3	2,02	-1,88	-3,03	4,10	0,09
4	0,02	-2,47	-3,32	4,14	0,25
5	1,08	-1,16	-2,32	2,81	-0,44
6	0,70	-0,27	-3,14	3,23	0,93
7	0,55	-0,90	-3,87	4,01	0,71
8	1,18	-1,90	-3,21	3,91	0,20
9	-0,32	-0,55	-3,36	3,42	-1,42
10	1,59	0,33	-3,42	3,79	-0,39
11	1,66	-0,98	-3,32	3,84	0,01
12	0,95	-0,75	-2,75	3,00	1,14
13	0,72	-0,56	-2,79	2,94	-0,54
14	0,89	-1,44	-2,24	2,81	-0,11
15	1,76	-0,26	-3,03	3,51	0,70
Media	1,08	-0,96	-3,04	3,51	0,13
Varianza	0,71	0,54	0,18	0,32	0,43
Dev. St.	0,71	0,54	0,18	0,32	0,43

**Tabella 21 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione L1926 in seguito al trattamento di pulitura con acqua gelificata in Klucel G al 2%.**

Punto	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta OS$
1	0,39	-2,42	-1,84	3,06	1,37
2	0,44	-2,56	-4,79	5,45	0,17
3	1,48	-0,27	-1,09	1,86	-0,14
4	1,61	-1,29	-2,95	3,60	0,58
5	3,42	-2,76	-3,50	5,62	-1,59
6	-0,06	-2,04	-3,53	4,08	-0,22
7	0,10	-2,27	-3,93	4,54	0,12
8	0,96	-1,31	-2,87	3,30	0,96
9	-1,23	-1,08	-3,12	3,52	-0,75
10	0,12	-1,14	-3,59	3,77	-0,57
11	0,70	-0,95	-2,18	2,48	1,28
12	0,66	-1,29	-3,01	3,34	1,03
13	0,15	-1,25	-3,80	4,00	-1,06
14	1,77	-2,03	-4,21	5,00	-0,25
15	-0,22	-1,14	-3,98	4,15	0,75
Media	0,69	-1,59	-3,23	3,85	0,11
Varianza	1,17	0,50	0,92	1,06	0,78
Dev. St.	1,17	0,50	0,92	1,06	0,78

**Tabella 22 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione L1926 in seguito al trattamento di pulitura con acqua gelificata in Kelcogel CG-LA al 2%.**



**Grafico 5 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni colorimetriche e di opacità del campione L1926 in seguito ai tre trattamenti di pulitura.**

Come si deduce dai risultati sopra riportati (Tabella 8-Tabella 13, Grafico 1 e Grafico 2), i campioni WHAT e FAB non presentano significative variazioni di colore ( $\Delta E < 2$ ), tanto meno delle coordinate colorimetriche  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  ( $L^* < 2$ ,  $a^*$  e  $b^* < 0,5$ ). Questo dato è in linea con l'età di questi due campioni moderni e con il loro stato di conservazione pressoché intatto. Infatti, solo sui campioni più antichi e presumibilmente più deteriorati è possibile ottenere, da interventi di pulitura, i risultati più evidenti in termini di variazioni colorimetriche. Il fatto che non sono state rilevate significative variazioni del colore complessivo permette di affermare che i metodi di pulitura sperimentati non inducono sui materiali cartacei modificazioni del colore, ma agiscono solamente sulla rimozione dello sporco eventualmente presente sulle loro superfici.

Diversamente, sui campioni sacrificabili storici (C1635, L1751 e L1926), poiché naturalmente deteriorati e per questo ingialliti o, talvolta, addirittura macchiati, i valori delle variazioni complessive di colore  $\Delta E$  hanno superato il limite delle 2 unità (Tabella 14-Tabella 22)(Grafico 3-Grafico 5), diventando così rilevanti da un punto di vista analitico [38][82].

In tutti i casi (Tabella 14-Tabella 22)(Grafico 3-Grafico 5), si assiste a una variazione negativa sia della coordinata  $a^*$  sia di  $b^*$  relativamente piccole; a tali variazioni corrisponde uno spostamento della tinta dei manufatti rispettivamente verso tonalità meno rosse e gialle a conferma dell'avvenuto processo di rimozione dello sporco. Più in particolare, si osserva che tra le due coordinate rappresentative della tonalità dei manufatti, è  $b^*$  quella che subisce variazioni più significative ( $\Delta b > 2$ ).

Tra le coordinate colorimetriche misurate, sicuramente è  $L^*$  che subisce le variazioni relative maggiori, con valori di  $\Delta L$  che si attestano intorno a 5 per i due campioni originali storici C1635 e L1751 e valori relativamente più bassi per i due campioni di carte moderne. Nel caso del libro a stampa 1926, invece, la variazione della luminosità è inferiore all'unità con quasi tutti i trattamenti (Grafico 5); poiché questo volume era fortemente ingiallito, verosimilmente a causa della scarsa qualità delle materie prime impiegate per la fabbricazione della carta (Figura 12), l'effetto dei trattamenti di pulitura si manifesta principalmente nella variazione della coordinata cromatica  $b^*$  che s'innalza a valori maggiori di 3, per tutti e tre i trattamenti sperimentati.

Il caso del campione C1635 è particolare in quanto la prima metà dei punti di misura (da 1 a 7) per l'analisi delle proprietà ottiche riguarda l'area macchiata del foglio, mentre i restanti punti corrispondono all'area più integra del manufatto. I valori riportati nel Grafico 3 corrispondono alla media di tutto l'insieme dei 15 punti di misura. A conferma delle osservazioni fatte circa la proprietà dei metodi di pulitura sperimentati di rimuovere solamente lo sporco, si osserva che le variazioni relativamente maggiori e più significative delle coordinate colorimetriche riguardano solo i primi 7 punti di misura, quelli corrispondenti all'area macchiata del campione C1635 (Tabella 14-Tabella 16).

Per quanto riguarda la misura dell'opacità (OS), non si notano variazioni rilevanti: i valori di  $\Delta OS$  ottenuti, per i diversi campioni sottoposti ai tre trattamenti di pulitura, sono mediamente compresi tra -0,55 e 0,41. Si deduce che i tre trattamenti sperimentati non producono nei supporti cartacei significative modificazioni del grado di opacità.

Per quanto riguarda il confronto tra i tre trattamenti di pulitura, l'analisi delle caratteristiche ottiche dei campioni, misurate prima e dopo i tre trattamenti sperimentati, conferma e supporta le considerazioni già fatte a seguito dell'osservazione dei diversi tipi di carte allo stereo-microscopio e al microscopio elettronico a scansione.

In tutti i casi, tranne quello della carta Fabria (FAB), il trattamento eseguito mediante tampone idroalcolico (1:1) provoca le maggiori variazioni di colore ( $\Delta E$ ) (Grafico 1-Grafico 5). Questo dato è verosimilmente dovuto al fatto che oltre all'acqua si sta utilizzando alcool etilico che, com'è risaputo, aumentando la bagnabilità dell'acqua, permette alla soluzione di raggiungere gli strati più interni della carta; così facendo si è in grado di rimuovere lo sporco relativamente più in profondità. Pertanto, se l'impiego di soluzioni idroalcoliche assicura una maggiore efficacia nel rimuovere lo sporco dai supporti, è anche vero che tale metodo è poco controllabile. Se la soluzione idroalcolica è applicata mediante tamponi per migliorarne la gradualità d'azione, il metodo è comunque piuttosto invasivo nei confronti dei supporti poiché l'azione meccanica esercitata sulle superfici costituisce un fattore di rischio per le mediazioni grafiche.

L'impiego dei due supportanti (Klucel G e Kelcogel CG-LA), a parità di concentrazioni di polimero in soluzione acquosa, ha prodotto risultati paragonabili a quelli ottenuti con il tampone idroalcolico, anche se di poco inferiori in termini di variazioni colorimetriche (Grafico 1-Grafico 5), con il grande vantaggio di poter controllare visivamente e in tempo reale l'avanzamento della pulitura. Poiché s'impiegano supportanti pressoché rigidi e facilmente maneggiabili, si può pensare di rimuovere tali materiali dalle superfici dei supporti per eseguire misurazioni colorimetriche durante il trattamento di pulitura. Così facendo si realizza un monitoraggio oggettivo del reale avanzamento della pulitura. Al momento della rimozione dei supportanti dalle carte, cessa la possibilità di adsorbirne lo sporco e, dopo avere portato a termine le misurazioni necessarie, si può stabilire se continuare, oppure no, il trattamento di pulitura. Nel secondo caso si può anche decidere di modificare il tipo di trattamento in funzione del risultato che si vuole ottenere.

Di seguito (Tabella 23) sono riportati i risultati del  $t$  test eseguito al fine di confrontare i tre trattamenti di pulitura finora considerati, attraverso l'impiego delle variabili  $\Delta E$  e  $\Delta OS$  dei cinque campioni sacrificabili.

Campione	$t$ ( $\Delta E$ kel vs $\Delta E$ tam)	$p$ ( $\Delta E$ ke vs $\Delta E$ tam)	$t$ ( $\Delta E$ kel vs $\Delta E$ klu)	$p$ ( $\Delta E$ kel vs $\Delta E$ klu)	$t$ ( $\Delta OS$ kel vs $\Delta OS$ tam)	$p$ ( $\Delta OS$ kel vs $\Delta OS$ tam)	$t$ ( $\Delta OS$ kel vs $\Delta OS$ klu)	$p$ ( $\Delta OS$ kel vs $\Delta OS$ klu)
WHAT	2,34	0,03	0,91	0,38	-2,39	0,03	2,37	0,03
FAB	-0,40	0,70	1,43	0,18	-0,53	0,61	1,21	0,25
C1635	6,92	0,01	-0,02	0,98	-0,80	0,44	4,64	0,01
L1751	0,72	0,48	1,67	0,12	2,76	0,02	-1,44	0,17
L1926	1,62	0,13	1,03	0,32	-1,16	0,27	-0,07	0,94

**Tabella 23 – Risultati del  $t$  test per il confronto tra le variabili  $\Delta E$  e  $\Delta OS$  dei campioni sacrificabili, a seguito dei trattamenti di pulitura con tampone idroalcolico (tam), acqua gelificata in Klucel G (klu) e acqua gelificata in Kelcogel CG-LA (kel).**

Si osserva che solo la variabilità delle osservazioni fatte per la variabile  $\Delta E$ , tra i diversi metodi di pulitura, fornisce valori maggiori di 1, mentre quella relativa alle osservazioni su  $\Delta OS$  risulta sempre  $<1$ . Questo significa che solo la variabile  $\Delta E$  è stata influenzata dai trattamenti di pulitura e che  $\Delta OS$  non ha subito variazioni significative.

Inoltre, i valori più alti del parametro  $t$  sono stati ottenuti dal confronto tra il  $\Delta E$  del trattamento a tampone rispetto al  $\Delta E$  di quello con il Kelcogel a dimostrazione che le maggiori variazioni, in termini di colore, sono state riscontrate tra il trattamento eseguito con i due supportanti e quello realizzato con il tampone.

Nonostante il confronto tra le variazioni colorimetriche ottenute con l'etere di cellulosa e il gel di Gellano fornisca risultati quasi equivalenti (in realtà l'impiego del Kelcogel fornisce quasi sempre variazioni di poco maggiori) occorre tenere in considerazione il rischio di rilevare la presenza di residui adesi alle superfici dei campioni trattati con il Klucel G. Questa eventualità esclude gli eteri di cellulosa (come il Klucel G) dall'elenco dei composti utilizzabili come supportanti rigidi per le operazioni di pulitura di materiali porosi come la carta.

I risultati ottenuti con l'impiego del Kelcogel CG-LA lasciano pochi dubbi sull'idoneità di questo prodotto per le operazioni di pulitura di supporti cartacei.

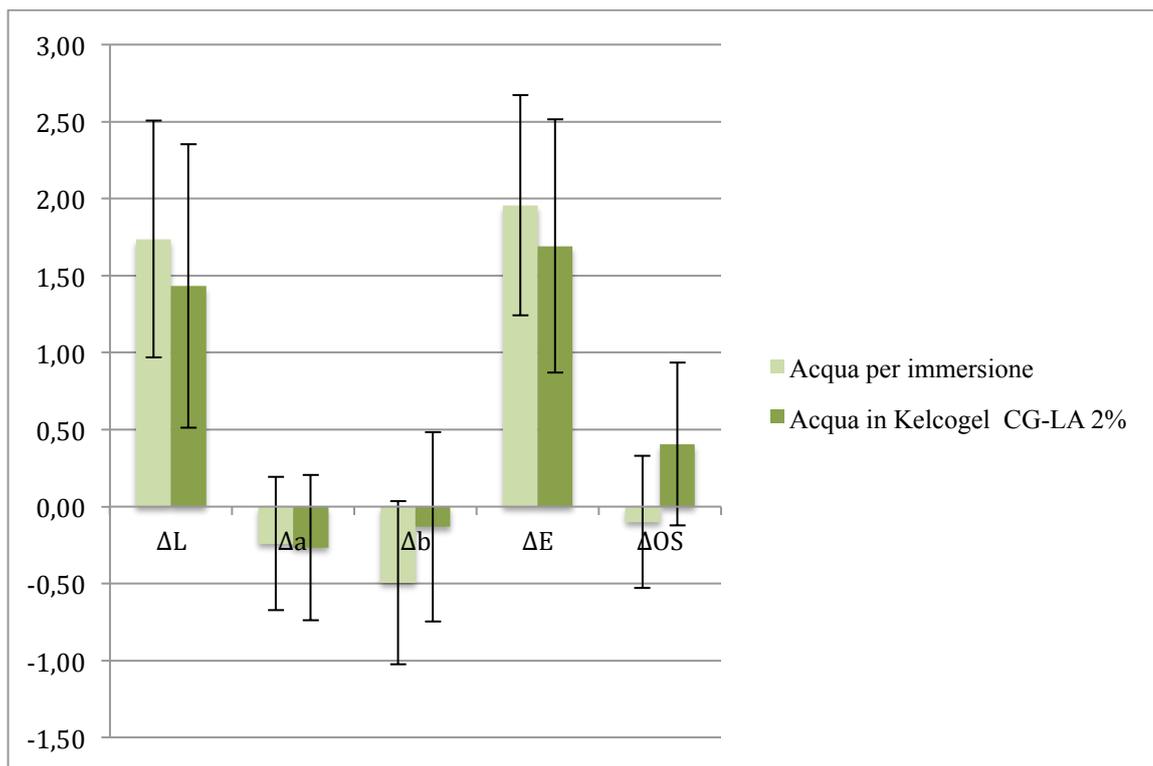
### ***9.3 Confronto tra metodi di pulitura e di stabilizzazione chimica***

Di seguito, sono riportati i risultati delle analisi condotte sui campioni sacrificabili trattati con sola acqua o con diversi metodi di stabilizzazione chimica della cellulosa, in particolare: trattamento di sola deacidificazione con soluzione acquosa di propionato di calcio 5 g/l o trattamento simultaneo deacidificante e riducente con soluzione acquosa di propionato di calcio 5 g/l e terz-butyl-ammino borano (TBAB) 7 g/l. Ognuno dei tre trattamenti è stato eseguito nella doppia modalità, per immersione e per contatto con Kelcogel CG-LA al 2%, al fine di effettuarne il confronto, a parità di tempo d'applicazione (pari a 60').

Le seguenti tabelle (Tabella 24-Tabella 39) e i relativi grafici (Grafico 6-Grafico 22) mostrano le variazioni delle coordinate colorimetriche e del grado di opacità per i due campioni di carte moderne WHAT e FAB.

Punto	$\Delta L$ imm	$\Delta L$ gel	$\Delta a$ imm	$\Delta a$ gel	$\Delta b$ imm	$\Delta b$ gel	$\Delta E$ imm	$\Delta E$ gel	OS imm	$\Delta OS$ gel
1	2,74	2,51	-0,74	-0,86	0,21	-0,36	2,85	2,68	-0,13	0,47
2	0,24	0,66	-0,73	-0,22	-0,24	0,83	0,81	1,08	-1,00	0,57
3	1,63	1,99	-0,21	0,34	0,02	-0,56	1,64	2,10	-0,27	0,02
4	1,06	1,46	-0,29	0,20	0,37	-0,13	1,16	1,48	0,44	0,87
5	1,66	0,79	-0,39	-0,38	-0,34	0,18	1,74	0,89	-0,14	-0,50
6	1,42	0,02	-0,83	0,10	-0,50	0,32	1,72	0,34	0,05	-0,39
7	1,43	1,29	-0,18	0,10	-0,66	0,44	1,59	1,37	0,00	-0,04
8	0,88	1,79	0,01	-0,43	-0,71	-1,16	1,13	2,18	-0,25	1,37
9	3,12	2,96	0,39	-1,09	-0,83	-0,58	3,25	3,21	0,17	0,16
10	2,80	0,71	0,57	-0,10	-1,03	0,29	3,04	0,77	-0,36	0,83
11	1,45	-0,24	-0,04	-0,81	-1,36	0,39	1,99	0,93	-0,11	0,18
12	2,10	1,78	-0,15	-0,61	0,28	0,50	2,12	1,95	0,91	0,15
13	1,60	2,61	-0,43	0,07	-0,95	-1,07	1,91	2,82	-0,40	1,06
14	2,31	1,72	-0,81	0,41	-1,04	-0,24	2,66	1,78	-0,44	0,65
15	1,63	1,45	0,23	-0,70	-0,62	-0,83	1,76	1,81	0,04	0,69
Media	1,74	1,43	-0,24	-0,27	-0,49	-0,13	1,96	1,69	-0,10	0,41
Varianza	0,59	0,85	0,19	0,22	0,28	0,38	0,51	0,67	0,18	0,28
Dev. St.	0,77	0,92	0,43	0,47	0,53	0,61	0,72	0,82	0,43	0,53

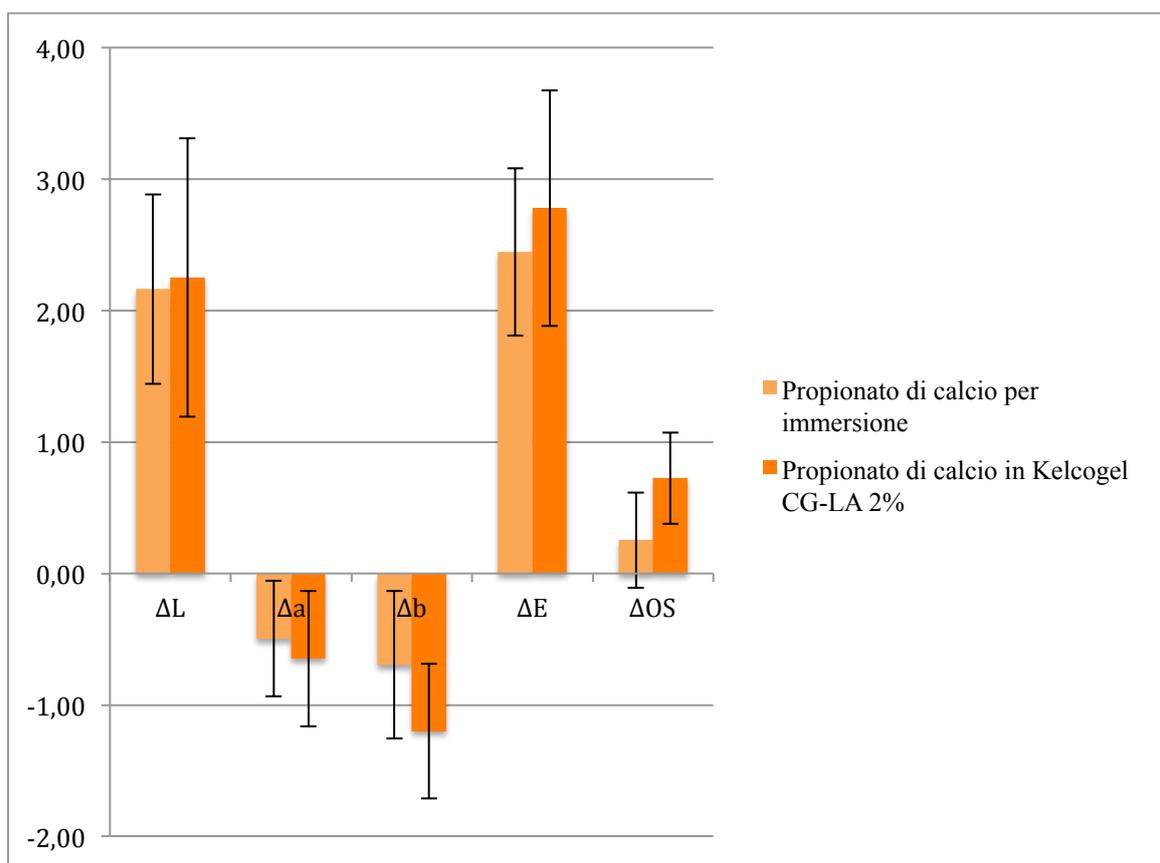
**Tabella 24 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione WHAT in seguito al trattamento con sola acqua per immersione (imm) e con Kelcogel CG-LA al 2% (gel).**



**Grafico 6 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni colorimetriche e di opacità del campione WHAT in seguito al trattamento con sola acqua per immersione e con Kelcogel CG-LA al 2%.**

Punto	$\Delta L$ imm	$\Delta L$ gel	$\Delta a$ imm	$\Delta a$ gel	$\Delta b$ imm	$\Delta b$ gel	$\Delta E$ imm	$\Delta E$ gel	$\Delta OS$ imm	$\Delta OS$ gel
1	3,51	1,25	-0,16	0,01	-0,91	-1,36	3,63	1,85	-0,20	0,59
2	2,39	1,76	0,09	0,23	-0,03	-1,62	2,39	2,40	0,02	0,40
3	2,16	2,91	-0,62	-0,94	0,12	-1,35	2,25	3,34	0,25	0,69
4	0,73	1,99	-1,14	-0,53	-0,75	-0,93	1,55	2,26	0,30	1,28
5	1,75	4,02	-0,93	-1,01	0,06	-1,58	1,98	4,44	0,63	0,98
6	1,53	2,48	-0,55	-0,56	-1,50	-1,61	2,21	3,01	0,58	0,93
7	2,42	3,72	-0,73	-1,13	-0,75	-1,41	2,64	4,14	0,46	0,57
8	2,35	2,07	-0,57	-1,47	-0,93	-1,85	2,59	3,14	0,88	0,62
9	3,05	0,28	-1,37	-0,62	-0,11	-1,49	3,35	1,64	0,04	-0,11
10	2,99	1,79	-0,19	-0,15	-1,79	-0,80	3,49	1,97	0,40	0,38
11	2,08	1,96	-0,28	-0,88	-1,22	-1,24	2,43	2,48	-0,53	1,09
12	2,03	1,78	0,08	-1,38	-0,93	0,06	2,23	2,25	0,57	1,00
13	2,04	3,10	-0,09	-0,16	-0,79	-1,50	2,19	3,45	0,32	0,86
14	1,10	3,65	-0,77	-0,19	-0,42	-0,42	1,41	3,68	0,14	0,63
15	2,31	1,02	-0,20	-0,94	-0,46	-0,89	2,36	1,65	-0,06	0,96
Media	2,16	2,25	-0,50	-0,65	-0,69	-1,20	2,45	2,78	0,25	0,72
Varianza	0,52	1,12	0,19	0,27	0,32	0,26	0,41	0,80	0,13	0,12
Dev. St.	0,72	1,06	0,44	0,52	0,56	0,51	0,64	0,90	0,36	0,35

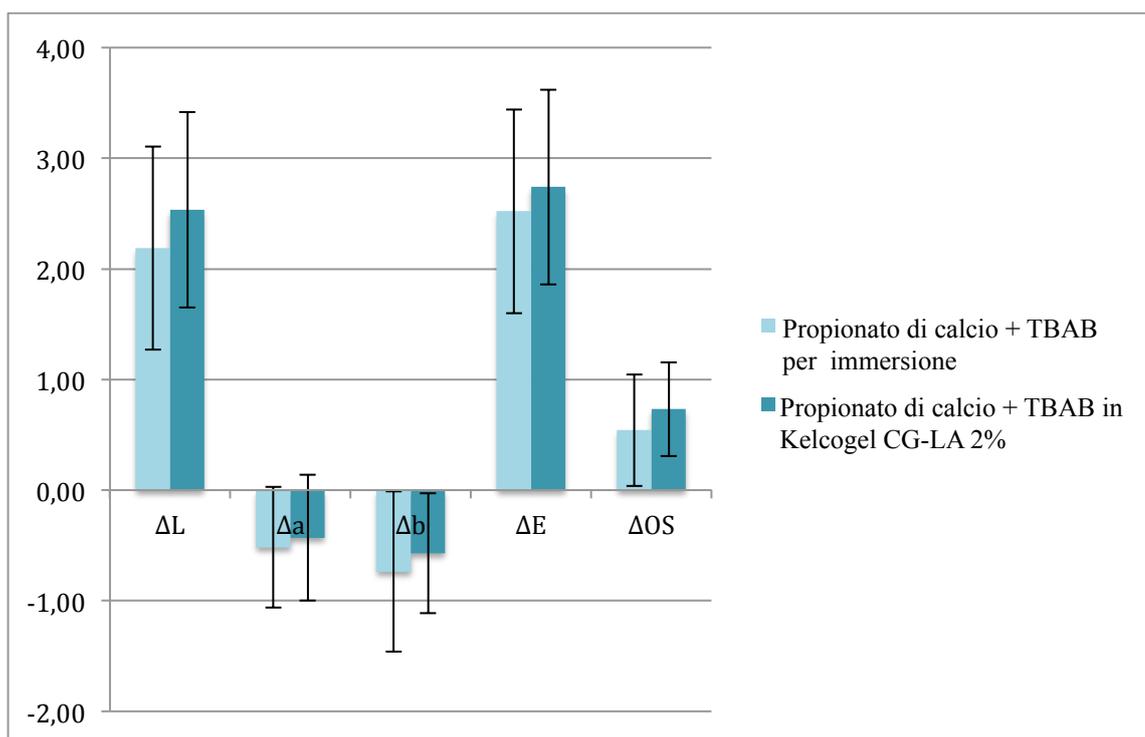
**Tabella 25 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione WHAT in seguito al trattamento con propionato di calcio per immersione (imm) e con Kelcogel CG-LA al 2% (gel).**



**Grafico 7 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni colorimetriche e di opacità del campione WHAT in seguito al trattamento con propionato di calcio per immersione e con Kelcogel CG-LA al 2%.**

Punto	$\Delta L$ imm	$\Delta L$ gel	$\Delta a$ imm	$\Delta a$ gel	$\Delta b$ imm	$\Delta b$ gel	$\Delta E$ imm	$\Delta E$ gel	$\Delta OS$ imm	$\Delta OS$ gel
1	1,97	3,85	-0,28	0,24	-0,32	-0,68	2,02	3,92	0,01	0,81
2	2,15	3,10	-0,84	-0,79	0,15	-1,04	2,31	3,36	0,30	1,07
3	3,05	2,16	0,66	-0,28	-1,18	0,16	3,34	2,18	0,87	0,73
4	1,08	1,39	-0,74	0,16	-1,57	-0,55	2,04	1,50	1,11	1,11
5	2,28	4,50	-0,44	-0,57	-0,84	0,02	2,47	4,54	0,81	0,85
6	0,91	2,58	0,00	-0,03	0,40	-1,47	0,99	2,97	1,78	0,88
7	3,36	1,51	-0,10	-0,33	0,19	-1,40	3,37	2,09	0,42	0,71
8	3,65	1,68	-1,14	-0,53	-0,11	0,10	3,83	1,76	0,61	1,64
9	2,01	2,37	-0,32	-1,34	-1,51	-0,46	2,53	2,76	0,48	0,15
10	3,17	2,62	-0,43	-0,27	-1,46	-0,58	3,52	2,70	0,87	0,56
11	3,11	3,09	-1,34	-1,54	-1,49	-1,36	3,70	3,71	-0,22	0,12
12	2,19	2,14	-1,12	0,57	-1,53	-0,66	2,90	2,31	0,59	0,60
13	1,76	3,13	-1,18	-0,51	-0,80	-0,16	2,26	3,18	-0,01	0,01
14	0,91	2,27	-0,08	-0,95	0,02	-0,32	0,91	2,48	0,17	0,68
15	1,21	1,61	-0,40	-0,29	-0,99	-0,17	1,61	1,64	0,35	1,06
Media	2,19	2,53	-0,52	-0,43	-0,74	-0,57	2,52	2,74	0,54	0,73
Varianza	0,84	0,78	0,30	0,32	0,53	0,29	0,85	0,78	0,26	0,18
Dev. St.	0,92	0,88	0,55	0,57	0,73	0,54	0,92	0,88	0,50	0,42

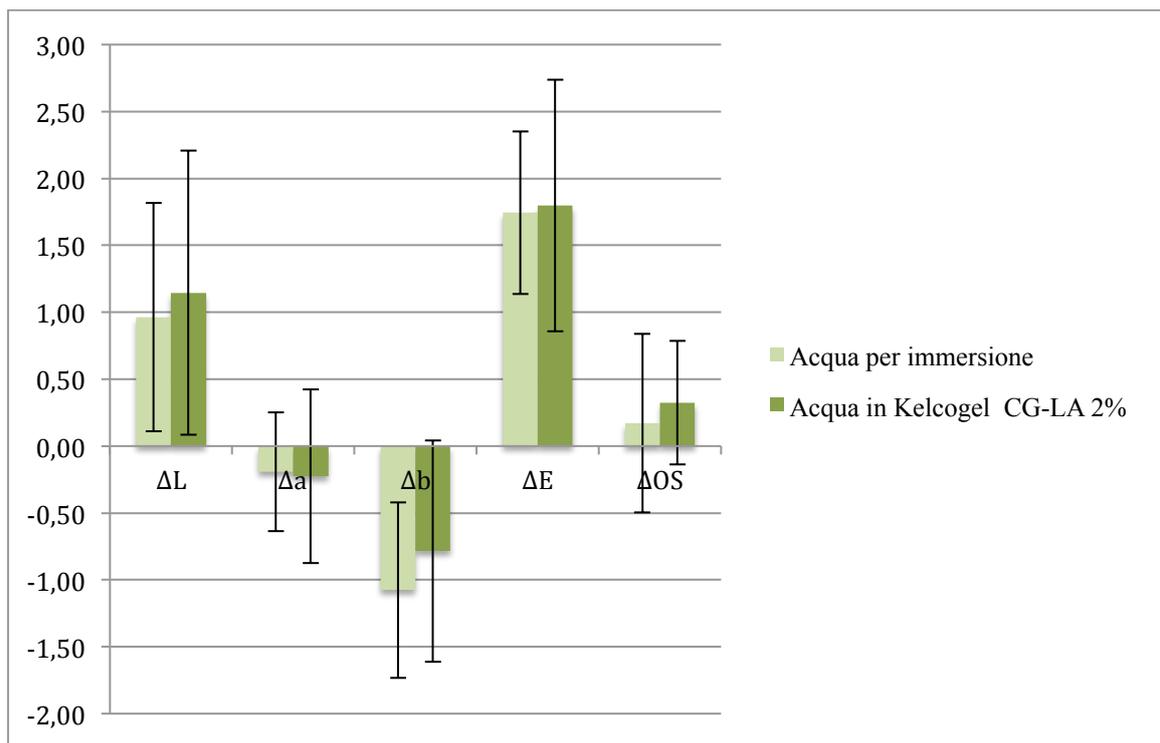
**Tabella 26 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione WHAT in seguito al trattamento con propionato di calcio e TBAB per immersione (imm) e con Kelcogel CG-LA al 2% (gel).**



**Grafico 8 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni colorimetriche e di opacità del campione WHAT in seguito al trattamento con propionato di calcio e TBAB per immersione e con Kelcogel CG-LA al 2%.**

Punto	$\Delta L$ imm	$\Delta L$ gel	$\Delta a$ imm	$\Delta a$ gel	$\Delta b$ imm	$\Delta b$ gel	$\Delta E$ imm	$\Delta E$ gel	$\Delta OS$ imm	$\Delta OS$ gel
1	1,77	0,37	0,16	-0,30	-2,12	0,15	2,77	0,50	0,08	1,46
2	0,87	0,04	-0,08	-0,94	-1,18	-0,95	1,47	1,34	1,13	0,63
3	1,17	0,14	-0,71	-0,17	-0,17	-1,40	1,38	1,42	-0,27	0,30
4	0,87	0,61	-0,02	1,58	-1,40	0,05	1,65	1,69	0,69	-0,16
5	1,13	3,18	0,69	-0,77	-1,23	-1,85	1,81	3,76	0,97	0,38
6	1,07	0,89	-0,18	-0,87	0,20	-0,87	1,10	1,52	0,94	-0,27
7	0,74	0,94	-0,47	0,01	-0,66	-0,72	1,10	1,18	-0,04	0,00
8	0,51	0,93	-0,12	-0,31	-0,85	-0,79	1,00	1,26	0,52	0,44
9	-0,47	0,89	-0,56	-0,07	-1,82	-2,09	1,96	2,27	0,64	0,34
10	2,92	2,04	-0,51	-0,13	-0,86	0,25	3,09	2,06	-0,11	0,17
11	1,72	0,26	0,03	-1,28	-0,76	-2,05	1,88	2,43	-0,60	-0,15
12	-0,14	1,50	-0,47	-0,16	-1,26	0,54	1,35	1,60	-0,59	0,86
13	1,09	3,53	0,47	0,06	-1,15	-0,63	1,65	3,59	-0,82	-0,09
14	-0,18	1,56	-1,00	-0,16	-2,19	-1,09	2,41	1,91	-0,67	0,22
15	1,38	0,30	-0,12	0,11	-0,70	-0,32	1,55	0,45	0,69	0,73
Media	0,96	1,15	-0,19	-0,23	-1,08	-0,78	1,74	1,80	0,17	0,32
Varianza	0,73	1,13	0,20	0,42	0,43	0,68	0,37	0,89	0,44	0,21
Dev. St.	0,85	1,06	0,44	0,65	0,66	0,83	0,61	0,94	0,67	0,46

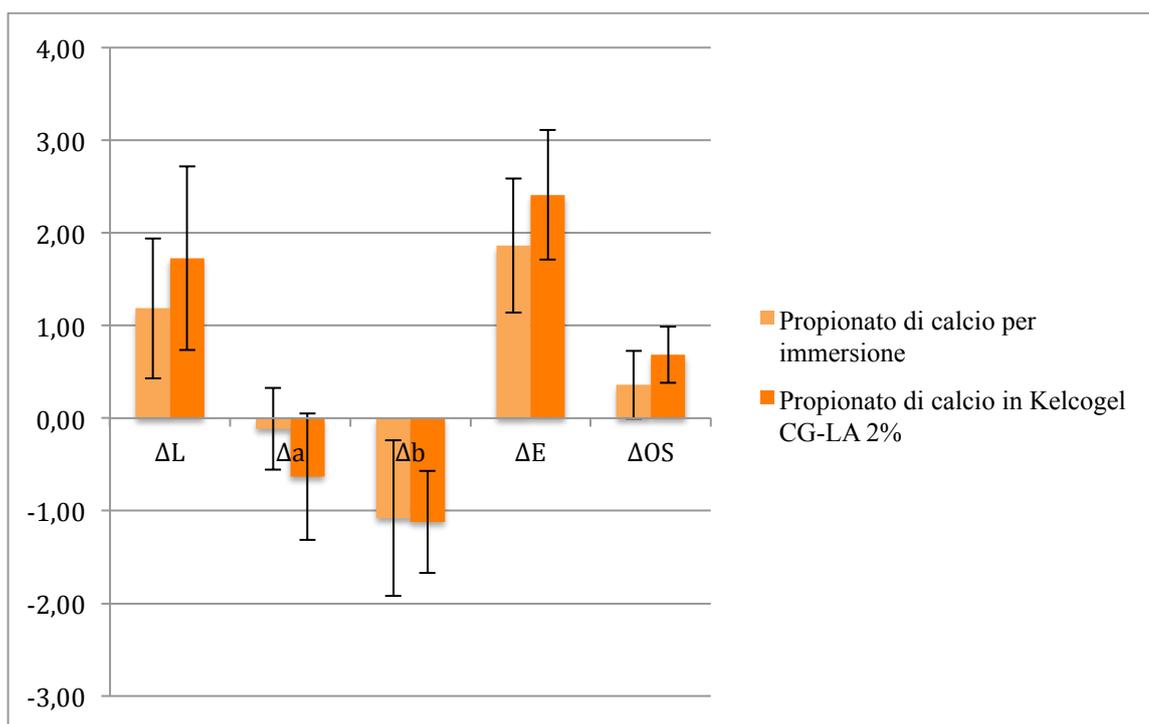
**Tabella 27 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione FAB in seguito al trattamento con sola acqua per immersione (imm) e con Kelcogel CG-LA al 2% (gel).**



**Grafico 9 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni colorimetriche e di opacità del campione FAB in seguito al trattamento con sola acqua per immersione e con Kelcogel CG-LA al 2%.**

Punto	$\Delta L$ imm	$\Delta L$ gel	$\Delta a$ imm	$\Delta a$ gel	$\Delta b$ imm	$\Delta b$ gel	$\Delta E$ imm	$\Delta E$ gel	$\Delta OS$ imm	$\Delta OS$ gel
1	1,69	2,13	-0,76	-1,03	-0,85	-0,95	2,04	2,55	0,45	1,03
2	0,43	1,08	0,08	0,92	-1,97	-1,39	2,02	1,99	0,42	0,96
3	0,13	0,85	0,10	-0,80	-1,57	0,01	1,58	1,17	0,42	0,47
4	1,98	3,19	-0,31	-1,65	-0,37	-1,04	2,04	3,74	-0,17	0,72
5	1,35	2,02	-0,52	-0,74	0,05	-1,67	1,45	2,72	1,03	0,93
6	2,19	1,47	0,56	-1,14	-0,96	-1,02	2,46	2,12	0,27	1,11
7	1,17	-0,25	0,46	-0,92	-0,36	-1,54	1,31	1,81	0,91	0,71
8	0,75	2,73	0,50	-0,40	-1,33	-1,81	1,61	3,30	0,28	0,74
9	1,66	0,09	-0,23	-1,04	-0,54	-1,82	1,76	2,10	0,08	0,63
10	0,95	2,09	-0,14	-0,63	-0,70	-1,24	1,19	2,51	0,21	0,32
11	0,13	2,98	-0,83	-1,39	-0,08	-1,03	0,84	3,45	0,05	0,85
12	2,26	1,92	0,19	-0,52	-2,96	-0,78	3,73	2,14	0,84	-0,07
13	1,46	1,80	-0,55	0,02	-1,09	-1,64	1,90	2,44	0,07	0,65
14	1,63	2,52	0,07	-0,68	-2,28	-0,25	2,80	2,62	-0,10	0,75
15	0,00	1,31	-0,32	0,51	-1,17	-0,61	1,21	1,53	0,68	0,46
Media	1,19	1,73	-0,11	-0,63	-1,08	-1,12	1,86	2,41	0,36	0,68
Varianza	0,57	0,98	0,20	0,47	0,71	0,30	0,53	0,49	0,13	0,09
Dev. St.	0,76	0,99	0,44	0,68	0,84	0,55	0,73	0,70	0,37	0,30

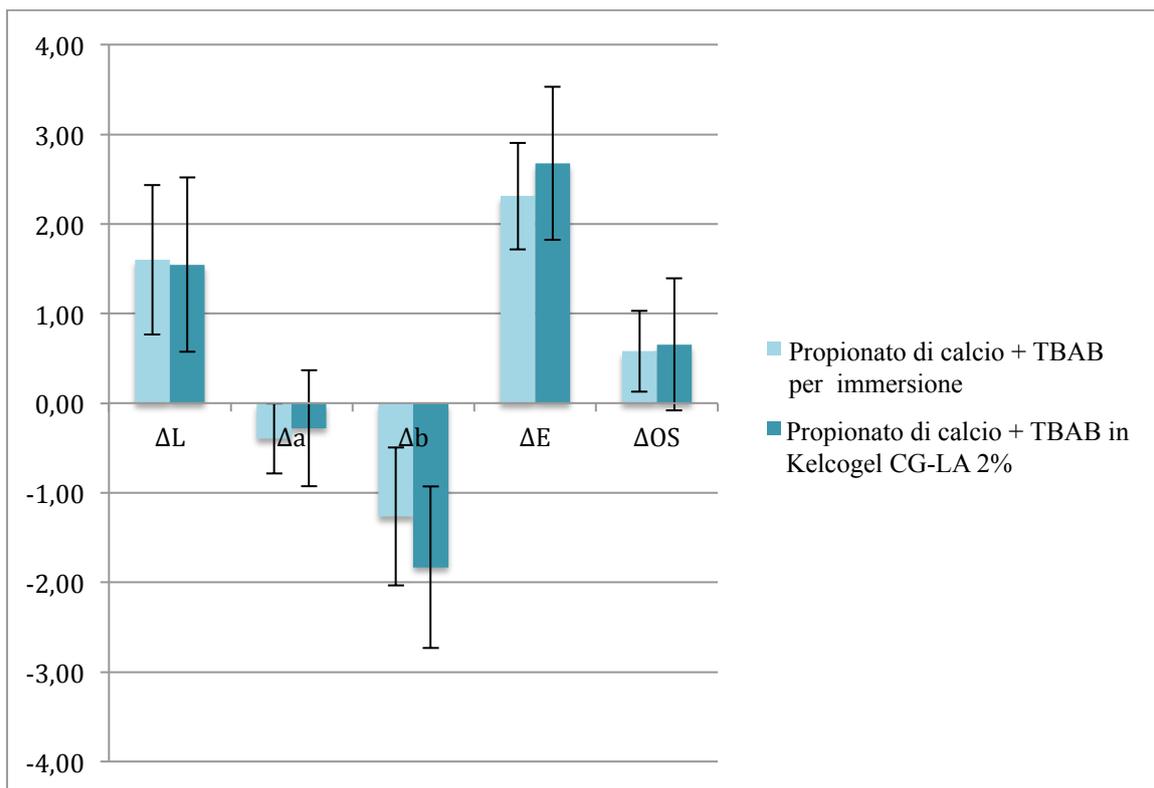
**Tabella 28 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione FAB in seguito al trattamento con propionato di calcio per immersione (imm) e con Kelcogel CG-LA al 2% (gel).**



**Grafico 10 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni colorimetriche e di opacità del campione FAB in seguito al trattamento con propionato di calcio per immersione e con Kelcogel CG-LA al 2%.**

Punto	$\Delta L$ imm	$\Delta L$ gel	$\Delta a$ imm	$\Delta a$ gel	$\Delta b$ imm	$\Delta b$ gel	$\Delta E$ imm	$\Delta E$ gel	$\Delta OS$ imm	$\Delta OS$ gel
1	2,99	1,46	-0,13	0,17	-1,50	-1,92	3,35	2,42	0,05	1,16
2	2,45	0,92	0,09	-0,51	-0,69	-2,33	2,55	2,56	1,43	0,15
3	1,43	3,04	-1,17	-0,33	-1,01	-2,56	2,11	3,99	0,64	0,29
4	1,46	2,47	-0,68	0,32	-2,55	-1,47	3,02	2,89	0,06	0,81
5	1,44	1,06	-1,18	-0,13	-1,22	-4,44	2,23	4,57	1,18	0,87
6	0,61	1,43	-0,48	-1,13	-0,71	-1,40	1,05	2,30	0,81	0,45
7	1,91	2,07	-0,56	0,77	-1,01	-0,75	2,23	2,33	0,26	1,03
8	1,63	0,64	-0,47	0,28	0,31	-1,75	1,72	1,88	0,09	1,98
9	1,98	2,87	-0,45	0,07	-2,14	-1,35	2,95	3,17	0,44	1,41
10	2,64	0,28	-0,24	-1,47	-0,83	-0,57	2,78	1,60	0,89	-0,58
11	1,46	1,03	-0,35	-0,38	-1,94	-2,17	2,45	2,43	0,87	1,28
12	0,22	2,06	-0,11	0,39	-2,33	-1,88	2,34	2,82	1,05	1,22
13	2,05	2,89	0,07	-0,88	-1,25	-1,97	2,40	3,61	0,17	-0,09
14	1,74	0,02	-0,23	-1,12	-0,45	-1,62	1,81	1,97	0,12	-0,57
15	-0,01	0,94	-0,03	-0,27	-1,66	-1,31	1,66	1,63	0,61	0,41
Media	1,60	1,55	-0,39	-0,28	-1,27	-1,83	2,31	2,68	0,58	0,65
Varianza	0,70	0,94	0,15	0,42	0,59	0,81	0,35	0,73	0,20	0,54
Dev. St.	0,84	0,97	0,39	0,65	0,77	0,90	0,59	0,86	0,45	0,74

**Tabella 29 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione FAB in seguito al trattamento con propionato di calcio e TBAB per immersione (imm) e con Kelcogel CG-LA al 2% (gel).**



**Grafico 11 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni colorimetriche e di opacità del campione FAB in seguito al trattamento con propionato di calcio e TBAB per immersione e con Kelcogel CG-LA al 2%.**

Per quanto riguarda i due campioni di carte moderne WHAT e FAB, si osserva che i trattamenti realizzati per contatto con il gel di Kelcogel forniscono variazioni più grandi del colore complessivo ( $\Delta E$ ) e del grado di opacità ( $\Delta OS$ ) rispetto a quelle ottenute utilizzando il metodo che prevede l'immersione dei fogli in vasca.

Solamente nel caso del campione di carta WHAT trattato con sola acqua si ottengono risultati maggiori, in termini di variazioni di  $\Delta E$  e  $\Delta OS$ , con il metodo in immersione rispetto a quello per contatto con il gel (Tabella 24 e Grafico 6).

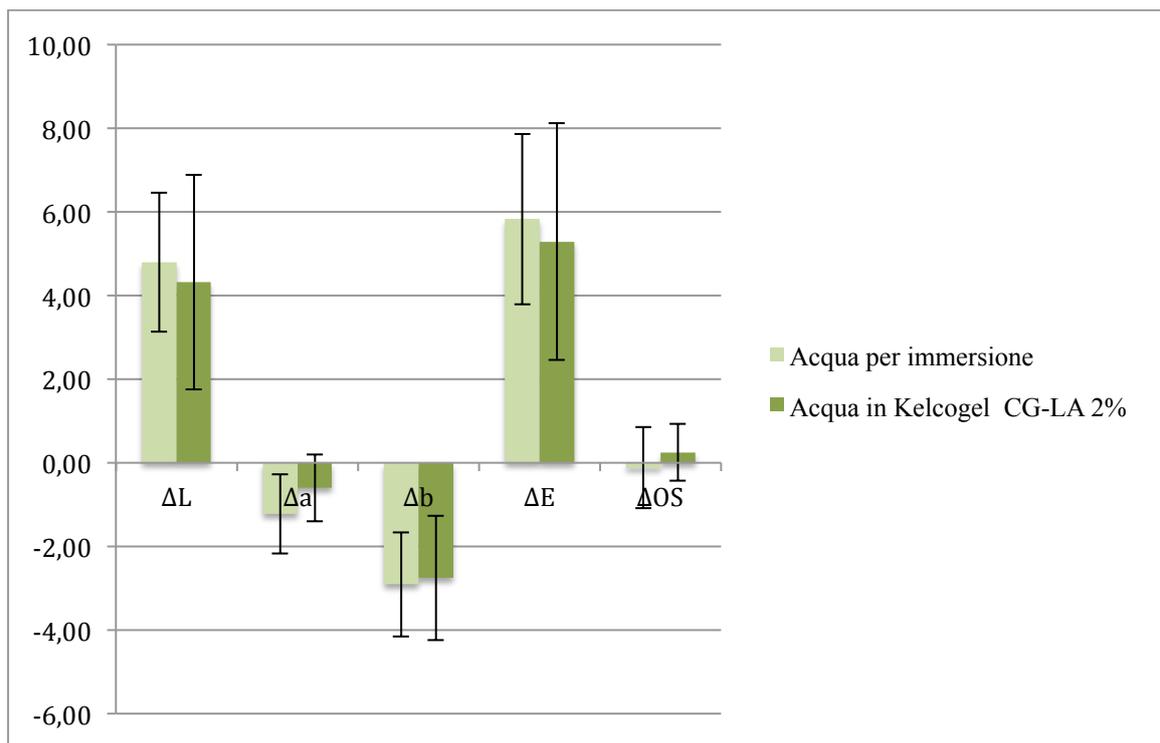
L'andamento della variabile  $\Delta L$  sembra seguire quello delle variazioni complessive di colore  $\Delta E$ ; solo nel caso del campione FAB trattato con la soluzione deacidificante e riducente tale andamento non è rispettato, anche se i valori di  $\Delta L$  per il trattamento in immersione differiscono di poco (0,05) da quelli di  $\Delta L$  relativi all'impiego del gel (Tabella 29 e Grafico 11).

Le variazioni delle coordinate connesse alla tinta delle superfici, misurate prima e dopo i trattamenti ( $\Delta a$  e  $\Delta b$ ), almeno da quanto si osserva dagli istogrammi a barre, non sembrano avere un andamento legato al metodo di stabilizzazione utilizzato, ma piuttosto alle caratteristiche dei campioni.

Quello che appare piuttosto evidente dal confronto tra i vari trattamenti è che, com'era ovvio pensare, l'impiego della sola acqua non produce in nessun caso variazioni di colore e del grado di opacità significative ( $\Delta E < 2$  e  $\Delta OS < 0,5$ ), mentre il ricorso a soluzioni deacidificanti e riducenti ha fornito risultati soddisfacenti anche su campioni moderni, in buono stato di conservazione.

Punto	$\Delta L$ imm	$\Delta L$ gel	$\Delta a$ imm	$\Delta a$ gel	$\Delta b$ imm	$\Delta b$ gel	$\Delta E$ imm	$\Delta E$ gel	$\Delta OS$ imm	$\Delta OS$ gel
1	6,35	7,03	-1,64	-0,75	-3,53	-5,32	7,45	8,85	0,22	-0,12
2	6,95	6,73	-0,93	-1,52	-3,37	-3,88	7,78	7,92	-1,48	-0,61
3	6,98	5,21	-2,43	-1,31	-4,34	-3,09	8,57	6,20	0,34	0,15
4	5,30	7,59	-2,00	-1,33	-4,27	-3,64	7,09	8,52	1,21	0,75
5	6,50	6,20	-2,28	-1,03	-4,56	-4,93	8,26	7,99	-0,88	-0,29
6	6,40	7,93	-1,90	-0,94	-3,04	-4,23	7,34	9,04	-0,18	0,13
7	6,34	6,99	-2,71	-2,28	-5,03	-3,68	8,53	8,22	-0,79	-0,50
8	3,72	3,41	0,07	0,64	-1,25	-0,82	3,93	3,57	-0,25	1,02
9	2,89	0,91	-1,01	-0,54	-1,91	-1,63	3,61	1,94	-1,15	-0,03
10	4,13	1,85	-0,41	-0,26	-2,38	-1,96	4,78	2,71	-0,53	-0,74
11	2,28	1,73	-0,61	0,05	-2,77	-1,29	3,64	2,16	-1,40	-0,11
12	3,73	2,99	-1,92	0,18	-1,18	-2,20	4,36	3,72	1,96	1,43
13	3,16	0,99	-0,02	0,16	-1,45	-2,41	3,48	2,61	0,75	1,21
14	4,29	2,95	-0,09	0,00	-2,32	-0,48	4,88	2,99	0,16	0,70
15	3,00	2,30	-0,54	-0,07	-2,23	-1,79	3,78	2,92	0,22	0,74
Media	4,80	4,32	-1,23	-0,60	-2,91	-2,76	5,83	5,29	-0,12	0,25
Varianza	2,77	6,60	0,90	0,64	1,55	2,20	4,16	8,00	0,94	0,47
Dev. St.	1,66	2,57	0,95	0,80	1,25	1,48	2,04	2,83	0,97	0,68

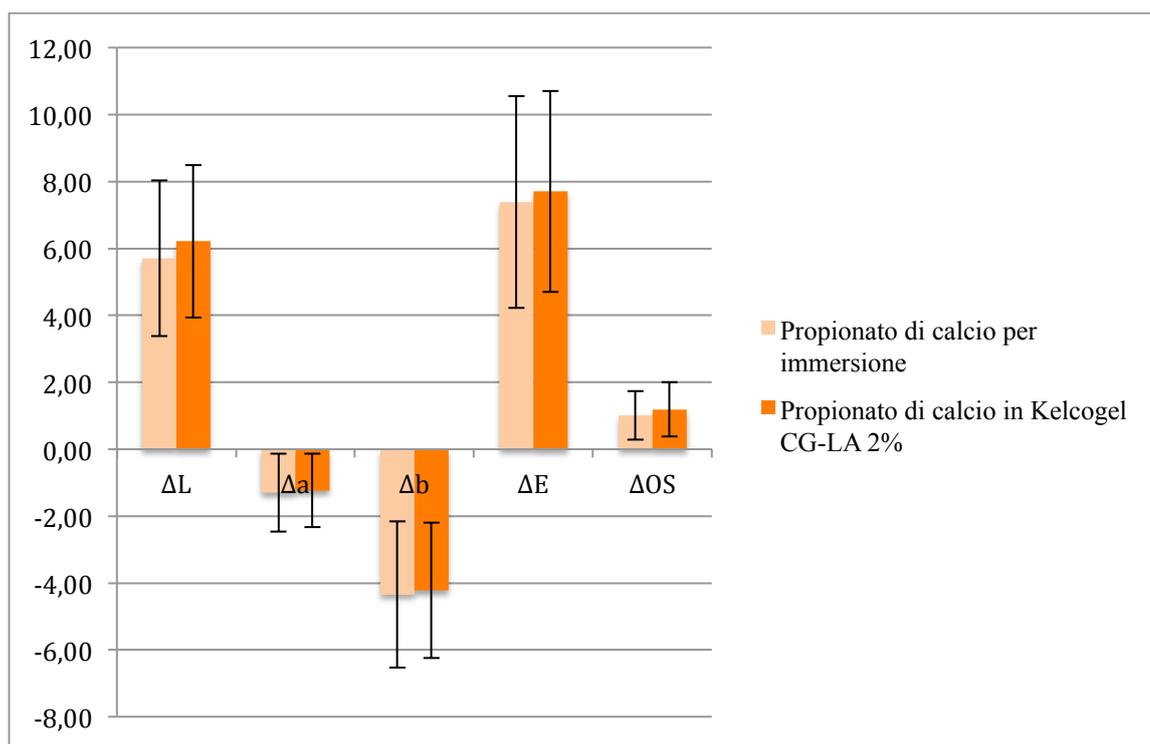
**Tabella 30 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione C1635 in seguito al trattamento con sola acqua per immersione (imm) e con Kelcogel CG-LA al 2% (gel)**



**Grafico 12 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni colorimetriche e di opacità del campione C1635 in seguito al trattamento con sola acqua per immersione e con Kelcogel CG-LA al 2%.**

Punto	$\Delta L$ imm	$\Delta L$ gel	$\Delta a$ imm	$\Delta a$ gel	$\Delta b$ imm	$\Delta b$ gel	$\Delta E$ imm	$\Delta E$ gel	$\Delta OS$ imm	$\Delta OS$ gel
1	7,94	7,53	-1,59	-1,85	-6,04	-6,92	10,10	10,39	1,31	1,20
2	7,14	9,28	-2,76	-1,42	-6,68	-4,80	10,16	10,54	-0,36	1,10
3	8,89	9,39	-2,02	-2,54	-7,49	-6,03	11,80	11,44	1,65	2,34
4	9,00	8,42	-2,92	-2,12	-6,69	-5,49	11,59	10,27	1,33	1,42
5	7,73	8,98	-1,37	-2,50	-7,55	-7,53	10,89	11,98	0,12	-0,39
6	5,16	8,47	-2,69	-2,76	-6,10	-5,27	8,43	10,35	0,84	0,40
7	9,14	7,27	-2,95	-2,55	-4,67	-6,45	10,68	10,05	0,54	1,15
8	3,93	4,56	-0,06	-0,42	-2,59	-3,77	4,71	5,93	0,81	1,77
9	3,78	4,55	-0,86	-1,23	-2,94	-3,63	4,87	5,95	0,73	1,11
10	2,71	4,31	0,12	-0,35	-2,78	-1,68	3,88	4,64	-0,04	0,28
11	4,46	3,84	-0,47	-0,64	-2,75	-3,83	5,26	5,46	1,21	0,21
12	4,39	4,84	0,66	-0,67	-2,91	-1,96	5,31	5,26	1,29	2,48
13	4,66	4,50	-0,88	0,12	-2,23	-1,53	5,24	4,75	2,18	2,07
14	3,75	3,73	-1,12	0,39	-2,44	-2,08	4,61	4,29	1,78	1,56
15	2,96	3,56	-0,64	0,06	-1,30	-2,23	3,30	4,20	1,73	1,11
Media	5,71	6,22	-1,30	-1,23	-4,34	-4,21	7,39	7,70	1,01	1,19
Varianza	5,41	5,20	1,35	1,20	4,76	4,11	10,01	8,99	0,52	0,66
Dev. St.	2,33	2,28	1,16	1,10	2,18	2,03	3,16	3,00	0,72	0,81

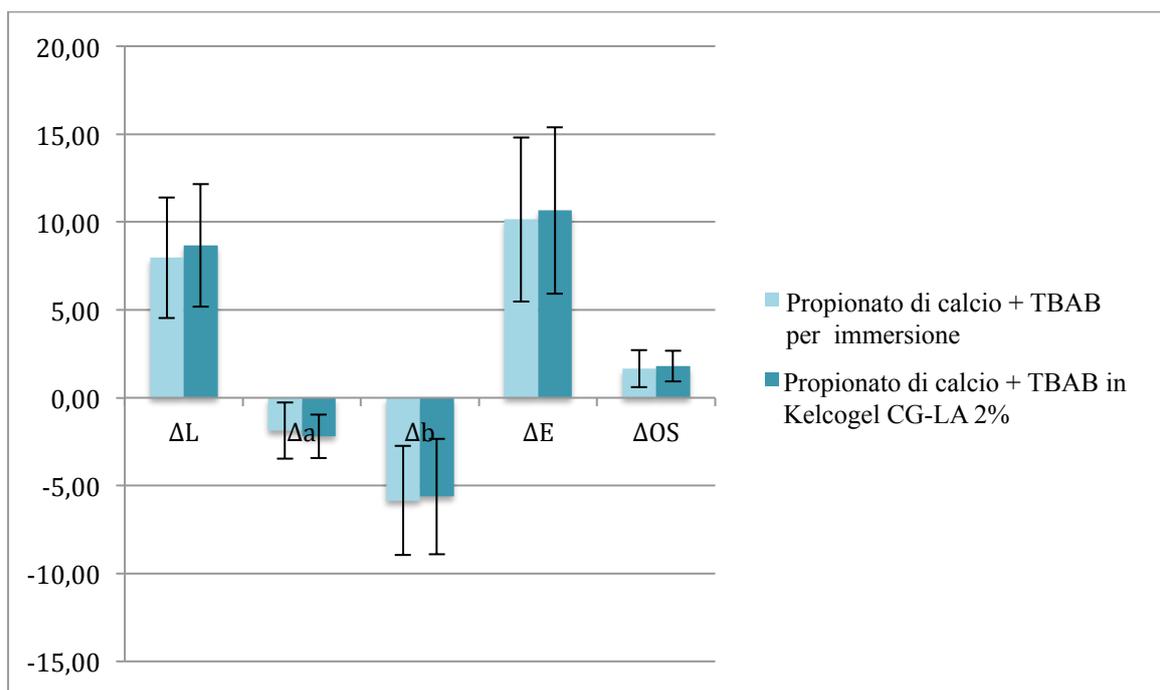
**Tabella 31 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione C1635 in seguito al trattamento con propionato di calcio per immersione (imm) e con Kelcogel CG-LA al 2% (gel).**



**Grafico 13 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni colorimetriche e di opacità del campione C1635 in seguito al trattamento con propionato di calcio per immersione e con Kelcogel CG-LA al 2%.**

Punto	$\Delta L$ imm	$\Delta L$ gel	$\Delta a$ imm	$\Delta a$ gel	$\Delta b$ imm	$\Delta b$ gel	$\Delta E$ imm	$\Delta E$ gel	$\Delta OS$ imm	$\Delta OS$ gel
1	10,68	10,98	-3,22	-3,64	-8,40	-8,87	13,96	14,58	1,17	1,86
2	12,39	12,46	-5,71	-2,37	-8,10	-8,31	15,87	15,16	1,92	2,57
3	10,88	13,78	-1,39	-3,44	-9,76	-9,56	14,68	17,12	2,34	2,56
4	10,50	11,81	-1,66	-3,15	-9,33	-8,26	14,14	14,75	1,91	2,52
5	10,91	12,87	-3,86	-2,97	-9,78	-9,37	15,15	16,19	-0,07	1,73
6	11,77	11,31	-1,92	-4,24	-8,14	10,29	14,44	15,87	-0,24	0,79
7	12,48	11,34	-4,02	-3,68	-8,98	-7,75	15,89	14,22	1,02	1,22
8	4,79	7,70	-0,74	-1,47	-3,31	-2,87	5,87	8,35	2,84	0,80
9	5,43	4,00	-0,26	-1,43	-2,50	-2,65	5,98	5,01	2,02	1,75
10	5,35	5,01	-0,44	-1,89	-3,18	-3,14	6,24	6,21	0,75	-0,06
11	5,12	5,00	-0,76	-1,17	-3,78	-3,58	6,41	6,26	0,91	1,06
12	3,14	6,58	-1,29	-0,79	-2,87	-1,68	4,45	6,84	2,58	2,59
13	5,05	4,63	-1,23	-0,30	-4,64	-1,94	6,97	5,03	3,61	2,74
14	6,71	6,05	-0,97	-1,61	-3,63	-2,35	7,69	6,69	2,21	2,03
15	4,24	6,45	-0,66	-0,89	-1,34	-3,75	4,50	7,51	1,90	2,86
Media	7,96	8,66	-1,88	-2,20	-5,85	-5,62	10,15	10,65	1,66	1,80
Varianza	11,72	12,11	2,54	1,53	9,58	10,76	21,84	22,36	1,13	0,77
Dev. St.	3,42	3,48	1,59	1,24	3,10	3,28	4,67	4,73	1,06	0,88

**Tabella 32 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione C1635 in seguito al trattamento con propionato di calcio e TBAB per immersione (imm) e con Kelcogel CG-LA al 2% (gel)**



**Grafico 14 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni colorimetriche e di opacità del campione C1635 in seguito al trattamento con propionato di calcio e TBAB per immersione e con Kelcogel CG-LA al 2%.**

In seguito ai trattamenti sperimentati, il campione C1635 si presenta, all'osservazione a occhio nudo, evidentemente molto più pulito, con la grande macchia che ne ricopriva quasi metà della superficie ormai poco visibile.

Le variazioni delle proprietà ottiche del supporto cartaceo confermano quest'osservazione.

Proprio perché il campione era molto sporco ed evidentemente la grande macchia era idrosolubile, il solo trattamento di lavaggio con acqua (sia in immersione che con il gel) ha fornito variazioni significative delle variabili  $\Delta E$ ,  $\Delta L$  e  $\Delta b$ . Si nota che, per il trattamento con sola acqua, i valori delle variazioni  $\Delta E$  e  $\Delta L$  ottenuti con il metodo per immersione sono maggiori rispetto a quelli ottenuti utilizzando il Kelcogel (Tabella 30 e Grafico 12); questo può essere dovuto proprio alla natura idrosolubile della macchia di sporco che è stata rimossa più efficacemente con il trattamento più invasivo nei confronti del supporto e che, di conseguenza, ha prodotto incrementi della luminosità e del colore complessivo relativamente maggiori.

Risultati migliori, in termini di variazioni delle proprietà ottiche, sono stati ottenuti rispettivamente con il trattamento di sola deacidificazione e con quello di deacidificazione e riduzione contestuali.

La sola deacidificazione con propionato di calcio ha incrementato i valori di  $\Delta E$ ,  $\Delta L$ ,  $\Delta b$  e  $\Delta OS$  di circa 1-2 unità rispetto al trattamento con sola acqua; l'impiego simultaneo di propionato di calcio e terz-butilamminoborano ha ulteriormente aumentato i valori di  $\Delta E$  e  $\Delta L$  di altre 3-4 unità circa e quelli di  $\Delta b$  e  $\Delta OS$  di circa un'unità.

Verosimilmente, gli incrementi nelle variazioni delle proprietà ottiche dei supporti sono dovuti, non solo alla rimozione della macchia bruna, ma anche ad un'azione chimica dei prodotti deacidificanti e riducenti sul supporto cartaceo che ha prodotto un effetto sbiancante (riduzione della tonalità gialla e aumento della luminosità complessiva).

A dimostrazione dell'efficacia dell'impiego di un supportante rispetto al trattamento per immersione, si osserva nelle rappresentazioni grafiche relative alla Tabella 31 e alla Tabella 32 (Grafico 13 e Grafico 14) che le variazioni maggiori, se pure di poco, di  $\Delta E$ ,  $\Delta L$ ,  $\Delta a$  e  $\Delta OS$  si ottengono proprio con il Kelcogel. Solo le variazioni  $\Delta b$  ottenute con il gel sembrano essere di poco inferiori rispetto a quelle raggiunte mediante immersione in vasca dei supporti.

Per quanto riguarda il grado di opacità della carta, com'è ovvio, questa dipende da diversi fattori e le relazioni tra tali parametri spesso non è semplice. In primo luogo, a parità di altri fattori, l'opacità della carta dipende dalla grammatura di questa: tanto maggiore è la grammatura, tanto maggiore è l'opacità.

A parità di grammatura, invece, l'opacità dipende dalla struttura, dalla composizione e dal colore della carta; ad esempio, una carta composta da cellulosa greggia è più opaca di una bianchita poiché, più intenso è il colore del supporto, tanto maggiore è l'assorbimento della luce. Analogamente, una carta azzurrata, oltre ad essere più bianca, è più opaca poiché il colorante utilizzato come azzurrante assorbe più radiazione nel giallo.

Tutti i fattori strutturali e chimici, legati alla composizione delle materie prime (al loro indice di rifrazione) e al metodo di fabbricazione della carta, influiscono sull'opacità. Ad esempio, più le dimensioni delle particelle di carica sono ridotte e più l'effetto opacizzante è accentuato; analogamente, se l'impasto fibroso è poco raffinato, la carta appare più opaca.

Nel caso del campione C1635, il grado di opacità della carta aumenta con il ricorrere dai trattamenti a base di sola acqua verso quelli di deacidificazione e riduzione simultanei; inoltre, l'impiego del Kelcogel produce variazioni maggiori rispetto ai trattamenti per immersione (Tabella 30-Tabella 32 e Grafico 12-Grafico 14).

Verosimilmente, questo dato è da attribuire a una più efficace deposizione di riserva alcalina nei supporti cartacei da parte del gel rispetto al metodo per immersione poiché le particelle di carica depositate tra le fibre della carta ne aumentano il grado di opacità.

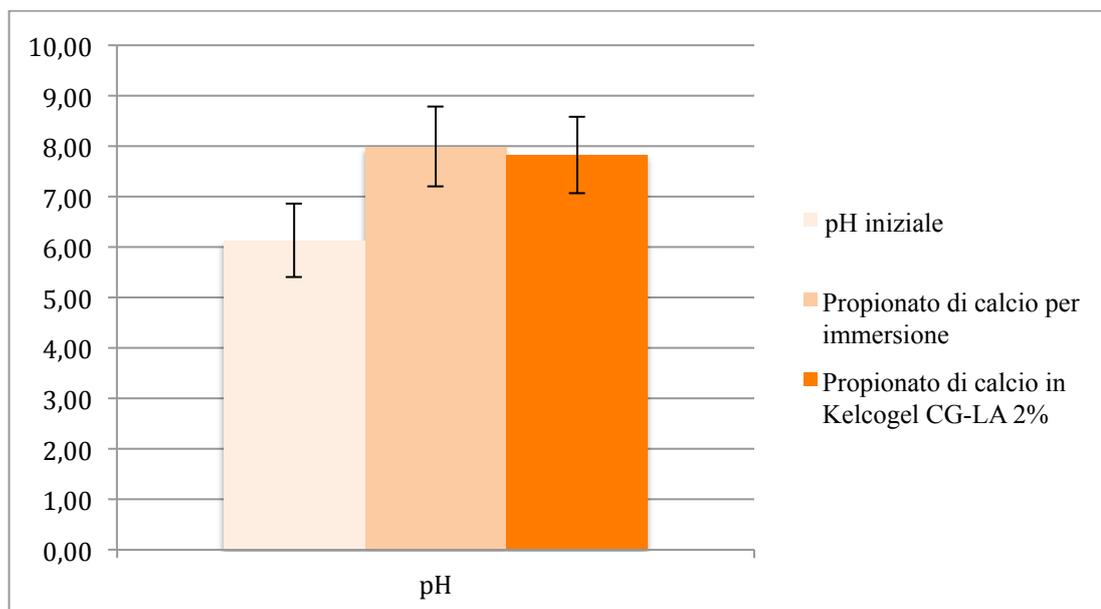
Per analizzare l'eventuale variazione dei valori di pH e del tenore di riserva alcalina sono state realizzate misure prima e dopo i trattamenti di sola deacidificazione<sup>9</sup>. Di seguito sono presentati e discussi i risultati (Tabella 33).

---

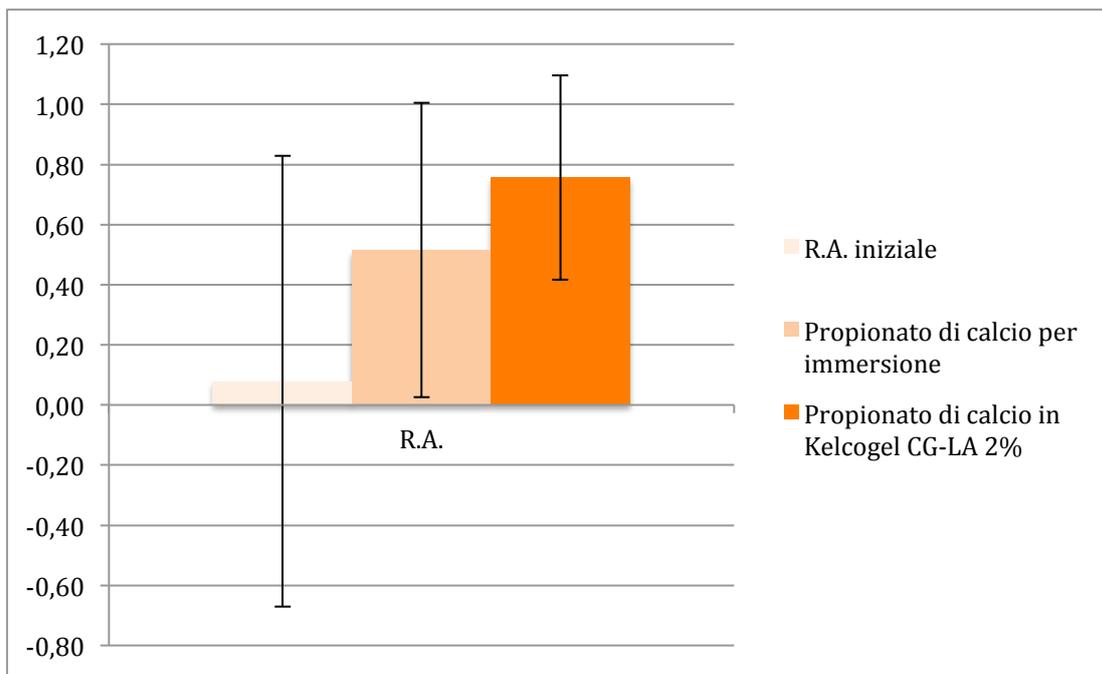
<sup>9</sup> Poiché la riserva alcalina dipende solo dall'impiego del propionato di calcio, le misure di R.A. non sono state previste per i trattamenti che utilizzano solamente l'acqua o che contengono altre sostanze (ad esempio il TBAB) che non influiscono su questa proprietà.

Punto	pH iniziale	R.A. (CaCO <sub>3</sub> %) iniziale	pH dopo imm	pH dopo gel	R.A. (CaCO <sub>3</sub> %) dopo imm	R.A. (CaCO <sub>3</sub> %) dopo gel
1	7,22	0,21	8,04	7,35	-0,36	1,32
2	4,80	-1,03	7,94	6,17	0,18	0,89
3	6,16	-0,10	8,69	8,62	-0,04	0,93
4	6,92	0,95	8,28	8,04	1,46	0,48
5	5,08	0,00	7,74	8,45	0,31	0,41
6	5,60	1,04	7,69	8,14	1,16	0,58
7	6,84	-0,19	6,73	8,23	1,19	0,52
8	7,03	-0,76	8,89	9,39	0,36	0,44
9	5,36	1,61	7,73	6,99	0,31	0,42
10	6,78	0,32	9,93	7,72	0,37	0,39
11	5,85	-0,57	7,56	7,32	0,59	1,02
12	6,13	-0,91	6,80	7,37	0,18	1,34
13	6,19	-0,02	7,72	8,20	0,96	0,73
14	6,20	0,03	8,37	7,50	0,42	1,16
15	5,82	0,60	7,80	7,96	0,64	0,71
Media	6,13	0,08	7,99	7,83	0,52	0,76
Varianza	0,53	0,56	0,63	0,58	0,24	0,11
Dev. St.	0,73	0,75	0,79	0,76	0,49	0,34

**Tabella 33 - Variazioni di pH e R.A. per il campione C1635 in seguito al trattamento con sola acqua per immersione (imm) e con Kelcogel CG-LA al 2% (gel).**



**Grafico 15 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni di pH del campione C1635 in seguito al trattamento con sola acqua per immersione e con Kelcogel CG-LA al 2%.**



**Grafico 16 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni di R.A. del campione C1635 in seguito al trattamento con sola acqua per immersione e con Kelcogel CG-LA al 2%.**

I valori medi di pH, a seguito dei trattamenti di deacidificazione, subiscono un incremento di quasi 2 unità: da  $6,13 \pm 0,73$  a  $7,99 \pm 0,79$  (con il trattamento per immersione) e  $7,83 \pm 0,76$  (con il trattamento con Kelcogel) (Grafico 15).

I valori medi della riserva alcalina subiscono variazioni da  $0,08 \pm 0,75$  (pressoché assente) a  $0,52 \pm 0,49$  (con il trattamento per immersione) e  $0,76 \pm 0,34$  (con il trattamento con Kelcogel) (Grafico 16). Nonostante la stima dell'errore per le misure di R.A. sia relativamente piuttosto grande, il leggero incremento di riserva alcalina dopo i trattamenti di deacidificazione sembra essere anche il responsabile dell'innalzamento dei valori di pH e del sopra citato incremento nel grado di opacità.

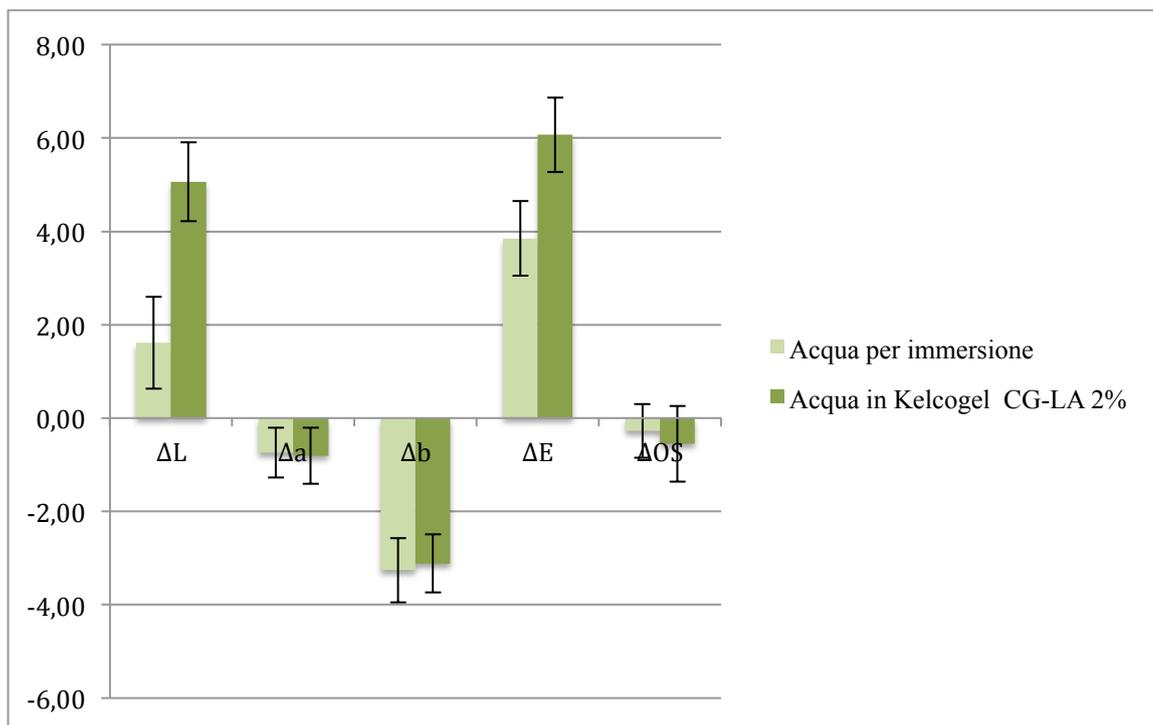
La differenza tra i valori medi di R.A. misurati dopo la deacidificazione eseguita con l'ausilio del gel rispetto a quelli derivanti dal trattamento per immersione, lascia ipotizzare che il primo trattamento sia più efficace nel depositare le particelle di carica alcalina all'interno dei supporti cartacei.

Le considerazioni fatte finora circa le variazioni colorimetriche e di opacità si ripetono anche per gli altri due campioni originali sacrificabili. Di seguito sono riportati i risultati delle misure delle proprietà ottiche di L1751 e L1926.

L'analisi statistica MANOVA sulle variabili pH e R.A., per il confronto tra i due sistemi di trattamento deacidificante sperimentati, ha fornito un valore del parametro  $F$  pari a 1,35 ( $p=0,25$ ); questo conferma che la variabilità tra i due gruppi di misure è maggiore di quella all'interno degli stessi gruppi.

Punto	$\Delta L$ imm	$\Delta L$ gel	$\Delta a$ imm	$\Delta a$ gel	$\Delta b$ imm	$\Delta b$ gel	$\Delta E$ imm	$\Delta E$ gel	$\Delta OS$ imm	$\Delta OS$ gel
1	2,11	5,18	-0,36	-2,19	-3,08	-2,81	3,75	6,29	-0,16	-1,52
2	0,43	5,07	-0,37	-0,05	-3,77	-2,71	3,81	5,75	-0,61	-2,08
3	1,62	5,36	0,10	-1,35	-3,64	-3,37	3,99	6,47	-0,61	-0,97
4	3,12	7,03	-0,90	-1,26	-4,68	-3,08	5,70	7,78	-1,23	0,03
5	2,63	5,12	-0,28	-0,73	-3,91	-4,15	4,72	6,63	-0,98	-0,33
6	0,90	4,68	-1,75	-1,26	-2,31	-3,57	3,03	6,02	-0,33	0,41
7	1,72	3,68	-1,08	-0,39	-3,54	-3,14	4,08	4,85	0,45	-0,20
8	2,89	5,51	-0,46	-0,13	-2,77	-2,59	4,03	6,09	0,28	0,63
9	1,41	6,19	-1,19	-0,34	-2,44	-2,53	3,06	6,70	0,10	-0,25
10	1,66	4,48	-0,85	-1,29	-3,95	-3,22	4,37	5,67	-0,34	-0,15
11	2,54	5,35	-0,53	-1,16	-3,65	-2,84	4,48	6,17	-0,31	-1,01
12	0,83	4,57	-0,30	-0,52	-2,37	-3,06	2,53	5,52	0,12	-0,46
13	0,51	3,76	-1,15	-0,39	-3,17	-3,12	3,41	4,90	-0,58	-1,19
14	2,14	5,31	-1,65	-0,18	-2,64	-4,52	3,78	6,98	0,89	0,44
15	-0,26	4,71	-0,40	-0,86	-2,96	-2,02	3,00	5,20	-0,87	-1,60
Media	1,62	5,07	-0,74	-0,81	-3,26	-3,12	3,85	6,07	-0,28	-0,55
Varianza	0,97	0,72	0,29	0,36	0,48	0,39	0,64	0,63	0,33	0,66
Dev. St.	0,99	0,85	0,53	0,60	0,69	0,63	0,80	0,79	0,57	0,81

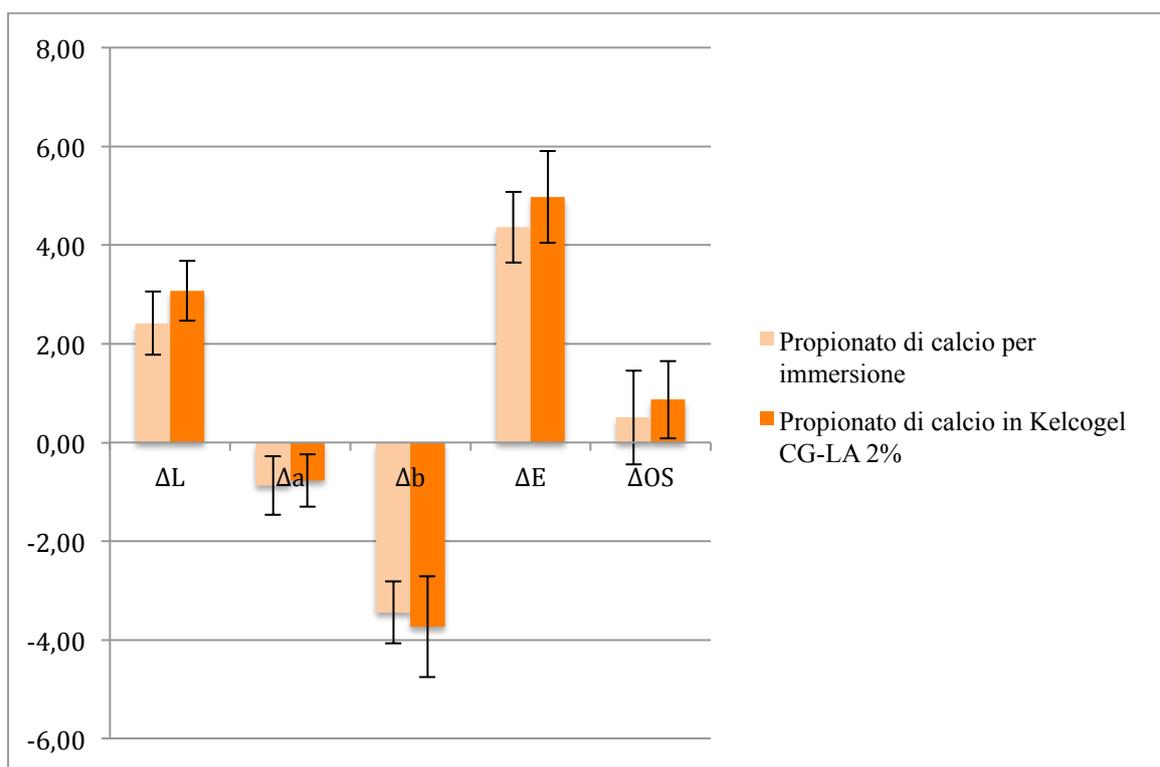
**Tabella 34 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione L1751 in seguito al trattamento con sola acqua per immersione (imm) e con Kelcogel CG-LA al 2% (gel).**



**Grafico 17 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni colorimetriche e di opacità del campione L1751 in seguito al trattamento con sola acqua per immersione e con Kelcogel CG-LA al 2%.**

Punto	$\Delta L$ imm	$\Delta L$ gel	$\Delta a$ imm	$\Delta a$ gel	$\Delta b$ imm	$\Delta b$ gel	$\Delta E$ imm	$\Delta E$ gel	$\Delta OS$ imm	$\Delta OS$ gel
1	2,08	3,32	-1,34	-0,65	-3,03	-3,41	3,91	4,80	-0,44	-0,23
2	2,58	3,26	-1,00	-1,01	-3,23	-2,95	4,25	4,51	0,53	1,19
3	3,40	2,92	-0,95	-0,14	-3,10	-4,69	4,70	5,53	-1,38	0,13
4	2,10	3,84	-1,44	0,03	-3,26	-2,81	4,14	4,76	0,48	1,26
5	1,32	2,44	0,63	-0,70	-3,22	-2,41	3,54	3,50	-0,98	-0,10
6	3,69	3,08	-1,42	-1,27	-4,80	-3,40	6,22	4,76	2,04	1,37
7	2,58	4,22	-0,94	0,23	-3,99	-5,97	4,84	7,31	0,74	1,75
8	2,66	2,12	-0,78	-1,03	-4,65	-3,42	5,41	4,15	1,41	1,34
9	1,78	2,30	-0,17	-0,93	-3,94	-3,51	4,33	4,30	1,56	0,43
10	2,23	2,76	-0,89	-0,46	-2,70	-5,04	3,61	5,76	0,88	1,18
11	2,91	2,58	-0,89	-0,50	-3,27	-4,48	4,47	5,19	1,42	1,48
12	1,70	3,71	-1,34	-1,52	-3,03	-3,19	3,72	5,12	-0,18	-0,38
13	2,39	2,84	-0,76	-0,93	-3,55	-4,07	4,35	5,05	0,43	0,34
14	1,93	3,73	-1,62	-1,61	-2,80	-4,34	3,77	5,94	0,90	2,26
15	2,86	3,02	-0,14	-1,06	-3,07	-2,33	4,20	3,96	0,22	1,01
Media	2,41	3,08	-0,87	-0,77	-3,44	-3,73	4,36	4,98	0,51	0,87
Varianza	0,41	0,37	0,35	0,29	0,40	1,04	0,51	0,86	0,91	0,62
Dev. St.	0,64	0,61	0,59	0,53	0,63	1,02	0,72	0,93	0,95	0,79

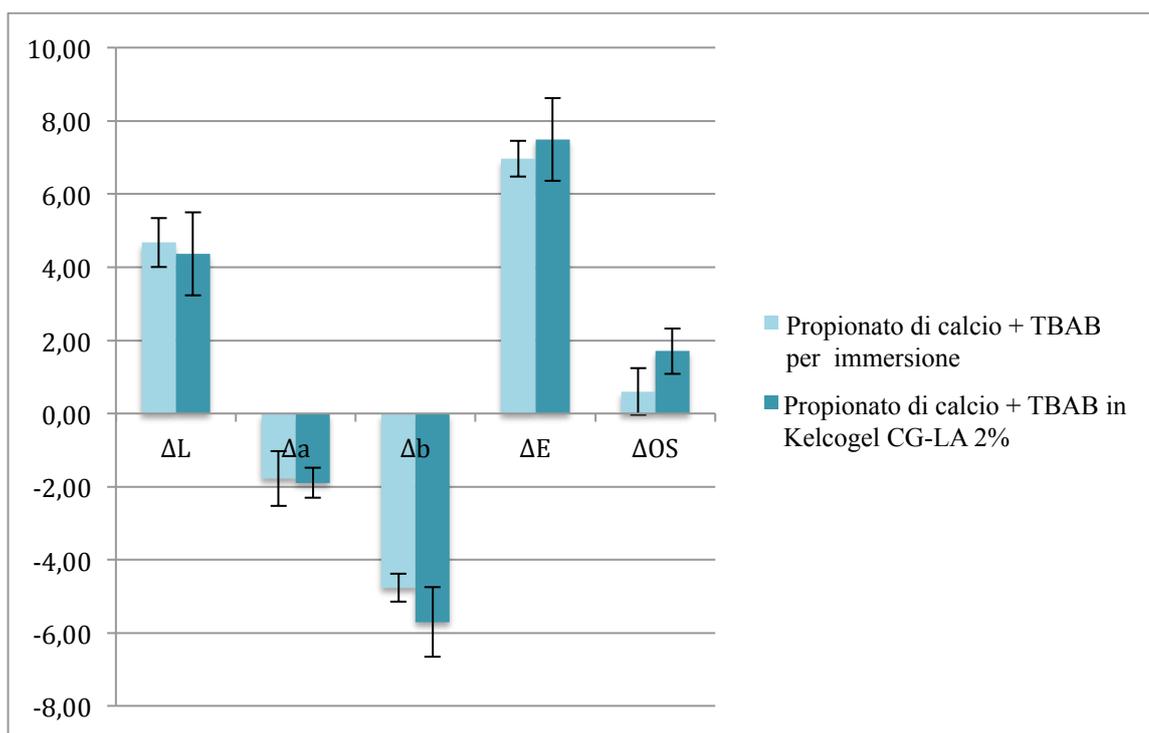
**Tabella 35 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione L1751 in seguito al trattamento con propionato di calcio per immersione (imm) e con Kelcogel CG-LA al 2% (gel).**



**Grafico 18 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni colorimetriche e di opacità del campione L1751 in seguito al trattamento con propionato di calcio per immersione e con Kelcogel CG-LA al 2%.**

Punto	$\Delta L$ imm	$\Delta L$ gel	$\Delta a$ imm	$\Delta a$ gel	$\Delta b$ imm	$\Delta b$ gel	$\Delta E$ imm	$\Delta E$ gel	$\Delta OS$ imm	$\Delta OS$ gel
1	4,91	4,19	-1,16	-1,58	-5,02	-4,24	7,12	6,17	-1,00	1,46
2	4,92	6,08	-1,16	-1,80	-4,64	-6,43	6,86	9,03	0,24	2,10
3	5,95	4,53	-1,30	-1,37	-4,59	-6,58	7,63	8,11	0,59	0,60
4	5,20	2,38	-2,16	-2,30	-4,50	-6,22	7,21	7,05	0,40	1,52
5	4,53	5,11	-2,49	-2,04	-4,21	-6,01	6,67	8,15	-0,08	1,02
6	4,60	4,50	-1,52	-1,60	-5,59	-4,49	7,40	6,56	0,67	2,03
7	4,80	3,88	-1,61	-1,12	-5,12	-5,15	7,20	6,54	0,46	2,91
8	4,03	5,70	-1,22	-2,15	-4,99	-7,00	6,53	9,28	1,49	1,59
9	3,58	4,07	-1,11	-1,87	-4,32	-6,10	5,72	7,57	1,16	2,49
10	5,19	3,09	-2,42	-1,68	-4,22	-6,78	7,11	7,64	0,87	1,63
11	4,93	2,90	-1,98	-2,44	-5,00	-4,09	7,30	5,58	1,09	2,10
12	5,39	4,76	-1,81	-2,22	-4,95	-5,56	7,54	7,65	1,15	1,67
13	4,63	4,90	-0,61	-1,80	-5,01	-4,70	6,85	7,02	0,02	0,78
14	3,72	6,11	-3,52	-2,64	-4,72	-6,49	6,96	9,30	1,25	2,14
15	3,75	3,25	-2,53	-1,79	-4,53	-5,63	6,40	6,74	0,70	1,51
Media	4,68	4,36	-1,77	-1,89	-4,76	-5,70	6,97	7,49	0,60	1,70
Varianza	0,45	1,29	0,57	0,17	0,15	0,92	0,24	1,28	0,41	0,38
Dev. St.	0,67	1,14	0,75	0,41	0,38	0,96	0,49	1,13	0,64	0,62

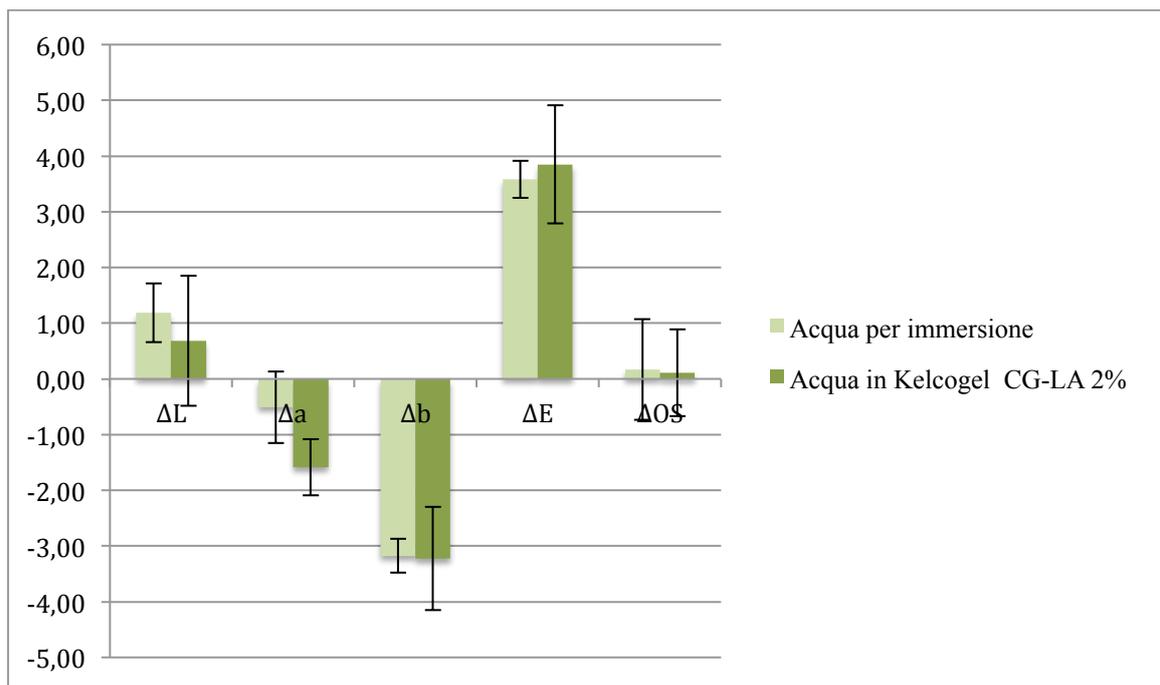
**Tabella 36 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione L1751 in seguito al trattamento con propionato di calcio e TBAB per immersione (imm) e con Kelcogel CG-LA al 2% (gel).**



**Grafico 19 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni colorimetriche e di opacità del campione L1751 in seguito al trattamento con propionato di calcio e TBAB per immersione e con Kelcogel CG-LA al 2%.**

Punto	$\Delta L$ imm	$\Delta L$ gel	$\Delta a$ imm	$\Delta a$ gel	$\Delta b$ imm	$\Delta b$ gel	$\Delta E$ imm	$\Delta E$ gel	$\Delta OS$ imm	$\Delta OS$ gel
1	1,02	0,39	-0,29	-2,42	-3,62	-1,84	3,77	3,06	0,13	1,37
2	2,04	0,44	-0,82	-2,56	-2,32	-4,79	3,20	5,45	-0,33	0,17
3	0,03	1,48	-0,09	-0,27	-3,02	-1,09	3,02	1,86	-0,37	-0,14
4	2,30	1,61	-0,45	-1,29	-3,34	-2,95	4,08	3,60	0,25	0,58
5	1,44	3,42	-1,20	-2,76	-2,63	-3,50	3,23	5,62	-0,95	-1,59
6	1,74	-0,06	-1,80	-2,04	-3,35	-3,53	4,18	4,08	0,27	-0,22
7	0,73	0,10	-2,11	-2,27	-3,82	-3,93	4,42	4,54	-0,83	0,12
8	1,07	0,96	-0,42	-1,31	-2,44	-2,87	2,70	3,30	-0,18	0,96
9	0,62	-1,23	0,58	-1,08	-3,38	-3,12	3,48	3,52	-1,15	-0,75
10	1,57	0,12	0,02	-1,14	-2,84	-3,59	3,25	3,77	0,81	-0,57
11	-0,34	0,70	-1,22	-0,95	-3,48	-2,18	3,70	2,48	1,52	1,28
12	1,77	0,66	-0,23	-1,29	-3,81	-3,01	4,21	3,34	2,22	1,03
13	0,87	0,15	0,77	-1,25	-2,26	-3,80	2,54	4,00	0,11	-1,06
14	1,65	1,77	-0,44	-2,03	-3,60	-4,21	3,98	5,00	-0,28	-0,25
15	1,23	-0,22	0,05	-1,14	-3,76	-3,98	3,96	4,15	1,33	0,75
Media	1,18	0,69	-0,51	-1,59	-3,18	-3,23	3,58	3,85	0,17	0,11
Varianza	0,53	1,17	0,65	0,50	0,31	0,92	0,33	1,06	0,90	0,78
Dev. St.	0,53	1,17	0,65	0,50	0,31	0,92	0,33	1,06	0,90	0,78

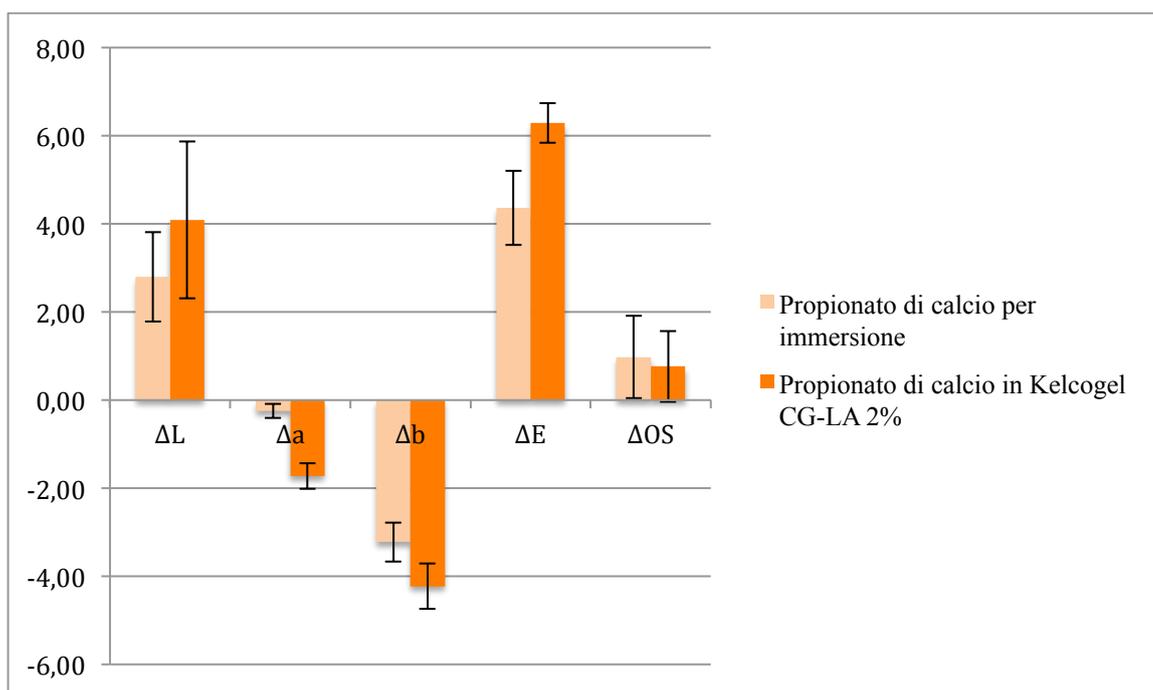
**Tabella 37 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione L1926 in seguito al trattamento con sola acqua per immersione (imm) e con Kelcogel CG-LA al 2% (gel).**



**Grafico 20 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni colorimetriche e di opacità del campione L1926 in seguito al trattamento con sola acqua per immersione e con Kelcogel CG-LA al 2%.**

Punto	$\Delta L$ imm	$\Delta L$ gel	$\Delta a$ imm	$\Delta a$ gel	$\Delta b$ imm	$\Delta b$ gel	$\Delta E$ imm	$\Delta E$ gel	$\Delta OS$ imm	$\Delta OS$ gel
1	2,29	5,15	0,43	-1,31	-3,98	-2,90	4,61	6,05	0,62	1,32
2	2,44	1,71	-0,31	-1,84	-3,25	-5,43	4,08	5,98	2,05	2,09
3	3,60	1,94	-0,80	-1,01	-2,20	-4,57	4,29	5,07	0,07	0,40
4	1,98	3,37	-0,03	-1,44	-3,59	-5,27	4,10	6,42	1,39	2,15
5	2,24	6,46	-0,26	-1,91	-3,34	-3,94	4,03	7,80	0,31	-0,05
6	3,97	5,07	-0,23	-1,67	-3,01	-4,42	4,99	6,93	1,68	0,69
7	2,24	4,98	-1,09	-2,37	-2,02	-4,31	3,21	7,00	0,26	0,96
8	3,14	3,02	0,34	-2,33	-4,14	-4,75	5,21	6,09	1,86	-0,10
9	3,85	2,94	-0,25	-1,96	-4,25	-4,43	5,74	5,67	-1,11	-0,27
10	3,21	4,70	-0,34	-2,23	-3,48	-4,68	4,75	7,00	0,81	0,94
11	1,85	5,15	-0,50	-0,65	-2,69	-2,94	3,30	5,97	2,06	0,62
12	0,93	4,19	0,21	-1,65	-2,56	-3,83	2,73	5,91	1,89	1,25
13	2,15	3,21	-0,46	-2,53	-2,87	-4,30	3,62	5,93	0,14	-0,68
14	3,23	4,61	-0,07	-1,08	-3,58	-3,69	4,82	6,00	0,50	0,08
15	4,85	4,87	-0,33	-1,88	-3,39	-3,93	5,93	6,53	2,10	2,10
Media	2,80	4,09	-0,25	-1,72	-3,22	-4,23	4,36	6,29	0,98	0,77
Varianza	1,02	1,78	0,16	0,30	0,44	0,52	0,84	0,45	0,93	0,80
Dev. St.	1,02	1,78	0,16	0,30	0,44	0,52	0,84	0,45	0,93	0,80

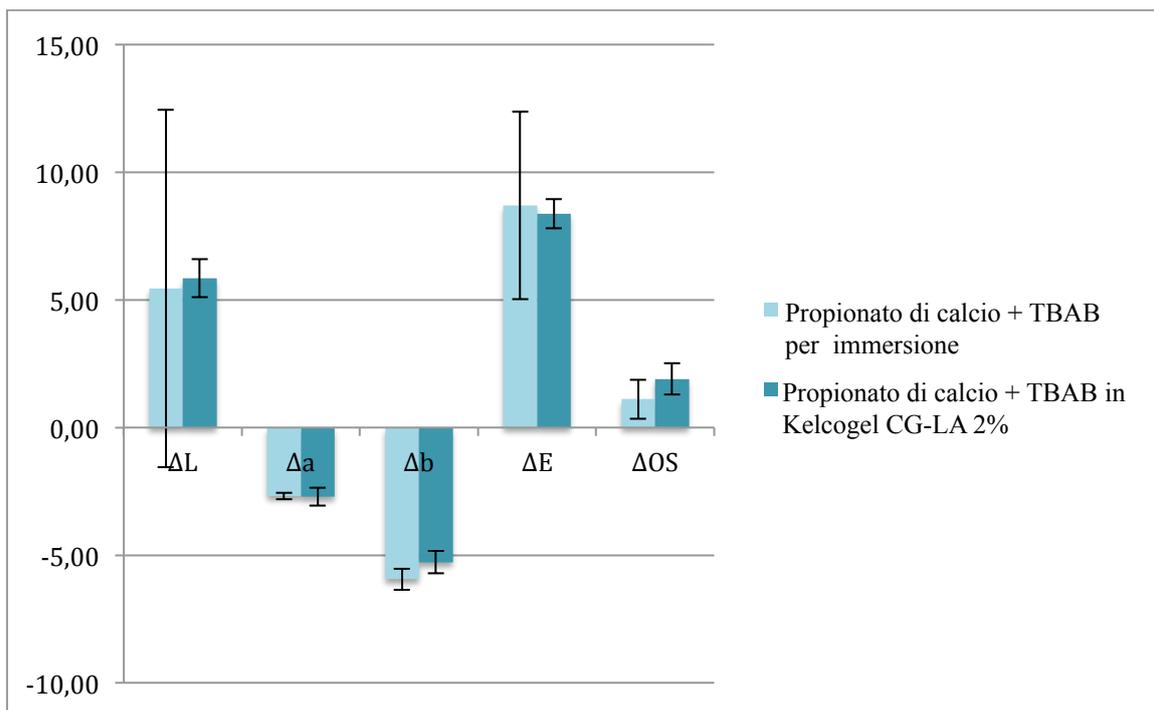
**Tabella 38 - Variazioni colorimetriche e di opacità del campione L1926 in seguito al trattamento con propionato di calcio per immersione (imm) e con Kelcogel CG-LA al 2% (gel).**



**Grafico 21 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni colorimetriche e di opacità del campione L1926 in seguito al trattamento con propionato di calcio per immersione e con Kelcogel CG-LA al 2%.**

Punto	$\Delta L$ imm	$\Delta L$ gel	$\Delta a$ imm	$\Delta a$ gel	$\Delta b$ imm	$\Delta b$ gel	$\Delta E$ imm	$\Delta E$ gel	$\Delta OS$ imm	$\Delta OS$ gel
1	2,04	7,29	-2,01	-2,39	-5,44	-5,62	6,15	9,51	0,39	1,76
2	11,20	5,12	-3,19	-2,48	-6,41	-5,97	13,29	8,25	2,68	2,35
3	7,70	5,81	-2,73	-2,81	-5,61	-4,25	9,91	7,73	-0,62	1,75
4	4,66	6,83	-3,16	-3,10	-5,07	-5,49	7,58	9,30	1,45	2,44
5	6,27	5,58	-2,71	-3,58	-5,95	-6,53	9,06	9,31	0,44	0,70
6	3,05	4,38	-2,59	-2,84	-5,53	-4,23	6,83	6,72	1,17	1,93
7	8,14	5,91	-2,47	-3,04	-5,16	-5,06	9,95	8,35	1,36	1,16
8	3,13	5,35	-2,97	-3,00	-6,20	-5,17	7,55	8,02	0,60	1,58
9	5,57	7,21	-2,21	-1,35	-6,97	-5,15	9,19	8,96	0,17	1,91
10	2,13	5,95	-2,51	-1,61	-5,53	-5,45	6,44	8,23	2,05	2,34
11	6,76	5,94	-2,88	-2,88	-5,74	-5,45	9,32	8,56	1,56	3,12
12	6,36	5,27	-2,99	-2,51	-6,07	-4,51	9,29	7,38	1,80	2,14
13	2,83	4,56	-2,27	-3,27	-5,59	-6,16	6,66	8,33	0,27	1,36
14	7,92	6,06	-2,98	-2,79	-6,71	-4,74	10,80	8,18	1,38	0,58
15	4,01	6,46	-2,60	-3,07	-7,20	-5,34	8,64	8,93	1,93	3,40
Media	5,45	5,85	-2,68	-2,71	-5,95	-5,27	8,71	8,38	1,11	1,90
Varianza	7,00	0,74	0,12	0,35	0,41	0,44	3,68	0,57	0,77	0,62
Dev. St.	7,00	0,74	0,12	0,35	0,41	0,44	3,68	0,57	0,77	0,62

**Tabella 39 -** Variazioni colorimetriche e di opacità del campione L1926 in seguito al trattamento con propionato di calcio e TBAB per immersione (imm) e con Kelcogel CG-LA al 2% (gel).



**Grafico 22 -** Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni colorimetriche e di opacità del campione L1926 in seguito al trattamento con propionato di calcio e TBAB per immersione e con Kelcogel CG-LA al 2%.

Nel caso dei campioni L1751 e L1926 sottoposti a deacidificazione si osserva che l'incremento in luminosità ( $\Delta L$ ) e variazioni  $\Delta E$ , a spese della diminuzione dell'ingiallimento della carta ( $\Delta b$ ), è superiore rispetto alle misure eseguite dopo il semplice lavaggio dei campioni.

Dal confronto tra le coordinate  $L^*$  e  $b^*$  delle misure eseguite prima e dopo i trattamenti, rispetto alla variazione complessiva del colore  $\Delta E$ , si evince che l'effetto prodotto dalla deacidificazione e dalla riduzione sul campione fatto di pasta chimica (L1751) non riguarda tanto la coordinata  $L^*$ , che migliora solo leggermente, ma l'azione pulente di rimozione dei gruppi cromofori si manifesta in una variazione evidente della coordinata  $b^*$  ( $\Delta b > -4$ ).

Contrariamente, per il campione L1926, contenente lignina (pasta meccanica), l'effetto del trattamento di deacidificazione e riduzione ha ripercussioni anche sulla coordinata  $L^*$ .

L'andamento dei risultati ottenuti in termini di variazioni di colore e opacità è rispettato anche confrontando le misure eseguite per i trattamenti in immersione con quelle realizzate per i metodi con il Kelcogel. Uniche eccezioni a quest'ultima considerazione sono rappresentate dal caso del campione L1751, trattato con la soluzione deacidificante e riducente al tempo stesso, per il quale le variazioni di luminosità sono leggermente maggiori con il trattamento eseguito per immersione (Tabella 35 e Grafico 17). Per il campione C1926, i risultati migliori in termini di variazioni di  $\Delta E$  e  $\Delta OS$  sono stati ottenuti con la soluzione deacidificante e riducente (Tabella 39 e Grafico 22).

Di seguito (Figura 21-Figura 24) sono riportate le scansioni digitali di due pagine del volume L1926, acquisite prima e dopo i trattamenti di deacidificazione e riduzione simultanei, eseguiti per immersione e per contatto con Kelcogel CG-LA al 2%.

Poiché le variazioni di  $\Delta E$  eccedono il limite delle due unità, i risultati del trattamento di restauro sono visibili anche ad acchio nudo.

Il y avait deux autres brigades  
Et leur chef Koukhar (1) l'estimait ;  
Ces braves répandaient l'épouvante  
Le sang des chrétiens coula à flots.

Koukhar se leva ; Babo honteuse s'habilla précipitamment.  
Géoul se trottait les mains, molles de sang, et ne savait que dire.

— Ouf, murmura-t-il enfin d'une voix enrouée, nous en avons  
vu maintenant de toutes les couleurs !

Koukhar le regarda avec une expression de haute colère.

— Silence ! cria-t-il, sermons de policier !

— Comrades, il est temps de nous en aller, dit Bakmatof, le  
comrade commissaire est fatigué...

Koukhar ne regarda plus ses lettres. Poutjaïef restait à chuchoter,  
sans faire attention à personne. Seul Ouentof, resta à l'écart. Il  
se tenait penché au-dessus de Pierre et les paroles de paroles  
maladroites passaient sur son beau visage. Ayant fini de jouer  
Poutjaïef se leva. Ouentof se dirigea vers la porte. Il ne resta dans  
la pièce que Poutjaïef et Koukhar.

— Comrade, je vous prie de rester, dit Koukhar.

Poutjaïef le regarda, comme si la place qu'il occupait était vide,  
et il dit d'une voix tranquille.

— Il est écrit dans la Loi : « et le meilleur d'entre les Goytes,  
tu le ! » Est-ce que celui-là, ajouta-t-il en montrant des points le  
café, était parmi les meilleurs ?... Vous n'êtes évidemment pas  
lui !...

Et Poutjaïef sortit.

— Comrade ! s'écria Koukhar, allons ensemble à la Tchika.

— Une autre fois, comrade, répondit Poutjaïef d'un ton glou-  
glou. Je n'y suis pas depuis aujourd'hui ; je n'ai pas l'honneur  
votre.

IV

Trotsky passait en revue au Champ-de-Mars les troupes de la  
garde de Pétrograd. Il s'apprêtait à choisir des cadres pour les  
envoyer sur le front de Crimée.

(1) Koukhar était un communiste du XVI<sup>e</sup> siècle et eut le sang  
des martyrs vers le Moscou. Il peut avoir été le père  
d'un le Tchika. (R. U. S.)

Figura 21 - L1926 pag 621 prima del trattamento con propionato di calcio e TBAB per immersione.

6

Il y avait deux autres brigades  
Et leur chef Koudtyar (1) l'étonnait ;  
Ces hommes répondaient l'épouvanté  
Le sang des chrétiens coula à flots.

Kergkof se leva ; Baby honteuse s'habilla précipitamment.  
Goulou se frotta les mains, moines de sang, et ne sut que dire.

— Oui, murmura-t-il enfin d'une voix avouée, nous en avons  
vu maintenant de toutes les couleurs !

Kergkof le regarda avec une expression de haine muette.

— Silence ! hurla-t-il, sembler de parler !

— Camarades, il est temps de nous en aller, dit Baïkmatof, le  
camarade commissaire est fatigué...

Kergkof ne tint pas ses lèvres. Poljanski continua à chanter,  
sans faire attention à personne. Seul Oustrouf, resta à l'écouter. Il  
se tenait penché au-dessus de joues et les paroles de paroles  
raisonnées passaient sur ses yeux rieurs. Apres lui de jouer  
Poljanski se leva. Oustrouf se dirigea vers la porte. Il ne resta dans  
la pièce que Poljanski et Kergkof.

— Camarade, je vous prie de rester, dit Kergkof.

Poljanski le regarda, comme si la place qu'il occupait était vide,  
et il dit d'une voix tranquille.

— Il est écrit dans la Loi : « et le meilleur d'entre les Goyim,  
ton le ! » Est-ce que celui-là, ajouta-t-il en montrant des yeux le  
cadavre, était parmi les meilleurs ?... Vous n'êtes réellement pas  
Just ?...

Et Poljanski sortit.

— Camarade ! s'écria Kergkof, allons ensemble à la Tchika.

— Une autre fois, camarade, répondit Poljanski d'un ton glau-  
ciel. Je n'y suis pas disposé aujourd'hui ; je n'ai pas l'honneur  
voulu.

#### IV

Trotzky passait en revue au Champ-de-Mars les troupes de la  
garaison de Pétrougrad. Il s'apprêtait à choisir des unités pour les  
envoyer sur le front de Crimée.

(1) Koudtyar était un communiste du XVI<sup>e</sup> siècle et auteur de  
sang les compagnons pour de Moscou. Il passa pour avoir été le frère  
d'un le Tardif. (R. G.)

Figura 22 - L1926 pag 621 dopo il trattamento con propionato di calcio e TBAB per immersione.

5

Le premier qui eut été Sakhsatof ; les jeunes gens n'y étaient plus, Golsch se joignit au chœur de ses voix charmantes, et des larmes coulaient sur ses joues.

— Et tu n'obtiens rien... ?

Tous chantaient mélancoliquement, seul Kergilof qui remplissait la salle de long en large. C'était la première fois qu'il rencontrait un homme qui ne s'éloignait pas devant sa vulgarité, et Kergilof se sentit le roi du monde.

Pourquoi chantait maintenant le chœur de la Volga.

Le long des bois que la Volga traverse

et les hôtes se joignirent à ce chœur sans attendre qu'on les y invitât. Les accents puissants envahirent toute la salle ; les yeux mêmes semblaient frissonner.

La tempête souffle le nord,  
L'ouragan descend du sud.  
La Volga bouillonne sous le ciel...

Kergilof cependant marchait de long en large devant les portraits d'ancêtres, et il lui semblait que les yeux de ces portraits suivaient ses mouvements. Il prit une prise de cigarette et son état nerveux ne fit qu'empirer. Il crut entendre distinctement les voix de tous les sexes se joindre aux voix de ses hôtes, ils chantaient avec eux ces chants nationaux qu'il avait appris. Il promena autour de lui un regard circulaire et vit que les gens de service chantaient également. Le jeune social qui avait vécu le vie à Poutjaïef avait pu se livrer à sa joie et se joindre d'une voix amère aux autres, avec une expression de bonheur, en ouvrant largement ses yeux gris.

— Ah ! et toi aussi, nouvelle ! cria Kergilof ; il sortit rapidement l'un des livres reliés qu'il portait à la main, et les jeta directement dans la bouche du social.

Celui-ci eut un hoquet, un sanglot étouffé et retourna à la réserve, hochant de sa tête le coin du diable. Au lieu de la bouche ou au vil qu'un être humain, d'un jadis, avec ses sourires de rouquin, un torrent de sang noir et épais.

Figura 23 - L1926 pag 619 prima del trattamento con propionato di calcio e TBAB in Kelcogel CG-LA al 2%.

5

Le premier qui venait habbonatof; les jeunes gens s'y tenaient plus, ils se joignaient au chœur de sa voix chevrotante, et des larmes coulaient sur ses joues.

— Et tu n'obtiendras rien... !

Tous chantaient maintenant, sauf Kergkof qui regardait la salle de long en large. C'était la première fois qu'il rencontrait un homme qui ne fléchissait pas devant sa volonté, et Kergkof se sentit le rage au cœur.

Poltjatal chantait maintenant le chant de la Volga.

Le long des bords que la Volga roule

et les bûches se joignaient à ce chœur sans attendre qu'on les y invitât. Les accents puissants scabillaient tous les cœurs; les yeux mêmes semblaient danser.

La tempête domine le fleuve.

L'ouragan descend du nord.

La Volga bouillonne ténébreuse...

Kergkof stupéfait marchait de long en large devant les portraits d'ancêtres, et il lui semblait que les yeux de ces portraits suivaient ses mouvements. Il prit une prise de nicotine et son état s'éleva un peu qu'empire. Il vint entendre distinctement les voix de tous les côtés se joindre aux voix de ses hôtes, ils chantaient avec eux ces chants sublimes qu'il avait entendus. Il promena autour de lui un regard circulaire et vit que les gens de service chantaient également. Le jeune soldat qui avait vué le vieil Poltjatal avait posé sa bouteille et se joignait d'une voix sonore aux autres, avec une expression de bonheur, en ouvrant largement ses yeux gris.

— Ah ! et toi aussi, comme ! hein, Kergkof; il sortit rapidement l'un des morceaux de papier qu'il portait à sa ceinture, et tira directement dans la bouche du soldat.

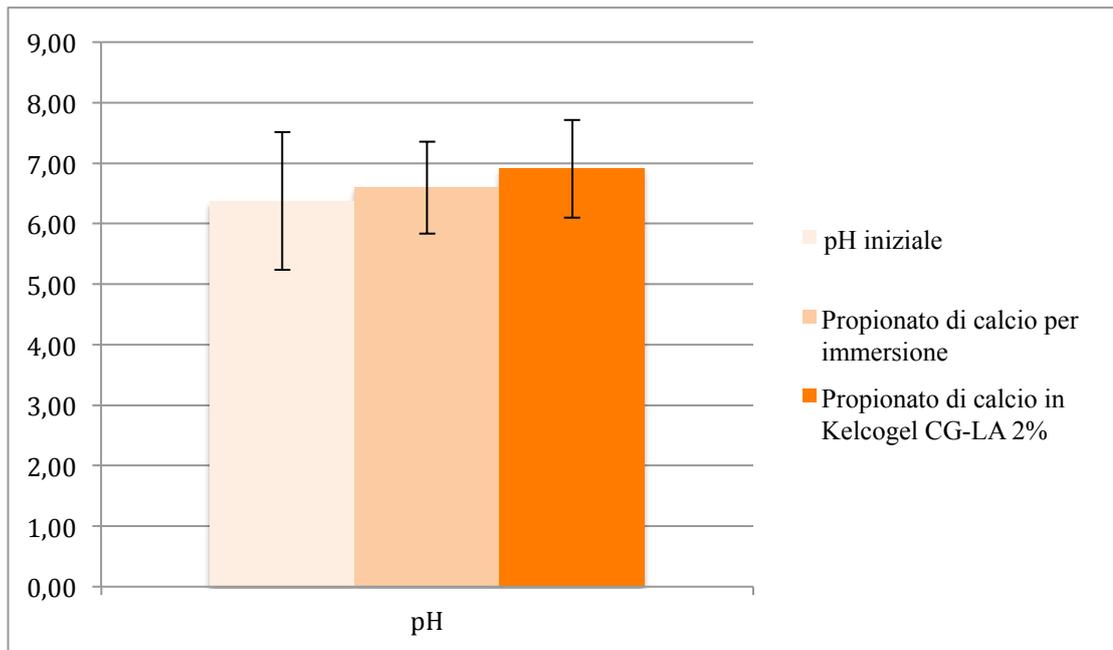
Celui-ci eut un hoquet, un sanglot étouffé et tomba à la renverse, haletant de sa langue le coin de sa bouche. Au lieu de la bouche on ne vit qu'un trou sombre, d'où jaillissait, avec un sursaut de rouille, un torrent de sang noir et épais.

Figura 24 - L1926 pag 619 dopo il trattamento con propionato di calcio e TBAB in Kelcogel CG-LA al 2%.

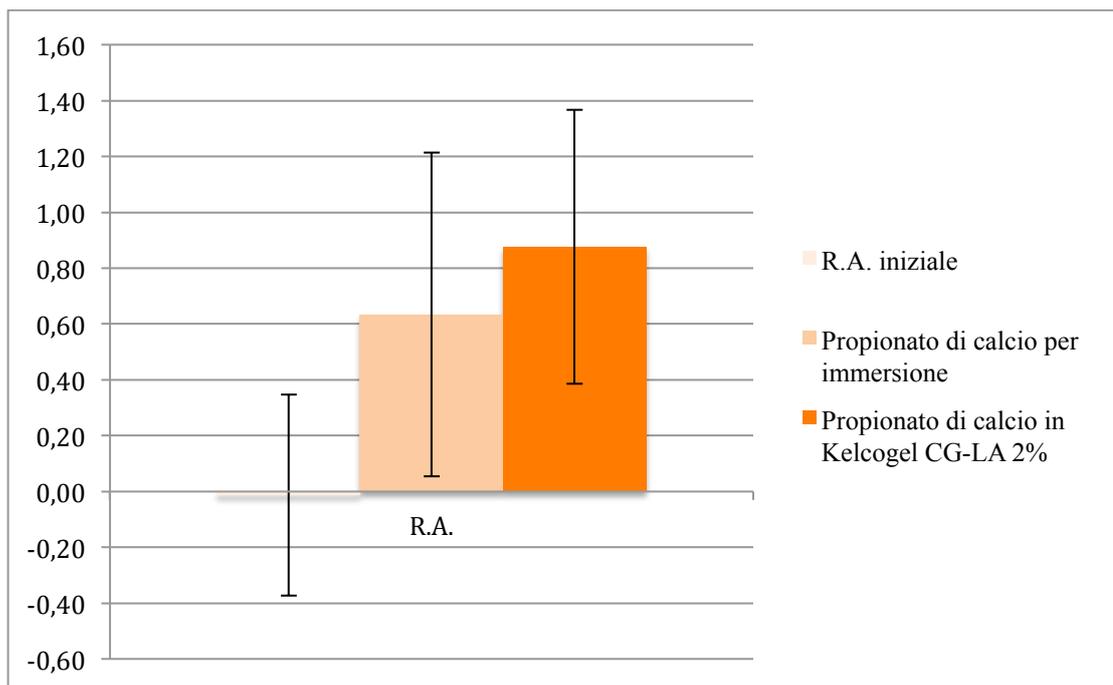
Alle misurazioni delle proprietà ottiche dei campioni sacrificabili L1751 e L1926, sottoposti a trattamento deacidificante, è seguito il confronto tra le misure di pH e riserva alcalina realizzate prima e dopo ogni trattamento (Tabella 40 e Tabella 41).

Punto	pH iniziale	R.A. (CaCO <sub>3</sub> %) iniziale	pH dopo imm	pH dopo gel	R.A. (CaCO <sub>3</sub> %) dopo imm	R.A. (CaCO <sub>3</sub> %) dopo gel
1	6,26	-0,16	5,20	4,55	0,23	0,47
2	7,29	0,08	8,21	7,58	0,33	0,77
3	5,11	-0,91	6,55	7,08	0,59	0,50
4	4,78	0,22	6,24	7,44	1,07	1,36
5	5,83	0,02	6,37	7,61	0,68	1,02
6	6,74	0,29	6,32	6,78	0,91	0,74
7	5,86	0,36	6,39	6,83	0,67	1,35
8	7,78	0,06	6,91	6,78	0,70	0,40
9	7,23	-0,13	6,59	7,06	1,64	0,02
10	8,65	-0,16	6,21	6,49	-0,86	0,32
11	6,31	0,36	7,04	7,25	0,45	1,01
12	7,13	0,32	5,91	5,93	0,05	1,70
13	5,44	-0,65	6,09	7,64	0,85	1,31
14	4,64	0,06	8,04	7,60	1,01	0,66
15	6,62	0,05	6,87	7,02	1,19	1,51
Media	6,38	-0,01	6,60	6,91	0,63	0,88
Varianza	1,29	0,13	0,58	0,65	0,33	0,24
Dev. St.	1,14	0,36	0,76	0,81	0,58	0,49

**Tabella 40 - Variazioni di pH e R.A. per il campione L1751 in seguito al trattamento con sola acqua per immersione (imm) e con Kelcogel CG-LA al 2% (gel).**



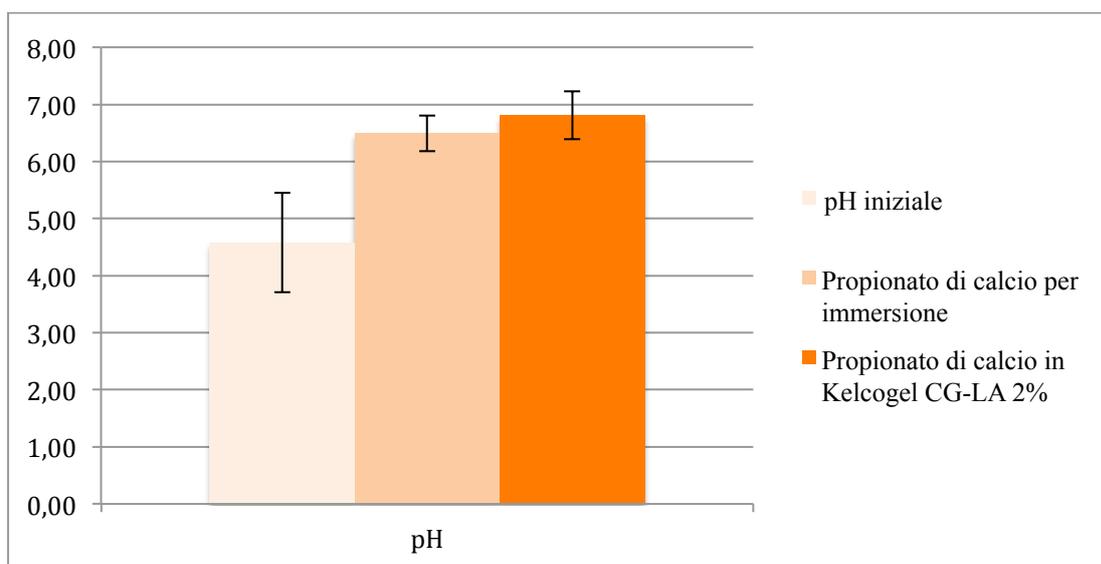
**Grafico 23 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni di pH del campione L1751 in seguito al trattamento con sola acqua per immersione e con Kelcogel CG-LA al 2%.**



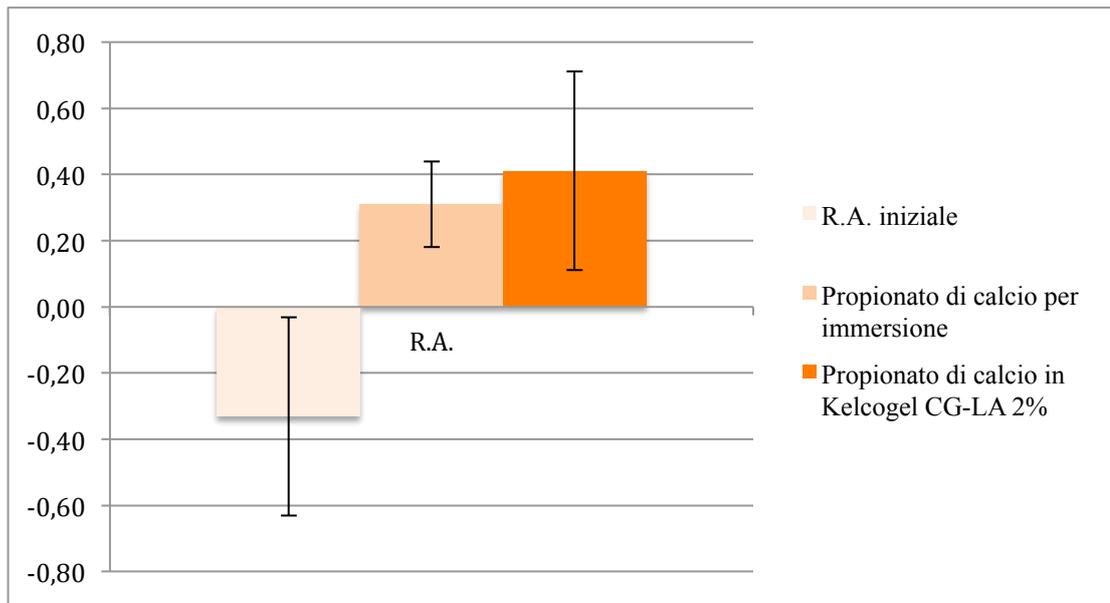
**Grafico 24 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni di R.A. del campione L1751 in seguito al trattamento con sola acqua per immersione e con Kelcogel CG-LA al 2%.**

Punto	pH iniziale	R.A. (CaCO <sub>3</sub> %) iniziale	pH dopo imm	pH dopo gel	R.A. (CaCO <sub>3</sub> %) dopo imm	R.A. (CaCO <sub>3</sub> %) dopo gel
1	3,46	-0,31	6,01	7,97	0,18	0,22
2	6,08	0,16	6,56	6,85	-0,27	0,20
3	4,02	-0,24	6,61	6,31	1,25	1,15
4	5,01	0,67	6,92	7,28	0,22	0,21
5	5,47	-0,49	7,10	5,65	0,52	1,40
6	4,26	-1,37	6,09	7,06	0,06	-0,04
7	3,63	-0,31	6,66	7,50	0,26	-0,32
8	4,91	-0,19	5,76	5,93	0,49	0,67
9	4,50	-0,04	6,57	6,70	-0,13	0,48
10	3,70	-0,45	7,82	7,47	0,37	1,01
11	3,83	0,17	6,48	7,18	0,34	-0,04
12	6,53	-0,79	5,66	6,23	0,70	1,21
13	4,97	-1,10	6,42	6,94	0,17	0,06
14	4,73	-0,92	5,93	6,15	0,33	-0,18
15	3,60	0,25	6,78	6,95	0,16	0,13
Media	4,58	-0,33	6,49	6,81	0,31	0,41
Varianza	0,87	0,30	0,31	0,42	0,13	0,30
Dev. St.	0,87	0,30	0,31	0,42	0,13	0,30

**Tabella 41 - Variazioni di pH e R.A. per il campione L1926 in seguito al trattamento con sola acqua per immersione (imm) e con Kelcogel CG-LA al 2% (gel).**



**Grafico 25 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni di pH del campione L1926 in seguito al trattamento con sola acqua per immersione e con Kelcogel CG-LA al 2%.**



**Grafico 26 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni di R.A. del campione L1926 in seguito al trattamento con sola acqua per immersione e con Kelcogel CG-LA al 2%.**

La deacidificazione realizzata per contatto con il Kelcogel ha incrementato i valori medi di pH del campione L1751 da  $6,38 \pm 1,14$  a  $6,91 \pm 0,81$  e quelli di L1926 da  $0,58 \pm 0,87$  a  $6,81 \pm 0,42$ . Dopo i trattamenti di deacidificazione i valori di pH misurati non eccedono le 8 unità, soglia oltre la quale l'idrolisi può innescare meccanismi di auto-ossidazione della cellulosa [59].

La riserva alcalina, inizialmente non presente in nessuno dei due campioni presi in considerazione<sup>10</sup>, subisce un innalzamento fino a valori medi pari a  $0,88 \pm 0,49$  per il campione L1751 e fino a  $0,41 \pm 0,30$  per L1926, entrambi trattati con il gel.

Come si evince dalle tabelle (Tabella 40 e Tabella 41) e dai relativi grafici (Grafico 23-Grafico 26), il trattamento di deacidificazione eseguito per contatto con Kelcogel CG-LA 2% fornisce un incremento di valori di pH confrontabile con quello ottenuto tramite l'immersione delle carte nella soluzione deacidificante.

L'analisi statistica MANOVA sulle variabili pH e R.A., per il confronto tra i due sistemi di trattamento deacidificante sperimentati, ha fornito un valore del parametro  $F$  pari a 0,19 ( $p=0,14$ ) per L1751 e pari a 1,33 ( $p=0,30$ ) per L1926. Questi dati indicano che, nel caso di L1751, non c'è stata una sostanziale differenza di efficacia tra i due metodi di deacidificazione; al contrario, per L1926, si osserva una significativa variabilità tra i gruppi di distribuzioni relativi al trattamento per immersione rispetto a quello eseguito per contatto con il gel di Gellano.

Sebbene i due risultati siano comunque equiparabili, si può notare che il metodo di deacidificazione per contatto con il gel rigido, come già osservato anche per il campione C1635, fornisce un apprezzabile incremento nel valore della riserva alcalina.

<sup>10</sup> I valori negativi ottenuti dalla formula presentata nel §8.5.3 sono da intendersi come assenza di R.A.

Verosimilmente, questo risultato può essere spiegato con il fatto che, nel caso del trattamento in immersione, i sali alcalini, essendo parzialmente risolubilizzati nella soluzione acquosa, non possono essere trattenuti tra le fibre della carta in maniera ugualmente efficace rispetto al metodo per contatto. Di conseguenza, il metodo che impiega il gel rigido come supportante è in grado di rilasciare nei supporti di carta una percentuale di riserva alcalina relativamente maggiore.

Il trattamento simultaneo di riduzione e deacidificazione presenta gli stessi effetti in termini di variazioni di valori di pH e di riserva alcalina.

I risultati dell'analisi delle proprietà ottiche hanno dimostrato che l'esecuzione simultanea di trattamenti decidificanti e riducenti produce un migliore effetto stabilizzante per i supporti cartacei rispetto all'utilizzo della sola deacidificazione.

Questo riafferma la versatilità del metodo di trattamento per contatto con gel di Gellano.

## 9.4 Casi di studio

Di seguito sono riportati e discussi i risultati delle analisi eseguite sulle tre opere originali: disegni (sec. XIX e XX) di Cesare Pascarella (1858-1949), incisioni a bulino (sec. XVII) di Giacomo Lauro e l'opera grafica a stampa (sec. XVII) "*Généalogie de la Royale Maison de Savoye*".

### 9.4.1 Disegni di Cesare Pascarella

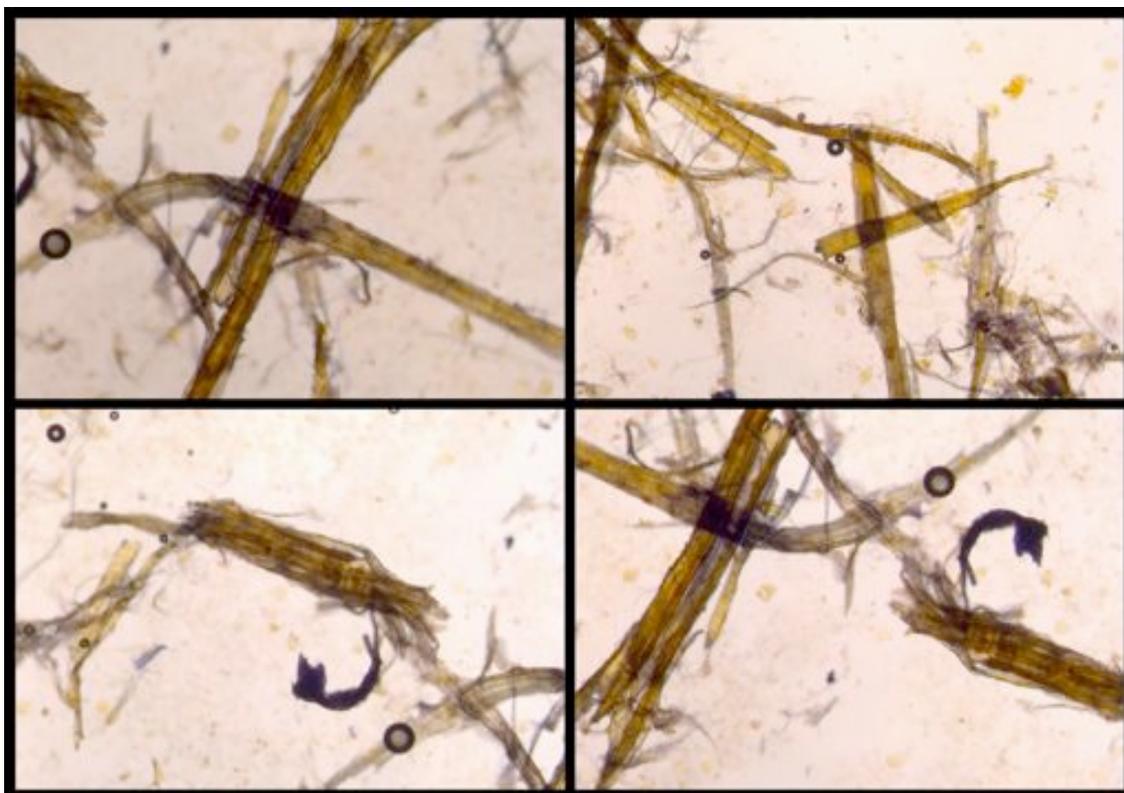
Degli undici disegni esaminati e restaurati, i risultati ottenuti sul disegno B6 sono sicuramente quelli che meglio evidenziano i vantaggi applicativi dell'impiego dei gel rigidi di Gellano per la pulitura di opere grafiche su carta.

A titolo d'esempio vengono proposte alcune immagini, relative ad alcuni degli 11 disegni esaminati, acquisite prima e dopo i trattamenti di pulitura con Kelcogel CG-LA al 2%, al fine di documentarne i risultati visivi.



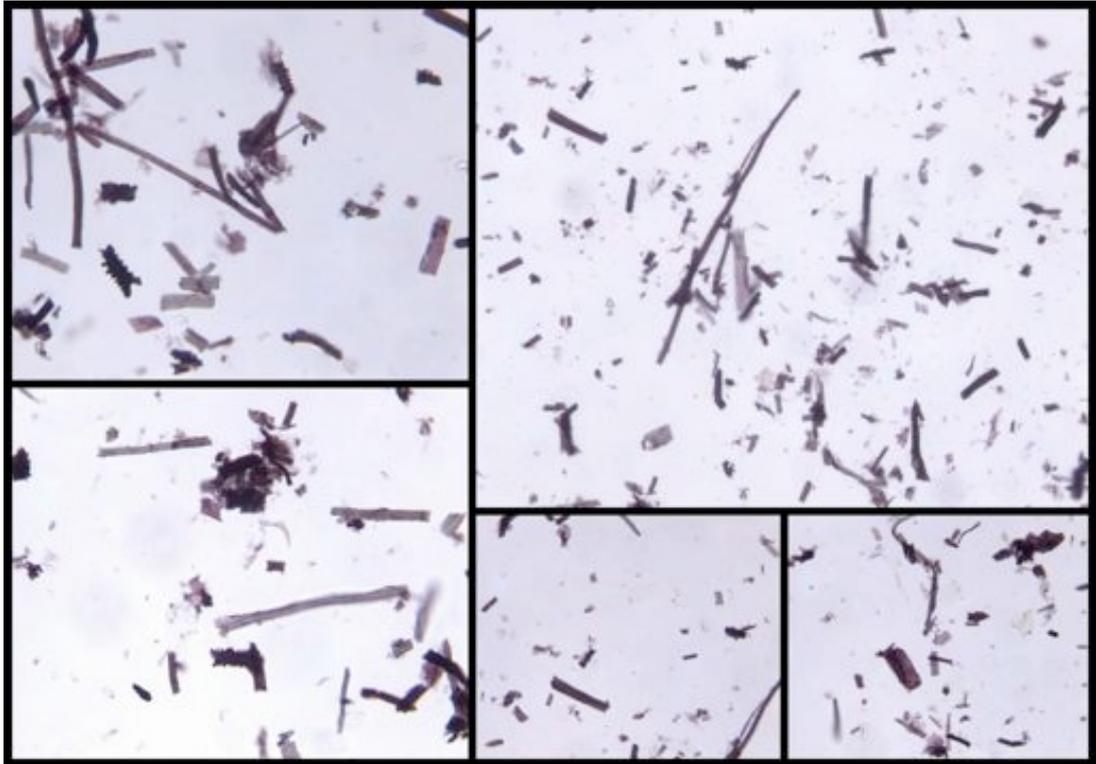
Figura 25 – Scansioni digitali di alcuni tra gli undici disegni di Cesare Pascarella restaurati che documentano il risultato degli interventi di pulitura con Kelcogel CG-LA.

Il cartone di supporto, sul quale erano stati incollati i vari disegni, è risultato costituito da pasta meccanica (Figura 26); la presenza di lignina nel cartone in oggetto costituisce una probabile fonte di danno anche per i disegni. Per questa ragione essi sono stati rimossi dal supporto secondario.



**Figura 26 - Alcune immagini dell'impasto fibroso, osservato al microscopio ottico in luce trasmessa, dei cartoni di supporto dei disegni di Cesare Pascarella.**

Il disegno B6, dall'analisi dell'impasto fibroso del supporto primario (Figura 27), è risultato costituito con materie prime provenienti dal riutilizzo di fibre di buona qualità (pasta chimica).



**Figura 27 – Alcune immagini dell’impasto fibroso del disegno B6, osservato al microscopio ottico in luce trasmessa.**

Pertanto, il supporto primario è fragile già dal momento della sua fabbricazione; in seguito ai processi di degradazione di natura probabilmente foto-ossidativa che il disegno ha subito nel corso del tempo il supporto cartaceo è ancora più fragile.

Proprio a causa di questa fragilità intrinseca della carta, il disegno B6 aveva necessità di particolari trattamenti di restauro per via umida da condurre per immersione in vasca.

Sfruttando la versatilità del Kelcogel CG-LA, sono stati preparati gel differenti per forma e concentrazione del polimero in acqua per poter operare in maniera differenziata sulle due aree del disegno, degradate in maniera diversa a seguito della parziale sovrapposizione dei disegni.

Si ricorda che, per le aree meno deteriorate sono stati preparati gel in grado di rilasciare le soluzioni più velocemente rispetto a quelli preparati per il trattamento delle aree più degradate. In tutti i casi i gel sono stati posizionati sul *verso* dell’opera.

A seguito dell’intervento preliminare di pulitura del disegno B6 è stato eseguito anche il trattamento contestuale di deacidificazione e riduzione per contatto con gel acquoso Kelcogel CG-LA.

I risultati visivi di questi trattamenti sono osservabili, già ad occhio nudo, effettuando il confronto tra l’immagine del disegno B6 prima dei trattamenti (Figura 28) e quella acquisita a restauro ultimato (Figura 29).

Si precisa che non è stato registrato alcun tipo d’interazione negativa del gel e delle soluzioni deacidificanti e riducenti con il supporto o con le mediazioni grafiche.



Figura 28 – Il disegno B6 prima dei trattamenti di restauro.



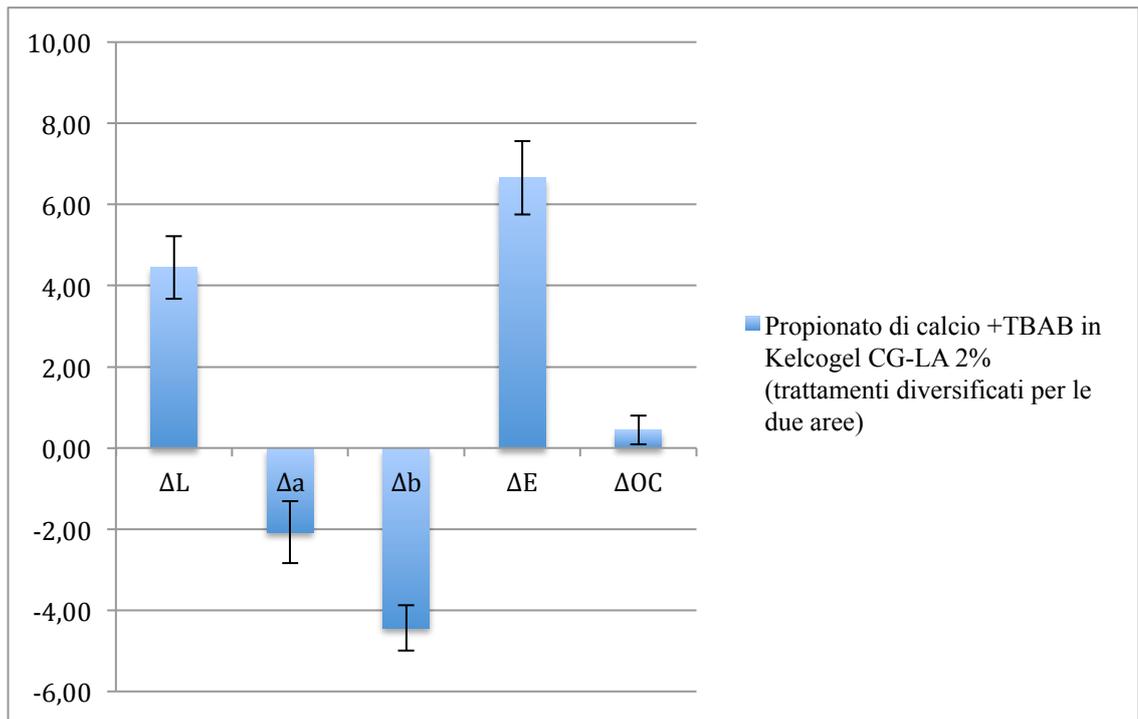
Figura 29 – Il disegno B6 in seguito al preliminare trattamento di pulitura con sola acqua e la successiva deacidificazione e riduzione.

Di seguito, sono riportate le misure delle variazioni delle proprietà ottiche (coordinate colorimetriche e grado di opacità espresso come OC) per il disegno B6, ottenute a seguito dei trattamenti di pulitura con acqua e di deacidificazione e riduzione simultaneamente (Tabella 42 e Grafico 27).

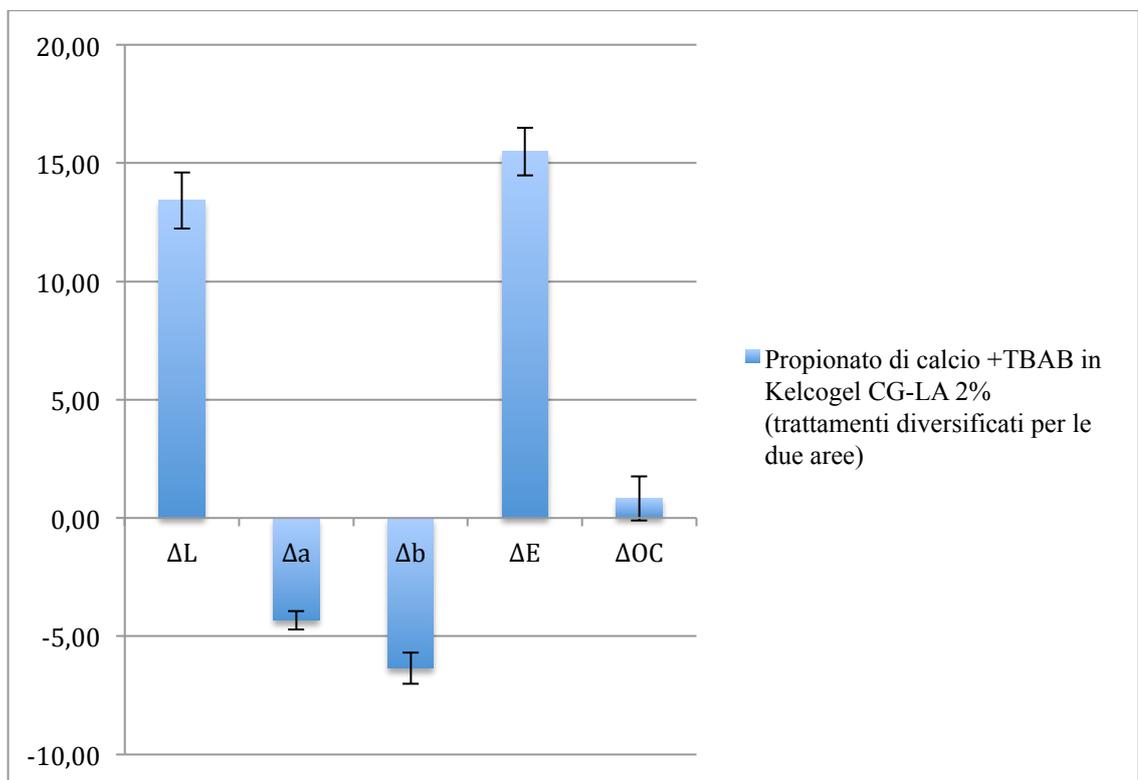
Punto	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta OC$
1	4,45	-1,35	-4,69	6,60	0,36
2	3,47	-1,13	-3,97	5,39	0,71
3	4,24	-2,95	-3,46	6,22	0,00
4	4,35	-2,72	-4,76	7,00	0,10
5	4,86	-1,53	-4,79	6,99	0,64
6	3,87	-2,00	-4,31	6,13	0,29
7	5,87	-2,85	-5,07	8,26	0,99
8	13,01	-4,26	-6,06	14,97	1,36
9	13,05	-4,52	-6,05	15,08	0,71
10	12,24	-4,24	-7,25	14,84	-0,75
11	14,54	-4,68	-5,86	16,36	2,26
12	12,08	-4,51	-6,24	14,32	0,05
13	13,86	-4,42	-5,36	15,50	1,20
14	15,58	-3,42	-7,21	17,50	1,43
15	12,99	-4,52	-6,72	15,31	0,38
<b>Media</b>	9,23	-3,27	-5,45	11,37	0,65
<b>Varianza</b>	22,43	1,67	1,33	21,65	0,53
<b>Dev. St.</b>	4,74	1,29	1,15	4,65	0,73

**Tabella 42 – Variazioni colorimetriche e di opacità del disegno B6 di Cesare Pascarella a seguito dei trattamenti di pulitura con acqua, di deacidificazione con proprionato di calcio e di riduzione con TBAB, eseguiti per contatto con Kelcogel CG-LA posizionato sul verso dell'opera. Durata totale dei trattamenti: 2h (30' di contatto, sostituendo il gel 2 volte).**

Le misure acquisite in corrispondenza dei primi 7 punti di misura riguardano l'area più chiara e meno deteriorata del disegno; i restanti 8 punti di misura, invece, corrispondono alla porzione più aggredita da fenomeni foto-ossidativi della carta.



**Grafico 27 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni colorimetriche e di opacità del disegno B6 (primi 7 punti di misura), in seguito al trattamento di pulitura (con acqua) e di deacidificazione (con propionato di calcio) e riduzione (con TBAB) per contatto con Kelcogel CG-LA.**



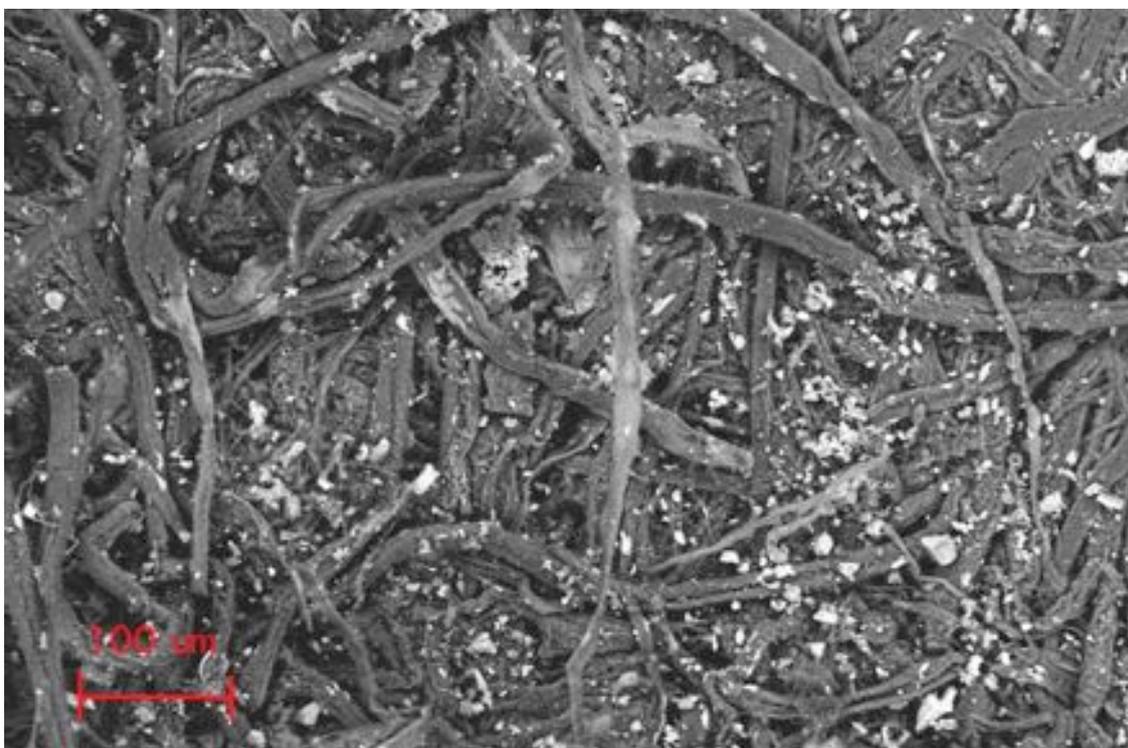
**Grafico 28 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni colorimetriche e di opacità del disegno B6 (secondi 8 punti di misura), in seguito al trattamento di pulitura (con acqua) e di deacidificazione (con propionato di calcio) e riduzione (con TBAB) per contatto con Kelcogel CG-LA.**

Come si evince dai due grafici relativi alle variazioni delle proprietà ottiche, per l'area meno deteriorata (Grafico 27) e per quella maggiormente coinvolta da fenomeni foto-ossidativi della cellulosa (Grafico 28), i trattamenti di restauro hanno prodotto notevoli variazioni del colore ( $\Delta E=6,66\pm 0,90$  per l'area più chiara e  $\Delta E=15,49\pm 1,00$  per l'area più scura), come conseguenza della riduzione del grado di giallo del tono della carta e di un significativo aumento della luminosità.

Ovviamente, le misure prese in corrispondenza dell'area più deteriorata hanno prodotto, dopo i trattamenti, variazioni relativamente più grandi poiché le aree meno deteriorate richiedevano un minore grado di pulitura.

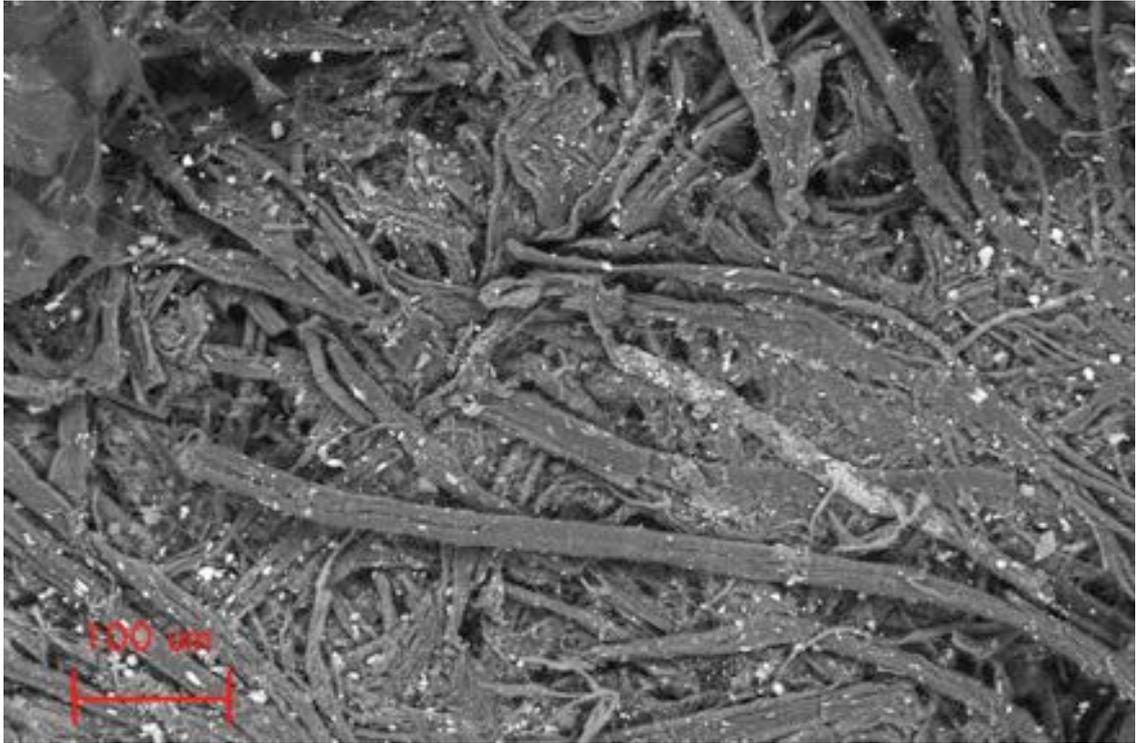
Il grado di opacità della carta non ha subito incrementi rilevanti.

Le immagini SEM, ottenute rilevando gli elettroni retrodiffusi, documentano la presenza d'impurità sulla superficie dei disegni e materiale di carica presente tra le fibre della carta (Figura 30). La manifattura della carta ha introdotto particelle di diversa natura, come si evince dal differente contrasto di tipo chimico mostrato dai corpuscoli.



**Figura 30 – Disegno B6 (Cesare Pascarella) osservato al SEM prima dei trattamenti, QBSD, 39 Pa, EHT 20 kV, Iprobe 216 pA, spot size 433 e WD 12,5 mm.**

Le osservazioni delle caratteristiche superficiali al SEM, dopo i sopracitati trattamenti, ha confermato, anche a livello micro-morfologico e topografico, la qualità dei trattamenti impiegati già osservata con le misure colorimetriche (Figura 31).



**Figura 31 - Disegno B6 (Cesare Pascarella) osservato al SEM dopo i trattamenti, QBSD, 38 Pa, EHT 20 kV, Iprobe 216  $\mu$ A, spot size 433 e WD 12,5 mm**

Al SEM si osserva una parziale rimozione delle particelle di sporco presenti più in superficie e un leggero aumento del numero di corpuscoli di carica instauratisi tra le fibre della carta, verosimilmente costituenti la riserva alcalina aggiunta in seguito all'impiego del propionato di calcio.

I risultati mostrati per i trattamenti di pulitura, deacidificazione e riduzione dei disegni di Cesare Pascarella rappresentano un'ulteriore conferma della versatilità e dell'efficacia dell'impiego del gel di Gellano oggetto della sperimentazione.

#### **9.4.2 Incisioni a bulino di Jacopo Lauro**

Le tre incisioni a bulino realizzate da Jacopo Lauro erano deturpate da evidenti gore, probabilmente formatesi in seguito all'azione dell'acqua percolata sulle superfici delle stampe.

I trattamenti di pulitura sono stati realizzati per contatto con Kelcogel CG-La al 2%, utilizzando sola acqua.

I gel sono stati applicati sul *recto* delle opere e l'avanzamento della pulitura è stato monitorato visivamente attraverso il supportante; dopo circa 30 minuti è stata osservata la scomparsa delle gore di acqua dalle superfici dei manufatti e, pertanto, è stato deciso d'interrompere il trattamento per verificarne l'efficacia attraverso l'impiego di scansioni digitali e misurazioni colorimetriche.

Di seguito sono riportati i confronti tra le scansioni digitali, prima e dopo la pulitura (Figura 32-Figura 35).



Figura 32 - Incisione a bulino 4/A/88 n. 2 di Jacopo Lauro, prima (sinistra) e dopo (destra) il trattamento di pulitura con acqua gelificata in Kelcogel CG-LA 2%.



Figura 33 - Incisione a bulino 4/A/88 n. 9 di Jacopo Lauro, prima (sinistra) e dopo (destra) il trattamento di pulitura con acqua gelificata in Kelcogel CG-LA 2%.



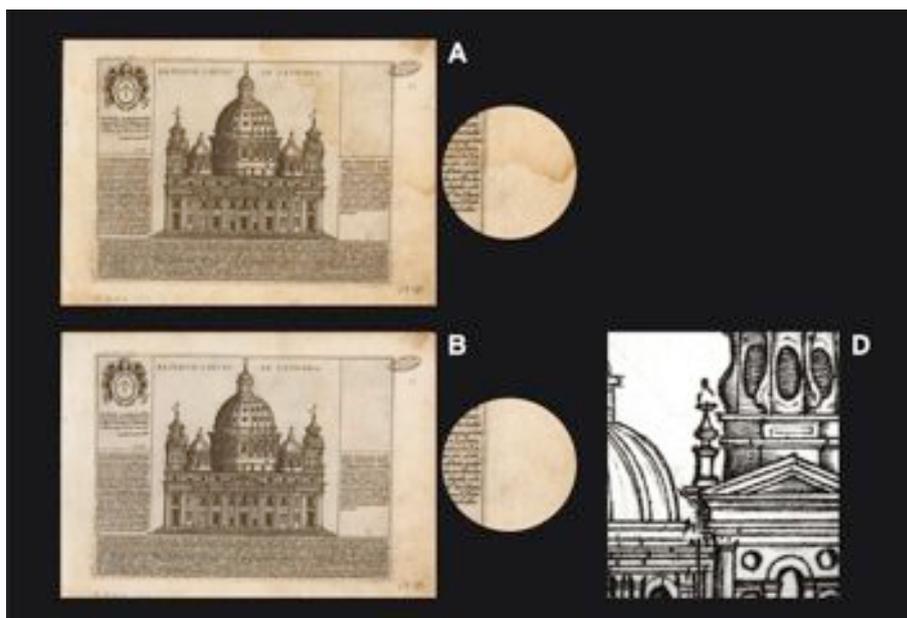
Figura 34 - Incisione a bulino 18-B-XIX3/13 di Jacopo Lauro, prima del trattamento di pulitura con acqua gelificata in Kelcogel CG-LA 2%.



Figura 35 - Incisione a bulino 18-B-XIX3/13 di Jacopo Lauro, dopo il trattamento di pulitura con acqua gelificata in Kelcogel CG-LA 2%.

I risultati dei trattamenti di pulitura, a prima vista, sembrano molto soddisfacenti anche con l'impiego di sola acqua; tale metodo di pulitura, infatti, ha rimosso lo sporco e le gore d'acqua più grandi. Altre piccole macchie, probabilmente non solubili in acqua, sono rimaste in prossimità dei margini dei fogli.

Come si osserva in Figura 36, le immagini relative ad alcuni dettagli, acquisite allo stereo-microscopio evidenziano la scomparsa del fronte di avanzamento dell'acqua che compromette parzialmente la leggibilità dell'opera.



**Figura 36 – Alcuni dettagli della stampa 18-B-XIX3/13 osservati allo stereo-microscopio.**

Il dettaglio relativo al tratto grafico mostra come il trattamento di pulitura non abbia prodotto modificazioni osservabili dell'aspetto e del rilievo dell'incisione 18-B-XIX3/13.

Di seguito sono riportati i risultati delle misure di colore realizzate sulle tre stampe (Figura 37).



**Figura 37 – La stampa 18-B-XIX3/13 durante le misurazioni di colore.**

Punto	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta OC$
1	3,62	-0,04	-2,84	4,60	0,41
2	1,65	-0,01	-2,69	3,16	-1,08
3	1,91	-0,57	-3,45	3,98	0,25
4	1,09	-0,54	-3,55	3,75	-1,03
5	1,94	0,26	-3,36	3,89	-1,36
6	1,72	0,84	-4,49	4,88	-1,48
7	1,50	-0,01	-2,35	2,79	1,02
8	3,04	-0,32	-1,45	3,38	-1,26
9	1,49	-0,85	-2,72	3,22	-1,22
10	1,20	-0,05	-3,00	3,23	-2,09
11	0,43	0,12	-3,05	3,08	-0,79
12	1,13	-0,66	-2,33	2,67	-1,32
13	1,62	0,50	-3,75	4,12	0,40
14	1,28	-0,45	-2,58	2,92	-0,77
15	2,68	0,74	-3,60	4,55	-1,20
<b>Media</b>	1,75	-0,07	-3,01	3,61	-0,77
<b>Varianza</b>	0,67	-0,26	-0,53	0,49	0,76
<b>Dev. St.</b>	0,82	-0,51	-0,73	0,70	0,87

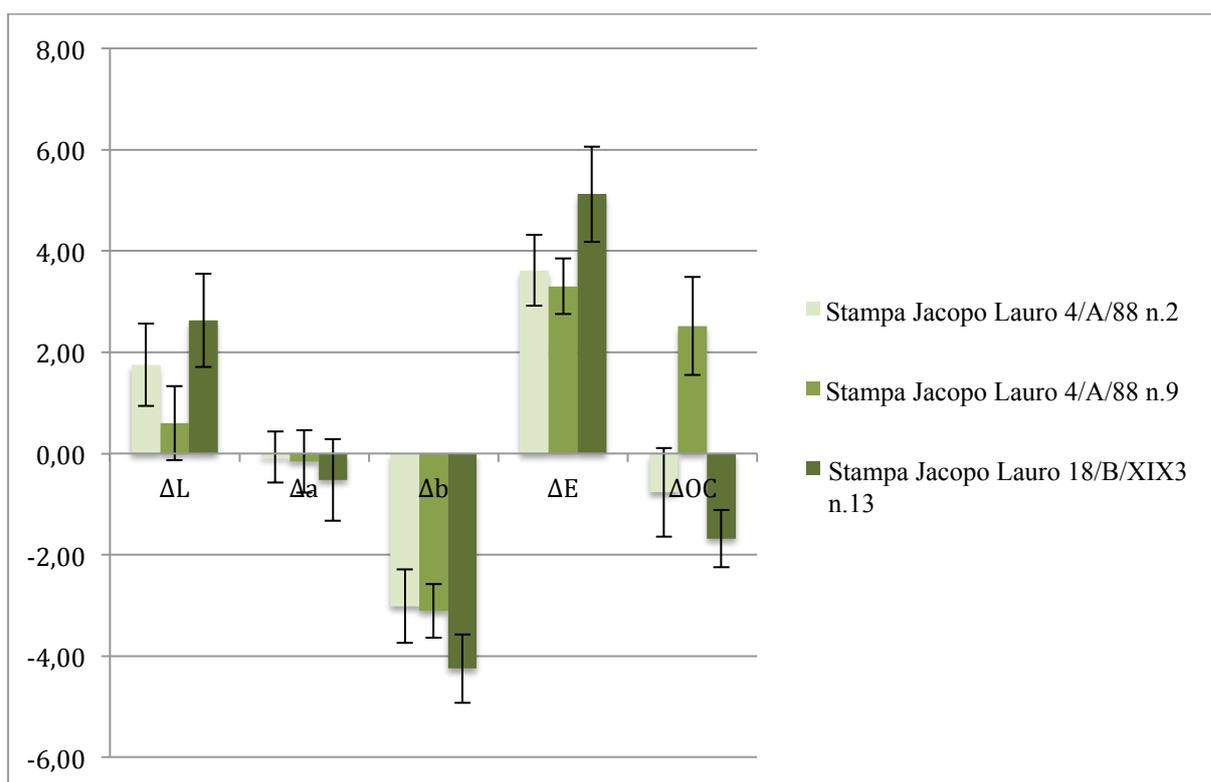
**Tabella 43 - Variazioni colorimetriche e di opacità dell'incisione a bulino 4/A/88 n. 2 di Jacopo Lauro, a seguito del trattamento di pulitura con acqua gelificata con Kelcogel CG-LA 2%.**

Punto	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta OC$
1	0,33	-0,38	-3,99	4,02	0,92
2	1,34	-0,43	-2,91	3,23	2,54
3	0,50	0,93	-2,86	3,05	1,88
4	-0,95	0,20	-2,59	2,77	1,77
5	1,06	-0,77	-2,89	3,17	2,63
6	1,08	-0,19	-3,03	3,22	2,67
7	1,49	0,29	-4,36	4,62	1,99
8	0,23	0,23	-2,61	2,63	1,15
9	1,12	-0,15	-3,14	3,34	3,93
10	-0,37	0,47	-3,31	3,36	2,54
11	1,03	-0,11	-2,44	2,65	2,55
12	0,94	-1,19	-3,46	3,78	3,50
13	1,26	-0,98	-3,44	3,79	2,79
14	0,42	0,60	-2,77	2,87	4,58
15	-0,45	-0,84	-2,86	3,01	2,31
<b>Media</b>	0,60	-0,15	-3,11	3,30	2,52
<b>Varianza</b>	0,53	-0,38	-0,28	0,30	0,93
<b>Dev. St.</b>	0,73	-0,62	-0,53	0,55	0,96

**Tabella 44 - Variazioni colorimetriche e di opacità dell'incisione a bulino 4/A/88 n. 9 di Jacopo Lauro, a seguito del trattamento di pulitura con acqua gelificata con Kelcogel CG-LA 2%.**

Punto	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta OC$
1	4,21	-1,21	-4,55	6,32	-2,74
2	1,32	-0,85	-3,95	4,25	-1,10
3	2,06	0,15	-3,26	3,86	-1,42
4	2,51	-1,25	-5,50	6,17	-2,46
5	1,80	-0,69	-3,75	4,22	-2,19
6	2,77	0,00	-4,81	5,55	-0,76
7	1,92	-0,92	-4,29	4,79	-1,38
8	3,12	-1,82	-4,83	6,03	-1,82
9	4,50	-0,54	-4,19	6,17	-2,09
10	2,79	0,81	-4,48	5,34	-1,66
11	1,58	0,08	-3,59	3,92	-2,01
12	2,22	-1,46	-4,47	5,20	-0,99
13	2,53	0,52	-4,24	4,96	-1,36
14	3,68	-1,09	-4,92	6,24	-1,97
15	2,41	0,49	-2,89	3,79	-1,22
Media	2,63	-0,52	-4,25	5,12	-1,68
Varianza	0,85	-0,65	-0,46	0,89	0,32
Dev. St.	0,92	-0,81	-0,68	0,94	0,57

**Tabella 45 - Variazioni colorimetriche e di opacità dell'incisione a bulino 18-B-XIX3/13 di Jacopo Lauro, a seguito del trattamento di pulitura con acqua gelificata con Kelcogel CG-LA 2%.**



**Grafico 29 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni colorimetriche e di opacità delle tre stampe di Jacopo Lauro, in seguito al trattamento di pulitura con acqua gelificata con Kelcogel CG-LA 2%.**

Le misure colorimetriche confermano le valutazioni fatte sulla base dell'esame visivo delle incisioni, prima e dopo il trattamento di pulitura.

Si osserva un leggero aumento della luminosità (coordinata L\*) e una netta diminuzione del tono giallo (coordinata b\*) in modo pressoché simile per tutte le stampe (Grafico 29).

Complessivamente si osserva che le variazioni del  $\Delta E$  sono maggiori di 3 unità.

Le variazioni del grado di opacità (OC) hanno andamenti discordanti: per la stampa 4/A/88 n. 9 si osserva un incremento di  $2,52 \pm 0,96$ , mentre negli altri due casi si verifica una diminuzione del grado di opacità comunque inferiore alle 2 unità.

L'operazione di pulitura con il Kelcogel si è quindi dimostrata efficace nel restituire la giusta leggibilità dell'opera e, al tempo stesso, rispettosa nei confronti delle mediazioni grafiche delle incisioni.

### 9.4.3 Opera a stampa “*Généalogie de la Royale Maison de Savoie*”

Nelle seguenti tabelle si riportano i risultati delle misure colorimetriche eseguite sui due frammenti prelevati dall’opera “*Généalogie de la Royale Maison de Savoie*”, dopo la pulitura con sola acqua gelificata in Kelcogel (Tabella 46) e dopo il trattamento riduttivo e al tempo stesso deacidificante con terz-butilammino borano e propionato di calcio (Tabella 47).

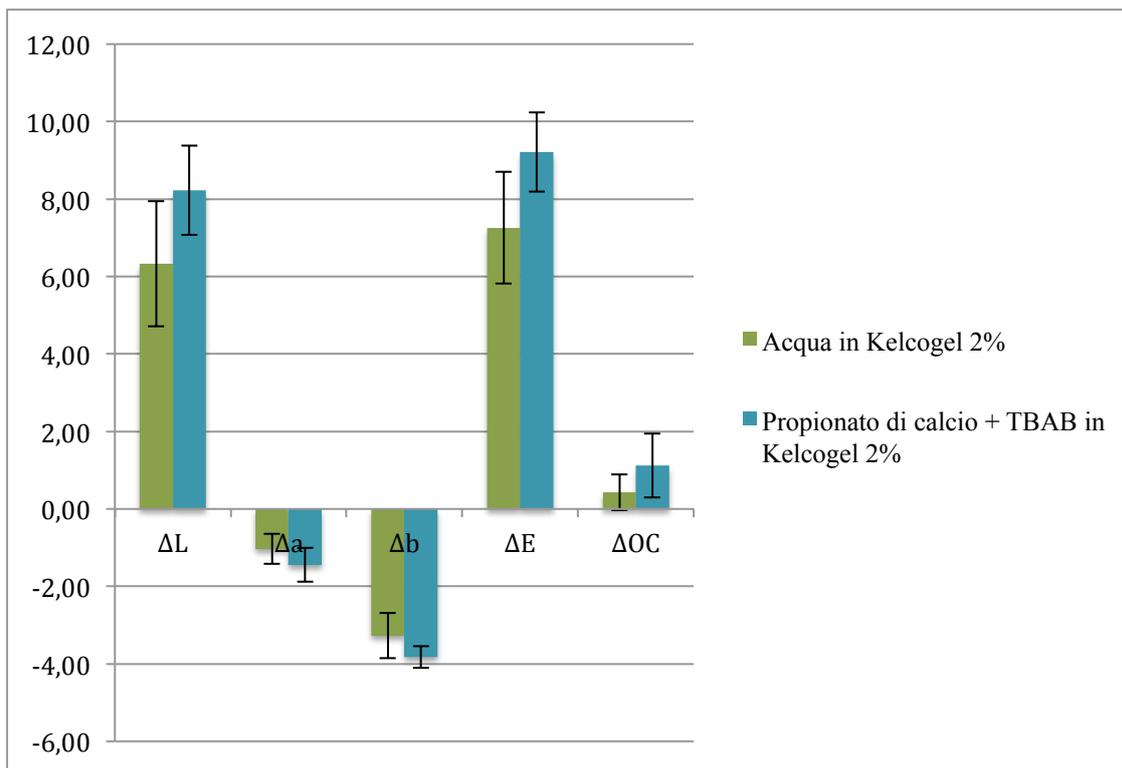
Si ricorda che i primi 3 punti di misura sono stati scelti sul primo frammento, mentre i restanti 4 punti corrispondono al secondo frammento.

Punto	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta OC$
1	7,07	-1,74	-2,59	7,73	0,84
2	4,73	-1,12	-3,39	5,93	0,72
3	3,91	-0,82	-3,65	5,41	0,34
4	5,89	-0,67	-2,32	6,37	0,39
5	8,32	-1,09	-3,65	9,15	0,41
6	6,45	-0,59	-3,47	7,35	0,79
7	7,94	-1,19	-3,83	8,90	-0,50
<b>Media</b>	6,33	-1,03	-3,27	7,26	0,43
<b>Varianza</b>	2,62	0,15	0,34	2,08	0,21
<b>Dev. St.</b>	1,62	0,39	0,58	1,44	0,46

Tabella 46 - Variazioni colorimetriche e di opacità dell’opera a stampa “*Généalogie de la Royale Maison de Savoie*”, a seguito del trattamento di pulitura con acqua gelificata con Kelcogel CG-LA 2%.

Punto	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta OC$
1	6,69	-1,86	-4,19	8,11	0,92
2	9,58	-0,98	-3,82	10,36	2,45
3	8,66	-1,33	-3,98	9,62	1,24
4	9,34	-1,77	-3,88	10,27	0,63
5	8,87	-1,24	-3,98	9,80	0,52
6	7,10	-2,02	-3,44	8,14	1,94
7	7,39	-0,90	-3,44	8,20	0,14
<b>Media</b>	8,23	-1,44	-3,82	9,22	1,12
<b>Varianza</b>	1,33	0,20	0,08	1,05	0,68
<b>Dev. St.</b>	1,15	0,44	0,28	1,03	0,82

Tabella 47 - Variazioni colorimetriche e di opacità dell’opera a stampa “*Généalogie de la Royale Maison de Savoie*”, a seguito del trattamento deacidificante e riducente eseguito per contatto con Kelcogel CG-LA 2%.



**Grafico 30 - Istogramma a barre sul confronto tra le variazioni colorimetriche e di opacità dell'opera a stampa "Généalogie de la Royale Maison de Savoye", in seguito al trattamento di pulitura con acqua gelificata con Kelcogel CG-LA 2% e al trattamento deacidificante e riducente eseguito per contatto con Kelcogel CG-LA 2%.**

Data la disomogeneità del campione in termini di luminosità e saturazione, le misure colorimetriche presentano variazioni tra un punto di misura e l'altro.

Dai dati ottenuti si osserva, nel complesso, una variazione significativa dei valori di  $\Delta E$  in cui il contributo maggiore è dato da un aumento di luminosità; ciò significa che la variazione complessiva del colore misurato a seguito dei trattamenti è attribuibile a un aumento della luminosità. Allo stesso tempo, le relativamente piccole variazioni delle coordinate  $\Delta a$  e  $\Delta b$  suggeriscono che i trattamenti eseguiti non hanno alterato in maniera significativa la cromaticità dell'opera; si verifica solo una lieve diminuzione del tono giallo dell'opera.

Dal confronto tra i valori riportati in Tabella 46 e Tabella 47 si evince come, nel caso specifico, gran parte delle variazioni colorimetriche sia da attribuire al trattamento con la sola acqua gelificata in Kelcogel. Infatti, la minore influenza del trattamento di riduzione e deacidificazione simultanei è ovviamente dovuta al fatto che il campione, sottoposto all'azione del terz-butilammino borano e del propionato di calcio, era già stato efficacemente pulito con il primo trattamento.

Pertanto, si può affermare che la colorimetria ha evidenziato, in maniera oggettiva, l'efficacia dei trattamenti di pulitura con Kelcogel, in questo caso in termini di aumento della luminosità complessiva.

L'opacità dell'opera è rimasta pressoché invariata; una lieve variazione in positivo dell'opacità di contrasto si osserva dopo il trattamento deacidificante e riducente, probabilmente perché il propionato di calcio ha formato sul supporto cartaceo materiale di carica, costituente la riserva alcalina.

Sui due frammenti è stato inoltre possibile eseguire misure di pH per contatto. A conferma della capacità del gel di Gellano di estrarre dalla carta gli acidi organici presenti come sottoprodotti della degradazione acida della cellulosa, in seguito al trattamento con sola acqua gelificata in Kelcogel sono state rivelate variazioni medie di pH di circa 1,5 unità (da 5,3 a 7,2); il valore medio di pH, rilevato dopo il trattamento deacidificante e riducente, è risultato aumentato di circa un'ulteriore unità (da 7,2 a 8,1).

## 10. Conclusioni

Nel corso degli ultimi anni le tecniche di pulitura sono andate sempre più affinando per realizzare metodi sempre più selettivi e meno invasivi che sfruttano appieno le potenzialità dei materiali supportanti. I risultati precedentemente mostrati hanno messo in evidenza l'efficacia dell'impiego del Kelcogel CG-LA come supportante di soluzioni acquose per la pulitura, la deacidificazione e lo sbiancamento di diverse tipologie di manufatti cartacei antichi e moderni.

In particolare, il Kelcogel ha confermato la sua efficacia nel garantire trattamenti relativamente più gradualmente e controllabili, in conformità alle esigenze di conservazione dei manufatti cartacei. Le prove effettuate hanno dimostrato come il materiale sperimentato abbia caratteristiche peculiari che possono essere utilizzate tenendo conto della tecnica realizzativa e dello stato di conservazione del manufatto. Il Kelcogel CG-LA, meglio di ogni altro metodo tradizionale sperimentato, riesce ad ottenere un effetto di pulitura controllato ed approfondito.

L'azione solvente dell'acqua può essere ottimizzata modificando la preparazione del gel, in termini di concentrazioni (peso/volume) di Gellano solido da sciogliere nel mezzo acquoso e in termini di concentrazione e tipo di ioni bivalenti da impiegare per favorire la gelificazione del supportante. La realizzazione di un gel adeguatamente rigido e trasparente assicura l'uniformità e la costanza di apporto di acqua ai supporti cartacei sui quali è stato sistemato.

I valori di concentrazioni compresi tra 1% e 3% costituiscono un ottimo punto di partenza per l'impiego di gel rigidi di Gellano come supportanti nelle operazioni di restauro. Per la preparazione dei gel, concentrazioni pari a 400 mg/l di acetato di calcio o bicarbonato di calcio, risultano ottimali per ottenere gel sufficientemente stabili.

L'impiego di gel di Gellano, a differenza dei metodi tradizionali, costituisce un valido sistema per la rimozione delle particelle di degradazione dai supporti, senza dare luogo a modificazioni delle superfici dei manufatti. Infatti, dall'osservazione allo stereo-microscopio e al SEM delle caratteristiche micro-morfologiche delle superfici dei campioni trattati con il gel di Gellano, non è stato riscontrato alcun tipo di sollecitazione meccanica a danno della struttura fibrosa della carta. Questo dato prova che la rimozione delle particelle di sporco dalle superfici avviene spontaneamente, a seguito del solo contatto tra il gel e il supporto durante il quale la carta riceve solamente un modesto e controllato apporto di umidità.

Inoltre, da quanto si evince dai risultati ottenuti sulle misure di riserva alcalina e pH, il Kelcogel CG-LA è in grado di adsorbire e rilasciare sostanze anche all'interno della struttura fibrosa della carta. Questo diverso grado di rilascio e adsorbimento di sostanze, ovviamente, è da mettere in relazione anche all'azione dell'acqua e alla porosità dei supporti; tuttavia, grazie all'impiego di gel di Gellano, è possibile raggiungere ottimi livelli di pulitura con un apporto limitato di acqua.

A trattamento ultimato, dunque, la rimozione del gel rigido e compatto dalle superfici dei manufatti è molto agevole; il supportante, a differenza degli eteri di cellulosa, non risulta adeso alle superfici e, di conseguenza, non

è stata riscontrata alcuna presenza di residui di gel sui supporti. Con l'evaporazione dell'acqua, il gel tende a separarsi spontaneamente dal supporto.

Il fatto di avere superfici perfettamente esenti da residui di gel costituisce un grande vantaggio nell'impiego di questo tipo di supportante in quanto, a pulitura terminata, non è necessario eseguire successivi trattamenti di lavaggio adatti a eliminare tali residui.

L'applicazione del metodo, per quanto riguarda il trattamento di manufatti cartacei, trova un solo limite dovuto all'utilizzo dell'acqua come solvente che, in qualche caso, può essere incompatibile con la presenza di mediazioni grafiche idrosolubili. Queste limitazioni, però, sono le stesse che riguardano qualsiasi altro metodo di restauro (immersione e eteri di cellulosa inclusi) che impieghi l'acqua come solvente. Prima di procedere con l'applicazione di un trattamento umido su base acquosa, è quindi opportuno procedere sempre con la caratterizzazione della natura e della solubilità dei media grafici presenti sul manufatto.

I risultati ottenuti sui campioni sottoposti a trattamenti di deacidificazione e di riduzione per contatto con gel di Gellano, mostrano un incremento dei valori di pH confrontabile con quelli ottenuti con i trattamenti per immersione. Inoltre, il metodo per contatto con gel risulta più efficiente, rispetto al sistema tradizionale, nel rilasciare un'apprezzabile quantità di riserva alcalina ai supporti cartacei.

I risultati, inoltre, mostrano che la combinazione di trattamenti di deacidificazione e riduzione eseguiti contestualmente produce un effetto stabilizzante per i supporti cartacei migliore, in termini di variazioni colorimetriche, rispetto ai risultati ottenuti con la sola deacidificazione.

Tutto questo a dimostrazione della versatilità del metodo e delle potenzialità da prendere in considerazione in funzione delle specifiche esigenze che ogni caso reale richiede.

Per questi motivi è convincente continuare ad applicare questi due trattamenti contemporaneamente, ovviamente solo dopo aver verificato analiticamente la compatibilità del metodo sul tipo di manufatto da trattare<sup>11</sup>.

Proprio in occasione della sperimentazione del Kelcogel CG-LA su alcuni disegni realizzati da Cesare Pascarella, tra la fine del XIX secolo e l'inizio del XX, si è avuta conferma dei risultati positivi finora ottenuti.

Il pessimo stato di conservazione in cui tali opere giacevano è da imputare alla sinergia di fattori esterni e interni. L'instabilità chimico-fisica delle materie prime di bassa qualità, impiegate per la produzione delle carte di fine XIX sec e inizio del XX, direttamente esposte ai raggi solari, aveva portato all'acidificazione e alla forte ossidazione dei supporti cartacei, con il conseguente imbrunimento delle superfici dei disegni.

L'impiego di trattamenti di deacidificazione e riduzione con proprionato di calcio e TBAB è risultato fondamentale per ridare alle opere la stabilità chimica sufficiente a garantirne la futura conservazione.

---

<sup>11</sup> Ad esempio, i trattamenti di riduzione dei gruppi carbonilici non sono compatibili con tutti quei manufatti sui quali sono stati applicati coloranti contenenti gruppi carbonilici cromofori.

Il Kelcogel CG-LA si è rivelato molto graduale nei trattamenti di deacidificazione e riduzione e rispettoso della fragilità meccanica che contraddistigava molti dei disegni trattati.

I risultati ottenuti per il disegno B6 con i trattamenti simultanei di deacidificazione e riduzione, hanno dimostrato l'efficacia e la compatibilità del Kelcogel CG-LA con il supporto trattato.

Le osservazioni al microscopio elettronico a scansione delle caratteristiche superficiali hanno confermato, anche a livello micro-morfologico e topografico, la qualità dei trattamenti impiegati.

Sulle tre incisioni a bulino di Jacopo Lauro sono stati ottenuti ottimi risultati di pulitura con l'impiego di sola acqua gelificata nel Kelcogel CG-LA. Il raffronto visivo del grado di pulitura raggiunto, supportato dalle misurazioni delle variazioni colorimetriche, ha permesso di mettere in luce le qualità di questo prodotto, in termini di versatilità, facilità d'applicazione e soprattutto efficacia nella rimozione delle gore che compromettevano parzialmente la leggibilità delle opere.

L'impiego del Kelcogel, anche in questo caso, oltre che realizzare puliture in maniera efficace, si è rivelato anche molto rispettoso nei confronti delle delicate mediazioni grafiche, presenti nel caso d'incisioni a bulino.

Anche nel caso d'interventi su opere di grande formato, come "*Généalogie de la Royale Maison de Savoye*", il Gellano ha dimostrato la sua praticità d'impiego come valida alternativa al lavaggio tradizionale. Quest'ultima metodologia, dato il precario stato di conservazione del supporto cartaceo, avrebbe reso obbligatoria l'esecuzione di una velatura temporanea dell'intera superficie dell'opera. L'introduzione di sostanze estranee al manufatto, quali eteri di cellulosa impiegati come adesivi, avrebbe potuto alterare le caratteristiche ottiche della carta, soprattutto in termini di opacità, vanificando il tentativo di limitare per quanto possibile ogni interferenza con l'aspetto originale della carta. Peraltro, il valore medio di pH del supporto, dopo il contatto con il gel rigido acquoso, è risultato innalzato di circa 1,5 unità confermando la capacità del gel di estrarre dalla carta gli acidi organici presenti come sottoprodotti della degradazione acida della cellulosa.

La versatilità d'impiego del Gellano ha consentito, in questo caso, il suo utilizzo anche come "*carrier*" enzimatico. La rimozione dell'adesivo, applicato durante la fase di foderatura dell'opera, è stata condotta, previa identificazione della sua natura, con l'ausilio di un gel rigido enzimatico. Infatti, il rilascio graduale e costante di molecole di acqua che il Gellano opera spontaneamente sul supporto cartaceo, lo rende particolarmente adatto anche nell'impiego di enzimi (idrolasi), al quale è garantito un apporto di solvente uniforme, simultaneo e costante nel corso di tutto il trattamento, favorendo l'attività enzimatica senza compromettere la stabilità fisico-meccanica del supporto.

La degradazione a carattere acido e ossidativo a carico del supporto cartaceo è stata contrastata eseguendo un trattamento, a base acquosa, deacidificante e ossidoriducente a base di propionato di calcio e terz-butilammino borano. Il valore medio di pH, rilevato a seguito del trattamento deacidificante e riducente, è stato innalzato di circa un'altra unità. Le misure delle coordinate di colore eseguite prima e dopo gli interventi di restauro

impiegati hanno dimostrato l'efficacia della pulitura con sola acqua gelificata in Kelcogel. Il successivo ricorso all'impiego di un trattamento di stabilizzazione chimica della cellulosa può risultare, come in questo caso, non strettamente necessario ai fini del raggiungimento di un migliore grado di pulitura; diverso, invece, è il discorso se s'intende proteggere i manufatti cartacei da eventuali processi degradativi di natura idrolitica, incrementandone la riserva alcalina.

Le positive considerazioni che emergono da questo lavoro non devono, però, indurre a pensare che i risultati raggiunti siano sempre ideali: come ogni metodo di pulitura, anche quello per contatto con gel acquosi di Gellano, o peggio i trattamenti di deacidificazione e riduzione, comportano, per i manufatti che si stanno trattando, modificazioni chimico-fisiche irreversibili. Per questo motivo, la scelta di ogni metodo di restauro deve partire dalla consapevolezza del risultato che si vuole raggiungere e dalla piena conoscenza della struttura e della composizione di tutti gli elementi costituenti il manufatto in oggetto.

Alla luce di quanto osservato, l'impiego di gel acquosi di Gellano come supportanti per i diversi trattamenti sperimentati, può essere considerato risolutivo nella maggior parte dei casi e sicuramente costituisce una valida alternativa ai tradizionali metodi di pulitura e stabilizzazione chimica di manufatti cartacei. Tuttavia, è auspicabile continuare la ricerca di nuovi materiali e metodi per il restauro che possano essere ancora meno invasivi nei confronti dei manufatti.

Contemporaneamente occorre migliorare la qualità dei nuovi materiali deputati al trasferimento della cultura.

Termino questa tesi con la personale speranza che in Italia, come nel resto del mondo, il connubio tra ricerca scientifica, storia e arte possa realizzare interventi e partecipazioni che costituiscano il motore portante dello sviluppo di questo Paese che, più di ogni altro al mondo, conserva le testimonianze del sapere e della cultura dell'uomo.

## 11. Bibliografia

- [1] ANZANI M., BERZIOLI M., CAGNA M., CAMPANI E., CASOLI A., CREMONESI P., FRATELLI M., RABBOLINI A., RIGGIARDI D. “Gel rigidi di Agar per il trattamento di pulitura di manufatti in gesso”, *quaderno n. 6*, CESMAR7, Il Prato (ed.).
- [2] ARGAN G. C., in: *Discorso di aperture della tavola rotunda – Arte come Scienza*, 1987.
- [3] BANIK R. M., KANARI B., UPADHYAY S. N. “Exopolysaccharide of gellan family: prospects and potential”, *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, n. 16, 2000, pp. 407-414.
- [4] BANSA H. “Aqueous deacidification – with calcium or with magnesium?”, *Restaurator*, Vol. 19, n. 1, 1998, pp. 1-40.
- [5] BELLUCCI R., BUZZEGOLI E., MATTEINI M., MOLES A. “Impiego di emulsionanti quali supportanti di solvent in operazioni di pulitura dei dipinti”, *Metodo e Scienza*, 1982, pp. 261-262.
- [6] BELLUCCI R., CREMONESI P. “L’uso di enzimi nella conservazione e nel restauro dei dipinti”, *Kermes*, n. 21, 1994, pp.45-64.
- [7] BELLUCCI R., CREMONESI P. “L’uso di tensioattivi nella conservazione e nel restauro dei dipinti”, *Kermes*, n. 24, 1995, pp. 55-74.
- [8] BICCHIERI M., BELLA M., SEMETILLI F. “A quantitative measure of borane terz-butylamine complex effectiveness in carbonyl reduction of aged papers”, *Restaurator*, n. 20, 1999, pp. 22-29.
- [9] BICCHIERI M., BRUSA P. “The bleaching of paper by reduction with the borane terz-butylamine complex”, *Restaurator*, n. 18, 1997, pp. 1-11.
- [10] BICCHIERI M., IANNUCELLI S., MONTI M., PIANTANIDA G., PINZARI F., SOTGIU S., TIRENI L. “The Indian drawings of the poet Cesare Pascarella: non-destructive analyses and conservation treatments”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011.
- [11] BICCHIERI M., SEMETILLI F., SODO A. “Application of seven borane complexes in paper conservation”, *Rastaurator*, n. 21, 2000, pp. 213-228.
- [12] BLANK Z., REIMSCHUESSEL A. C. “Structural studies of organic gels by SEM”, *Journal of Materials Science*, Vol. 9, n. 11, 1974, pp. 1815-1822.
- [13] BOLCH B. W., HUANG C. J. *Multivariate statistical methods for business and economics*, Prentice (ed.), New Jersey, 1974.
- [14] BOTTI L., BRACH C. C., CORAZZA A., CREMONESI P., IANNUCELLI S., PLACIDO M., RESIDORI L., RUGGIERO D., SOTGIU S., TIRENI L. “A new methodology for wet conservation treatments of graphic art on paper with a rigid polysaccharide gel of gellan gum”, in: *Proceedings of the ICOM-CC 16<sup>th</sup> Triennial Conference, Lisbon, 19-23 Sept. 2011*.
- [15] BOTTI L., CORAZZA A., PLACIDO M., RESIDORI L., RUGGIERO D. “L’impiego di deacidificanti e riducenti sulla carta: confronto tra trattamenti in soluzione e in fase gelificata”, in: *Preeprints of the Giornata di studio sui “Gel rigidi acquosi nel restauro”, Roma 16 Giugno 2010*.
- [16] BOTTI L., CORAZZA A., PLACIDO M., RESIDORI L., RUGGIERO D. “Misure di colore prima e dopo il trattamento di pulitura con gel rigido di Gellano sull’opera d’arte grafica “Genealogie de la Royale Maison de

- Savoie”, sec. XVII”, in: *Restauro: sinergie tra pubblico e privato – XVII Salone dell’Arte del Restauro e della Conservazione dei Beni Culturali e Ambientali*, Ferrara 24-27 Marzo 2010, MiBAC.
- [17] BOTTI L., MANTOVANI O., ORRÙ M. A., RUGGIERO D. “The effect of sodium and calcium ions in the deacidification of paper”, *Restaurator*, 2006, pp. 9-23.
- [18] BURGESS H. D. “The stabilization of cellulosic fibres by borohydride derivatives”, in: *preprints of the 9<sup>th</sup> triennial meeting ICOM Committee for Conservation, Dresden 26-31 August 1990*, pp. 447-452.
- [19] BURGESS H., CHARETTE C. “Aspects of image safety in the use of enzymes in paper conservation”, in: *ICOM Committee for Conservation, Preprints of the 6<sup>th</sup> Triennial Meeting Ottawa 1981*.
- [20] BURNSTOCK A., KIESLICH T. “A study of the clearance of solvent gels used for varnish removal from paintings”, in: *ICOM Committee for Conservation, Edinburgh 1-6 Sept. 1996*, pp. 10-19.
- [21] BURNSTOCK A., WHITE R. “Cleaning gels: further studies”, in: *Preprints Conservation Science in U. K., Glasgow, May 1993*, pp. 36-39.
- [22] CAGGIONI M., SPICER P. T., BLAIR D. L., LINDBERG S. E., WEITZ D. A. “Rheology and microrheology of microstructured fluid: the gellan gum case”, *Journal of Rheology*, Vol. 5, n. 51, pp. 851-865.
- [23] CAMPANELLA L., CASOLI A., COLOMBINI M. P., MARINI BETTOLO R., MATTEINI M., MIGNECO L. M., MONTENERO A., NODARI L., PICCIOLI C., PLOSSI ZAPPALÀ M., PORTALONE G., RUSSO U., SAMMARTINO M. P. *Chimica per l’Arte*, Zanichelli (ed.), 2007.
- [24] CAMPANI E., CASOLI A., CREMONESI P., SACCANI I., SIGNORINI E. “L’uso di Agarosio e Agar per la preparazione di Gel Rigidi”, *quaderno n. 4, CESMAR7, il Prato* (ed.).
- [25] CHANDRASEKARAN R., RADHA A., THAILAMBAL V. G. “Roles of potassium ions, acetyl and L-glyceryl groups in native gellan double helix: an x-ray study”, *Carbohydrate Res.*, n. 224, 1992, p. 1.
- [26] COLOMBINI M. P., DEGANO I., PINZARI F., PLACIDO M., RUGGIERO D. “L’esame di alcuni disegni tecnici su carta da lucido del fondo “Nuove invenzioni e privilegi” (1833-1870) conservati presso l’Archivio di Stato di Roma”, *Kermes*, n. 81, 2011, pp. 61-70.
- [27] COTRELL I. W. “Progress and development of new industrial bacterial polysaccharide”, *Abstract paper of American Chemical Society*, 185 Meet, CARB 16, 1983.
- [28] CREMONESI P. *L’uso dei solvent organici nella pulitura delle opera policrome*, collana I Talenti, Il Prato (ed.), Padova 2004.
- [29] CREMONESI P. *L’uso dei tensioattivi e chelanti nella pulitura di opera policrome*, Il Prato (ed.), Collana I Talenti, pp. 112.
- [30] CRESCENZI V. “Microbial polysaccharide of applied interest: ongoing research activities in Europe”, *Biotechnology Progress*, n. 11, 1995, pp. 251-259.
- [31] DE LA CHAPELLE A., CHOISY P., GALLO F., LEGOY M. D. “L’uso di amilasi e protease per il restauro delle arti grafiche”, in: *Nuove metodologie nel restauro del material cartaceo*, Il Prato (ed.), Collana I Talenti, pp. 37-67.
- [32] DLAMINI A. M., PEIRIS P. S. “Production of exopolysaccharides by *Pseudomonas* sp. ATCC 31461 (*P. elodea*) using whey as fermentation

- substrate”, *Applied Microbiology & Biotechnology*, n. 47, 1997, pp.52-57.
- [33] ERHARDT D., BISHOFF J. “The roles of various components of resin soap, bile acid soaps and gels, and their effects on oil paint films”, *Studies in Conservation*, n. 39, 1994, pp. 3-27.
- [34] FELLER R. L., WILT M. “Evaluation of cellulose ethers for conservation”, in: The Getty Conservation Institute, Marina del Rey (ed.), California 1990.
- [35] FRANCOIS P., ANDRE M., PIERRE M. “Microbial polysaccharides with actual potential industrial applications”, *Biotechnol. Adv.*, n. 4, 1986, pp. 245-259.
- [36] GALLO F., MARCONI C., MONTANARI M. “Ricerche sulla resistenza agli agenti biologici di materiali impiegati nel restauro di libri”, *Bollettino dell’Istituto Centrale per la Patologia del Libro*, n. 43, 1989, pp. 106-120.
- [37] GOLDSTEIN J., NEWBURY D., JOY D., LYMAN C., ECHLIN P., LIFSHIN E., SAWYER L. MICHAEL E., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Kluwer, New York.
- [38] GRANDIS E. *Prove sulle materie fibrose, sulla carta e sul cartone*, ATICELCA ed., Torino, 1989, 477 p.
- [39] GROMET-ELHANAN Z., HESTRIN S. “Synthesis of cellulose by *Acetobacter xylinum*”, *J. Bacteriol.*, Vol. 85, 1963, pp. 284-292.
- [40] HEY M. “The washing and aqueous deacidification of paper”, *The Paper Conservator*, n. 2, 1979, pp.66-80.
- [41] HIRAI A., TSUJI M., HORII F. “Culture conditions producing structure entities composed of cellulose I and II in bacterial cellulose”, *Cellulose*, n. 4, 1997, pp. 239-245.
- [42] HOFENK-DE GRAAFF J. H. “The constitution of detergents in connection with the cleaning of ancient textiles”, *Studies in Conservation*, n. 13, 1968, pp. 122-141.
- [43] HORINAKA J., HONDA S., TAKIGAWA T. “Rheological properties of concentrated solutions of gellan in an ionic liquid”, *Carbohydrate Polymers*, n. 78, 2009, pp. 576-580.
- [44] HUANG Y., SINGH P. P., TANG J., SWANSON B. G. “Gelling temperatures of high acyl gellan as affected by monovalent and divalent cations with dynamic rheological analysis”, *Carbohydrates Polymers*, n. 56, 2004, pp. 27-33.
- [45] HUANG Y., TANG J, SWANSON B. G., CAVINATO A. G., LIN M., RASCO B. A. “Near infrared spectroscopy: a new tool for studying physical and chemical properties of polysaccharide gels”, *Carbohydrate Polymers*, n. 53, 2003, pp. 281-288.
- [46] IANNUCELLI S., SOTGIU S. “A new methodology for wet conservation treatments of graphic art on paper with a rigid polysaccharide gel of gellan gum”, in; preprints of the ICOM-CC Graphic Documents Working Group Interim Meeting 6-8 Oct. 2010 Royal Library Denmark, pp. 46-51.
- [47] IANNUCELLI S., SOTGIU S. “L’impiego di gel rigidi polisaccaridici per il trattamento di pulitura di opera grafiche a stampa”, in: *Lo stato dell’Arte VII, Atti del VII Congresso Nazionale IGIC, Napoli 8-10 Ottobre 2009*, Torino 2009.

- [48] IANNUCELLI S., SOTGIU S. “La pulitura superficiale di opera grafiche a stampa con gel rigidi”, in: *Progetto Restauro*, Il Prato (ed.), Padova, 2009, pp. 15-24.
- [49] IKE-UNOR U. O., OFOEFULE S. I., CHUKWU A. “Evaluation of gellan gum as potential pharmaceutical adjuvant: binding properties in tablets containing a poorly water soluble and poorly compressible drugs”, *Journal of Drug Deliv. Science Technology*, n. 16, 2006, pp. 397-401.
- [50] IKEDA S., NITTA Y., KIM B. S., TEMSIRIPONG T., PONGSAWATMANIT R., NISHINARI K. “Single-phase mixed gels of xyloglucan and gellan”, *Food Hydrocolloids*, n. 18, 2004, pp. 669-675.
- [51] ILVESSALLO-PFAFFLI M. S. *Fiber atlas, identification of papermaking fibres*, Spinger Series in Wood Science, Timell T. E. (ed.), 1994.
- [52] ISCA C. “Studio analitico dell’applicazione di gel rigidi a base di Agar su supporti cartacei”, Tesi di Laurea specialistica in Scienze per i Beni Culturali, Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali, Università degli Studi di Parma, A.A. 2008-2009, Casoli A. (Rel.), Cremonesi P. (corr.), pp. 99.
- [53] ISHWAR BAJAJ B., SHRIKANT SURVASE A., PARAG SAUDAGAR S., REKHA SINGHAL S. “Gellan gum: fermentative production, downstream processing and application”, *Food Technology and Bio-technology*, Vol. 45, n. 4, 2007, pp. 341-354.
- [54] JANA A. K., GHOSH P. “Simulation of xanthan production by *Xanthomonas compestris*”, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, n. 13, 1997, pp. 261-264.
- [55] JIMBO Y., SAITO S., WATANABE H., NIWA H., IZUMI Y. “Higher order structures of gellan gum gels and the gelation mechanism”, Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Yonezawa.
- [56] KANG K. S., VEERDER G. T., MIRRASOUL P. J., KANEKO T., COTTRELL L. W. “Agar-like polysaccharide produced by *Pseudomonas* species: production and basic properties”, *Application Environmental Microbiology*, n. 43, 1982, p. 1086.
- [57] KANI K., HORINAKA J., MAEDA S. “Effects of monovalent cation and anion species on the conformation of gella chains in aqueous systems”, *Carbohydrate Polymers*, n. 61, 2005, pp. 168-173.
- [58] KLECHKOVSKAYA V. V., BAKLAGINA Y. G., STEPINA N. D., KHRIPUNOV A. K., BUFFAT P. A., SUVOROVA E. I., ZANAVESKINA I. S., TKACHENKO A. A., GLADCHENKO S. V. “Structure of Cellulose *Acetobacter xylinum*”, *Crystallography Reports*, Vol. 48, n. 5, 2003, pp. 755-762.
- [59] KOLAR J. “Mechanism of autoxidative degradation of cellulose”, *Restaurator*, Vol. 18, n. 4, 1997, pp. 163-176.
- [60] KOLAR J., NOVAK G. “Effect of various deacidification solutions on the stability of cellulose pulps”, *Restaurator*, n. 17, 1996, pp. 11-21.
- [61] LAHAYE M., YAPHE W., ROCHAS C. “CNMR spectral analysis of sulphated and desulfates polysaccharides of the agar”, *Carbohydrate Research*, Vol. 143, n. 1, 1985, pp. 240-245.
- [62] LEE K. Y., SHIM J., LEE H. G. “Mechanical properties of gella and gelatin composite films”, *Carbohydrate Polymers*, n. 56, 2004, pp. 251-254.
- [63] MAO R., TANG J., SWANSON B. G. “Texture properties of high and low acyl mixed gellan gels”, *Carbohydrates Polymers*, n. 41, 2000, pp. 331-338.

- [64] MAO R., TANG J., SWANSON B. G. "Water holding capacity and microstructure of gellan gels", *Carbohydrate Polymers*, n. 46, 2001, pp. 365-371.
- [65] MASHIMO S., SHINYASHIKI N., MATSUMURA Y. "Water structure in gella gum-water system", *Carbohydrate Polymers*, n. 30, 1996, pp. 141-144.
- [66] MASSART D. L., VANDEGINSTE B. G. M., DEMING S. N., MICHOTTE Y., KAUFMAN L. *Chemometrics: a textbook*, Elsevier, Amsterdam, 1988, 488 p.
- [67] MIHRAM D. "Paper deacidification: a bibliographic survey. Part I & II", *Restaurator*, Vol. 7, n. 2, 1986, pp. 81-118.
- [68] MIYOSHI E., TAKAYA T., NISHINARI K. "Effects of salts on the gel-sol transition of gellan gum by differential scanning calorimetry and thermal scanning rheology", *Thermochimica Acta*, n. 267, 1995, pp. 269-287.
- [69] MONSANTO M. G. "Gellan Gum", in: *Handbook of Hydrocolloids*, Phillips G. O. (ed.), Williams P. A. (ed.), Woodhead Publishing, Cambridge, 2000, pp. 118-135.
- [70] MONTALBANO L., SUSINI A. "Sperimentazione dei Gel enzimatici su opera cartacee", in: *Nuove metodologie nel restauro del material cartaceo*, Il Prato (ed.), Collana I Talenti, pp. 125-135.
- [71] MOROPOULOS A., ZERVOS S., MAVRANTONIS P. "Quality control and optimization of the conservation treatments applied to the material of the Archives of KKE (Greek Communist Party)", *Restaurator*, Vol. 22, n. 3, 2001, pp. 146-163.
- [72] NICKERSON M. T., PAULSON A. T., SPEERS R. A. "Rheological properties of gellan solutions: effect of calcium ions and temperature on pre-gel formation", *Food Hydrocolloids*, n. 17, 2003, pp. 577-583.
- [73] NODA S., FUNAMI T., NAKAUMA M., ASAI I., TAKAHASHI R., AL-ASSAF S., IKEDA S., NISHINARI K., PHILLIPS G. O. "Molecular structures of gellan gum imaged with atomic force microscopy in relation to the rheological behaviour in aqueous systems. 1 Gellan gum with various acyl contents in the presence and absence of potassium", *Food Hydrocolloids*, n. 22, 2008, pp. 1148-1159.
- [74] O'NEILL M. A., SILVENDRAN R. R., MORRIS J. "Structure of extracellular gelling polysaccharide produced by *Pseudomonas elodea*", *Carbohydr. Res.*, n. 124, 1983, pp. 123-133.
- [75] OGAWA E. R., TAKAHASHI H., YAJIMA H., NISHINARI K. "Thermally induced coil-to-helix transition of sodium gellan gum with different molar masses in aqueous salt solutions", *Biopolymers*, n. 79, 2005, pp.207-217.
- [76] PIERANTONELLI L., MATÉ D., SCALA F. "Il restauro di documenti d'archivio in seta. Prove di resistenza all'attacco biologico di vari adesivi", *Bollettino dell'Istituto Centrale per la Patologia del Libro*, n. 39, 1984, pp. 119-136.
- [77] PLACIDO M., RUGGIERO D., PINZARI F. "Un viaggio nelle carte da lucido: indagini scientifiche per il loro riconoscimento", in: atti del Seminario sulla Descrizione e sulla Conservazione dei Disegni Tecnici "Nuove Invenzioni e Privilegi", 16-11-2010 Roma.
- [78] PLOSSI ZAPPALÀ M. "Effetto sulla cellulose di soluzioni acquose di idrossido di calico", *Bollettino dell'Istituto Centrale per la Patologia del Libro*, n. 38, 1982-83, pp. 33-48.

- [79] POLES G., DELLA GIOVANNA A. *Analisi microscopica delle fibre naturali nella carta*, Associazione Tecnica Italiana per la Cellulosa e la Carta (ATICELCA), Cuneo, 1974.
- [80] POLLOCK J. T. "Sphingian Group of Exopolysaccharides (EPS)", *Biopolymer*, Vol. 5, 2002, pp.239-257.
- [81] SANCHEZ A., RAMIREZ M. E., TORRES L. G., GALINDO E., MOB W. J. "Characterisation of xanthan from selected *Xanthomonas* strains cultivated under constant dissolved oxygen", *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, n. 13, 1997, pp. 443-451.
- [82] SCHAEFFER T., BLYTH-HILL V., DRUZIK J. "Aqueous light bleaching of modern rag paper: an effective tool for stain removal", *The Paper Conservator*, n. 21, 1997, p. 5.
- [83] STAUFFER K. R., LEEDER J. G. "Extracellular microbial polysaccharide production by fermentation on whey or hydrolysed whey", *Journal of Food Science*, n. 43, 1978, pp. 1483-1485.
- [84] STULIK D., DORGHE V., KHANJIAN H., KHANDKAR N., DE TAGLE A., MILLER D., WOLBERS R., CARLSON J. "Surface cleaning: quantitative study of gel residue on cleaned paint surfaces", in: Contributions IIC Congress "Tradition and innovation – Advances in Conservation", Melbourne 10-14 Oct. 2000, London 2000, pp. 188-194.
- [85] SUGARMAN J. E., VITALE T. J. "Observations on the drying of paper: five drying methods and the drying process", *Journal of the American Institute for Conservation*, Vol. 31, n. 2, 1992, pp. 175-197.
- [86] SURMA-SLUSARSKA B., PRESLER S., DANIELEWICZ D. "Characteristics of bacterial cellulose obtained from *Acetobacter xylinum* culture for application in papermaking", *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, Vol. 16, n. 4, 2008, pp. 108-111.
- [87] SUSINI A. "Metodi enzimatici nel restauro delle opera su carta", *Kermes*, n. 58, 2005, pp. 61-64.
- [88] SWORN G., SANDERSON G. R., GIBSON W. "Gellan gum fluid gels", *Food Hydrocolloids*, Vol. 9 n. 4, 1995, pp. 265-271.
- [89] TALARICO F., CALDI C., VALANZUELA M., ZACCHEO C., ZAMPA A., NUGARI M. P. "Applicazione dei gel come supportanti nel restauro", *Bollettino ICR*, n. 3, 2001, pp.101-118.
- [90] TANG J., TUNG M. A., ZENG Y. "Compression strength and deformation of gellan gels formed with mono and divalent cations", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 29, n. 1, 1996, pp. 11-16.
- [91] UPSTILL C., ATKINS E. D. T., ATWOOL P. T. "Helical conformations of gellan gum", *International Journal of Biological Macromolecules*, n. 8, 1986, p. 275.
- [92] WANG X., XU P., YUAN Y., LIU C., ZHANG D., YANG Z., YANG C., MA C. "Modeling for gellan gum production by *Sphingomonas paucimobilis* ATCC 31461 in a simplified medium", *Appl. Environ. Microbiol.*, 2006, pp. 3367-3374.
- [93] WANG X., YUAN Y., WANG D., ZHANG D., YANG Z., XU P. "Deproteinization of gellan gum produced by *Sphingomonas paucimobilis* ATCC 31461", *Journal of Biotechnology*, n. 128, 2007, pp. 403-407.
- [94] WENDELBO O., FOSSE B. "Protein "surgery". Arestoring procedure applied on paper", *Restaurator*, n. 1, 1970, pp.245-247.

- [95] WILLIAMS J. C. "Chemistry of deacidification of paper", *Bulletin of the American Group IIC*, Vol. 12, n. 1, 1971, pp 16-32.
- [96] WOLBERS R. "Un approccio acquoso alla pulitura dei dipinti", *quaderni CESMAR7*, n. 1, Il Prato (ed.), Padova 2004.
- [97] WOLBERS R. C. "La pulitura di superfici dipinte. Metodi acquosi", *Collana Maestri del Restauro*, n. 1, Il Prato (ed.), Padova 2005.
- [98] WOLBERS R. C. "Recent developments in the use of gel formulation for the cleaning of paintings", in: *Preprints Restoration '92*, Amsterdam 1992.
- [99] ZAPPALÀ A. "Gli interventi di restauro conservativo di massa nella tutela dei beni librari ed archivistici", in: *Libri e documenti – Le scienze per la conservazione e il restauro*, a cura di Plossi M. e Zappalà A., Edizioni della Laguna, Mariano del Friuli, 2007, pp. 709-729.