

N. 27 - Settembre-Dicembre - 1996 - Anno IX. QUADRIMESTRALE - L. 30.000 - Spedizione in abbonamento postale comma 26 Art. 2 Legge 28.12.95 Nr. 549 - FI

Registrazione Tribunale di Firenze n. 3652 - decreto 1 Febbraio 1988

# kermes

## arte e tecnica del restauro

27



NARDINI EDITORE

## Invecchiamento di supporti cellulósici di dipinti su tela: simulazione in laboratorio del fenomeno di invecchiamento

*Anna Maria Bonfatti, Elena Rossi, Giovanna Scicolone, Alberto Seves, Giovanni Testa*

### **Anna Maria Bonfatti**

Collaboratore tecnico della Stazione Sperimentale per la Cellulosa Carta e Fibre Tessili Vegetali ed Artificiali, in Milano.

### **Elena Rossi**

Collaboratore tecnico della Stazione Sperimentale per la Cellulosa Carta e Fibre Tessili Vegetali ed Artificiali, in Milano.

### **Giovanna Scicolone**

Restauratrice, ricercatrice, docente di restauro dipinti antichi e contemporanei presso il Centro di Boticino.

### **Alberto Seves**

Ricercatore della Stazione Sperimentale per la Cellulosa Carta e Fibre Tessili Vegetali ed Artificiali, in Milano.

### **Giovanni Testa**

Collaboratore tecnico della Stazione Sperimentale per la Cellulosa Carta e Fibre Tessili Vegetali ed Artificiali, in Milano.

### *Considerazioni introduttive*

**F**ra i tanti aspetti che è indispensabile considerare per una corretta impostazione di un restauro conservativo dei dipinti su tela e che necessitano di un approfondimento teorico vi è certo anche quello relativo alla previsione della vita futura del supporto, che a sua volta determina le possibilità di mantenimento nel tempo delle condizioni nelle quali il dipinto ci perviene, a seguito o meno di interventi conservativi. È evidente che questa informazione condiziona più di ogni altra le scelte sulle modalità di restauro.

La rilevazione del grado di polimerizzazione (DP) – che ci dà informazioni essenziali per la valutazione dello stato di conservazione di un supporto – si riferisce ad un momento specifico della vita dell'opera, quello nel quale, appunto, la rilevazione viene effettuata.

Per giungere a tale valore l'opera può avere subito un percorso normale di degradazione o essere stata sottoposta a sollecitazioni eccezionalmente dannose.

Conoscere solo il DP e conoscere quindi quale sia il livello di degrado del supporto non può darci informazioni sufficienti a determinare con certezza l'età del supporto stesso, in quanto sarebbe per lo meno necessario avere informazioni riguardanti l'ambiente – o gli ambienti – in cui l'opera è stata conservata, e di conseguenza ipotizzare le caratteristiche microclimatiche cui è stato esposto e le azioni manutentive cui è stato sottoposto.

Due supporti possono infatti avere lo stesso DP ma essere stati conservati uno in un ambiente adatto e l'altro in condizioni che favoriscono il degrado: le due età pos-

sono essere notevolmente differenti ed essere quindi l'opera conservata in ambiente idoneo molto più antica dell'altra.

La presente ricerca è stata impostata per accertare se la valutazione del DP possa fornirci una ulteriore chiave di lettura per consentirci di individuare a grandi linee la «storia» dell'opera e, contemporaneamente, offrirci l'opportunità di comprendere meglio la natura del degrado dell'opera, se non possa anche consentirci una ancora più obiettiva progettazione dell'intervento conservativo.

Per ottenere dati che possano essere correlati dal restauratore a queste informazioni (appunto con una indagine complessiva che riguarda la storia dell'opera e dei suoi spostamenti) si sono effettuate prove di invecchiamento artificiale su supporti cellulósici.

È necessario, in questo caso, specificare i vantaggi e i limiti delle prove di invecchiamento artificiale accelerato.

Per prima cosa sembra importante evidenziare che nessun dato fornito da una prova di invecchiamento artificiale può essere rapportato «tal quale» ai valori della vita reale, ma che comunque oggi i mezzi, ma direi soprattutto la rigorosità metodologica nell'impostazione del progetto e delle fasi operative della ricerca offrono informazioni che il restauratore non può sottovalutare.

Per fare un esempio che si ricollegli con la ricerca qui presentata si può affermare che studi che richiedono un certo numero di prelievi possono essere condotti su manufatti non originali dei quali è già stata dimostrata la correlazione con le caratteristiche comportamentali degli originali. Un altro esempio: se un materiale naturale molto

degradabile biologicamente subisce una indagine comportamentale comparativa con un altro materiale che si suppone meno biodegradabile dai dati di caratterizzazione dei due materiali, non sapremo certo esattamente «quanto» nella vita reale resisteranno, ma sapremo con certezza che uno durerà più dell'altro, e, fattore ancora più importante, in quale modo subirà più probabilmente le inevitabili variazioni delle dimensioni della catena polimerica.

Ricollegando i risultati di questa ricerca con altri precedentemente raggiunti il restauratore ottiene informazioni utili per approfondire una indagine conoscitiva dell'opera d'arte, indagine che deve necessariamente tenere conto di informazioni prese da diversi ambiti culturali.

La ricerca ci dice come e con quale cinetica invecchia un tessuto cellulosico ed il restauratore può correlare questo dato alle sue conoscenze sulle specifiche cause del degrado dell'opera che ha in esame, e quindi valutare se l'opera ha subito un degrado «in eccesso» o «in difetto» considerando i dati ambientali che vengono individuati come accettabili.

Il restauratore si trova quasi sempre, nel caso di degrado di una tela non accidentale, di fronte ad un tessuto «vecchio» anche se di opere contemporanee, in quanto come abbiamo detto la depolimerizzazione iniziale è molto rapida. Bisogna ricordare comunque che il valore del DP deve essere molto basso perché ad esso si possano far corrispondere delle caratteristiche di tenacità insufficienti all'utilizzo come supporto artistico.

I dati che il metodo di indagine ci potrà fornire ci consentiranno di sapere, in definitiva, se l'opera si trova in uno stadio «compatibile» con la sua età o meno.

Oltre alla importanza di queste considerazioni per la diagnosi si riscontra anche intuitivamente quella per la progettazione dell'intervento.

È quindi possibile, data un'opera con un suo specifico DP, ottenere una ulteriore informazione determinante per la scelta fra un intervento di consolidamento del supporto e un intervento di foderatura.

Da ultimo si deve osservare che le differenze costitutive fra i diversi tipi di una stes-

sa fibra cellulosica (essendo tali fibre prodotti naturali, ciascuna risulta diversa per area geografica e periodo di crescita) possono essere considerate non influenti ai fini della valutazione dei risultati, in quanto i loro effetti vengono praticamente annullati nella fase iniziale della degradazione. Tuttavia è ovvio che la diversa composizione chimica delle fibre non può essere trascurata. Basti ricordare al riguardo che la lignina ritarda i danni prodotti da radiazioni U.V.

### 1. Parte sperimentale

La cellulosa è il polimero lineare che costituisce la base delle fibre naturali vegetali ed è il risultato della biosintesi naturale per condensazione di molecole di  $\beta$ -glucosio (monomero).

Le unità monomeriche che costituiscono la macromolecola cellulosica raggiungono il numero di circa 3000 nel caso di fibre gregge di lino, canapa, cotone, juta, e questo numero è definito «grado di polimerizzazione» (DP).

Le fibre cellulosiche, così come gli altri polimeri, subiscono, come noto, l'azione deteriorante di fattori esterni ambientali quali: luce, calore, microorganismi (batteri, funghi, muffe), insetti, agenti chimici 1, 2, 3. Il più rilevante agente chimico degradativo è l'ossigeno; l'ossidazione può essere ridotta o accelerata da radiazioni (luce) o dall'energia termica.

La conseguente degradazione delle fibre è essenzialmente dovuta alla scissione della macromolecola di cellulosa e questa scissione è espressa come numero di legami glucosidici rotti.

Lo scopo della presente indagine è quello di simulare un invecchiamento naturale adottando metodi di invecchiamento artificiale in aria (ossidazione termica) in assenza di luce.

Si è considerato unicamente il trattamento termico accelerato, perciò l'invecchiamento artificialmente prodotto porta a valori di degradazione che, rapportati ai corrispondenti invecchiamenti naturali, sono in difetto poiché non considerano l'effetto di altri fattori esterni comunque presenti (per es.: luce, microorganismi ecc.). La valuta-

zione dell'invecchiamento è stata condotta utilizzando diverse tecniche d'indagine: essenzialmente la misura della viscosità intrinseca, ma anche la diffrattometria ai raggi X.

L'azione dell'invecchiamento per effetto della temperatura si riscontra nei materiali organici, come noto, anche a temperature di 25-30 °C, seppure molto rallentata. L'azione di agenti chimici, radiazioni ultraviolette e di microrganismi sono quasi sempre presenti nella vita di un'opera. Tuttavia possono essere «enucleati» considerandoli solo azioni che si aggiungono a quella termica che è sempre presente.

#### 1.1. *Materiali*

Sono stati considerati manufatti costituiti dai seguenti materiali fibrosi:

— *cotone candeggiato chimicamente* (fibra nativa, unicellulare costituita prevalentemente da  $\alpha$ -cellulosa), tessuto «batavia»;

— *lino greggio* (fibra liberiana, costituita da fibrille di cellulosa inglobata in matrice a base di lignina), tessuto «pattina»;

— *lino candeggiato* (caratterizzato da contenuto minore di lignina), filato;

— *carta Whatman n. 1* (costituita unicamente da fibre di cellulosa), dischi da 92 g/cm<sup>2</sup>;

— *viscosa* (fibra artificiale ottenuta per solubilizzazione di cellulosa e successivo coagulo), filato.

I materiali presentano diverso contenuto in  $\alpha$ -cellulosa cioè cellulosa ad elevato peso molecolare.

La carta Whatman rappresenta il materiale a maggiore purezza seguita da cotone candeggiato, lino candeggiato per arrivare a lino greggio, particolarmente importante nel settore dei supporti di dipinti. Cotone e lino candeggiati sono utilizzati anche come supporti di dipinti da soli o unitamente, particolarmente nel caso di opere più recenti.

# PANART



## INDAGINI DIAGNOSTICHE E FOTOGRAFIA

*per lo studio, la valorizzazione e il restauro di opere d'arte*

(DIPINTI MURALI, DIPINTI SU TELA E TAVOLA, STATUE, DISEGNI, STAMPE, MATERIALE LIBRARIO)

15 anni di collaudata esperienza nel settore, sui più importanti progetti di diagnostica, per offrire i seguenti servizi con il massimo livello di qualità tecnica e professionalità:

- Radiografia;
- Riflettografia ad infrarossi;
- Fotografia della fluorescenza da ultravioletti;
- Fotografia ad infrarossi b/n e in falso colore;
- Fotografia a luce radente e microfotografia;
- Misurazioni colorimetriche per il controllo delle variazioni cromatiche delle superfici dipinte;
- Fotografia specialistica per la documentazione delle fasi di restauro, per gli archivi, mostre e pubblicazioni d'arte.

PANART S.N.C. DI CRISTIANA MASSARI E TEOBALDO PASQUALI  
VIA DI RUSCIANO, 50 - 50126 FIRENZE  
TEL. E FAX N. 055/685020



Visibile

Fluorescenza UV

Simone Martini, *La Maestà*, Palazzo Pubblico, Siena

La carta è di interesse anche come elemento costitutivo di dipinti contemporanei e la carta Whatman, utilizzata nel lavoro, rappresenta un riferimento standardizzato. La fibra viscosa è stata introdotta nello studio per il suo basso grado di polimerizzazione iniziale.

I manufatti sono stati preventivamente sottoposti a trattamenti di estrazione in Soxhlet (apparecchio estrattore in continuo per sostanze solide con acqua o solventi) con acqua bidistillata ed etere di petrolio allo scopo di eliminare le eventuali impurità presenti nei materiali fibrosi.

## 1.2. Metodi

### 1.2.1. Condizioni di invecchiamento mediante trattamento termico

I campioni sono stati trattati termicamente in camera termostatica a circolazione forzata di aria BICASA B.E. 77, nel range di temperatura compreso tra 123° e 192°C in assenza di luce, per tempi progressivamente crescenti. Il campo di temperatura esaminato è quello necessario per realizzare invecchiamenti accelerati in tempi non particolarmente elevati.

### 1.2.2. Grado di polimerizzazione

Il grado di polimerizzazione delle fibre cellulose,  $DP_w$ , è stato valutato determinando la viscosità intrinseca  $[\eta]$  in soluzioni di cuprietilendiammina (CED) 0.5M alla temperatura di 25 °C, con viscosimetro Sappet, secondo la Norma UNI 8282. I valori di grado di polimerizzazione medio viscosimetro ( $DP_v$ ) sono stati ottenuti moltiplicando  $[\eta]$  per il fattore 1.5.

Il grado di polimerizzazione medio viscosimetrico  $DP_v$  della cellulosa nativa può essere considerato, per via della alta monodispersività, coincidente con il grado di polimerizzazione medio ponderale  $DP_w^4$ . Il grado di polimerizzazione è normalmente utilizzato per valutare eventuali degradazioni dei materiali cellulose conseguentemente ad attacchi di natura chimica, fotochimica, microbiologica.

### 1.2.3. Caratterizzazione fisico-meccanica

Le caratteristiche fisico meccaniche delle fibre (carico di rottura e tenacità) sono state determinate in ambiente condizionato a

23°C e 50% UR (umidità relativa), utilizzando dinamometro Instron mod. 1122: velocità di trazione di 20 mm min<sup>-1</sup> e lunghezza utile pari a 2 cm.

### 1.2.4. Grado di cristallinità

Il grado di cristallinità è stato valutato mediante l'impiego della tecnica di misura ai raggi X, utilizzando apparecchio Siemens mod. D-500, equipaggiato con tubo di Cu Siemens FK 60-10, 2000W (radiazioni  $K_\alpha$  del rame,  $\lambda = 1.54\text{\AA}$ ). Il grado di cristallinità è stato calcolato dai valori di intensità di diffrazione valutati nel campo  $2\theta = 10-26^\circ$ , utilizzando il metodo di integrazione delle aree.

### 1.2.5. Misura dell'orientamento

Il grado di orientamento della frazione cristallina della fibra viene valutato con tecnica di diffrazione ai raggi X effettuando l'esplorazione del piano meridionale (002) della cellulosa, secondo il metodo R. S. Stein e F. H. Norris.<sup>5</sup> La cellulosa è un polimero semicristallino la cui cristallinità ed orientamento possono essere modificate da fattori ambientali (per esempio da trattamenti termici).

## 2. Risultati

Il fattore invecchiante provoca, come noto, alterazioni di tipo chimico e fisico deterioranti ed irreversibili.

L'invecchiamento accelerato di componenti il cui degrado dipende dal tempo, è ottenuto sottoponendo i materiali ad una temperatura superiore a quella ambiente; la relazione tra invecchiamento nel tempo e temperatura elevata si basa sulla legge di regressione derivata dalla teoria di Arrhenius.

Come abbiamo già osservato la degradazione di un polimero lineare come la cellulosa può essere studiata seguendo la scissione dei legami  $\beta$ -glucosidici presenti nelle fibre cellulose (cotone, carta, lino, viscosa) nel tempo. Questa reazione di scissione viene definita cinetica di degradazione; lo studio della cinetica di degradazione consente di valutare l'evoluzione del sistema, cioè il numero di legami che vengono scissi,

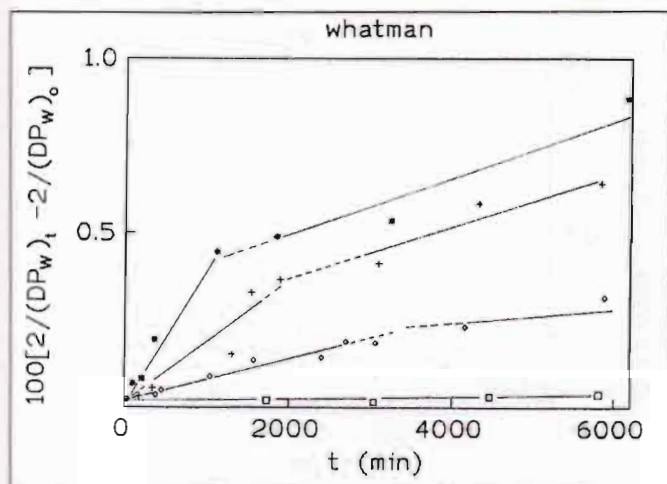


Fig. 1 - Variazione di  $2 / DP_w$  nell'invecchiamento termico di cotone a:  $192^{\circ}C(●)$ ,  $172^{\circ}C(+)$ ,  $162^{\circ}C(○)$ ,  $123^{\circ}C(□)$ .

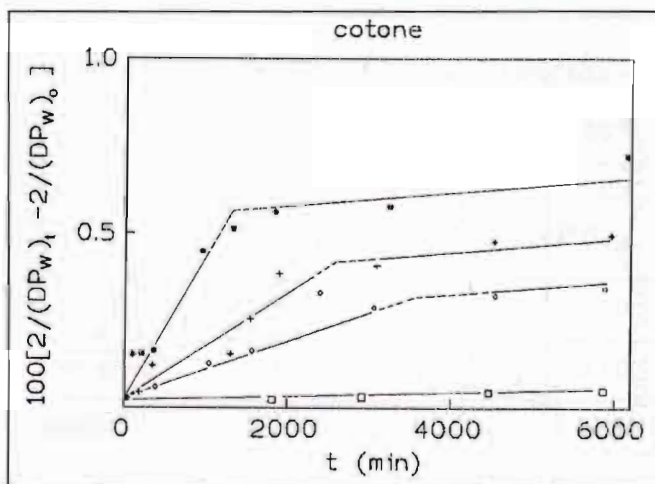


Fig. 2 - Variazione di  $2 / DP_w$  nell'invecchiamento termico di carta Whatman a:  $192^{\circ}C(●)$ ,  $172^{\circ}C(+)$ ,  $162^{\circ}C(○)$ ,  $123^{\circ}C(□)$ .

Tabella I - Grado di polimerizzazione ( $DP_w)_0$  dei materiali non invecchiati (tempo zero)

Materiale	$(DP_w)_0$
Carta Whatman	1405
Cotone	1780
Lino candeggiato	2280
Lino greggio	3160
Viscosa	290

Tabella I

in funzione del tempo. La scissione degradativa può essere seguita correttamente mediante la misura delle variazioni di fluidità intrinseca  $\Delta 1 / [\eta]$  che viene espressa dall'inverso del grado di polimerizzazione medio  $\Delta (1 / DP)$ . La scissione dei legami di una macromolecola lineare espressa in funzione del numero totale di legami disponibili  $N$  per unità di tempo, si può ritenere segua una cinetica di primo ordine:

$$(1) \frac{dN}{dt} = kN$$

dove  $t$  è il tempo e  $k$  è la velocità osservata della reazione.

L'equazione (1) può essere espressa in termini di frazione del numero totale di legami disponibili,  $1 - 1 / DP_n$  dove  $DP_n$  è il grado di polimerizzazione medio numerico:

$$(2) \frac{d(1 - 1 / DP_n)}{dt} = k(1 - 1 / DP_n)$$

La forma integrata di questa equazione risulta:

$$(3) \ln(1 - 1 / DP_n)_t - \ln(1 - 1 / DP_n)_0 = k't$$

dove gli indici  $0$  e  $t$  si riferiscono ai valori di  $DP_n$  rispettivamente al tempo zero ed ai successivi tempi.

Quando una frazione limitata di legami è stata scissa, l'equazione (3), può essere semplificata in:

$$(4) [(1 / DP_n)_t - (1 / DP_n)_0] = \alpha k t$$

dove  $\alpha$  è una misura dell'accessibilità dei legami e  $k$  rappresenta la costante di velocità della scissione dei legami 1,4- $\beta$ -glucosidici. La (4) rappresenta un'equazione di ordine zero dove la velocità di reazione è costante; in tali condizioni il numero di legami  $\beta$ -glucosidici scissi è costante nel tempo.

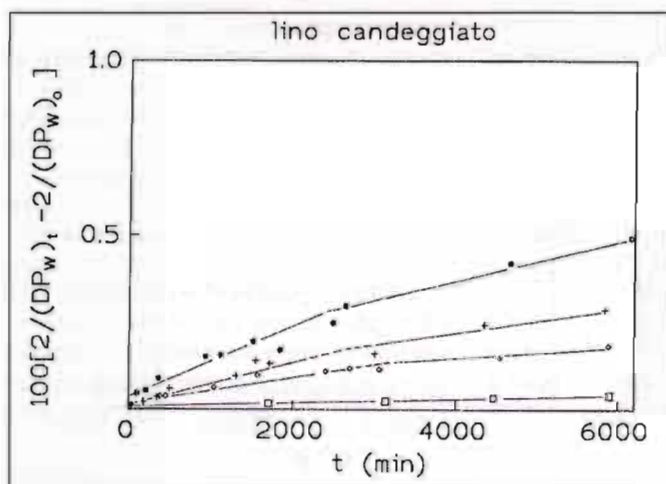
Essendo soddisfatta la relazione  $DP_n = 2 / DP_w$ , sostituendo quindi nella (4) e moltiplicando per 100, si ottiene:

$$(5) 100[2 / DP_w)_t - (2 / DP_w)_0] = \alpha k \oplus t$$

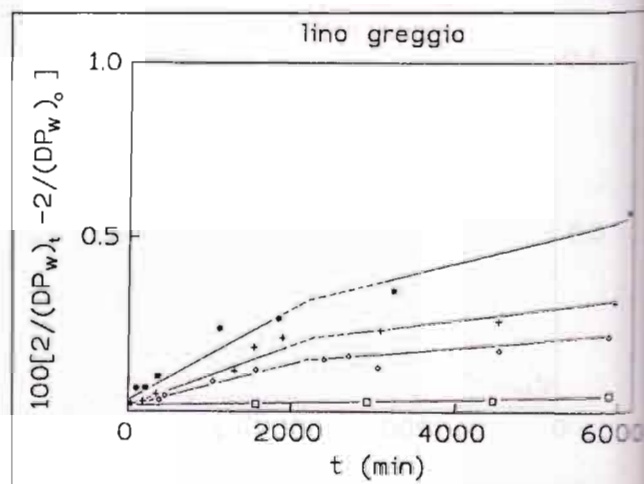
dove il primo termine dell'equazione indica la percentuale dei legami iniziali che sono stati scissi durante il processo degradativo. Questa relazione è molto utile poiché permette di calcolare il numero di legami glucosidici scissi eseguendo una misura viscosimetrica della soluzione cellulosa del materiale fibroso in esame, che fornisce il grado di polimerizzazione ( $DP_w$ ).

Nella Tabella I sono riportati i valori del grado di polimerizzazione dei materiali non invecchiati.

Gli effetti dell'invecchiamento termico accelerato, in assenza di luce, dei materiali



3



4

in esame sono stati valutati quindi essenzialmente per mezzo delle variazioni di  $DP_w$ . Nelle figure 1-5 vengono riportati i diagrammi: percentuale del numero iniziale di legami scissi espressi dalla relazione  $100 [2 / (DP_w)_t - 2 / (DP_w)_0]$ , vs il tempo, in minuti, di trattamento ottenuti rispettivamente alle temperature di 192°C, 172°C, 162°C e 123°C.

Precedenti indagini<sup>1-3</sup> hanno permesso di evidenziare come in ogni materiale cellulosico la degradazione provocata da ciascuno dei diversi agenti esterni presenta un inizio molto veloce. La presenza di questa prima cinetica è indicata dal fatto che la successiva retta nel diagramma percentuale dei legami scissi in funzione del tempo non passa per l'origine. Le altre due cinetico sono progressivamente più lente e vengono considerate nella presente indagine. La rapida depolimerizzazione iniziale, che in questa sede viene trascurata, appiattisce tuttavia le differenze di grado di polimerizzazione iniziale dei materiali greggi di varia provenienza (per esempio sono rese trascurabili differenze tra fibre cellulosiche di  $DP = 3500$  e  $DP = 3000$ ).

Cotone e carta Whatman presentano comportamenti molto simili (figg. 1 e 2) con due cinetico caratterizzate da diverse velocità. Le due cinetico si osservano per i trattamenti effettuati a 192°C, 172°C e 162°C mentre a 123°C non è possibile rilevare, nei tempi considerati, il punto in cui inizia la seconda cinetico.

Le differenze tra le costanti delle due reazioni di degradazione, nel caso di cotone e carta Whatman, sono attribuibili alle differenze di natura fisica dei materiali fibrosi e non a differenze di natura chimica, infatti i due materiali sono costituiti pressoché completamente da  $\alpha$ -cellulosa.

Lino greggio e lino candeggiato (figg. 3 e 4) presentano analogo comportamento, con due cinetico di degradazione per i trattamenti effettuati a 192°C, 172°C e 162°C ed una sola nel trattamento a 123°C, tuttavia risultano più lente rispetto a cotone e carta Whatman.

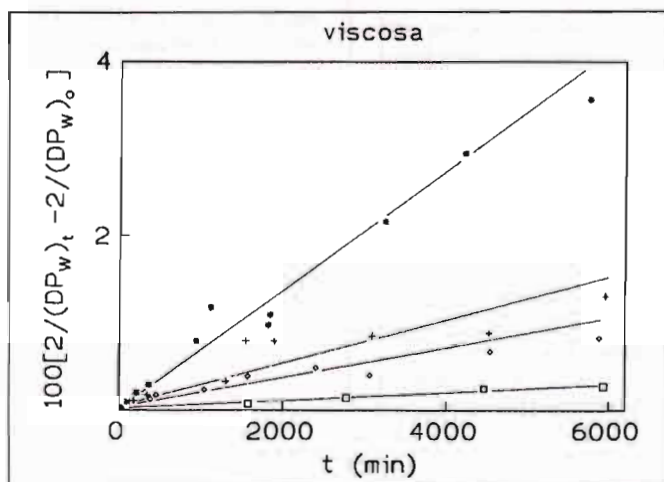
Il diverso comportamento tra lino greggio e candeggiato è dovuto alla differente quantità di lignina che agisce a «protezione» della cellulosa che infatti, a pari condizioni termiche di invecchiamento, si deteriora meno velocemente nel lino che non nel cotone o nella  $\alpha$ -cellulosa in genere.

A conferma di ciò evidenziamo quanto si osserva nel caso della viscosa, materiale di scarso interesse nel settore dei dipinti su tela. Per la viscosa si potrà avere solo una cinetico di degradazione che nelle condizioni da noi adottate corrisponde all'ultima cinetico delle altre fibre cellulosiche (fig. 5), in quanto il grado di polimerizzazione iniziale molto basso, porta il valore percentuale di legami scissi ad essere inferiore al valore corrispondente al punto di discontinuità tra le due cinetico osservate nel caso di cotone e carta Whatman.

La velocità di reazione,  $k$ , della scissione

Fig. 3 - Variazione di  $2 / DP_w$  nell'invecchiamento termico di lino greggio a: 192°C(\*), 172°C(■), 162°C(<2>), 123°C(<3>).

Fig. 4 - Variazione di  $2 / DP_w$  nell'invecchiamento termico di lino candeggiato a: 192°C(\*), 172°C(■), 162°C(<2>), 123°C(<3>).



5

Materiale	Energia di attivazione, $E_a$ , (Kcal/mol)
Carta Whatman	$20.6 \pm 0.5$
Cotone	$20.4 \pm 0.2$
Lino candeggiato	$21.3 \pm 0.3$
Lino greggio	$20.7 \pm 0.3$
Viscosa	$22.8 \pm 0.4$

Tabella III

Fig. 5 - Variazione di  $2 / DP_w$  nell'invecchiamento termico di viscosa a:  $192^\circ\text{C} (*)$ ,  $172^\circ\text{C} (+)$ ,  $162^\circ\text{C} (<2>)$ ,  $123^\circ\text{C} (<3>)$ .

Tabella II - Velocità di reazione ( $K_0$ ) della depolimerizzazione della cellulosa a temperature di  $192^\circ$ - $172^\circ$ - $162^\circ$  e  $123^\circ\text{C}$

Tabella III - Energia di attivazione ( $E_a$ )

Tabella IV - Numero di legami scissi, per unità di tempo, alla temperatura di  $25^\circ\text{C}$

dei legami è stata calcolata dai grafici  $1/DP_w$  in funzione del tempo di trattamento. I valori ottenuti sono riportati in Tabella II.

Utilizzando l'equazione di Arrhenius, le proprietà cinetiche possono essere utilizzate per stimare la velocità di degradazione a temperatura ambiente, misurando un preciso parametro (il grado di polimerizzazione) in un campo di temperature sperimentali più elevate.

L'equazione di Arrhenius esprime l'effetto della temperatura sulla velocità di degradazione mediante: (6)  $d \ln k / dT = E_a / RT$

dove  $k$  è la velocità di reazione,  $R$  la costante universale dei gas,  $T$  la temperatura assoluta ed  $E_a$  l'energia di attivazione.

$E_a$  rappresenta l'energia richiesta per mole di polimero, necessaria perché la rea-

zione di degradazione avvenga (in pratica affinché la reazione abbia inizio). Se si assume  $E_a$  indipendente dalla temperatura, nel campo di temperature utilizzate sperimentalmente, allora l'equazione (6) può essere integrata a:

$$(7) \ln k = (-E_a / RT) + \ln A$$

dove  $A$  è il fattore pre-esponenziale. Dal grafico  $\ln k$  contro  $1/T$  si ricava il fattore pre-esponenziale  $A$  e l'energia di attivazione  $E_a$ ; l'intercetta sull'asse  $t$  rappresenta  $\ln A$  e la pendenza della retta esprime  $E_a/RT$ .

Nella figura 6 è riportato il diagramma  $\ln k$  vs  $1/T$ , dal quale dalla pendenza della retta che si ottiene interpolando i dati, si ricava l'energia di attivazione del processo degradativo termico. Si osserva che per i materiali cellulose naturali in esame, i valo-

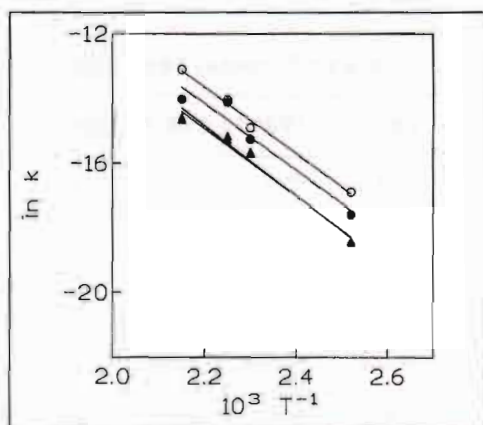
Materiale	$K_0 \times 10^{-7}$ mole/162g min			
	$192^\circ\text{C}$	$172^\circ\text{C}$	$162^\circ\text{C}$	$123^\circ\text{C}$
Carta whatman	8.30	7.40	2.37	0.23
Cotone	20.5	8.0	3.36	0.46
Lino candeggiato	4.58	2.55	1.58	0.09
Lino greggio	4.22	2.28	1.49	0.10
Viscosa	25.2	14.1	10.1	0.42

Tabella II

Materiale	N° legami/min/g di cellulosa ( $10^{-12}$ )
Whatman	4.80
Cotone	8.54
Lino candeggiato	1.33
Lino greggio	2.0

Tabella IV





6

ri dell'energia di attivazione,  $E_a$ , sono simili ed in accordo con i dati forniti dalla letteratura<sup>6</sup> per processi degradativi in condizioni sperimentali simili; i valori ottenuti per ogni materiale sono riportati in Tabella III.

È interessante notare, come per la reazione di degradazione ottenuta per invecchiamento termico in aria e quindi in condizioni ossidative, è necessario un valore di energia di attivazione inferiore (circa 21 Kcal/mole) rispetto ad una degradazione nelle medesime condizioni ma in assenza di ossigeno. Per esempio degradando i materiali cellulosici in azoto l'energia richiesta è di circa 27 Kcal/mole.<sup>6</sup>

Estrapolando alla temperatura di  $3.25 \leftrightarrow 10^{-3}$  Kelvin, corrispondente a 25°C, si può dedurre la velocità di scissione espressa come numero di legami  $\beta$ -glucosidici scissi per unità di tempo a tale temperatura. I dati sono riportati in Tabella IV.

Si osserva che la velocità di degradazione della cellulosa del cotone risulta rispettivamente circa 1,8 volte più veloce della carta Whatman, 6,5 volte del lino candeggiato e circa 4,3 volte del lino greggio.

Utilizzando la relazione:

$$(8) F = \exp - E_a / K_b (1/T_1 - 1/T_2)$$

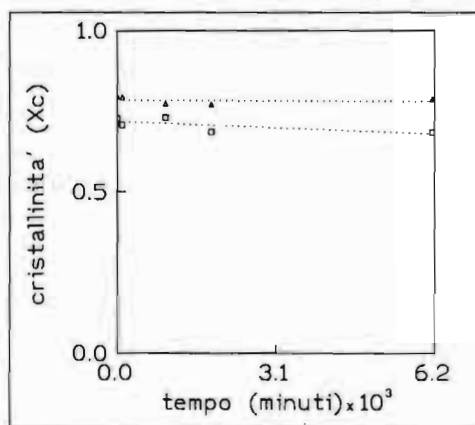
dove:

$E_a$  = energia d'attivazione, che per i materiali cellulosici esaminati è pressoché uguale;

$K_b$  = costante di Boltzmann ( $8.67 \cdot 10^{-5}$  ev / K);

$T_1$  = temperatura di invecchiamento accelerato, in gradi Kelvin;

$T_2$  = temperatura ambiente, in gradi Kelvin;

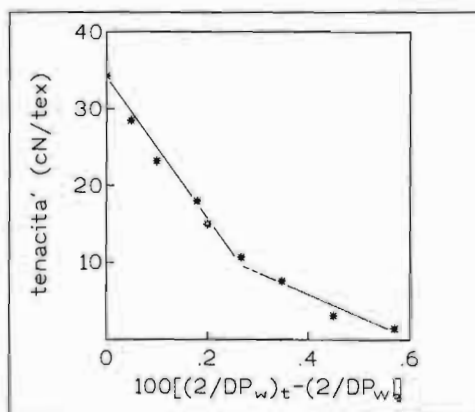


7

Fig. 6 - Grafico di Arrhenius della velocità di scissione ( $k$ ) dei legami glucosidici in: cotone (<1>), carta Whatman (-), lino candeggiato (D), lino greggio (D), viscosa (<2>).

Fig. 7 - Grado di cristallinità ( $X_c$ ) del cotone (<1>), e carta Whatman dopo invecchiamento termico a 192°C per tempi programmati.

Fig. 8 - Tenacità ( $cN / tex$ ) delle fibre di lino greggio dopo trattamento a 192°C(\*).



8

si ottiene il parametro  $F$  che indica il fattore di accelerazione dell'invecchiamento.

Per simulare un invecchiamento ben preciso con un procedimento accelerato si utilizza la relazione

$$(9) L = (20 \text{ anni} \leftrightarrow 365 \text{ giorni} \leftrightarrow 24 \text{ ore}) / F$$

dove, stabilito il valore medio delle energie di attivazione  $E_a = 20.7$  Kcal/mole, per i materiali cellulosici naturali in esame, può essere programmata la simulazione per esempio di 20 anni di invecchiamento. Nella Tabella V riportiamo i valori del fattore di accelerazione ( $F$ ) ed il corrispondente tempo di invecchiamento ( $L$ ) relativi ai materiali cellulosici naturali in esame.

I trattamenti termici necessari all'invecchiamento accelerato potrebbero provocare, oltre che la scissione dei legami chimici tra i monomeri di glucosio, anche modifiche

Tabella V - Simulazione di 20 anni di invecchiamento

Tabella VI - Grado di cristallinità ( $X_c$ ) di cotone e carta Whatman, trattati a 192°C

alla struttura supermolecolare, per esempio cristallinità ed orientamento cristallino.

Valutazioni del grado di cristallinità del cotone e della cellulosa costitutiva la carta Whatman sono state effettuate mediante diffrazione di raggi X ad alto angolo (WAXD).

Nella figura 7 riportiamo l'andamento riscontrato, per la cellulosa costitutiva la carta Whatman ed il cotone, in conseguenza di trattamenti termici a 192°C per tempi progressivamente crescenti (che simulano invecchiamento di oltre 200 anni), ed in Tabella VI riportiamo i relativi dati.

Si può osservare che la cristallinità sostanzialmente non viene modificata durante l'invecchiamento termico accelerato, analogo risultato si ottiene nelle misure di orientamento cristallino. Ciò non è tuttavia in disaccordo con la letteratura<sup>7</sup> poiché in questo caso la variazione di orientamento è stata osservata per tempi di invecchiamento molto più elevati (cioè in reperti archeologici).

Durante l'invecchiamento termico accelerato in aria (ossidativo) avvengono, oltre a reazioni che provocano la formazione di prodotti di degradazione della cellulosa,

scenti a 192°C, ad una percentuale di legami scissi pari a circa lo 0.3% corrisponde una perdita di tenacità delle fibre pari a circa il 70%. È inoltre stata rilevata una correlazione lineare tra la diminuzione della tenacità delle fibre, espressa in cN/tex, e la percentuale di legami scissi espressi dalla equazione  $100 [(2/DP_w)_t - (2/DP_w)_0]$  durante il corso della degradazione.

#### Discussione dei risultati e conclusioni

È stato evidenziato in un precedente lavoro che il numero di legami  $\beta$ -glucosidici interrotti è direttamente correlabile con la tenacità delle fibre e che detta correlazione non dipende dalla natura dell'agente esterno che provoca la scissione dei legami.<sup>3</sup>

Per programmare invecchiamenti di 100, 200, 300, 400 anni del tessuto di lino (pattina), tradizionalmente utilizzato come supporto per dipinti su tela, si può quindi correttamente utilizzare solo trattamenti termici per provocare invecchiamento accelerato.

Come già si è accennato si potranno realizzare supporti invecchiati per uno o più secoli, tuttavia otterremo valori di legami

Temperatura (°C)	Fattore di accelerazione F	Tempo di invecchiamento accelerato L (h)
192	$3.252 \times 10^5$	0.54
172	$1.230 \times 10^5$	1.42
162	$7.319 \times 10^4$	2.39
123	$7.512 \times 10^3$	23.3

Tabella V

Tempo (min)	Grado di cristallinità ( $X_c$ )	
	Cotone	Carta Whatman
0	0.727	0.796
100	0.707	0.792
945	0.730	0.771
1841	0.686	0.770
6155	0.684	0.787

Tabella VI

anche modifiche delle proprietà macroscopiche dei manufatti come ad esempio il carico a rottura e la tenacità dei filati o delle fibre. Come si rileva dalle figure 1-5 solo una frazione limitata di legami  $\beta$ -glucosidici viene interrotta, anche nelle condizioni più severe, tuttavia le proprietà macroscopiche vengono fortemente influenzate. Infatti come si può osservare dalla figura 8, nel caso del lino greggio trattato per tempi cre-

scissi in difetto rispetto a quanto un reale corrispondente invecchiamento avrà potuto causare al supporto di un bene culturale. Il processo di invecchiamento accelerato da noi adottato è determinato dal solo effetto termico in aria (ossigeno atmosferico), mentre un dipinto su tela durante l'invecchiamento subirà anche differenti attacchi, in prevalenza microbiologici e da radiazioni ultraviolette.

La misura del grado di cristallinità non rileva differenze significative che indichino cambiamenti strutturali causati dall'invecchiamento termico.

Per programmare l'invecchiamento accelerato è opportuno operare con temperature il più possibile inferiori a 123°C e conseguentemente con tempi di trattamenti molto lunghi; ciò da un lato è vantaggioso per rispettare la morfologia del supporto e dall'altro agevola la possibilità di invecchiare anche modelli di dipinti su tela realizzati in laboratorio.

Occorre evidenziare inoltre che, considerata l'entità della degradazione raggiunta nei diversi trattamenti, in prima approssimazione noi assumiamo che la cinetica di degradazione sia di ordine zero, al riguardo tuttavia sono in corso studi tendenti ad una più precisa valutazione.

Nella Tabella VII indichiamo le condizioni da adottare per provocare i sopra indicati invecchiamenti simulati.

Esami condotti nell'approccio al restauro di dipinti hanno accertato che il loro grado di polimerizzazione è inferiore a quello ottenuto da noi nell'invecchiamento accelerato. Per concludere possiamo precisare che disporre di modelli ottenuti in laboratorio, e quindi privi di valore storico artistico, consentirà studi di ottimizzazione di procedure di consolidamento e foderatura.

Questa opportunità sarà da noi utilizzata per le indagini ipotizzate, ma potrà essere un buon aiuto per studi ed esperienza di chi intende operare nel settore del restauro di dipinti su tela.

### Conclusioni

Qualsiasi studio sui materiali che concorrono a formare un'opera d'arte – anche se a tale opera non specificamente destinati – è utile alla conservazione.

Quando poi tali studi riguardano i tessuti che possono essere destinati a supporto dei dipinti, la cosa assume un particolare interesse. Le caratteristiche comportamentali di un supporto influiscono decisamente sul «sistema dipinto» e ne condizionano la vita. Ma è vero anche il contrario: anche le caratteristiche comportamentali dei materia-

### Lino greggio (pattina) invecchiato artificialmente a 123°C

Anni di invecchiamento programmati	Tempi di trattamento (h) corrispondenti	DP <sub>w</sub>	Percentuali di legami scissi (Δ)*
100	116.5	1490	0.071
200	233.0	990	0.139
300	349.5	945	0.148
400	466.0	890	0.161

$\Delta^* = 100[(2/DP_w)_t - (2/DP_w)_0]$

Tabella VII

li pittorici condizionano la vita del supporto. Quindi, una indagine che tiene conto di un solo fattore di degrado fra i tanti che normalmente si riscontrano, e per di più riferita al solo tessuto ed in assenza degli altri componenti, non può fornire indicazioni immediatamente utili al restauro. Conoscere, attraverso procedimenti di invecchiamento accelerato, la cinetica di invecchiamento di una tela di supporto non può bastare: sappiamo benissimo che, quando viene sottoposto all'esame del DP un determinato supporto pittorico, non otterremo un solo valore, ma diversi, e spesso molto diversi, a seconda del punto del dipinto dal quale sono stati prelevati i campioni. Dobbiamo quindi pensare che il supporto del dipinto che esaminiamo, a differenza del singolo tessuto, è stato interessato da infinite cinetiche di invecchiamento, al limite una per ogni suo punto. Quindi ogni prelievo sembrerebbe avere di fatto una età diversa, comunque sempre (salvo rare eccezioni) superiore a quella che la cinetica di invecchiamento prevista ci lascerebbe presumere. Quando però, lasciando da parte ogni considerazione sulle possibilità o meno di sottoporre ad invecchiamento accelerato frammenti di un supporto originale, l'impostazione del problema fosse capovolta, si potrebbero ottenere alcune importanti informazioni. Potremmo, ad esempio, attraverso il rilevamento del DP in vari punti del dipinto ed a seguito del confronto di tali valori con la curva di invecchiamento della tela, crearne una nuova riferita all'intero dipinto e successivamente confrontare i dati di questo

diagramma con quelli, sempre, del tessuto di base: in questo modo ulteriori indagini rapportate alla singolarità dei casi specifici

potrebbero offrire indicazioni circa le previsioni di vita futura del dipinto, a completamento dello studio qui presentato.

**Abstract**

The article examines the accelerated aging of cellulose supports for paintings on canvas. The article begins with general comments on the importance and limitations in the determination of the degree of polymerization (DP) of the cellulose sample. It is stressed that the research presented in this study was conducted in order to ascertain whether the evaluation of the DP might be used in providing additional information about the "history" of the work of art. In addition, the study hopes to contribute to the general understanding of the type of deterioration undergone by the object. The specific goal is to furnish an additional, objective factor which can be used along with other elements in planning an eventual intervention. The advantages and disadvantages of an artificially produced aging are discussed. The experimental procedure, limited to an accelerated aging obtained by thermic alterations is described. The materials tested where: chemically bleached cotton, raw linen, bleached linen, Whatman paper # 1, and viscose. The samples where exposed to temperatures ranging from 123° to 192° C in a thermostatic convection chamber BICASA B.E. 77 for varying time periods. Comments are made on the varying degrees of efficacy of these tests. In conclusion it is noted that even though cellulose supports for paintings undergo various influences which contribute to the actual aging (light, contact with materials of the work itself, air, pollutants etc.) even isolated work on specific materials can be useful in evaluating the direction of the eventual conservation treatment and future stability of the specific object.

**NOTE BIBLIOGRAFICHE**

<sup>1</sup> R. F. Feller - S. B. Lee - J. Bogard (1986), *The Kinetics of Cellulose Deterioration*, in *Historic, Textile and Paper Materials*, H. L. Needles and S. H. Zeronian (Ed.), Advance in Chemistry Series n. 212, Am. Chem. Soc. Washington D.C., pagg. 329-347.  
<sup>2</sup> G. Testa - A. Sardella - E. Rossi - C. Bozzi - A. Seves, *Acta Polymerica*, 1994, Short Communication 45, 47-49.  
<sup>3</sup> A. Seves - G. Testa - C. Bozzi - A. Sardella, *Degradazio-*

*ne di Supporti Tessili Cellulosici di Dipinti*, in *Dipinti su tela - Metodologie d'Indagine per i Supporti Cellulosici* (Ed. Nardini), Firenze, 1993.

<sup>4</sup> M. Marx-Figini - M. Cournatus, *Makromol. Chem.*, 1981, 182, 3603.

<sup>5</sup> R. S. Stein - F. H. Norris, *J. Polym. Sci.*, 1956, 21, 381.

<sup>6</sup> F. Shafizadeh - A. G. W. Bradbury, *J.A.P.S.*, 1979, 23, 1431-1442.

<sup>7</sup> A. R. Kalyanaraman, *Text. Res. J.*, 1984, 354-355.

**NOVITA' E**

**wishab®**  
akachemie®

**detersivo a secco**

**per la pulitura di superfici di pareti, soffitti, dipinti, affreschi, pitture murali, tappezzerie, carta, tessuti, pitture, ecc.**

**rapido pulito sicuro**

affermato in tutto il mondo da più di 20 anni

**Tipi di fornitura:**

- wishab spugna morbida - dura - extra dura
- \* wishab polvere morbida - dura - extra dura
- \* wishab polvere per sabbatura morbida - dura - extra dura

**Chiedete informazioni sui prodotti presso:**

**akachemie**  
Albert Kauderer GmbH  
Zeppelinstraße 10-12  
D-73235 Weilheim/Teck  
Tel. (0 70 23) 20 21 - Fax 43 30