

La spettroscopia Raman per la cura e la conservazione di beni archivistici

La spettroscopia Raman con scansione di superficie è uno strumento molto importante per gli scienziati in ogni campo perché permette di accoppiare la morfologia del campione in studio con la sua composizione chimica e strutturale. L'ENEA ha sviluppato un protocollo diagnostico particolarmente adatto per la cura e conservazione di beni archivistici che permette di valutare in modo rapido e non-distruttivo lo stato di conservazione dei libri e di valutare l'efficacia dei trattamenti di pulizia punto per punto lungo la pagina.

DOI 10.12910/EAI2022-034

di Sabina Botti, Francesca Bonfigli, Valentina Nigro - *Laboratorio Micro e nanostrutture per la fotonica - ENEA*

I beni archivistici e librari rappresentano un patrimonio di valore incalcolabile perché raccontano la nostra storia. Il supporto scritto più diffuso è la carta, il cui costituente principale è la cellulosa, un polimero lineare di origine vegetale, soggetto ad un progressivo e naturale degrado. L'invecchiamento è dovuto a due processi distinti: l'idrolisi che provoca una frammentazione della fibra di cellulosa e l'ossidazione che ne modifica la struttura della catena cellulosica. Conseguenza di questi processi è la perdita di resistenza e l'ingiallimento della carta, con conseguente peggioramento della leggibilità del testo riportato e possibilità di lacerazioni.

La velocità dei processi di degrado della carta dipende sia da caratteristiche intrinseche quali la presenza di lignina, che si ossida molto facilmente, il tipo di inchiostro che impartisce acidità al supporto scritto accelerando il processo di idrolisi, il grado di polimerizzazione delle fibre, più alto se derivano dal lino invece che dal legno, e caratteristiche estrinseche come la presenza di polveri nell'atmosfera delle biblioteche, il grado

di umidità, la luce dell'ambiente, l'accuratezza nel maneggiamento.

Prevenire e rallentare il processo di invecchiamento

L'approccio scientifico per la cura e conservazione del bene librario ha molteplici obiettivi. Tra questi, caratterizzare lo stato di conservazione del supporto scritto, evidenziando lo stato di avanzamento del processo di degrado quando ancora non ha provocato danni evidenti, e mettere a punto prodotti e tecniche atti a prevenire e rallentare il processo di invecchiamento. In particolare, per i beni librari le restrizioni sulla possibilità di campionamento limitano la scelta dei metodi analitici e indicano come preferenziali le tecniche spettroscopiche che sfruttano l'interazione luce-materia e sono intrinsecamente non distruttive, non entrando in contatto diretto con il campione da studiare.

L'obiettivo del nostro lavoro è stato sviluppare un protocollo diagnostico non - invasivo per caratterizzare lo stato di conservazione/degrado dei

beni archivistici e librari applicando la spettroscopia Raman con scansione di superficie.

La procedura utilizzata si sviluppa in passaggi successivi: il primo è visualizzare al microscopio l'area del campione di carta da analizzare e definire una regione di interesse per l'acquisizione come in figura 1a e 1b. Nella regione di interesse si definisce una griglia di punti e per ciascun punto della griglia viene acquisito uno spettro Raman. In figura 1c sono riportati due esempi di spettri Raman acquisiti su carte di epoche diverse. Da ogni spettro Raman vengono estrapolati i parametri utili a definire i marker spettroscopici per costruire un'immagine a falsi colori che corrisponde ad una mappa 2D della struttura e composizione del campione. La mappa Raman così ottenuta è colocalizzata con l'immagine del campione visualizzata al microscopio ottico.

Libri di diverse epoche

Per portare avanti questo studio, è stato molto importante avere a



disposizione libri di diversa epoca e stato di conservazione, appartenenti ai nostri archivi privati. L'età del libro è certificata dalla data di edizione ed è compresa tra il 1881 e il 2021. Gli spettri Raman sono stati acquisiti selezionando aree diverse nelle zone non stampate della pagina del libro. Confrontando gli spettri Raman riportati in figura 1c, possiamo osservare che le due tracce presentano delle caratteristiche comuni: il picco a 1100 cm^{-1} , meno intenso nella carta antica, del legame C-O-C tra i monomeri glucosidici e le bande dei gruppi C-H e CH_2 della cellulosa, che è il costituente principale di entrambi i campioni. Nella carta antica, però, sono presenti dei picchi nella regione $1550\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ che non hanno riscontro nella carta moderna, dovuti alla presenza dei gruppi funzionali (e.g. C=O, C=C-O, O-C=O) che per il processo di ossidazione si legano nel

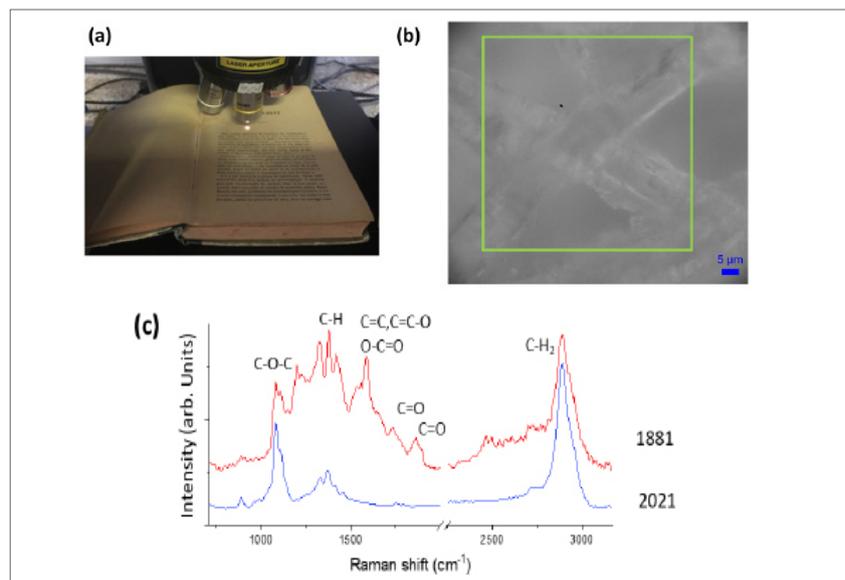


Fig. 1 Libro posizionato sul portacampioni del microscopio ottico accoppiato con lo spettrometro Raman (a) per acquisire un'immagine con obiettivo 100x (b), su cui viene definita l'area dove verranno acquisiti gli spettri Raman seguendo una griglia di scansione prefissata; (c) esempi di spettri Raman acquisiti sulla carta moderna, curva blu, e sulla carta antica, curva rossa.

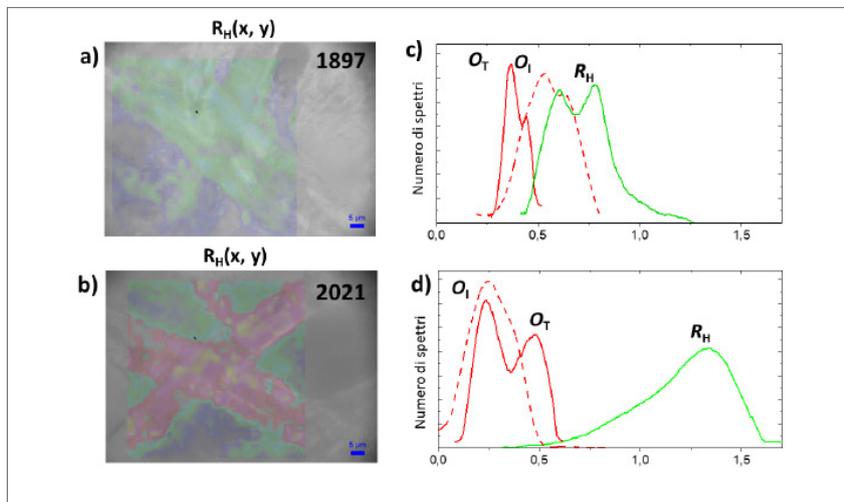


Fig. 2 Mappe Raman e distribuzioni degli indici spettroscopici per campioni di carta antica e moderna: (a) mappa Raman del marker R_H sovrapposta con l'immagine al microscopio ottico (obiettivo 100x) del campione di carta del 1897; (b) mappa Raman del marker R_H sovrapposta con l'immagine al microscopio ottico (obiettivo 100x) del campione di carta del 2021; (c) distribuzione dei marker R_H (curva verde), O_I (curva rossa tratteggiata), O_T (curva rossa continua) per il campione di carta del 1897; (d) distribuzione dei marker R_H (curva verde), O_I (curva rossa tratteggiata), O_T (curva rossa continua) per il campione di carta del 2021.

tempo alla catena di cellulosa. **Poter riconoscere, mediante la tecnica spettroscopica, quali gruppi funzionali si siano formati durante i processi di invecchiamento è di fondamentale importanza per pianificare interventi di conservazione del bene archivistico e la spettroscopia Raman può essere validamente impiegata per questo scopo.**

Inoltre, è possibile definire, a partire dalle intensità dei picchi e dalle aree A delle bande interessate, dei marker diversi che sono in grado di discriminare e monitorare l'avanzamento dei processi di ossidazione (O_I^1 e O_T^2) e idrolisi (R_H^3). Il marker R_H è proporzionale al numero dei legami tra i monomeri, quindi al grado di polimerizzazione della catena di cellulosa, e con l'avanzamento del processo di idrolisi questo marker diminuisce. I marker O_I e O_T descrivono entrambi il processo di ossidazione.

Per ogni punto dell'area scansionata, a partire dallo spettro misurato, è possibile calcolare questi marker e costruire una mappa Raman coloca-

lizzata con l'immagine al microscopio ottico. In figura 2a e 2b sono riportate, rispettivamente, le mappe del marker R_H per la carta antica e la carta moderna. Nel codice di colori usato

l'intensità crescente viene visualizzata nella gradazione blu - verde - rosso: il valore di R_H lungo la fibra della carta moderna (colore rosso) è più alto di quello della fibra della carta antica (colore verde). Infatti, la carta antica ha un minore grado di polimerizzazione dovuto all'azione del processo di idrolisi nel tempo. Nelle figure 2c e 2d sono riportate le corrispondenti curve della distribuzione dei valori di R_H (curve verdi) misurate nelle due aree scansionate per i due tipi di carta insieme alle distribuzioni degli altri marker relativi al processo di ossidazione (curve rosse).

Trattamenti di pulizia per arrestare il degrado

È molto importante per i beni archivistici e librari sviluppare trattamenti di pulizia per arrestare il degrado del supporto scrittoria con materiali non tossici, come gli idrogel, ed è altrettanto importante poter monitorare questi processi valutandone l'efficacia in - operando. Il principio generale della pulizia della carta mediante idrogel è il rilascio controllato

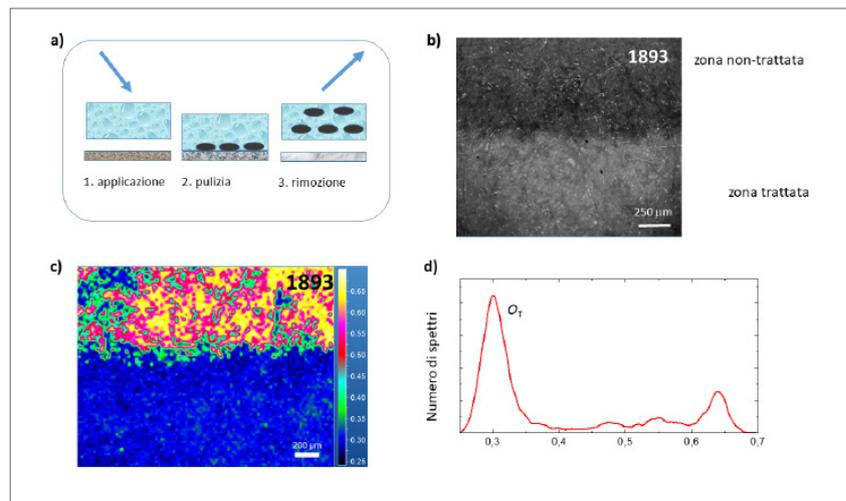


Fig. 3 (a) Schema del processo di pulizia della carta tramite idrogel; (b) immagine al microscopio ottico (obiettivo 10x) della zona di transizione tra la porzione di carta trattata e non trattata con idrogel per 1h e 20 minuti; (c) mappa Raman del marker O_T nella zona di transizione; (d) distribuzione del O_T corrispondente alla mappa Raman riportata in (c).

del suo contenuto acquoso al supporto cartaceo e la sua capacità di assorbire i depositi sulla superficie e i contaminanti responsabili del degrado della carta, intrappolandoli nella sua struttura tridimensionale (vedi figura 3a). Per il trattamento della carta antica, in questo caso un campione del 1893, abbiamo utilizzato il Nanorestore gel[®], di fabbricazione industriale.

L'effetto del trattamento è ben visibile nell'immagine al microscopio ottico riportata in figura 3b. La corrispon-

dente mappa e distribuzione dell'indice di ossidazione O_T , rispettivamente riportate nella figura 3c e 3d, evidenziano che nella zona non - trattata il valore di questo marker è più alto ($O_T = 0.65$, colore giallo-rosso) che nella zona trattata ($O_T = 0.3$, colore blu).

In conclusione, la spettroscopia Raman con scansione di superficie è uno strumento molto importante per gli scienziati in ogni campo perché permette di accoppiare la morfologia del campione in studio con la sua composizione chimica e strutturale.

Il protocollo diagnostico che abbiamo sviluppato permette di valutare in modo rapido e non-distruttivo lo stato di conservazione del bene archivistico e di valutare l'efficacia dei trattamenti di pulizia punto per punto lungo la pagina, ed è particolarmente adatto per la cura e conservazione di beni di importanza storico-artistica.

Per info: sabina.botti@enea.it

1. $O_I = A_{1640-1850}/A_{1500-1600}$
2. $O_T = A_{1500-2800}/A_{700-3000}$
3. $R_H = I_{1100}/I_{1380}$