

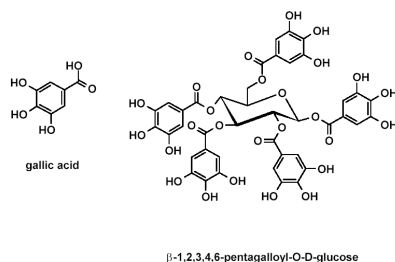
# GLI INCHIOSTRI

Insieme ai supporti cartacei gli inchiostri sono, ovviamente, i principali componenti dei materiali librari ed archivistici. Generalmente parlando sono costituiti da un pigmento (nero o colorato, inorganico od organico) e da un legante (gelatina, gomma arabica, olio, glicerina).

Storicamente la composizione dei pigmenti varia dal carbone vegetale (o anche nerofumo da sostanze grasse/cerose) ai complessi ferro-tannino fino al '700, mentre dall'800 in poi iniziano ad essere usati anche Blu di Prussia (ferrocianuro ferrico) e coloranti sintetici (aniline, arilmetani).

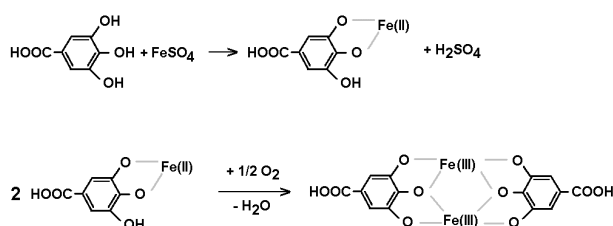
In questa sede non ci occuperemo tanto dello sviluppo storico della composizione degli inchiostri, facilmente reperibile sia su internet che in dettagliate monografie\*, ma prenderemo in esame soprattutto il problema della degradazione dei supporti cartacei indotta da una classe particolare di inchiostri, gli inchiostri ferro-gallici.

Le antiche ricette per la loro preparazione prevedevano l'uso di solfato ferroso, tannino idrolizzabile\*\* e gomma arabica. Il tannino idrolizzabile è composto essenzialmente da anelli glucosidici esterificati con acido gallico:



$\beta$ -1,2,3,4,6-pentagalloyl-O-D-glucose

Mescolando soluzioni acquose di solfato ferroso ed acido gallico si forma inizialmente un complesso non colorato Fe(II)-acido gallico, solubile in acqua, che si ossida rapidamente a formare un complesso Fe(III)-acido gallico, colorato in blu scuro ed insolubile in acqua:



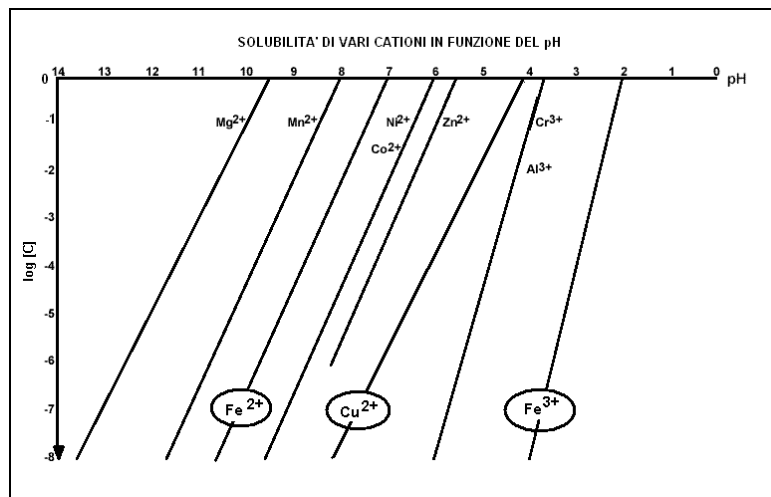
\* Si veda ad esempio M. Plossi Zappalà: Gli inchiostri da manoscritto: composizione, alterazioni conservazione. In "La Conservazione del Materiale Librario", a cura di A. Zappalà, 2<sup>a</sup> Ed., Biblioteca Statale Isontina, Gorizia 2004, Vittorelli Ed.

\*\* Durante la loro crescita le piante sintetizzano, oltre alla cellulosa ed altri polisaccaridi, un'ampia varietà di composti secondari che includono alcaloidi, terpeni e derivati del fenolo. Queste sostanze non entrano a far parte del metabolismo vegetale, ma hanno importanti proprietà biologiche (protezione dai "predatori", siano essi erbivori o agenti microbici). Particolarmente importanti sono i derivati del fenolo, che danno luogo alla formazione sia di uno scheletro portante (lignina) che dei pigmenti colorati nei fiori (antocianidine). I tannini sono anch'essi derivati del fenolo, e possono essere divisi in due grandi gruppi: a) tannini condensati (non facilmente idrolizzabili), polifenoli di tipo flavonoide che per ossidazione formano antocianidine e b) tannini idrolizzabili, costituiti essenzialmente da esteri tra l'acido gallico e polialcoli.

La velocità di ossidazione  $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$  è relativamente alta a pH alcalino, e fortemente rallentata a pH acido. In molte preparazioni antiche veniva spesso aggiunta alla soluzione degli ingredienti un po' di acido, per mantenere fluido l'inchiostro durante la scrittura, spostando la formazione del complesso nero al momento della scrittura sulla superficie del foglio. In questo modo, tuttavia, il fluido era scarsamente colorato ed era necessario pertanto aggiungere un pigmento (generalmente indaco o nero-carbone).

Data la variabilità delle ricette per preparazione degli inchiostri ferro-gallici e tenendo conto della differente origine e composizione delle sostanze chimiche utilizzate nel passato, è generalmente accettata l'ipotesi che la degradazione indotta da questo tipo di inchiostri sia attribuibile ad un eccesso di solfato ferroso, spesso impuro per sali di rame. L'ossidazione del  $\text{Fe(II)}$  in eccesso può portare alla formazione di radicali liberi (reazione di Fenton) che a loro volta causano l'ossidazione del supporto cartaceo. A sua volta il  $\text{Fe(III)}$  o i sali di  $\text{Cu(II)}$  agiscono da ossidanti, riducendosi a  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Cu(I)}$ ,  $\text{Cu(0)}$ : si instaura perciò un ciclo ox-red che, in aggiunta alla diminuzione del pH provoca il forte degrado del materiale, fino alla perforazione del foglio.

Durante l'invecchiamento naturale le variazioni di umidità relativa provocano variazioni nell'acqua assorbita, permettendo agli ioni di migrare. La Figura seguente riporta grosso modo la solubilità di alcuni ioni (idrossidi) in funzione del pH:



Da essa risulta che a pH neutro e sino ad un pH acido ( $\sim 2$ ) il  $\text{Fe(III)}$  è sotto forma di idrossido (precipitato) e rimane nelle immediate vicinanze dello scritto, mentre il  $\text{Fe(II)}$  può migrare e contribuire all'imbrunimento dello scritto ai bordi. Il tutto è reso più complicato dalla formazione di complessi tra la cellulosa ed i materiali collanti più o meno ossidati. In base a questo meccanismo sono stati messi a punto (Neevel: Restaurator 1995, 16, 143-160) alcuni trattamenti di restauro, basati sull'azione complessante dell'acido fitico, in grado di inibire la reazione di Fenton e di estrarre l'eccesso di ioni ferro senza interferire con il complesso ferro-gallico.

All'atto pratico del restauro esistono tuttavia alcuni punti non chiariti. E' noto, ad esempio, che molti inchiostri ferro gallici antichi tendono a solubilizzarsi in acqua con dilavamento della scrittura, mentre altri resistono anche a trattamenti sbiancanti con ossidanti forti (ipocloriti). Manca inoltre una tecnica di indagine semplice e non distruttiva (tipo la misura del pH superficiale) per identificare quegli inchiostri che sono potenzialmente in grado di degradare il supporto cartaceo, in modo da poter intervenire prima del danneggiamento irreversibile.

Negli ultimi anni sono stati fatti alcuni passi in avanti in questa direzione, basandosi sia sulla spettroscopia FTIR che sulla riflettografia infrarossa in falsi colori.

Analisi FTIR effettuate in Spagna (Ferrer & Sistach, *Restaurator* 26 (2005): 105-117) e presso il Dipartimento di Storia e Tutela dei Beni Culturali dell'Università di Udine hanno evidenziato la presenza, nella maggior parte di antichi manoscritti, di ossalati di Fe(II) e di Fe(III),K. Carte contenenti CaCO<sub>3</sub> presentavano anche i segnali FTIR dell'ossalato di calcio. E' noto dalla chimica inorganica che gli ossalati di Fe(II) e Ca sono praticamente insolubili\*, ed i sali così formati provocano incrostazioni all'interno delle fibre, contribuendo con la loro rigidità alla fragilità del foglio. L'ossalato misto di Fe e K è invece facilmente solubile, e potrebbe essere la causa dello sbiadimento dell'inchiostro spesso osservato nei trattamenti acquosi. Non è ancora nota con esattezza l'influenza dei vari componenti dell'inchiostro e della carta sul meccanismo di formazione degli ossalati, ma analisi di prossima pubblicazione effettuate su carta di pura cellulosa trattata con cloruro ferrico ed invecchiata naturalmente per 20 anni (al buio ed in ambiente povero di ossigeno) hanno evidenziato la formazione di ossalato ferroso. L'origine dell'ossalato misto di Fe,K è invece meno chiara, e sembra essere dovuta alla presenza di gomma arabica (con i suoi carbossili sul C6 salificati dal potassio, sodio e calcio) più che di allume (solfato misto di Al e K). Ulteriori ricerche in questo campo sono attualmente in corso, rallentate tuttavia dalla mancanza di un metodo di invecchiamento artificiale in grado di simulare il meccanismo di degradazione indotto dagli inchiostri durante l'invecchiamento naturale.

La tecnica della riflettografia infrarossa in falsi colori (FCIR) consiste essenzialmente nel fotografare il campione in esame alla luce visibile ed al vicino infrarosso (NIR). Scomponendo l'immagine visibile nei tre colori primari (RGB), eliminando una componente, sostituendola con l'immagine NIR e ricomponendo l'immagine totale è possibile differenziare alcuni tipi di inchiostri, come indicato in Figura:

---

\* Immagini al microscopio e spettri FTIR di incrostazioni all'interno delle fibre sono liberamente disponibili sul sito [www.itog-ve.org](http://www.itog-ve.org)



Immagine FCIR di una carta della fine del '600.  
L'inchiostro ferro-gallico è facilmente  
identificato dalla colorazione magenta

L'utilizzo della tecnica è abbastanza recente, ed ulteriori studi sono in corso per correlare le informazioni tratte dall'FCIR con le analisi FTIR, con particolare riguardo alla possibile identificazione di uno stadio latente di degradazione da parte degli inchiostri ferro-gallici.

Università Ca' Foscari di Venezia  
Corso di Laurea in Scienze e Tecnologie Chimiche  
per la Conservazione ed il Restauro  
A.A. 2006-2007

Chimica dei Supporti Cartacei  
prof. Paolo F. Calvini  
pfcavini@unive.it