

9. L'ANALISI INFRAROSSA

Come abbiamo visto nei paragrafi precedenti, i supporti cartacei sono materiali multicomponenti a base organica ed inorganica, quali cellulosa, amido, lignina, gelatina, colofonia, adesivi sintetici, patinature, inchiostri e sostanze di carica, la cui identificazione richiede analisi lunghe, costose, spesso distruttive.

Nella maggior parte dei casi, tuttavia, si tratta di sostanze organiche, con i loro gruppi chimici caratteristici che, degradandosi, provocano la formazione di altri gruppi chimici altrettanto caratteristici. Per questo tipo di sostanze l'analisi tramite Spettroscopia Infrarossa (IR) è particolarmente adatta, stante l'alta sensibilità ai gruppi chimici organici.

La spettroscopia infrarossa analizza l'assorbimento delle radiazioni IR da parte della materia. Le radiazioni elettromagnetiche sono caratterizzate da una lunghezza d'onda λ , compresa tra circa 10^{-10} cm (raggi gamma) e 10^6 cm (onde radio) ed un'energia E direttamente proporzionale alla frequenza ν (inverso della lunghezza d'onda)

La radiazione infrarossa è compresa tra la regione del visibile e le microonde, ed ha un'energia sufficiente a provocare oscillazioni e vibrazioni degli atomi che costituiscono la materia in esame, particolarmente se poco pesanti (H, C, N, O) e legati con legame covalente.

A livello molecolare l'energia è quantizzata, e lo stato energetico di una molecola è caratterizzato da livelli energetici discontinui. Le oscillazioni e le vibrazioni avvengono pertanto a determinate frequenze caratteristiche per ogni tipo di molecola, che lo strumento è in grado di rilevare, presentando un grafico di radiazione assorbita (Assorbanza) verso la frequenza (cm^{-1}).

Il grafico (comunemente indicato come spettro infrarosso) è caratteristico per ogni tipo di molecola organica, al punto tale da essere definito l'impronta digitale della molecola stessa.

Molecole complesse oppure miscele di più sostanze portano spesso ad un'impronta digitale confusa e di difficile interpretazione. Tuttavia alcune parti delle molecole (i cosiddetti gruppi funzionali) hanno un assorbimento IR a frequenze ben precise, scarsamente influenzate dal resto della molecola. Questa particolarità permette all'analista il riconoscimento di tali gruppi, spesso i più reattivi, anche senza l'identificazione univoca della sostanza esaminata.

La spettroscopia infrarossa appare pertanto come un metodo analitico prezioso nel campo della chimica organica, e la sua relativa semplicità rende lo strumento di uso corrente nei laboratori di chimica.

Sino a qualche decina di anni fa, tuttavia, la tecnica IR non era molto sfruttata nell'ambito della conservazione e restauro del materiale bibliografico e d'archivio. Il problema nasce dal fatto che il

componente di base, la cellulosa, è un materiale fortemente cristallino, con pochi legami amorfi. Tranne rarissime occasioni, tutti gli agenti degradanti attaccano quei pochi legami amorfi: il resto del materiale polimerico rimane inalterato, fragile, ingiallito ma inalterato.

La valutazione del grado di polimerizzazione (DP) permette di individuare la degradazione idrolitica, perché il DP è una tecnica particolarmente adatta a misurare la lunghezza media delle catene, e la rottura di un solo legame amorfo per catena provoca in media il dimezzamento del DP. La tecnica IR invece è sensibile alla presenza dei gruppi funzionali organici, come detto in precedenza. Una catena di cellulosa contiene circa 1000 unità di glucosio. Vale a dire 1000 gruppi CH_2 , 5000 gruppi CH, 3000 gruppi OH, 1 gruppo CHO terminale. Poi c'è l'acqua assorbita dalle fibre, difficile da eliminare. Un altro migliaio di gruppi OH. Tutte cose che l'infrarosso "vede" molto bene: danno un segnale forte (Fig. 1a). Ma la quantità degli OH e dei CH è schiacciante, ed il segnale di quell'unico gruppo terminale CHO è sopraffatto dagli altri: uno contro 10000. Quando esaminiamo il materiale ormai degradato le cose non vanno molto meglio: circa 1 gruppo funzionale modificato su 1000.

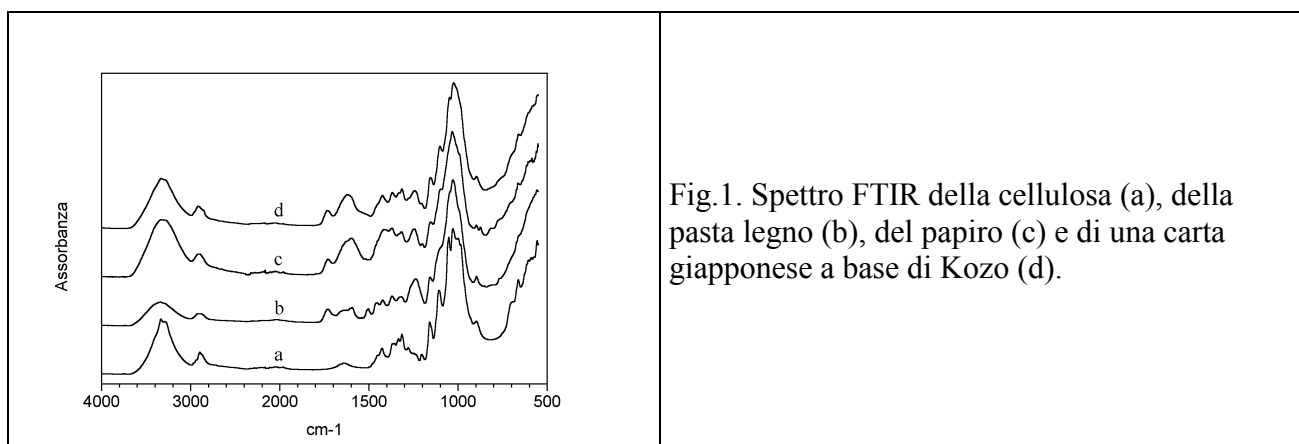


Fig.1. Spettro FTIR della cellulosa (a), della pasta legno (b), del papiro (c) e di una carta giapponese a base di Kozo (d).

Gli spettrofotometri infrarossi della generazione precedente non erano così sensibili da accorgersi della differenza. Con l'avvento dei computer le cose sono molto migliorate. L'elaborazione matematica in Trasformata di Fourier ha permesso di costruire apparecchiature (FTIR) che si basano su interferometri invece che su prismi, elevando così notevolmente il rapporto segnale/rumore e la risoluzione dei segnali. E' stato quindi possibile costruire apparecchiature in grado di registrare un ottimo spettro anche analizzando la superficie del materiale, senza le lunghe preparazioni richieste dagli strumenti della generazione precedente. Inoltre gli spettri sono adesso memorizzati in forma numerica (digitale), anziché come grafici, ed è possibile effettuare ulteriori elaborazioni matematiche (deconvoluzione, best fit) per ricavarne la maggior informazione possibile.

Il materiale cellulosico di base.

E' ben noto che la cellulosa è il componente base della carta. Storicamente la materia prima è passata dal lino al cotone ed infine alla pasta legno, dapprima senza rimozione della lignina, poi con rimozione della stessa. L'analisi FTIR non è in grado di differenziare il lino dal cotone, ma riesce ad evidenziare la presenza di lignina, attraverso un caratteristico segnale a circa 1505 cm^{-1} (Fig.1b), che resiste a deboli trattamenti acidi (HCl) o alcalini (NaOH) a temperatura ambiente. E' bene ricordare, tuttavia, che questo segnale può diminuire a seguito dell'esposizione del materiale alla luce del sole o ai raggi UV. Inoltre, il trattamento con alcali forte permette di eliminare la maggior parte della lignina presente, rendendo a volte difficile il riconoscimento della materia prima di partenza in base alla sola analisi FTIR. Il papiro (Fig.1c) e molti altri arbusti, tipo Kozo (Fig.1d), Mitsumata e Gampi (utilizzati per la carta giapponese) hanno un contenuto in lignina molto basso, così come alcune paste legno, tipo l'eucalipto. Giova notare, inoltre, che gli spettri riportati in Fig.1 mostrano altri segnali evidenti, dovuti al carbonato di calcio ed alla presenza di gruppi ossidati, che verranno trattati in dettaglio nei prossimi paragrafi.

Le collature

Impiegate per minimizzare la diffusione degli inchiostri e permettere quindi la scrivibilità del foglio, le collature si dividono grosso modo in quattro tipi: 1) a base di amido, 2) a base di gelatina, 3) a base di colofonia e 4) a base di polimeri di sintesi (AKD e ASA).

Prima dello sviluppo degli strumenti in Trasformata di Fourier, l'amido non poteva essere identificato con certezza, stante la sua composizione chimica praticamente uguale a quella della cellulosa. Oggi tuttavia è possibile riconoscerlo dal segnale a circa 998 cm^{-1} , che raggiunge per intensità quello della cellulosa a 1024 cm^{-1} , con un effetto "altopiano" nella regione delle impronte digitali (Fig.2b).

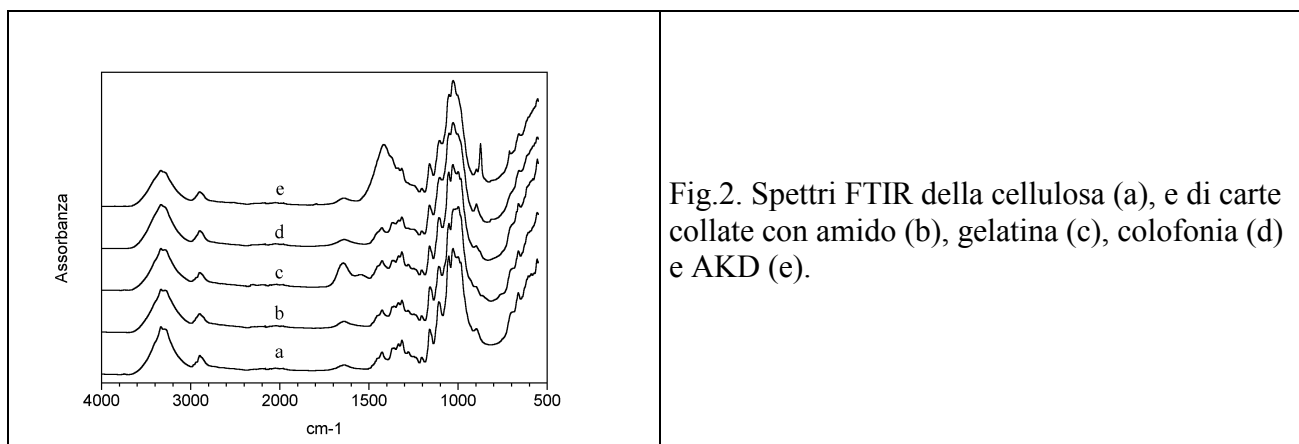


Fig.2. Spettri FTIR della cellulosa (a), e di carte collate con amido (b), gelatina (c), colofonia (d) e AKD (e).

L'identificazione della gelatina passa attraverso i segnali significativi del legame peptidico a ~ 1670 e $\sim 1520 \text{ cm}^{-1}$ (Fig.2c), riscontrabili anche nella pergamena, mentre l'allume sfugge generalmente all'analisi FTIR.

Le collature moderne (colofonia, Fig.2d e AKD, Fig.2e) possono essere identificate su campioni appositamente preparati, con notevoli quantità di collante, ma sfuggono generalmente all'analisi FTIR di carte autentiche. Una delle caratteristiche maggiori delle moderne collature sintetiche, quali l'AKD, è il fatto di essere state stese sul foglio in ambiente alcalino, così da presentare spesso segnali di carbonato di calcio molto forti.

Gli adesivi sintetici

Gli adesivi sintetici vengono a volte utilizzati nelle operazioni di rinforzo di carte fragili. Alcuni di essi (metilcellulosa, alcool polivinilico) hanno gli stessi gruppi chimici della cellulosa, e possono quindi sfuggire all'analisi FTIR (Fig.3b). Altri invece sono caratterizzati dal forte segnale dell'estere a circa 1730 cm^{-1} , come nel caso del Paraloid (Fig.3c). E' necessario ricordare, tuttavia, che a seguito di idrolisi indotta dall'invecchiamento naturale o artificiale, la banda dell'estere può presentarsi significativamente ridotta.

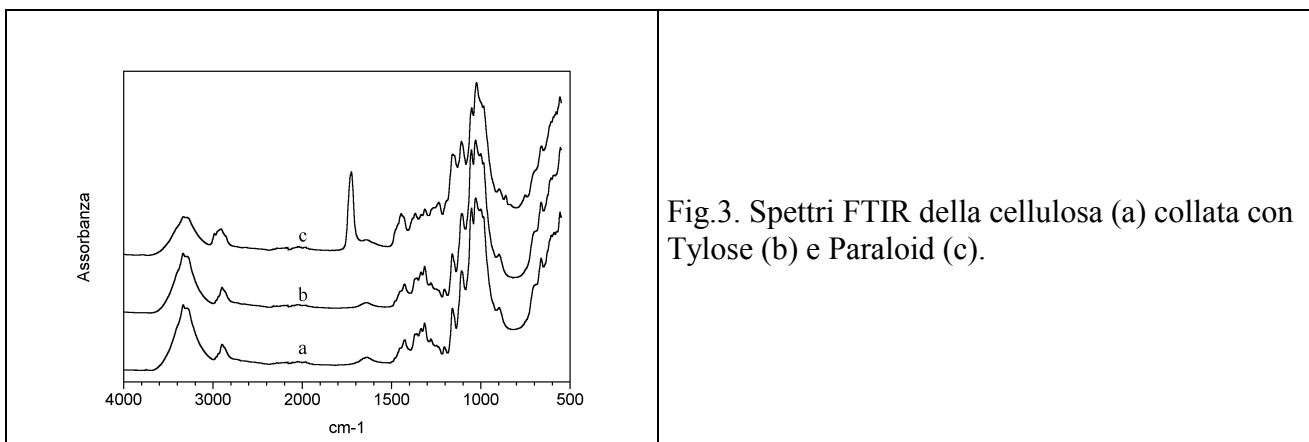
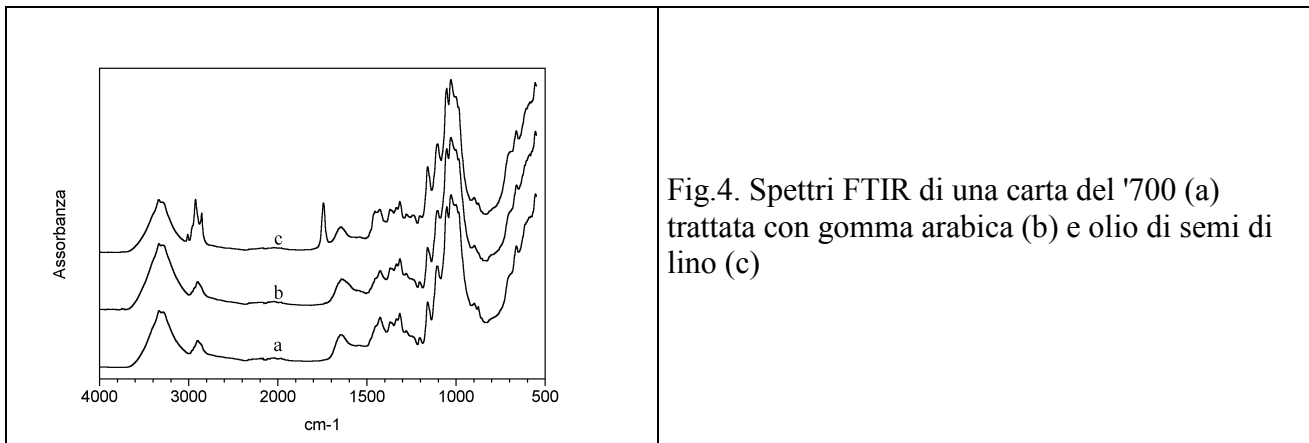


Fig.3. Spettri FTIR della cellulosa (a) collata con Tylose (b) e Paraloid (c).

I leganti

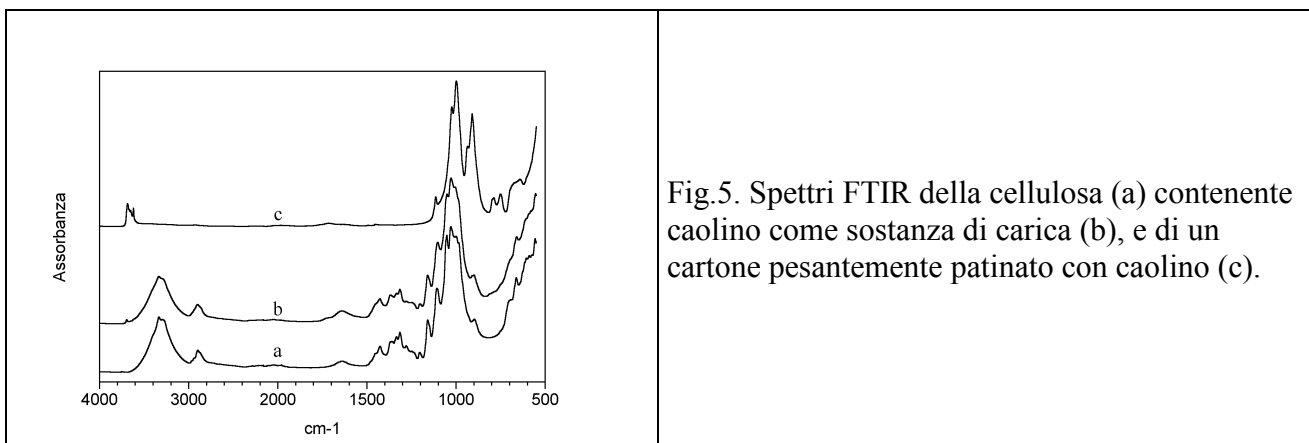
Utilizzati spesso negli inchiostri, i leganti appartengono per lo più a due classi: a base di polisaccaridi (tipo gomma arabica) o di olii (tipo olio di semi di lino). La gomma arabica mostra generalmente una asimmetria della banda dell'acqua adsorbita (a circa 1635 cm^{-1}), consistente in una "spalla" a circa 1600 cm^{-1} , dovuta al carbossilato (Fig.4b).



Tramite tecniche di deconvoluzione del segnale FTIR, che verranno espone in seguito, è a volte possibile evidenziare la presenza di questo legante. L'olio di semi di lino (Fig.4c) presenta invece un forte segnale nella regione dei CH ($3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$) e, come nel caso degli adesivi, la banda dell'estere a circa 1745 cm^{-1} , sensibile all'idrolisi a seguito di invecchiamento.

Cariche e patine minerali

Generalmente parlando, l'FTIR mal si presta all'identificazione di sostanze inorganiche, per le quali sono molto più adatte altre tecniche, quali il Raman e la fluorescenza X. Tuttavia alcuni additivi minerali possono essere individuati con facilità. Il carbonato di calcio, ad esempio, mostra forti segnali a 1414 e 874 cm^{-1} (si veda la Fig.2e), ed in maniera molto simile si comporta il carbonato di magnesio. Queste due bande rivestono particolare importanza, in quanto indicano la presenza di una riserva alcalina.



Il caolino (Fig.5b) può essere identificato dai piccoli ma significativi segnali a ~ 3690 e 908 cm^{-1} (quest'ultimo sotto forma di doppietto con la banda a 895 cm^{-1} della cellulosa) e nel caso di alcuni cartoni è talmente abbondante e coprente da mascherare completamente lo spettro FTIR del sottostante substrato cellulosico (Fig.5c). Tralasciando per il momento i segnali degli ossalati, tipici

di inchiostri ferro-gallici degradati, altri componenti inorganici degli inchiostri possono essere identificati. Tra di essi i solfati, caratterizzati da una struttura "ondulata" nella zona degli OH a circa $3600 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ e da una maggior intensità del segnale a circa 1105 cm^{-1} . Il gesso, in particolare, può essere riconosciuto dal piccolo ma significativo segnale a 1621 e dall'innalzamento del segnale a 597 cm^{-1} . In Fig.6b queste caratteristiche dei solfati sono evidenti, così come la presenza di carbonato di calcio, su una carta dell'800 collata con gelatina. In alcuni casi, un esame attento dello spettro FTIR permette di rilevare la presenza di ossidi di ferro. Nella Fig.6c, ad esempio, è riportato lo spettro di una macchia di ruggine lasciata da una vecchia clip su una busta di carta. A parte l'evidente "gobba" tra 1700 e 1490 cm^{-1} , il leggero declino della linea di base tra 4000 e 2400 cm^{-1} suggerisce la presenza di ossidi di ferro.

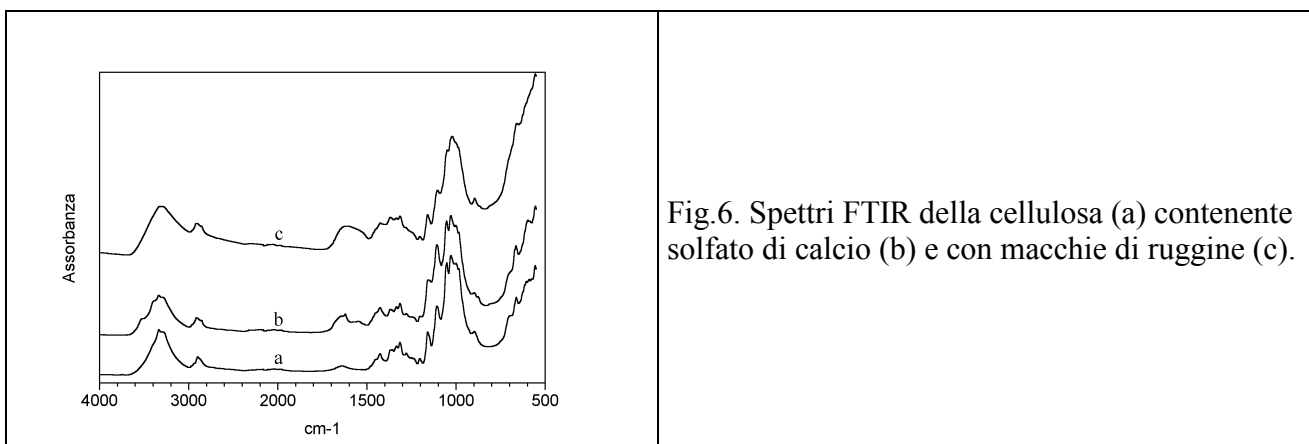


Fig.6. Spettri FTIR della cellulosa (a) contenente solfato di calcio (b) e con macchie di ruggine (c).

I segnali della degradazione

Gli spettri FTIR dei diversi tipi di carte presentati nelle figure precedenti evidenziano la presenza di collature, adesivi ed altre sostanze, ma lo spettro di base è sempre quello della cellulosa, riportato in basso in tutte le figure come riferimento. Tra le poche eccezioni, e per questo segnalata, la patinatura pesante e coprente del caolino, riportato in Fig.5c. La radiazione infrarossa appare quindi in grado di penetrare sotto la superficie collata della carta e rilevare la componente cellulosica di base. A parte rare eccezioni l'esame FTIR di un gran numero di campioni degradati ha rivelato che il polimero più facilmente degradabile è proprio la cellulosa, e che i suoi punti più deboli sono rappresentati dagli ossidrili OH e dal legame glucosidico C1-O-C4. Sebbene il legame C-O-C possa essere evidenziato nell'analisi FTIR degli oligosaccaridi a basso peso molecolare, la struttura delle catene di cellulosa, strettamente legate insieme da legami idrogeno con le catene vicine all'interno delle fibre, non permette facilmente al legame glucosidico quei movimenti vibrazionali che il raggio infrarosso è in grado di innescare e l'FTIR di rilevare. Per tale motivo e per il ridotto numero di rotture dei legami glucosidici (poche unità su migliaia) la tecnica FTIR non è adatta a segnalare una diminuzione del grado di polimerizzazione a seguito di scissioni idrolitiche. L'ossidazione, invece,

porta a segnali FTIR di piccola intensità ma significativi. L'ossidazione avviene a carico dei gruppi ossidrilici, con formazione di chetoni, aldeidi ed acidi carbossilici la cui frequenza tipica di assorbimento è intorno ai 1730 cm^{-1} , in una regione dello spettro infrarosso della cellulosa a bassa assorbanza e libera da altri segnali. Fanno eccezione in genere 1) gli olii e gli adesivi sintetici (Fig.3c e 4c), nei quali la banda dell'estere ($\text{R-COOR}'$) è talmente forte da coprire eventuali segnali sottostanti di ossidazione della cellulosa, 2) le polpe legno, nelle quali il segnale del gruppo acetilico $\text{CH}_3\text{-CO-C-}$ della lignina è particolarmente evidente (Fig.1b) e 3) le fibre da arbusti (carta giapponese) quando la componente "legnosa" non è stata accuratamente rimossa con bollitura alcalina (Fig.1d). Ritornando ai gruppi ossidati, piccoli segnali o "spalle" a circa 1730 cm^{-1} sono tipici di cellulose ossidate, a volte presenti persino sui campioni di carta Whatman per cromatografia utilizzata come standard per lo studio dei processi di degradazione e dovute ad una conservazione non adeguata. Per scopi di ricerca ed a volte anche ai fini diagnostici può essere interessante distinguere l'ossidazione dovuta ad aldeidi, chetoni e carbossili. Questi gruppi ossidati, infatti, si comportano diversamente in ambiente acido o alcalino. In particolare, le aldeidi ed i chetoni sono relativamente stabili in ambiente acido, ma si degradano facilmente in ambiente alcalino anche moderato ed a temperatura ambiente (le condizioni della deacidificazione, per intenderci) portando all'idrolisi delle catene attraverso una reazione di β -alcossi frammentazione. Al contrario, gli acidi carbossilici sono relativamente stabili in ambiente alcalino (dove si trasformano in carbossilati), ma catalizzano l'idrolisi in ambiente acido, al punto che la maggior parte dei gruppi carbossilici appaiono come gruppi terminali di frammenti di catene cellulose idrolizzate. Queste reazioni, dannose per il materiale, possono essere sfruttate ai fini diagnostici, come evidenziato in Fig.7 su cellulose sottoposte a forte ossidazione.

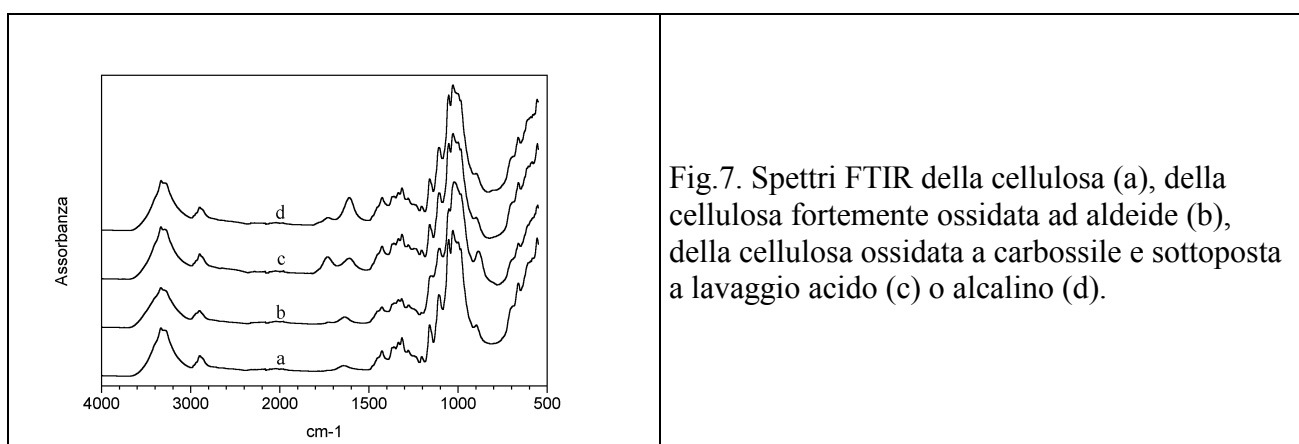


Fig.7. Spettri FTIR della cellulosa (a), della cellulosa fortemente ossidata ad aldeide (b), della cellulosa ossidata a carbossile e sottoposta a lavaggio acido (c) o alcalino (d).

I chetoni, ad esempio, si trovano raramente come gruppi funzionali singoli sul C2 oppure sul C3 (sul C6, ovviamente, non possono formarsi). In genere sono sotto forma di α -dichetoni C2-C3 e la loro coniugazione è responsabile di alcuni fenomeni di ingiallimento. Una caratteristica particolare degli

α -dichetoni è la loro resistenza alla degradazione alcalina, in quanto la mancanza di un buon gruppo uscente (RO-) in beta non permette il facile innesco di una β -alcossi frammentazione. In condizioni fortemente alcaline avvengono fenomeni di trasposizione, con formazione di acidi furanosidici, ma l'importanza di queste reazioni nel campo della conservazione e restauro è un campo ancora tutto da studiare. Le aldeidi hanno invece un comportamento particolare. Anche cellulose fortemente ossidate ad aldeide (ossicellulose da periodato) presentano soltanto deboli segnali intorno a 1730 cm^{-1} , molto probabilmente per formazione di idrati emiacetalici ed acetalici (Fig.7b). Riscaldando il materiale i segnali tipici dell'ossidazione aumentano in maniera evidente, per diminuire nuovamente con il raffreddamento, confermando così che l'acqua adsorbita gioca un ruolo fondamentale nella formazione di idrati. Trattando la cellulosa ossidata ad aldeide con soluzioni moderatamente alcaline (NaOH 0.01M, t° ambiente, 1-2h) si innesca la reazione di β -alcossi frammentazione, con formazione di un gruppo carbonilico α - β insaturo il cui assorbimento infrarosso a $\sim 1660\text{ cm}^{-1}$ è rilevabile con tecniche di deconvoluzione. Il successivo trattamento con acidi idrolizza completamente il gruppo insaturo, restituendo catene di cellulosa più corte ma "pulite". I gruppi carbossilici si trovano, in ambiente alcalino, sotto forma di carbossilati di metalli alcalini o alcalino-terrosi, e tali rimangono anche con una diminuzione del pH a valori moderatamente acidi (circa pH 2 - 3). Al di sotto di questo valore il gruppo carbossilico che si forma catalizza, come già detto, la rapida idrolisi del legame glucosidico, con diminuzione del grado di polimerizzazione. A parte questo particolare (di notevole importanza nel campo della conservazione e restauro), la reversibilità della reazione carbossile - carbossilato - carbossile in funzione del pH permette l'identificazione delle cellulose ossidate a carbossile, che assorbono intorno a 1730 cm^{-1} in ambiente acido ed intorno a 1600 cm^{-1} in ambiente alcalino (Fig.7c e 7d).

Gli inchiostri

La varietà di composizione degli inchiostri è così ampia da rendere particolarmente difficile il loro riconoscimento. Una classe particolare, che presenta notevoli problemi di solubilità in fase acquosa e di degradazione (sino alla perforazione del foglio), è rappresentata dagli inchiostri ferro-gallici. Essendo ormai noto con certezza che la degradazione è prodotta dal ferro, che causa fenomeni di idrolisi e di ossidazione, la maggior parte delle tecniche analitiche utilizzate sono state scelte in funzione della loro sensibilità alla presenza di ferro, mentre la degradazione della controparte organica è stata sinora relativamente trascurata. Recentemente è stato sottolineato che molti inchiostri ferro-gallici degradati contengono ossalati di ferro, a volte di rame, spesso di calcio. Trattandosi di un recente sviluppo dell'attività di ricerca, non è ancora possibile fornire un quadro sufficientemente completo delle analisi FTIR in questo campo. In ogni caso, in Fig.8c e d sono

riportati alcuni spettri caratteristici. Ulteriori studi sono in corso per verificare se diversi rapporti ferro-tannino-gomma arabica portano alla formazione di diversi tipi di ossalati; una seconda linea di ricerca riguarda l'influenza dell'acidità e delle operazioni di restauro sui diversi tipi di inchiostri ferro-gallici degradati, mirando a spiegare il motivo per cui alcuni di essi sbiadiscano, siano solubili in acqua e/o sensibili al pH e resistano o meno ai trattamenti sbiancanti.

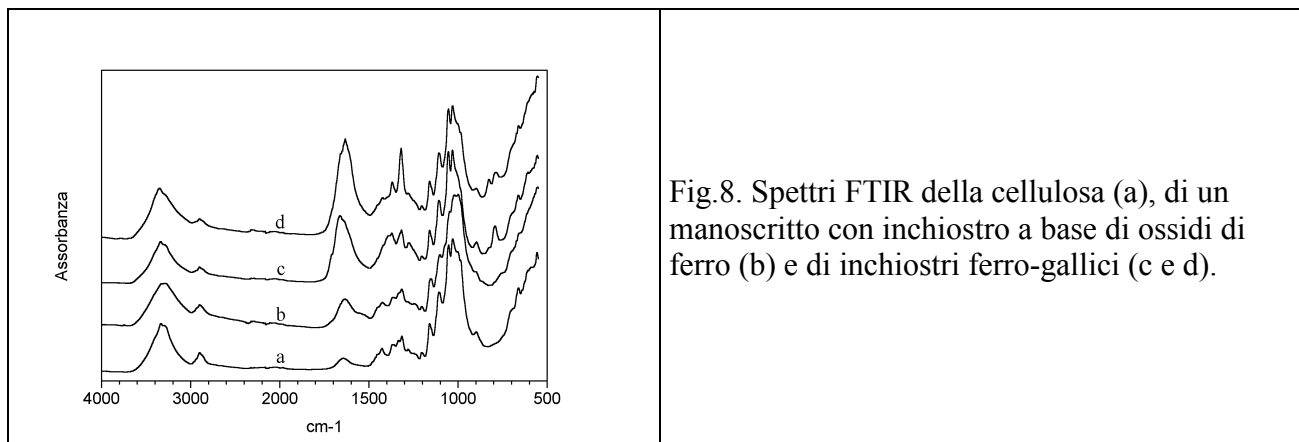


Fig.8. Spettri FTIR della cellulosa (a), di un manoscritto con inchiostro a base di ossidi di ferro (b) e di inchiostri ferro-gallici (c e d).

Ovviamente, non tutti gli inchiostri sono di tipo ferro-gallico: nella fig.8b, ad esempio, è riportato lo spettro di un inchiostro nero su carta giapponese, tratto da un foglio a sua volta incollato su un altro substrato. Sono evidenti i segnali della gelatina a 1636 e 1545 cm^{-1} , nonché dell'amido a 997 cm^{-1} ambedue presenti anche sulla carta. Sebbene non vi siano bande significative dell'inchiostro, il leggero declino della linea di base tra 4000 e 2400 cm^{-1} suggerisce che la composizione dell'inchiostro sia a base di ossidi di ferro amorfo, come già visto in precedenza (Fig.6c). Ulteriori indicazioni sulla natura degli inchiostri grafici (per libri a stampa, litografie, stampe ecc.), con pigmenti spesso a base di composti carboniosi, difficilmente rilevabili all'infrarosso, possono arrivare dall'analisi dei leganti, già descritta in precedenza (Fig.4).

Gli algoritmi di deconvoluzione, sottrazione e *best-fit*

Il poter disporre dei dati acquisiti dallo strumento in forma digitale permette l'utilizzo di tecniche matematiche di elaborazione in grado di evidenziare segnali spesso troppo deboli per presentarsi sotto forma di bande o picchi ben definiti negli spettri infrarossi. Un segnale infrarosso "pulito" si presenta sotto forma di una banda simmetrica a forma di campana, interpolabile matematicamente con funzioni di tipo gaussiano o lorentziano. Queste funzioni sono definite attraverso pochi parametri (altezza, valor medio e larghezza di banda). Due o più segnali di assorbimento che cadono a frequenze vicine danno origine ad una parziale sovrapposizione delle bande, a volte identificabile soltanto attraverso una leggera asimmetria del segnale risultante, che possono essere tuttavia

scomposte matematicamente in una somma di segnali "puliti". Un'applicazione di questo metodo, chiamato comunemente ma in modo improprio "deconvoluzione" è mostrata in Fig.9.

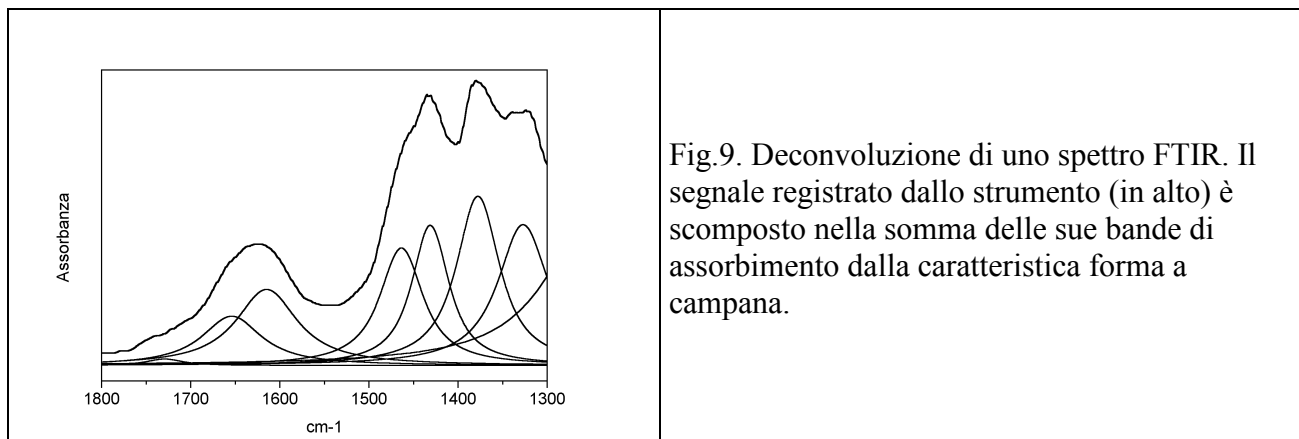


Fig.9. Deconvoluzione di uno spettro FTIR. Il segnale registrato dallo strumento (in alto) è scomposto nella somma delle sue bande di assorbimento dalla caratteristica forma a campana.

Ovviamente l'algoritmo di deconvoluzione è del tutto indeterminato, in quanto un segnale può essere considerato come la somma di un numero arbitrario (al limite infinito) di segnali con valori di altezza, media e larghezza di banda scelti in maniera arbitraria. Tuttavia l'imposizione di particolari limiti ai parametri utilizzati, dettati dalla conoscenza della chimica in gioco e dal confronto tra campioni diversi permette una discreta identificazione dei gruppi funzionali che danno origine allo spettro finale.

Una seconda tecnica consiste nella semplice sottrazione degli spettri. Se ad esempio è stato effettuato uno spettro FTIR di un inchiostro su carta e contemporaneamente anche quello di una zona vicina non inchiostata, la differenza tra lo spettro totale e quello del singolo componente (carta) fornisce lo spettro incognito dell'inchiostro. Tuttavia non si conosce in genere "quanto" spettro della carta sottrarre dal totale. In questi casi è necessario "modulare" attraverso un coefficiente moltiplicativo il contributo del singolo componente, sino alla scomparsa di un qualche segnale significativo che si sa essere presente solo sul componente sottratto. Un esempio della tecnica è riportato in Fig.10.

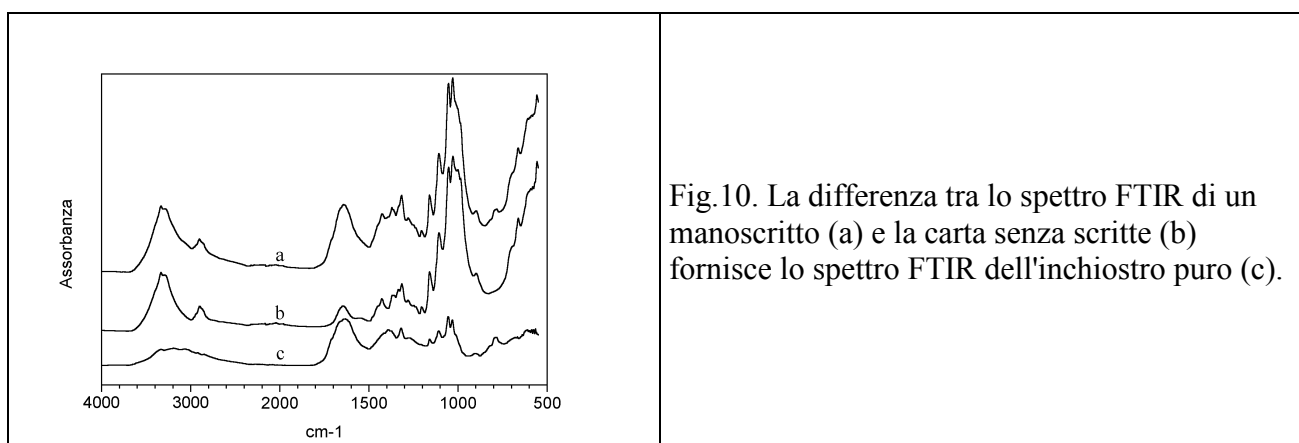


Fig.10. La differenza tra lo spettro FTIR di un manoscritto (a) e la carta senza scritte (b) fornisce lo spettro FTIR dell'inchiostro puro (c).

La sottrazione degli spettri, tuttavia, può essere applicata ad una miscela di due soli componenti, in quanto la presenza di un maggior numero di variabili rende rapidamente indeterminato l'algoritmo utilizzato. Nel caso di tre o più componenti si può ricorrere ad un algoritmo di *best-fit*, basato sulla risoluzione matriciale di sistemi sovradeterminati. Il principio di base è l'assegnazione di un coefficiente moltiplicativo ad ognuno dei componenti della miscela, coefficiente selezionato in maniera tale da minimizzare la differenza tra lo spettro della miscela e la somma degli spettri dei singoli componenti, ognuno moltiplicato per il proprio coefficiente. Stante la complessità del metodo, la Fig.11 riporta solo i risultati finali dell'algoritmo ed il lettore interessato potrà trovare i dettagli matematici in bibliografia (Antoon *et al.*, Applied Spectroscopy 31(6), 1977, 518-524).

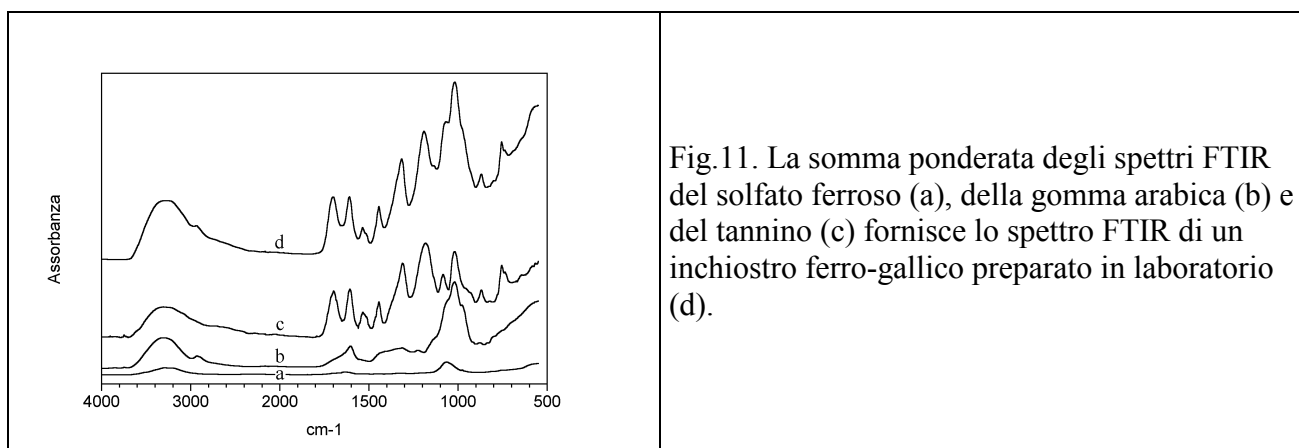


Fig.11. La somma ponderata degli spettri FTIR del solfato ferroso (a), della gomma arabica (b) e del tannino (c) fornisce lo spettro FTIR di un inchiostro ferro-gallico preparato in laboratorio (d).

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