

Alessandro Facchini
Carlo Enrico Bottani

Caratterizzazione e processo di restauro di pergamene antiche

Characterisation and Conservative Restoring Process of Ancient Parchments

Le più antiche testimonianze di scrittura su pelli risalgono alla quarta dinastia egizia (2700 a.C.) ed è con l'adozione da parte dei popoli assiri (800 a.C.) dell'aramaico, praticamente impossibile da incidere su tavolette di argilla, che viene introdotto l'uso della pergamena [1]. I metodi di lavorazione, diversi da quelli del cuoio e sostanzialmente basati sulla depilazione, tensione su telai e successive bagnature, raschiature e asciugature di pelli varie e più diffusamente di ovini, sono noti dall'antichità e sono rimasti praticamente inalterati nel tempo.

La sostanza base della pergamena è il derma (l'epidermide e l'ipoderma sono stati allontanati nella lavorazione), costituito da un fitto intreccio di fibre di collagene fissate da una matrice a base di glicoproteine e proteoglicani che agisce da gel reversibile. Le proprietà variano nello stesso foglio di pergamena (dorso, ventre, ascelle, ecc.) e a seconda dell'età e dell'alimentazione dell'animale dalla pelle del quale essa è stata ricavata nonché dalle condizioni ambientali in cui l'animale è vissuto. Ciò spiega le difficoltà che si incontrano nell'individuare proprietà misurabili della pergamena, di validità generale e sufficienti per caratterizzarla, e quindi idonee per validare un possibile processo di restauro conservativo.

Per raggiungere questo scopo il Dipartimento di Ingegneria Nucleare ha avviato nel 1997 una rete di indagini atte a:

a) sviluppare a livello multiscala l'esame delle

Earliest records of writing on skins date back to the Fourth Egyptian Dynasty (about 2700 b.C.) and the adoption by Assirian Peoples (about 800 b.C.) of Aramaic script, not suitable on clay tablets, introduced parchment use [1]. Parchment manufacturing methods are known from antiquity and they remained substantially unchanged along the centuries. Unlike leather, animal skins, and more commonly sheep and goatskins, are stretched on frames after dehairing and they are repeatedly wetted, scraped and dried to produce smooth parchment sheets.

A dense weaving of collagen fibers fixed in a glycoproteins and proteoglycans matrix forms the derma from which parchment is made (epi- and ipodermis are removed during manufacturing).

It is indeed hard identifying parchment measurable intrinsic properties allowing full parchment characterisation and therefore validation of a feasible conservative restoring process. Actually, they change in a sheet according to the position (back, belly, armpit, etc.) to the age, the diet of the animal supplying the parchment and to the environment where it lived. To achieve this goal, a research network has been set up since 1997 at the Nuclear Engineering Department of Politecnico di Milano in view of:

a) promoting a multiscale examination of the morphological, mechanical, structural and physico-chemical properties of ancient parchments;
b) assessing the efficiency of a restoring treatment of fire damaged ancient parchments.

Libraries and museums have often suffered by fires and floods after a fire, as it happened in the hold building of Biblioteca Nazionale Universitaria di Torino, which suffered a dramatic fire in 1904. Many of the manuscripts were lost (such as the manuscript of the duke de Berry illuminated by Van Eick). Fortunately, many others were recovered but their pages appear now twisted, hard and shrank in all directions [Figure 2']. Moreover many of them are bound in compact blocks [Figure 1'] by the adhesive substance coming from the collagen damage. Therefore, a great challenge would be bringing them back to such a state as to allow lecture of the cultural message they hold.

An agreement has been signed with the Italian Ministry of Cultural Goods and Activities concerning parchment restoring and examination techniques developed by the Nuclear Engineering Department of Politecnico di Milano. These techniques have been adopted for the document: *Tender for conservative restoring of parchment manuscripts*

1. Manoscritto membranaceo del XV secolo danneggiato da fuoco. (Per gentile concessione della Biblioteca Nazionale Universitaria di Torino)

Fire-damaged parchment manuscript of the XV century. (kindly authorised by Biblioteca Nazionale Universitaria di Torino)



2. Pagina di un manoscritto membranaceo del XV secolo danneggiato da fuoco. (Per gentile concessione della Biblioteca Nazionale Universitaria di Torino)

Page of a fire-damaged parchment manuscript of the XV century. (kindly authorized by Biblioteca Nazionale Universitaria di Torino)



proprietà morfologiche, meccaniche, strutturali e fisico-chimiche di pergamene antiche;

b) definire un processo di restauro conservativo di pergamene antiche danneggiate da fuoco.

Biblioteche e musei hanno spesso subito danni causati da incendi e dall'acqua di spegnimento, come ad esempio accadde nel 1904 alla Biblioteca Nazionale Universitaria di Torino. Molti manoscritti andarono perduti (fra essi la parte di proprietà della B.N.U. del Libro delle Ore del Duca di Berry, miniato dai fratelli Van Eick). Molti altri furono raccolti come pagine separate, dure e fragili, contratte in tutte le direzioni [Figura 2*] o ridotti a blocchi compatti di pagine contorte e saldate fra loro dalla sostanza adesiva generata dalla degradazione del collagene [Figura 1*].

Interventi di restauro sui manoscritti meno danneggiati furono eseguiti nei decenni trascorsi; altri costituiscono oggi una sfida per riportarli ad uno stato che consenta la lettura e la conservazione del messaggio culturale in essi contenuto.

Le metodologie di restauro e analitiche sviluppate dal Dipartimento di Ingegneria Nucleare del Politecnico di Milano sono state oggetto di una Convenzione con il Ministero per i Beni e le Attività

damaged by the 1904 fire, which severely spoiled the Biblioteca Nazionale Universitaria di Torino.

The conservative restoring process

The first objective of the process is parchment softening and hydration to restore page flexibility dissolving at the same time the adhesive substance coming from the collagen damage. This is obtained by exposing the manuscript to a vapour atmosphere of water, ethyl and n-butyl alcohol for a time varying from few hours to some days, according to the manuscript characteristics (dimensions, damage importance, etc.). This allows splitting off easily the manuscript pages [5], [6]. A high degree of parchment softening is the result of the combined action of water and alcohol vapours, which dissolve the ground substance (matrix material behaving as a reversible gel) surrounding the collagen fibres and promote the reorganisation of the fibre typical structure.

Treatment of parchment with hydro-alcoholic solution of urea and NaCl [8] at low concentrations (1-2% wt) proved useful to improve the elasticity of the material without unwanted effects. Parchment fibres tend to regain the original elastic and structu-

Culturali e la Biblioteca Nazionale Universitaria di Torino le ha adottate nel *Capitolato tecnico di restauro dei manoscritti membranacei danneggiati nell'incendio del 1904*.

Il processo di restauro conservativo

Il primo obiettivo del processo è l'ammorbidimento e l'idratazione della pergamena danneggiata per restituire flessibilità alle pagine e sciogliere la sostanza adesiva formatasi con il danneggiamento del collagene. Ciò viene conseguito esponendo il manoscritto a vapori di acqua, alcol etilico e alcol n-butilico per un tempo che può variare dalle poche ore ad alcuni giorni a seconda delle sue caratteristiche (dimensioni, gravità del danno, ecc.) sino a consentire la separazione delle pagine [5], [6].

L'elevato grado di ammorbidimento della pergamena è il risultato dell'azione combinata dei vapori adsorbiti di acqua e alcoli (l'alcol n-butilico ne prolunga la durata). Essi ammorbidiscono la sostanza adesiva formatasi e la matrice del derma che fissa le fibre di collagene e favoriscono la riorganizzazione strutturale tipica delle fibre di collagene. Il trattamento della pergamena con soluzione idroalcolica di urea [8] e cloruro sodico a basse concentrazioni (1-2% p.) si è dimostrato efficace per aumentarne l'elasticità e non provoca effetti collaterali indesiderati: le fibre tendono infatti a riacquistare più efficacemente le proprietà strutturali e di elasticità originali.

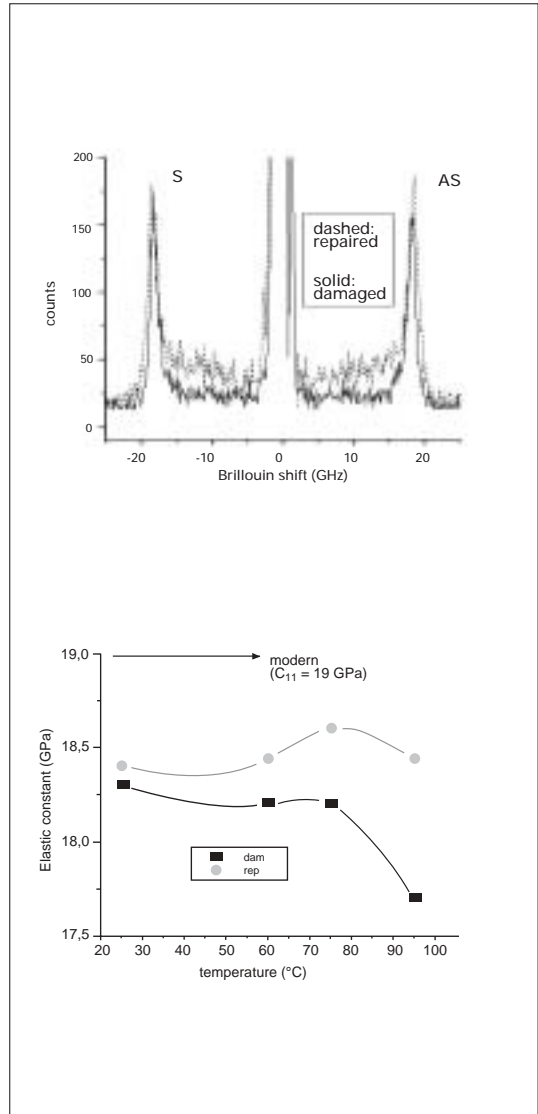
Pertanto, prima di immergere per breve tempo in detta soluzione le pagine separate nella fase di ammorbidimento, su di esse vengono eseguite prove di solubilità con la soluzione idroalcolica di urea e cloruro sodico degli inchiostri e dei pigmenti presenti. In caso di esito positivo, si provvede al fissaggio degli inchiostri e dei pigmenti mediante applicazione a pennello di un fissativo idoneo.

Dopo lavaggio con una soluzione idroalcolica pura, le pagine vengono tese su telai o su tavole magnetiche e lasciate asciugare in aria ambiente. L'eventuale consolidamento delle pagine dopo asciugatura con velature parziali costituisce normale prassi dei restauratori e conclude le operazioni di restauro conservativo.

Tecniche analitiche per la caratterizzazione delle pergamene

Pergamene antiche prima e dopo il trauma da fuoco ed il trattamento di restauro sopra descritto sono state esaminate con tecniche analitiche a diversi

3. Dipendenza delle proprietà elastiche mesoscopiche della pergamena dalla temperatura misurate mediante la spettroscopia Brillouin. Nella parte superiore della figura: spettri Brillouin originali
Below: mesoscopic elastic properties of parchment vs temperature as measured by means of Brillouin spectroscopy. Above: raw Brillouin spectra



livelli di scala (molecolare, mesoscopica, micro e macro-metrica) [2], [3], [4] consentendo la conferma reciproca e l'interpretazione dei risultati ottenuti.

Per le analisi distruttive sono stati prelevati campioni contigui di pergamena di pochi milligrammi.

Spettroscopia vibrazionale (IR, Raman, Brillouin)

A livello molecolare, la spettroscopia IR e Raman oltre a mostrare chiaramente la struttura a catene polipeptidiche del supporto membranaceo e la presenza di sostanze inorganiche dovute al processo di fabbricazione (CaCO_3) o alle vicissitudini subite nel tempo, rivela l'eventuale presenza di sostanze malaccortamente addizionate durante il processo di restauro, contravvenendo al protocollo di intervento. Inoltre l'analisi comparativa degli spettri ottenuti in funzione della temperatura da campioni di pergamena danneggiata da fuoco e restaurata descrive il processo di restauro come assunzione nel materiale di acqua legata chimicamente con conseguente riorganizzazione strutturale. Ciò è confermato dalle analisi calorimetriche e dall'esame al microscopio elettronico a trasmissione (TEM) e al microscopio polarizzatore (PLM). La spettroscopia Raman ha consentito inoltre di individuare la composizione di inchiostri e pigmenti inorganici ed organici (vegetali ed animali) [7]. Le misure di scattering Brillouin [3] in funzione della temperatura della pergamena prima e dopo i trattamenti confermano anch'esse i risultati degli esami IR e Raman ed aggiungono ulteriori informazioni sulle proprietà elastiche locali a scala mesoscopica della rete di fibre di collagene.

Microscopia (PLM, PCM, TEM, SEM)

La microscopia in luce polarizzata (PLM) di pergamene antiche non danneggiate da fuoco, e di quelle danneggiate e sottoposte a trattamento, evidenzia una tipica architettura consistente in fasci di strutture intensamente birifrangenti immerse in abbondante materiale granulare e la rotazione dei campioni rispetto al piano di polarizzazione mostra la sezione delle strutture birifrangenti. Tutto ciò non si osserva in campioni di pergamena danneggiata e non sottoposta a trattamento, i quali mostrano invece ampie zone isotrope e granuli intensamente birifrangenti. In contrasto di fase (PCM) le zone isotrope appaiono come strutture omogenee di forma sferica o di corti segmenti ondulati. La microscopia elettronica a trasmissione (TEM) consente di verificare che le strutture birifrangenti cor-

ral properties and they are rearranged in a planar network by drying the manuscript page in ambient air under stretching. Solubility tests of inks and pigments with the urea/NaCl hydroalcolic solution are performed before dipping parchment pages in the solution. If so, inks and pigments are protected by an appropriate fixer before dipping and then the pages are stretched and dried on frames or on magnetic tables.

Analytical techniques for parchment characterisation

To quantitatively characterise the parchment before and after the damage and/or the various steps of the restoring process, several tests have been set up with a multiscale approach (molecular, mesoscopic, micro- and macro-metric) [2],[3],[4]. This allowed a correct interpretation of the results and their mutual confirmation. Adjoining samples of few milligrams were taken to perform destructive analysis.

Vibrational spectroscopy (IR, Raman, Brillouin)

At the molecular level IR and Raman spectroscopy [3] clearly demonstrate the presence of inorganic and/or organic compounds, in addition to the parchment structure mostly consisting of polypeptide chains. The foreign compounds may be due to the parchment manufacturing process (CaCO_3) to its life vicissitudes or to substances unwisely added during the restoring process. Moreover the comparative analysis in the temperature range 25-110 °C of the spectra on fire damaged and restored parchments describes the restoring process as a swelling process made possible by water molecules chemically linked, with a consequent structural reorganisation of the material. This conclusion is confirmed by the calorimetric analysis and by microscopy (PLM, TEM). Raman spectroscopy allows the identification of inks and pigments. Brillouin spectroscopy measurements vs. temperature are not only compatible with the IR and Raman investigations, but do add further information at mesoscopic scale on the local elastic properties of the collagen fibre network composing parchment structure.

Microscopy (PLM, PCM, TEM, SEM)

Polarised Light Microscopy on undamaged and on repaired parchments shows a typical architecture consisting of intensely birefringent fibre bundles embedded in abundant granular material. Rotation of the sections with respect to the plane of polarisa-

rispondono a fasci di fibrille di collagene periodicamente disposte, come mostrano le tipiche immagini consistenti in fitte tessiture di fibre con fibrille periodicamente bandeggiate.

Le immagini tratte da campioni di pergamena danneggiata e non sottoposta a trattamento mostrano invece masse di materiale cotonoso, che solo raramente evidenzia un disegno organico che possa suggerire una struttura fibrosa. La microscopia elettronica a scansione (SEM) permette di osservare la disposizione dei fasci di fibre, eminentemente planare nella pergamena non danneggiata o correttamente restaurata.

Calorimetria (TGA, DSC)

La calorimetria fornisce informazioni a livello macroscopico atte a confermare e meglio interpretare i risultati delle tecniche submicrometriche precedentemente menzionate.

Confermato il maggior contenuto di acqua (TGA) nei campioni di pergamena integra o restaurata, la calorimetria differenziale a scansione (DSC) [4] rivela un diverso andamento del calore specifico in funzione della temperatura per la pergamena danneggiata da fuoco rispetto a quelli da pergamena integra o restaurata (fra loro simili). Inoltre la presenza di un picco endotermico nel grafico ricavato per la pergamena danneggiata e non restaurata può essere attribuito alla denaturazione delle fibre contenenti fibrille meno strettamente legate.

Analisi di superficie (PSD, DVS, MH)

Sono anch'esse tecniche analitiche a livello macroscopico [2] che evidenziano una diversa distribuzione dei pori (PSD) e diverse isoterme di adsorbimento/desorbimento (DVS) di vapore d'acqua nella pergamena danneggiata rispetto a quelle riferentesi a pergamena restaurata.

Dalle isoterme si è dedotto che il calore di assorbimento di vapore d'acqua della pergamena danneggiata da fuoco è minore di quello relativo alla stessa pergamena dopo trattamento di restauro (circa 45 kJ/mol), il che significa che l'energia di attivazione richiesta per la reidratazione della pergamena danneggiata è maggiore di quella richiesta dalla pergamena restaurata.

I risultati delle misure di microindentazione (MH) soffrono di notevole dispersione dovuta alla morfologia stessa della pergamena.

Tuttavia essi sono coerenti con quelli ottenuti per spettroscopia Brillouin e mostrano un indubbio

tion reveals crossing of birefringent structures at different angles.

Fibre bundles are no longer recognisable in fire damaged parchment which only displays isotropic areas and strongly birefringent granules.

At the phase contrast microscope, isotropic areas appear as homogeneous, densely packed structures, either round-shaped or in form of short wavy segments. TEM investigations allow to state that the birefringent structures correspond to bundles of collagen periodical fibrils as shown by the dense texture of fibres with periodically banded fibrils. Fire damaged parchment appears to mostly consist of irregular clumps of a dense cotton-like material that only rarely displays a more organised pattern suggesting the presence of a fibrous structure. SEM examinations of correctly restored parchment show the planar network of the fibre bundles, which is typical of undamaged parchment.

Calorimetry (TGA, DSC)

Informations at macrometric level thermodynamically explaining the results obtained at submicrometric level are obtained by calorimetric techniques. A higher water content in undamaged and in restored parchment with respect to the fire damaged one is confirmed by TGA. Moreover DSC trace of damaged parchment is remarkably different from those of undamaged and of restored parchment [4]. The excess heat capacity trace with respect to the native state shows an endothermic peak, which can be attributed to the denaturation of less tightly cross-linked fibrils.

Surface investigation (PSD, DVS, MH)

A different Pore Size Distribution and different water vapour ads./des. isotherms are shown by fire damaged parchment respect to those of the restored one. The water adsorption heat on the fire damaged parchment is always lower than that on the restored one meaning that the activation energy for rehydroxylating the fire-damaged parchment is higher than that of the restored one. Due to the parchment morphology results of microindentation measurements are remarkably scattered. Nevertheless they are consistent with those obtained by Brillouin scattering and they show that the restoring process increases the parchment elastic module.

aumento del modulo elastico della pergamena dopo il trattamento di restauro.

Conclusioni

Il processo di restauro conservativo di pergamene antiche danneggiate da fuoco sviluppato dal Dipartimento di Ingegneria Nucleare del Politecnico di Milano si è dimostrato efficace agli esami multiscala. Le tecniche analitiche messe a punto hanno mostrato un recupero delle proprietà strutturali e fisico-chimiche delle pergamene dopo il trattamento dovuto alla parziale riorganizzazione delle fibrille di collagene. Di conseguenza anche le proprietà morfologiche e meccaniche riacquistano valori paragonabili a quelli di pergamene antiche integre. L'insieme delle conoscenze e delle tecniche acquisite potrà essere utilizzato per il restauro conservativo del patrimonio culturale librario.

Conclusions

The process developed by the department of Nuclear Engineering of Politecnico di Milano proved effective to restore parchment of ancient and fire-damaged manuscripts as from the results of a multiscale investigation. All the parchment characterisation techniques showed a substantial recovery of the structural and physico-chemical properties after the parchment treatment due to a partial rearrangement of the collagen fibrils. As a consequence of this, morphological and mechanical properties recover acceptable values.

The whole knowledge and the acquired analytical techniques can be utilised for the conservative restoring of the book cultural heritage.

BIBLIOGRAFIA / BIBLIOGRAPHY

- [1] R.Reed, *Ancient Skins Parchments and Leathers*, Seminar press, London and New York (1972)
- [2] A. Facchini - C. Malara - G. Bazzani E P. L. Cavallotti, *Ancient Parchment Examination by Surface Investigation Methods*, *Journal of Colloid and Interface Science* 231, (2000) pp. 213-220
- [3] E. Mannucci - R. Pastorelli - G. Zerbi - C.E. Bottani e A. Facchini, *Recovery of ancient parchment: characterization by vibrational spectroscopy*, *Journal of Raman Spectroscopy* 31, (2000) pp. 1089-1097
- [4] D. Fessas, A. Schiraldi, R. Trenni, L. Vitellaro Zuccarello, A. Bairati e A. Facchini, *Calorimetric, biochemical and morphological investigations to validate a restoration method of fire injured ancient parchment*, *Termochimica Acta* 348, (2000) pp.129-137
- [5] A. Facchini, M. F. Fancinelli, A. Bairati, C. E. Bottani, P. L. Cavallotti, D. Fessas, A. Schiraldi, G. Zerbi, *Restoring Process and Characterisation of Ancient Damaged Parchments*, *Quinio* 3, (2001) pp 51-70
- [6] Von H. Stachel Berger, G. Banik und A. Haberditzl, *Natur wissenschaftliche Untersuchungen zum Pergament: Methoden und Probleme*, in *Pergament*, Thorbecke (1991) pp. 183 – 194
- [7] S. Bruni – F. Cariati – F. Casadio – L. Toniolo, *Identification of pigments on a XV century illuminated parchment by Raman and FTIR microspectroscopies*, *Spectrochimica Acta Part A*, 55 (1999), pp. 1371-1377. G. Banik, *Parchment, in Conservazione dei Materiali Librari, Archivistici e Grafici*, Vol.1 Torino (1993) p.361