PRINCIPALI CAUSE DEL DETERIORAMENTO DEI MANUFATTI IN PELLE NEI BENI CULTURALI

Nell'ambito della conservazione dei beni culturali, diversi processi possono portare al deterioramento dei manufatti in pelle, determinando problematiche superficiali o strutturali le cui cause sono da valutare con attenzione in relazione ai possibili trattamenti di consolidamento o prevenzione. Sono di seguito approfonditi alcuni aspetti correlati alla degradazione biologica e chimica.

Degradazione biologica

La degradazione biologica è dovuta principalmente all'azione di batteri, funghi (muffe) e insetti. Alcuni studi in letteratura riportano che determinate specie di batteri (come gli actinomiceti) possono degradare la pelle conciata al vegetale, specialmente se già parzialmente danneggiata da altri processi.

Per quanto riguarda le muffe, le specie di *Aspergillus*, *Penicillium* e *Paecilomyces* sono tra le più comuni e contribuiscono significativamente alla degradazione della pelle. In generale, però, tali funghi non attaccano direttamente il complesso collagene-conciante; piuttosto, provocano un deterioramento indiretto aggredendo altre sostanze presenti nella pelle, come tannini vegetali, componenti a base di grassi e umettanti. Il collagene non conciato rappresenta un'ottima fonte nutritiva per gli insetti; una volta conciato, invece, risulta spesso meno accessibile ai loro enzimi proteolitici. Di conseguenza, i danni causati dagli insetti sono in molti casi accidentali, dovuti al tentativo di raggiungere materiali più nutrienti, come la componente cellulosica di un libro con rilegatura in cuoio.



Figura 1 A sinistra, dettaglio difetti causati da insetti su rilegatura in cuoio, a destra formazione di muffe Aspergillus su pelli conciate.

Degradazione chimica

La degradazione chimica della pelle di interesse storico-culturale avviene principalmente attraverso due meccanismi: l'**Idrolisi** e l'**Ossidazione**.

Idrolisi

L'idrolisi è un processo di degradazione basato sulla scissione (lisi) dei legami chimici tra gli amminoacidi nella catena polipeptidica del collagene, causata dall'azione dell'acqua (idro).

È l'opposto della reazione di condensazione, durante la quale si forma il legame peptidico con il consumo di una molecola d'acqua (Figura 2).

$$H_2N$$
 H_2
 H_2
 H_2
 H_3
 H_4
 H_4
 H_4
 H_5
 H_5
 H_4
 H_5
 H_4
 H_5
 H_5
 H_6
 H_7
 H_8
 H_8

Figura 2 Reazione di idrolisi dei legami peptidici (verso il basso) e reazione di condensazione (verso l'alto).

La reazione di idrolisi è favorita in particolari condizioni di calore, umidità e soprattutto pH. Nel processo conciario essa può attivarsi, ad esempio, con l'uso di enzimi (come nella fase di "riviera" della macerazione delle pelli) o in presenza di elevate temperature, forte umidità e ambiente acido.

Nel caso dei beni culturali, i manufatti in pelle possono trovarsi in condizioni acide a causa dell'inquinamento atmosferico. I tannini vegetali, infatti, tendono ad assorbire notevoli quantità di anidride solforosa (SO_2) che, sotto l'azione della luce solare, si converte in anidride solforica. Quest'ultima subisce un processo di idratazione trasformandosi in acido solforico, il quale si dissolve nell'umidità presente nella pelle liberando ioni idronio (H_3O^+) . Questi ioni provocano la rottura dei legami peptidici liberando i singoli amminoacidi (reazione di idrolisi).

Ossidazione

Spesso alla degradazione idrolitica si affianca la degradazione ossidativa. In chimica, l'ossidazione comporta la perdita di elettroni e un conseguente aumento dello stato di ossidazione (valenza positiva) di un composto. Sebbene venga comunemente descritta come una reazione in cui l'ossigeno si lega a un'altra molecola, esistono numerose reazioni di ossidazione in cui l'ossigeno non è direttamente coinvolto, ma avviene comunque la perdita di elettroni.

Le principali reazioni che degradano il cuoio o generano radicali liberi, responsabili del deterioramento nella pelle, possono essere innescate da:

Radiazioni (luce visibile e i raggi UV)

- Metalli di transizione
- Sostanze presenti nell'atmosfera (ad esempio, ozono e ossidi di azoto)
- Prodotti di autossidazione dei lipidi

Nel caso in cui l'ossidazione sia talmente spinta da modificare chimicamente gli amminoacidi presenti nella catena polipeptidica del collagene, si ha la formazione di vari sottoprodotti identificabili tramite diverse tecniche analitiche. In particolare, studi in letteratura mostrano che le analisi condotte mediante gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa (GC-MS) permettono di seguire l'evoluzione dei sottoprodotti di degradazione degli amminoacidi nelle pelli, sia in campioni reali sia in prove di invecchiamento in laboratorio (Figura 3). Analizzando la distribuzione degli amminoacidi nei manufatti in pelle, si osserva che, con il passare del tempo, gli amminoacidi basici (lisina e arginina) tendono a diminuire, mentre aumenta il contenuto di amminoacidi acidi. Inoltre, si rileva una marcata perdita di prolina e idrossiprolina.

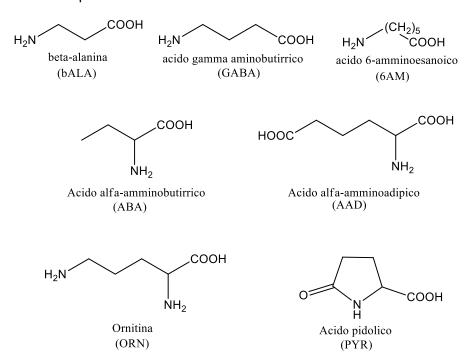


Figura 3 Sottoprodotti di degradazione degli amminoacidi caratterizzati tramite GC-MS (Richaridin et al., 1996; Thomson et al., 2005)

Fonti:

Strzelczyk, A. B., Kuroczkin, J., & Krumbein, W. E. (1987). Studies on the microbial degradation of ancient leather bookbindings: Part I. *International Biodeterioration*, 23(1), 3–27. https://doi.org/10.1016/0265-3036(87)90039-x

Thomson, R. (2005). The deterioration of leather. Journal of the Society of Leather Technologies and Chemists. 90. 137-145.

Kite, M., Thomson, R., Conservation of Leather And Related Materials (Elsevier, 2006)

Florio, C., Naviglio, B., Calvanese, G., Nicolella, P., & Piccioli, C. (2013). Diagnosi del degrado di una pergamena di interesse storico. *CPMC*, 89(3)

Chirila, C., Deselnicu, V., & Crudu, M. (2014). Comparative study regarding the resistance of Wet-White and Wet-Blue leather to the growth of fungi. *Leather and Footwear Journal*, 14(2), 107–120. https://doi.org/10.24264/lfj.14.2.4

Larsen, R. (2008). The chemical degradation of leather. CHIMIA International Journal for Chemistry, 62(11), 899. https://doi.org/10.2533/chimia.2008.899

Richardin, P., Chahine, C., Copy, S., Saltron, F., & Bonnassies-Thermes, S. (1996). Gas chromatography-mass spectrometry identification of collagen breakdown products in naturally and artificially aged leathers. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 91.