

1. LA COMPOSIZIONE DEL MATERIALE CARTACEO.

Per una trattazione dei meccanismi di degradazione e dei metodi di intervento, in particolare della carta, è indispensabile conoscere la natura del materiale che si degrada.

La carta si può ricavare sia dagli stracci (lino, canapa), sia dal cotone, sia dalla pasta di legno. Da questi materiali di partenza si ottengono fibre, il cui componente principale è la cellulosa, tramite processo meccanico e/o chimico. La carta fatta di sola cellulosa è una carta fortemente assorbente, inadatta alla scrittura, ed è necessario pertanto collarla. Oltre a ciò, nei secoli sono stati aggiunti additivi e *fillers* per migliorarne le caratteristiche ottiche e superficiali.

La carta è pertanto un materiale composito, formato essenzialmente da

- strutture polimeriche (cellulosa, amido, gelatina, adesivi) che ne assicurano la consistenza e la resistenza alla degradazione
- composti organici (colofonia) ed inorganici (caolino, allume, carbonati, solfati, azzurranti ottici), alcuni dei quali esercitano un'azione degradante, altri conservante.

Le proprietà dei vari componenti sono talmente note e diffuse che è inutile qui approfondirne le caratteristiche, facilmente acquisibili da libri di testo, enciclopedie e pagine web. Ci limiteremo pertanto a richiamare alcuni concetti di base.

Breve storia della fabbricazione della carta.

La storia della fabbricazione della carta ci permette di valutare come l'evolversi dei processi di produzione ha influito sulle caratteristiche del materiale. Si riporta qui un breve riassunto dell'articolo di V.W. Clapp, "The Story of Permanent/Durable Paper, 1115-1970", *Restaurator* (1972), Suppl. n.3.

1100: la pergamena (pelli di capretto o agnello trattate con calce) ha ormai sostituito il papiro in Europa, ma un nuovo materiale fa la sua comparsa, la carta (uno dei primi documenti su carta si trova all'Archivio di Stato di Palermo). E' fatta con fibre di lino, tratte da stracci bianchi sfibrati con un pestello a mano. Le fibre vengono sospese in acqua e fatte depositare su un setaccio a maglie ortogonali (filoni e vergelle). I fogli ottenuti vengono fatti asciugare all'aria e collati con amido o con gelatina per migliorarne la scrivibilità.

La diffusione della carta è lenta, molto lenta: sino al 1500 non è poi così usata. Non ci si fida di questo nuovo materiale.

Intorno al 1100 viene inventato un mulino a pestelli semiautomatico, mosso ad acqua.

1200: nasce la prima cartiera a Fabriano. La tecnologia è mulino a pestelli + stracci + gelatina

1231: Federico II ordina che i documenti ufficiali delle 2 Sicilie vengano scritti su pergamena, per non rischiare la perdita.

1300: le cartiere si iniziano a diffondere in Europa: il mercato inizia a "tirare".

1455: Gutenberg lancia la stampa con il torchio, ma la sua Bibbia è stampata su pergamena, oltre che su carta.

1516: Johann Trithem (teologo, storico, bibliografo, crittografo e Direttore del Monastero Benedettino a Sponheim) scrive: "la pergamena dura millenni, quanto dura la carta? Sì e no un paio di secoli". Eppure i suoi libri (su carta) sono ancora in ottime condizioni.

Ma la diffusione della stampa richiede sempre più materiale scrittoria, e la pergamena è costosa. Anche la carta, del resto. Il processo di produzione è lento. Gli stracci di lino bianchi vengono raccolti porta a porta, e poi bisogna sfibrarli col mulino e sospendere le fibre in acqua e formare i fogli uno ad uno sui setacci e poi asciugare e poi preparare la colla animale (che rapidamente fermenta) e poi collarli.

Ed allora i produttori di carta introducono tutta una serie di miglioramenti, puntando lentamente ma inesorabilmente verso la catastrofe. Questi i gradini principali:

1650 circa: la gelatina viene addizionata con allume (Solfato di Al e K): si impedisce la fermentazione, e la carta viene meglio, più scrivibile. Ma anche più acida. 16 volte più acida e con una perdita di resistenza del 60% (Ma questo lo si scoprirà solo intorno al 1930, con Barrow)

1680 circa: un ignoto olandese inventa una macchina (l'Olandese, appunto) che incrementa del 300% la produzione di carta: il materiale fibroso, immerso in acqua, viene fatto fluire in un una tinozza e ridotto in polpa con lame metalliche. Il materiale viene tagliato, non più sfibrato, cosicché la resistenza della carta diminuisce del 98%

Si va avanti così fino alla fine del '700, ma gli stracci di lino sono ancora costosi, molto costosi.

1774: il chimico svedese Karl Scheele scopre il cloro, ed al girare del secolo la sbianca al cloro viene utilizzata per sbiancare gli stracci.

1794: Eli Whitney inventa una macchina per separare le fibre dai semi nel cotone. Non è più necessario usare gli stracci di lino. (Ely Whitney inventa anche la rigatura all'interno delle canne dei fucili, per sparare in modo molto più preciso. Ma questa è un'altra storia).

1800: Un certo Mattias Koops pubblica un libro stampato su carta fabbricata con pasta legno. Bisognava sbiancarla fortemente al cloro, ma costava poco, e non si doveva più importare il lino o il cotone. Mette su una fabbrichetta, produce carta e fallisce in pochi anni. I suoi libri si disintegrano in breve tempo. Il motivo? Sconosciuto, a quei tempi. Che la lignina contenuta nella pasta legno fosse un agente degradante intrinseco lo si scoprirà decenni dopo.

Ma restando a cotone/lino + gelatina + allume, qualche speranza di un paio di secoli di vita c'è, per la carta. Eppure costa ancora troppo.

1807: Moritz Illig cambia tutto. Pubblica un libro stampato su carta con un nuovo tipo di collatura: colofonia e allume. Mescolati alle fibre durante l'impasto. Stupendo. Un solo processo invece di due, e poi la colofonia non marcisce, e la collatura è più uniforme. I fabbricanti entusiasti. Bibliofili e bibliotecari sempre più nei guai. Anche perché l'allume reagisce con la colofonia ed il tutto diventa sempre più acido. Ma non basta ancora.

Ricordate Mattia Koops? Era fallito perché troppo in anticipo sui tempi. 50 anni dopo sarebbe diventato miliardario. Infatti nel 1850 si scopre come eliminare la lignina dalla pasta legno (bollendo il tutto con soda). Pasta legno sbiancata e delignificata + colofonia + allume sembra durare un po' di più. Certo, tende ad ingiallire. Ma la colpa viene attribuita all'inquinamento, non ai materiali di partenza usati dai fabbricanti. Ci casca anche un chimico illustre come Faraday, con una requisitoria contro il gas illuminante.

Con la pasta legno non delignificata, poi, si possono fare i giornali, tanto il giorno dopo non valgono più niente.

1876: Si riesce a ricavare l'allume dalla bauxite. Ma non è più solfato di Al e K, è solo solfato di Al (allume del cartaiolo). Contiene acido solforico come impurezza, ma costa la metà. Un prodotto acido viene sostituito da un altro ancora più acido. Ma nessuno se ne preoccupa. (Ancora nel 1934 un report del U.S. National Bureau of Standards su 4 anni di ricerche sul degrado della carta riportava come prima causa l'inquinamento. L'acidità interna veniva menzionata en passant).

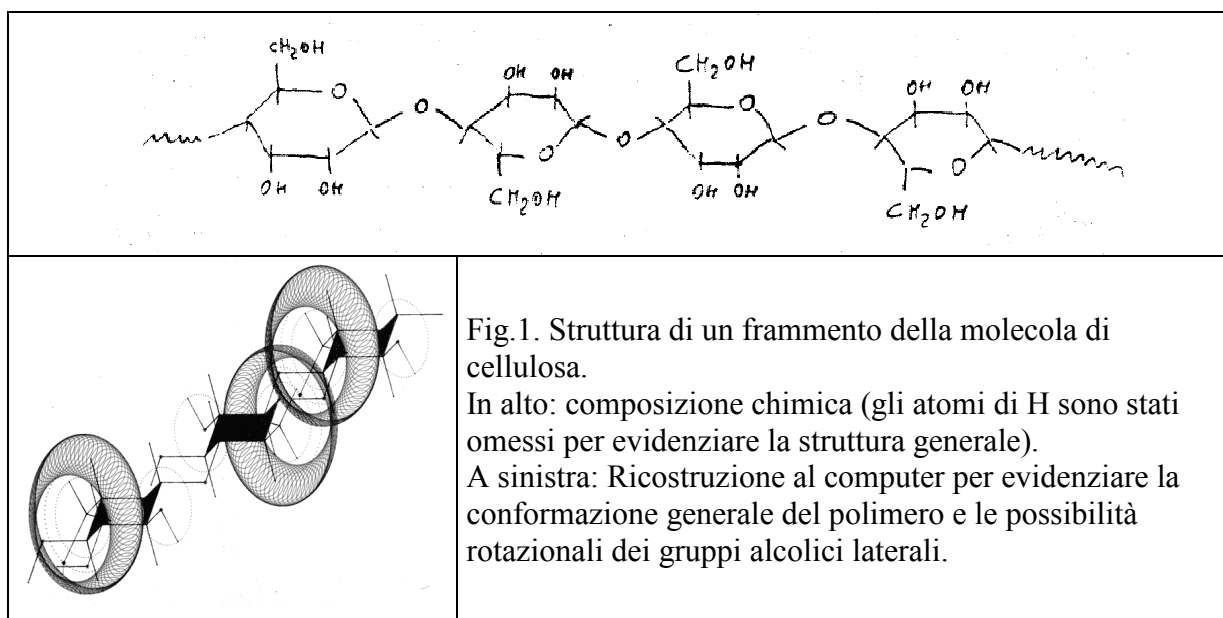
1900: la pasta legno, sbiancata con bisolfito di calcio + SO₂ prima e con solfito di sodio poi (Kraft process) ormai impera: è già tanto se viene delignificata, tanto ormai la si riempie di additivi (China Clay: argilla) e di sbiancanti (biossido di titanio).

1950 circa: anche la collatura subisce un profondo mutamento. Non più colofonia, ma composti di sintesi (AKD e ASA)

Struttura della carta

L'elemento base della carta è la cellulosa, un polimero lineare formato dalla ripetizione di unità monomeriche di D (+) glucosio.

La struttura della cellulosa è riportata in Fig.1.



Il numero di unità glucosidiche (in nero in Fig.1), detto anche grado di polimerizzazione (DP), determina le caratteristiche meccaniche della carta. Altre caratteristiche sono dovute invece alla presenza dei gruppi ossidrilici laterali (in grigio in Fig.1).

I gruppi ossidrilici laterali possono interagire facilmente con l'acqua, dando al foglio di carta non collato notevoli proprietà assorbenti, descritte nel capitolo 5.

I gruppi ossidrilici, inoltre, possono reagire con facilità (disidratazione, ossidazione, esterificazione): questo permette di utilizzare un polimero naturale come la cellulosa, abbondante e di origine naturale, per sintetizzare un gran numero di derivati (ad es. adesivi).

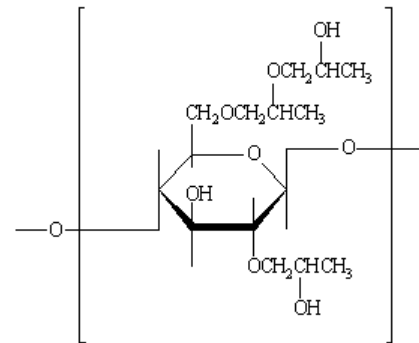
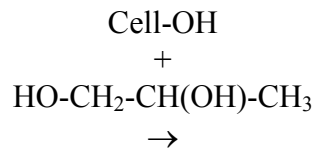
Tra i più comuni ricordiamo:



Idrossietilcellulosa:



Idrossipropilcellulosa:



I gruppi ossidrilici permettono le interazioni tra le macromolecole di cellulosa (legami idrogeno) determinando l'aggregazione delle catene in fasci lineari [Fig.2].

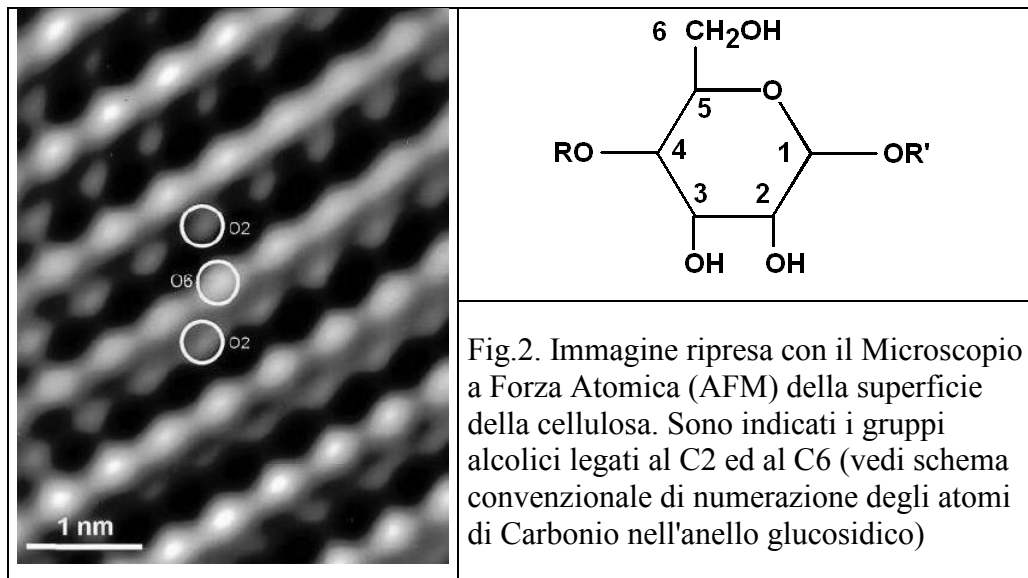


Fig.2. Immagine ripresa con il Microscopio a Forza Atomica (AFM) della superficie della cellulosa. Sono indicati i gruppi alcolici legati al C2 ed al C6 (vedi schema convenzionale di numerazione degli atomi di Carbonio nell'anello glucosidico)

I fasci molecolari a loro volta interagiscono nella formazione delle microfibrille (diametro ~ 100Å lunghezza ~ 700 Å) che nella cellulosa nativa sono circondate da altre sostanze (polisaccaridi ramificati, grassi e cere, pectine, proteine [Fig.3]).

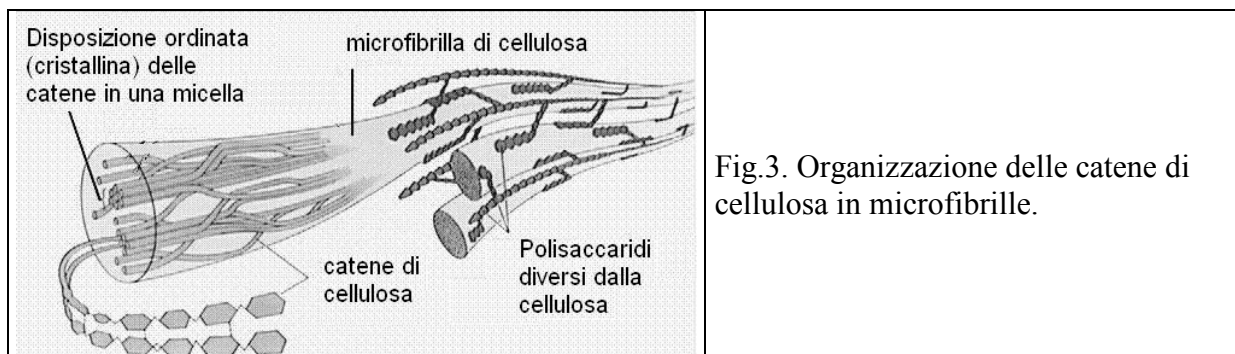


Fig.3. Organizzazione delle catene di cellulosa in microfibrille.

A loro volta le microfibrille sono organizzate in macrofibrille (diametro dai 600 ai 4000 Å, lunghezza ~ 3µm) e finalmente in fibre.

E' interessante ricordare che la struttura polimerica della cellulosa è stata stabilita intorno agli '30 del 1900 dopo molte controversie tra i ricercatori, ma già nel primo decennio del secolo scorso l'esame della diffrazione X aveva evidenziato la presenza, all'interno delle microfibrille, di catene di cellulosa organizzate in zone regolari (cristalline) intervallate da zone amorfe [Fig.4].

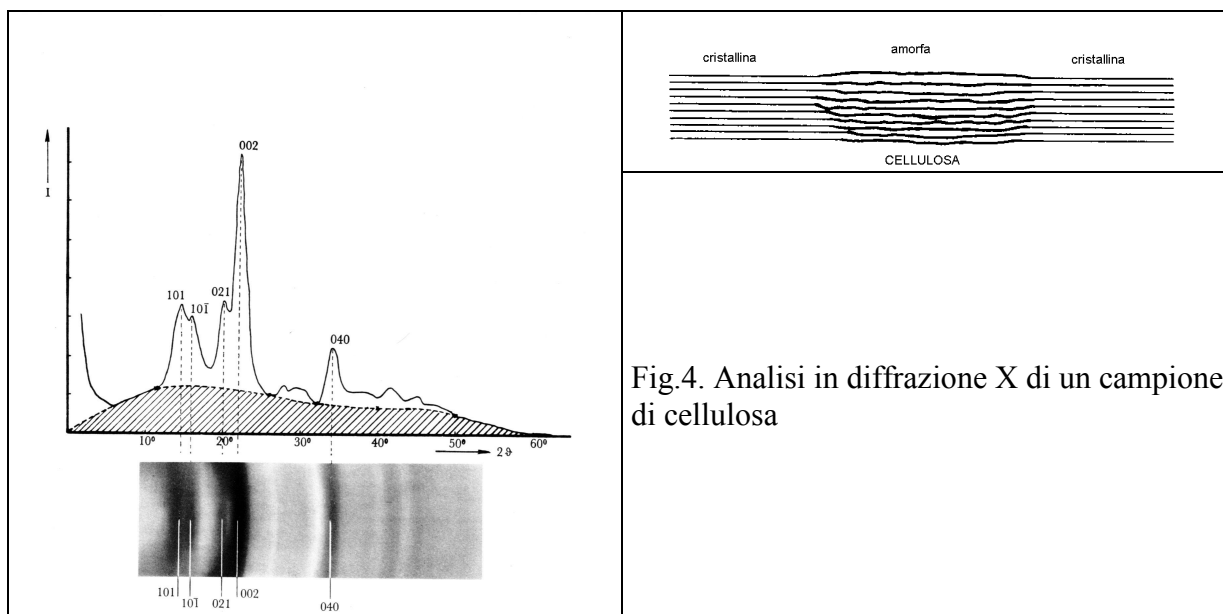


Fig.4. Analisi in diffrazione X di un campione di cellulosa

Le zone cristalline resistono all'attacco degli agenti chimici degradanti, ma una volta che la parte amorfa è stata distrutta la cellulosa ha ormai perso le sue proprietà di flessibilità e di resistenza meccanica.

Il feltro che si forma durante il processo di preparazione della carta a partire dalle fibre di cellulosa è molto poroso ed inadatto alla scrittura. Per riempire questi pori, si utilizza una collatura che può essere di origine vegetale o animale. La colla vegetale è a base d'amido, un polimero non lineare che si differenzia dalla cellulosa soltanto per il tipo di legame tra le molecole di glucosio.

Nella cellulosa le molecole di glucosio sono unite in posizione C1 - C4' tramite un legame beta-glucosidico (equatoriale), che porta alla formazione di una struttura lineare (cfr. Fig.1), mentre l'amido è formato per il 20% da amilosio (DP 50/300) e per il 75% da amilopectina (DP 300/5000), che presentano una diversa struttura spaziale.

L'amilosio [Fig.5, sinistra] ha un legame alfa-glucosidico (assiale), che comporta una struttura elicoidale, mentre l'amilopectina [Fig.5, destra] con i suoi legami alfa sul C1-C4' e sul C1-C6', assume un tipico aspetto granulare.

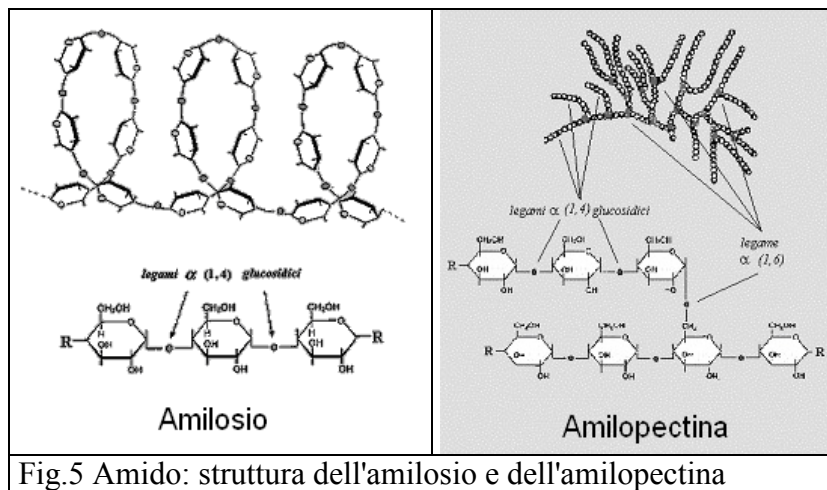


Fig.5 Amido: struttura dell'amilosio e dell'amilopectina

La colla di gelatina animale, invece, ricavata dal carniccio, è un polipeptide formato da una sequenza di amminoacidi legati tra loro dal cosiddetto legame peptidico, ottenuto per reazione tra il gruppo amminico di un amminoacido ed il gruppo carbossilico di un altro amminoacido [Fig.6].

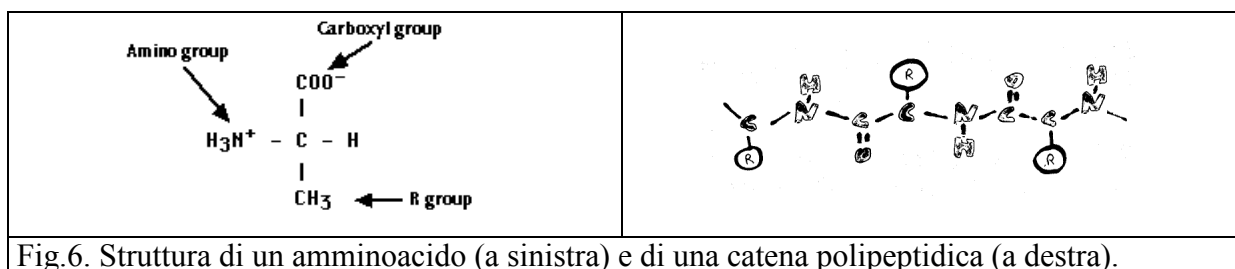


Fig.6. Struttura di un amminoacido (a sinistra) e di una catena polipeptidica (a destra).

Lo scheletro è pertanto formato da atomi di carbonio ed azoto, cui sono legati come gruppi laterali i residui di amminoacidi. Il loro ingombro sterico determina la struttura elicoidale che dà elasticità alla molecola.

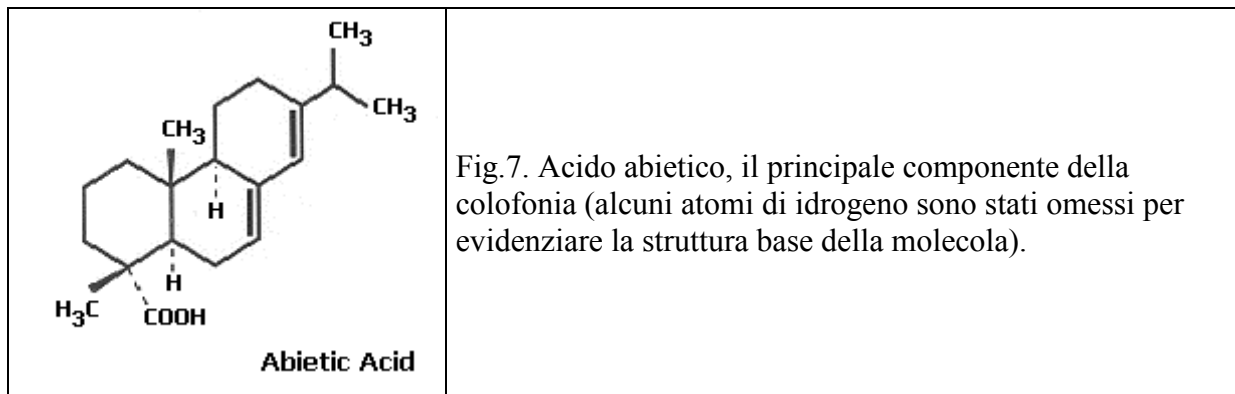
La gelatina è prodotta per idrolisi parziale del collagene, in ambiente acido o alcalino.

Ambedue i trattamenti producono una proteina parzialmente denaturata. La gelatina di origine bovina è prodotta per idrolisi alcalina, mentre la gelatina di pesce o di maiale è prodotta per idrolisi acida. Nella tabella seguente è riportata la composizione tipica di una gelatina animale (peso molecolare medio ~80)

aminoacid	% in gelatin	character	R
Glycine	33.4	nonpolar	-H
Proline	12.1	nonpolar	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -
Hydroxyproline	10.4	polar	-CH ₂ CH ₂ CHOH-
Alanine	9.9	nonpolar	-CH ₃
Glutamic Acid	7.2	acid	-CH ₂ CH ₂ COOH
Aspartic Acid	4.8	acid	-CH ₂ COOH
Arginine	4.6	alkaline	-(CH ₂) ₃ NHC(NH ₂)=NH
Lysine	3.0	alkaline	-(CH ₂) ₄ NH ₂
Serine	2.9	polar	-CH ₂ OH

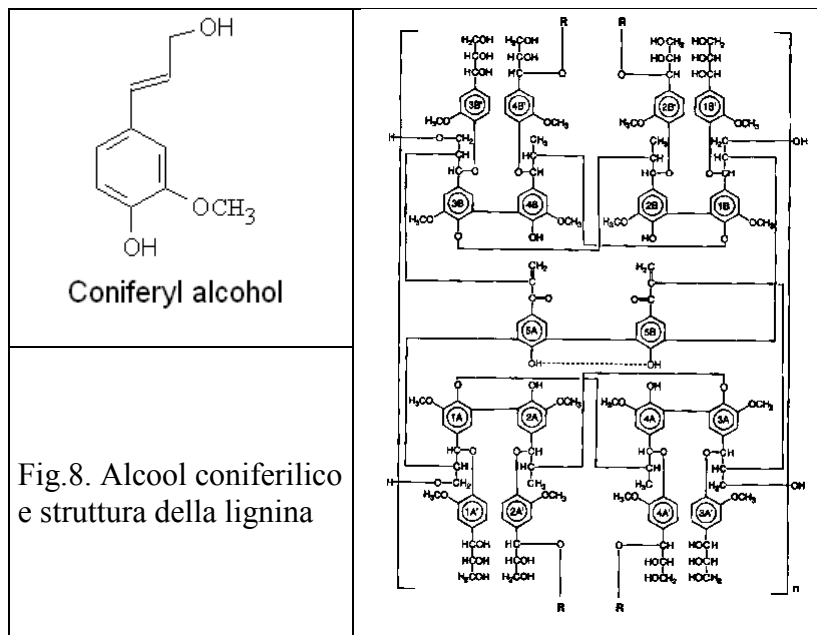
Valine	2.7	nonpolar	-CH ₃ CH ₂ CH ₃
Leucine	2.5	nonpolar	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
Threonine	1.7	polar	-CH(CH ₃)OH
Phenylalanine	1.4	nonpolar	-CH ₂ Ph
Isoleucine	1.3	nonpolar	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃
Methionine	0.6	nonpolar	-CH ₂ CH ₂ SCH ₃
Tyrosine	0.5	polar	-CH ₂ PhOH
Histadine	0.5	alkaline	-CH ₂ (-C=CH-N=CH-NH ₂)

Se fino alla fine del '700 la collatura era a base di polimeri, la collatura con colofonia ottocentesca ha una composizione completamente diversa. La colofonia (*Rosin*) è una resina di conifere costituita principalmente da acido abietico che contiene un gruppo acido -COOH e due doppi legami coniugati, i più reattivi della molecola [Fig.7]; essi tendono facilmente ad ossidarsi e a far ingiallire la collatura.



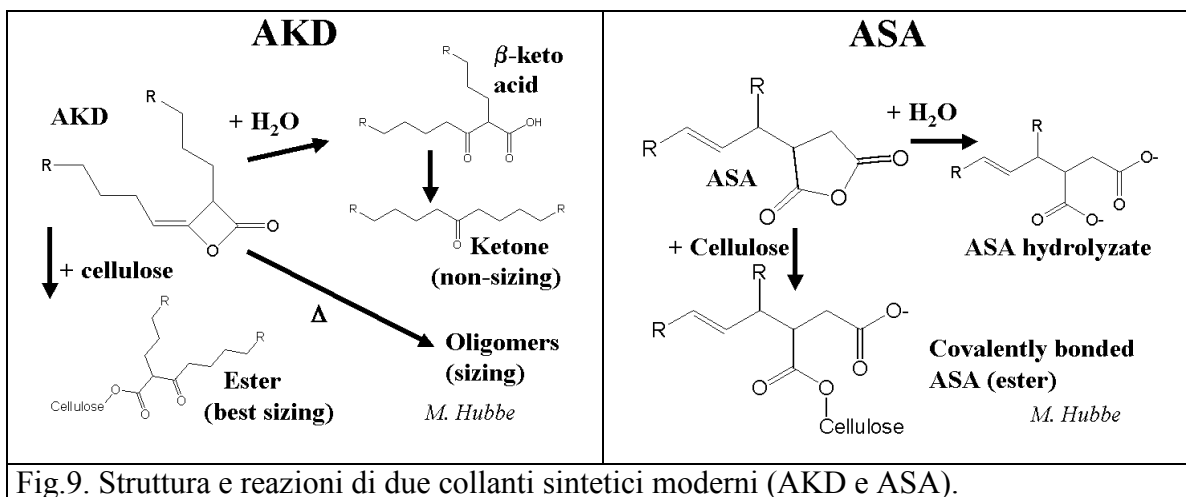
La colofonia è quasi insolubile in acqua: per tale motivo il trattamento veniva effettuato sciogliendo la resina in una soluzione alcalina. Al tutto venivano addizionate le fibre di cellulosa e l'aggiunta di allume comportava la precipitazione della colofonia all'interno della struttura porosa del feltro che man mano si formava. Il problema della degradazione della cellulosa venne accentuato dall'uso dell'allume soprattutto da quando lo si cominciò ad estrarre dalla bauxite mediante processo industriale, che dava come sotto prodotto l'acido solforico.

Un ulteriore fattore di degrado è la presenza della lignina dovuta all'estrazione della cellulosa dal legno [Fig. 8].



L'unità base della lignina (alcool coniferilico) ha un anello benzenico (1) con un ossidrile in posizione para (2), coniugato con doppio legame (3) che si ossida facilmente dando luogo a gruppi cromofori. L'ossidrile ed il doppio legame reagiscono con altri monomeri, dando luogo ad un polimero ramificato, la cui unità base è mostrata in Fig.8 destra).

Dagli anni '50 del '900 la collatura con colofonia è stata sostituita dalla collatura con dimeri alchilchetenici (AKD) o anidride alchenilsuccinica (ASA), la cui struttura è riportata in Fig.9.



L'AKD è una sostanza cerosa sintetizzata dagli acidi grassi, mentre l'ASA è formata da una anidride a 5 termini con una lunga catena laterale di atomi di carbonio. I gruppi R in ambedue i composti sono catene di 15-18 atomi di carbonio.

La principale caratteristica dell'AKD e dell'ASA è la possibilità di utilizzare notevoli dosi di CaCO_3 nella preparazione, carbonato che teoricamente dovrebbe contrastare la degradazione

acida della carta. Non è ancora nota tuttavia la resistenza all'invecchiamento naturale di carte così collate.

Nelle carte moderne sono inoltre presenti una varietà di sostanze inorganiche, aggiunte durante la formazione del foglio (*fillers*), per migliorarne le proprietà ottiche (grado di bianco) e tattili.

Esistono poi molti tipi di carte patinate, contraddistinte dall'aggiunta superficiale, dopo la formazione del foglio, di sostanze inorganiche e adesivi:

- patina:

Caolino silicato idrato di alluminio $Al_4[(OH)_8 \cdot Si_4O_{10}]$

Talco silicato idrato di magnesio $Mg_3[(OH)_2 \cdot Si_4O_{10}]$

$CaCO_3$

$BaSO_4$, $CaSO_4$ (gesso), Bianco satin (Solfato di Ca e Al idrato)

TiO_2

Farina fossile (scheletro silicico di diatomee)

- adesivo

amido, caseina, alcool polivinilico, carbossimetilcellulosa, resine sintetiche, resine acriliche

L'ampia varietà dei tipi di carta prodotti nel '900 non permette una descrizione esaustiva della composizione. La tabella seguente riassume genericamente l'evoluzione dei materiali utilizzati nella produzione dei supporti cartacei:

ANNO	COLLATURA	ADDITIVI
Prima del 1000	<i>Amido</i>	<i>Gesso - Talco</i>
1250-1650	<i>Gelatina</i>	<i>Allume (solfato di Al e K)</i>
dal 1670	<i>Gelatina</i>	<i>Allume del cartaiolo (solfato di Al)</i>
dal 1807	<i>Colofonia</i>	<i>Allume del cartaiolo</i>
1850	<i>Colofonia</i>	<i>Allume del cartaiolo, Caolino - $BaSO_4$</i>
1930	<i>Colofonia</i>	<i>Allume del cartaiolo, $CaCO_3$ (precipitato), Caolino, Talco</i>
anni '60	<i>Colofonia, AKD, ASA, Amido o altri adesivi (in carte patinate)</i>	<i>Allume del cartaiolo, Talco, Gesso, $CaCO_3$ (macinato), Caolino ecc.</i>

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