

FLASHBACK RIVISITANDO



Stefano Colonna
Dipartimento di Scienze molecolari applicate
ai biosistemi
Università di Milano
stefano.colonna@unimi.it

LA BATTAGLIA DELLA CHIMICA A DIFESA DELLA CARTA SCRITTA

La storia della manifattura della carta è anche la storia della nostra civiltà. Fin dall'invenzione della scrittura si è cercato un materiale più adatto per scrivere in sostituzione del papiro e della pergamena, più facile da conservare e meno costoso.

Il nome inglese della carta, *paper*, deriva chiaramente dalle canne della pianta del papiro, usata dagli egiziani come materiale di scrittura.

I primi libri dell'antichità sono stati i fragili rotoli di papiro che andavano in briciole già ai tempi di Lucrezio. Essi potevano essere scritti solo sul lato interno essendo quello esterno troppo esposto se srotolato, la loro lunghezza non poteva superare i 10 metri per ragioni di maneggevolezza, le colonne del testo non erano numerate e questo portava spesso a citazioni sbagliate.

A partire dal II a.C. incominciò a comparire la pergamena, ricavata dalla pelle di pecora o di vitello, che soppiantò progressivamente il papiro per la sua maggiore praticità, la possibilità di numerare pagine, capitoli e paragrafi e il più grande spazio a disposizione.

Per tutte queste ragioni l'imperatore Costantino I e il figlio Costantino II fecero trascrivere i papiri su pergamena, a cominciare dai libri della Sacra Scrittura. Il progetto coordinato da Temisto portò ai 100 mila volumi, che costituirono la base della biblioteca di Costantinopoli.

A circa 3.000 anni di distanza dall'utilizzo del papiro comparve sulla scena la carta, una delle scoperte storiche dell'umanità.

La prima vera carta del tipo che noi conosciamo apparve in Cina intorno al 100 d.C. Fu scoperta da Ts'ai Lun, un cortigiano dell'imperatore Ho Ti, che mescolò assieme cortecce dell'albero del gelso, canapa,

stracci e vecchie reti da pesca, un ingrediente fondamentale per avere carta di buona qualità.

La miscela venne lavata, sminuzzata e agitata in un largo volume di acqua per ridurla in poltiglia. Utilizzando un setaccio di crine di cavallo si separò dalla massa dell'acqua, la fase solida che fu pressata per dare fogli, che furono essiccati e sbiancati naturalmente al sole.

L'imperatore si complimentò con Ts'ai Lun, uno scopritore *ante litteram* della "chimica verde", dato che egli aveva trovato il modo di produrre la carta con materiale naturale, impiegando acqua e non solventi.



FLASHBACK

FLASHBACK RIVISITANDO

ti organici, una metodologia nel rispetto dell'ambiente (ecocompatibile) che rappresenta un traguardo importante, ancora molto attuale.

Solo dopo molti secoli questa procedura, che era custodita come un prezioso segreto dai Cinesi, raggiunse prima il Medio Oriente e successivamente l'Europa. Questo avvenne in occasione della battaglia vicino al fiume Talas, vinta dai Turchi Ottomani contro l'armata cinese nel 751 d.C.; alcuni prigionieri cinesi portati a Samarcanda diedero vita a Baghdad alla prima industria della carta. Solo nel 1100 a seguito delle crociate, la carta arrivò nell'Africa del Nord e successivamente in Spagna e in Italia.

Il primo mulino per fabbricare la carta apparve a Norimberga nel 1390. Il metodo utilizzato era sostanzialmente quello cinese, ma con una variante fondamentale, l'aggiunta di carbonato di sodio e di potassio indispensabile come vedremo, per la sopravvivenza della carta per lunghi periodi.

La fonte primaria di cellulosa era costituita ancora una volta dagli stracci provenienti da abiti e questo portò a un vero e proprio mercato nero, dato che essi erano largamente insufficienti per soddisfare le richieste di un mercato che vedeva la carta come un bene prezioso. Non a caso in Inghilterra, nel 1666, fu promulgata una legge per ordinare che i morti fossero sotterrati nudi per non sprecare i vestiti, mentre nel 1800 apparve su un giornale tedesco un articolo che affermava che con gli indumenti di 3.000 morti all'anno, cifra ragionevole per una città media, si sarebbero potuti ottenere dopo dieci anni ben 45.000 kg di ottima carta.

Il signor Standwoods, un americano pieno di idee, ai tempi della guerra civile decise di importare carichi di mummie dall'Egitto per utilizzare le bende per produrre carta.

La grande rivoluzione avvenne quando i mulini incominciarono ad usare a questo scopo il legno, materiale meno costoso e molto più abbondante dei vestiti. Ancora oggi vi sono foreste create *ad hoc* per produrre alberi ricchi in cellulosa, che vengono "raccolti" per fare carta. Il materiale da usare è la cellulosa pura, perciò il primo stadio è la sua

separazione dagli altri materiali presenti nel legno cioè la lignina, alcuni zuccheri e altri composti organici. Questo processo è chiamato "pulping" e questa polpa può essere ottenuta sostanzialmente in due modi, un metodo meccanico e uno chimico. Il primo è molto efficiente, consente di recuperare fino al 90% della cellulosa, ma questa è di qualità più scadente dato che nella polpa resta molta lignina e che le fibre di cellulosa sono corte. Tutto ciò porta ad una carta che tende ad ingiallire nel tempo.

Il metodo chimico a sua volta rende meno in termini di cellulosa ottenuta, ma la polpa è praticamente esente di lignina, le fibre sono più lunghe con il risultato che la carta è di gran lunga migliore.

Anche il processo per riciclare la carta parte dal pulping; in esso la carta riciclata viene posta in un grande recipiente riempito con acqua, tritata per separare le fibre e infine la polpa viene lavata per eliminare gli inchiostri e altri contaminanti. Il riciclo può essere fatto al massimo per tre volte, poiché le fibre diventano ogni volta più corte e la carta più scadente.

Per avere carta molto bianca la polpa deve essere sbiancata e questo viene fatto in genere per via chimica usando una miscela di cloro, idrossido di sodio e acqua ossigenata.

Purtroppo oggi milioni di libri nelle librerie di tutto il mondo sono a grave rischio, le loro pagine si deteriorano lentamente in seguito a una reazione chimica spontanea, chiamata "fuoco lento", che porta letteralmente i libri a bruciare sugli scaffali.

I libri più a rischio sono quelli prodotti a partire dalla metà dell'Ottocento, proprio quelli stampati su carta fatta dalla polpa del legno.

Qual è la causa di tutto questo? Per rendere le pagine meno porose e impedire all'inchiostro di spandersi si è incominciato a fare uso massiccio, proprio a partire dall'Ottocento, di una sostanza che contiene fra i suoi componenti del solfato di alluminio.

I problemi nascono dal fatto che il solfato di alluminio è un sale acido che si idrolizza reagendo con l'acqua per dare acido solforico. Con il tempo l'acido rompe i legami detti emiacetali che tengono unite le molecole della cellulosa. Questo fenomeno è particolarmente grave per la cellulosa proveniente dal legno che si depolimerizza con il risultato che la carta diventa friabile e il libro si autodistrugge.

La carta prodotta industrialmente secondo questo metodo è chiamata carta "acida" in quanto ha un valore di pH (parametro usato dai chimici per valutare l'acidità) compreso fra 3 e 5.

Questo fa sì che i libri abbiano, a partire da questa data, una vita media di sopravvivenza non superiore ai cento anni; per avere un'idea delle dimensioni del fenomeno basti pensare che nei soli Stati Uniti vi sono 80 milioni di libri in pericolo e 30 milioni in Germania.

Il deterioramento della cellulosa, oltre che dall'idrolisi, può essere causato da reazioni di ossidazione, biodegradazione, fotodegradazione e rigonfiamento con la conseguenza che la carta diviene fragile fino a rompersi.

Un'umidità eccessiva può portare a sua volta alla comparsa di macchie scure o muffe, per cui è consigliabile mantenere i libri in locali con bassa umidità.



La fotodegradazione, che fa danni particolarmente gravi in libri contenenti acquerelli o disegni a colori, può essere eliminata senza particolari problemi usando opportuni filtri per le radiazioni visibili o ultraviolette. Il problema più serio da risolvere è in ogni caso l'acidità della carta e per eliminarla il processo più efficace e più ampiamente impiegato è quello di ricorrere ad una reazione che neutralizza questa acidità. Per evitare che il problema si ripresenti come protezione contro l'acidità futura si aggiunge anche all'interno della carta una "riserva di alcali", sotto forma di deposito solido.

Gli agenti deacidificanti più impiegati in soluzione acquosa sono il bicarbonato di potassio, l'idrossido di calcio e il borace (tetraborato di sodio). Quest'ultimo oltre ad essere facilmente utilizzabile dà una sufficiente riserva alcalina ed ha anche una blanda azione fungicida.

Anche se la deacidificazione è un trattamento molto efficace per la carta acida, non si è ancora trovata la deacidificazione ideale. In ogni caso la neutralizzazione deve portare ad un aumento uniforme del pH della carta fino al valore ottimale intorno a 7,5 senza danneggiare il materiale. Per queste ragioni la procedura di trattamento e la scelta del reagente utilizzati a questo scopo sono molto importanti.

Un esempio di questo tipo è stato recentemente proposto da ricercatori giapponesi; si tratta di un processo a base di gas, che sfrutta composti organici contenenti azoto e che avviene sui fogli di carta posti in camere sotto vuoto a temperatura controllata.

È anche da segnalare un processo americano che ha il vantaggio non solo di neutralizzare l'acidità presente nella carta, ma anche di rafforzare le pagine danneggiate, prolungando la loro vita.

Esso è a base di alcossiglicolati di magnesio carbonati. Questi composti hanno una struttura simile a quella della cellulosa, sono da questa facilmente assorbiti e trasformati, promuovendo in tal modo la sua deacidificazione e contemporaneamente la deposizione di un tampone. Un ulteriore vantaggio di questo processo è la plastificazione delle fibre di cellulosa in seguito ad una reazione di polimerizzazione, così le fibre diventano più elastiche in condizioni di stress e in definitiva questo si traduce in una carta più resistente.

Gli addetti alla tutela dei libri trattano manualmente i volumi immergendo ogni singola pagina in un bagno adatto in modo simile a quello usato per sviluppare una fotografia o vaporizzandola con un opportuno spray. Il costo per la conservazione o il restauro di un libro mediante deacidificazione dipende molto dall'entità del danno subito e può variare da 100 a 1.000 dollari per libro.



Tra i processi degradativi della cellulosa, capaci di compromettere nel tempo il nostro patrimonio su carta scritta, sono da ricordare quelli dovuti all'intervento di radicali liberi. Per proteggere la carta da questo tipo di invecchiamento si ricorre ad antiossidanti, quali il *n*-propilgallato, che catturano questi radicali. Gli antiossidanti ripristinano le proprietà originali della cellulosa, e aumentano la sua resistenza ai danni causati dal tempo e dall'ambiente.

Negli ultimi anni i produttori di carta per libri ne hanno rivoluzionato il procedimento di fabbricazione, producendo la cosiddetta "carta basica". Essi hanno sostituito l'incollamento basato sul solfato di alluminio, responsabile del fenomeno della carta acida, con un incollamento neutro o alcalino basato su carbonato di calcio.

Questa rivoluzione, che porta alla produzione di una carta molto più resistente all'usura del tempo è stata favorita dal fatto che nella seconda metà degli anni Ottanta è diminuito il costo dei carbonati migliori per l'ottenimento di una carta bianca. Così, ad esempio, nel periodo compreso fra il 1986 e il 1998, in Ungheria i libri prodotti con carta acida sono scesi dal 98,5% al 15%.

La carta è un mezzo fragile, ma purtroppo anche la cosiddetta carta elettronica, conosciuta anche come e-carta o inchiostro elettronico, è a sua volta vulnerabile e soggetta a danni o a perdite causate dal calore, acqua, campi elettromagnetici, e, non ultima, l'obsolescenza tecnologica. Ancora una volta anche la conservazione digitale elettronica dei testi si rivela problematica.

In conclusione la chimica avrà anche in futuro un ruolo chiave nel preservare e trasmettere il patrimonio culturale, di cui la parola scritta fa parte integrante, alle nuove generazioni, un processo che si può fare risalire alle famose tavolette con scrittura cuneiforme trovate nei templi religiosi di Ebla di 4.400 anni fa.