



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale (*ordinamento
ex D.M. 270/2004*)

in Scienze Chimiche per la
Conservazione e il Restauro

Tesi di Laurea

—

Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Studio di carte patinate: influenza delle componenti del sistema nei meccanismi di degrado

Relatore

Prof. Renzo Ganzerla

Correlatori

Dott.ssa Sara Zaccaron

Prof. Emilio F. Orsega

Prof. Paolo F. Calvini

Laureanda

Barbara Busnardo

Matricola 815898

Anno Accademico

2011 / 2012

Sommario

| | |
|---|-----|
| INTRODUZIONE e SCOPO | 1 |
| PARTE TEORICA | |
| 1. La carta: storia ed evoluzione | 3 |
| 1.1 La carta patinata | 5 |
| 2. La carta: composizione, struttura e proprietà | 9 |
| 2.1 La cellulosa | 9 |
| 2.2 Impurezze presenti nella carta..... | 14 |
| 2.3 I collanti..... | 15 |
| 2.4 Gli additivi | 20 |
| 3. La patina..... | 21 |
| 3.1 Le cariche | 21 |
| 3.2 I leganti | 22 |
| 3.3 Additivi e sostanze ausiliarie..... | 26 |
| PARTE SPERIMENTALE | |
| 4. Analisi pregresse: premesse al lavoro | 31 |
| 5. Materiali e metodi | 41 |
| 5.1 Preparazione dei campioni | 41 |
| 5.2 Le condizioni d'analisi | 47 |
| 5.3 Caratterizzazione dei materiali | 62 |
| 5.4 L'invecchiamento artificiale: termico e UV..... | 77 |
| 6. Risultati e discussioni..... | 81 |
| 6.1 Le misure di pH..... | 81 |
| 6.2 L'esame al microscopio ottico in riflessione | 82 |
| 6.3 L'analisi ATR-IR | 87 |
| 6.4 La colorimetria | 100 |
| 6.5 Il DP | 143 |
| 6.6 Ulteriori analisi..... | 147 |
| 6.6.1 Analisi TG-DSC | 147 |
| 6.6.2 Le prove meccaniche | 154 |
| 7. CONCLUSIONI..... | 156 |
| RESTAURO DI CARTE PATINATE | |
| 8. Il restauro delle carte patinate: possibilità di utilizzo di nuovi materiali | 162 |
| 8.1 Preparazione dei campioni..... | 164 |
| 8.2 Prove sui campioni invecchiati e non..... | 165 |
| 8.2.1 Solubilità dei prodotti usati per il risarcimento..... | 165 |

| | | |
|--|------------------------------|-----|
| 8.2.2 | ATR-IR..... | 166 |
| 8.2.3 | Indagine colorimetrica | 168 |
| 8.2.4 | Prove meccaniche | 171 |
| 8.3 | Valutazioni e commenti | 173 |
| BIBLIOGRAFIA e SITOGRAFIA | | 176 |
| ALLEGATO 1: i prodotti usati..... | | 186 |
| ALLEGATO 2: formulazioni delle patine..... | | 189 |
| ALLEGATO 3. I prodotti per il restauro | | 190 |

INTRODUZIONE e SCOPO

La carta patinata è un materiale piuttosto recente ma che in pochi anni ha raggiunto una produzione molto ampia, venendo usata nella fotografia, nelle riviste, ma anche nelle carte da gioco, nelle confezioni di prodotti alimentari ed in generale nelle carte per uso grafico.

È costituita da un supporto cellulosico su cui viene applicato un rivestimento composto, nella sua formulazione di base, da uno o più leganti e pigmenti, dispersi in acqua. Ogni cartiera ha le proprie "ricette" per la patina, che vengono selezionate in base alle finalità d'uso (grado di bianco, di lucido, di liscio, ecc.).

Nonostante il suo ampio range d'utilizzo, sono davvero pochi gli studi scientifici in merito a questo prodotto e la letteratura corrente si concentra su suggerimenti tecnici di produzione o sui singoli componenti separatamente. Risulta invece interessante studiarne le composizioni e soprattutto come i diversi costituenti interagiscano nel prodotto finale, modificando le proprietà di un materiale di per sé già complesso ed affascinante come la carta.

Polimeri organici naturali e sintetici, pigmenti inorganici e additivi vari vengono uniti a formare una struttura estremamente eterogenea: è vero da un lato che la patina è un rivestimento superficiale, ma è altrettanto riscontrabile che essa interagisce con la cellulosa di supporto, e viceversa. Le interazioni sono di natura chimica e fisica e prevedono dinamiche difficilmente analizzabili dal momento che le variabili del sistema sono moltissime e spesso le modificazioni avvengono all'interfaccia tra diversi materiali.

Questo lavoro di tesi è stato svolto all'interno dell'Università Ca' Foscari e ha coinvolto anche la Burgo Group spa che ha fornito utili indicazioni sul materiale in esame, possibilità di fare analisi, ed ha permesso la preparazione dei campioni. Questi ultimi sono stati predisposti accuratamente, considerando da un lato l'affinità con i prodotti industriali e dall'altro la possibilità di studiare le diverse componenti all'interno di una serie in cui ogni nuovo campione presenti un elemento aggiunto rispetto al precedente.

La sperimentazione ha interessato anche lo studio dei singoli costituenti applicati su vetrino per escludere l'influenza del supporto cellulosico. Si è, tuttavia, tenuto conto del fatto che il supporto diverso non consente un confronto esaustivo ma si è altresì ritenuto importante valutare le caratteristiche di ciascun elemento studiato, indipendentemente dal supporto.

I singoli prodotti ed i campioni delle serie sono stati inizialmente caratterizzati con diverse tecniche al fine di comprendere maggiormente che effetto possano avere sull'intero sistema della carta patinata e prevedere gli effetti del degrado. Per studiare quest'ultimo è stato condotto un invecchiamento artificiale per simulare il deterioramento: in questo modo si accelerano processi che altrimenti richiederebbero tempi molto più lunghi. Le modalità d'invecchiamento sono state scelte sulla base di considerazioni ricavate dalla letteratura e dalle analisi di caratterizzazione svolte nella fase preliminare di questo lavoro. Sono stati infine valutati gli effetti dell'*ageing* al fine di confrontare i diversi campioni e distinguere, dove possibile, il contributo delle singole componenti del sistema o le interazioni tra le stesse.

Questo studio si inserisce all'interno di un progetto di dottorato che ha l'obiettivo di studiare l'influenza delle componenti sulla carta antica e moderna. Dunque le metodologie usate per le carte patinate hanno risposto anche ad esigenze di comparazione con i dati già acquisiti per le carte antiche. Inoltre, una sperimentazione sulle carte patinate condotta precedentemente ha fornito indicazioni di base sui parametri di cui tener conto e sulle condizioni di invecchiamento.

La parte finale di questo lavoro di tesi ha riguardato un approccio più conservativo, legato ad una delle tecniche di restauro delle carte patinate. Dopo aver studiato la loro composizione e le modalità con cui esse degradano, è stato infatti affrontato il tema della possibilità di utilizzo di nuovi materiali per l'operazione di risarcimento degli strappi.

PARTE TEORICA

1. La carta: storia ed evoluzione

La carta fu inventata, secondo la tradizione, nel 105 d.C., da un funzionario dell'imperatore cinese chiamato Ts'ai Lun, sebbene, da ritrovamenti archeologici recenti, si sia retrodatata questa scoperta di almeno duecento anni. La prima carta era prodotta da stracci e fibre vegetali ricavate da canapa, bambù, gelso, salice, ecc.. Furono i monaci buddisti a diffondere questo nuovo materiale in tutto l'Oriente, ma la vera propagazione si ebbe dopo la battaglia di Talas del 751 d.C. in cui gli arabi sconfissero i cinesi, imparando le tecniche di fabbricazione della carta dai molti soldati che erano anche operai nelle cartiere [1]. Gli arabi poi diffusero queste conoscenze in tutti i Paesi da loro dominati, in Spagna (dove sorse la prima cartiera europea), in Sicilia e da qui in tutta Italia. Inizialmente la carta non ebbe molto successo e per lungo tempo fu solo affiancata ai materiali più tradizionali come la pergamena. Nel 1200 nacque la prima cartiera italiana a Fabriano [2], ma grossi centri furono da subito anche Pescia ed Amalfi.

Uno dei primi metodi usati per la produzione del foglio di carta era quello di sfibrare con un pestello gli stracci, perlopiù bianchi, e lavarli in acqua corrente con calce e cenere, allo scopo di renderli più morbidi e sgrassarli. Si lasciavano fermentare le strisce di carta nei marcitoi per 5-7 settimane, ottenendo così cellulosa praticamente pura. Le fibre venivano spostate in un tino, mantenute a temperatura controllata ed infine fatte depositare in un setaccio a maglie ortogonali (filoni –verticali- e vergelle – orizzontali-) formando il foglio. A quest'operazione seguivano l'asciugatura all'aria dei fogli, poggiati ciascuno su un feltro ed impilati, e la collatura, con amido o gelatina, al fine di rendere la superficie meno assorbente e permettere la scrittura. Quest'ultimo intervento doveva essere fatto prima della completa asciugatura del foglio e poteva avvenire mediante immersione del supporto formato o per aggiunta del collante all'impasto, prima della formazione del foglio stesso (collatura in pasta). L'uso di colla animale invece che vegetale aveva il vantaggio di diminuire l'attacco

biologico e fu un'innovazione italiana. Altre furono l'adozione della pila a magli multipli collegata ad un mulino ad acqua (per sfruttarne la forza idraulica) e l'introduzione della filigrana. Quest'ultima era realizzata inserendo nella maglia un filo di rame con un disegno prestabilito: questo rimaneva così impresso nel foglio finale, permettendo anche di distinguere la cartiera di fabbricazione e consentendo ora un'approssimativa datazione dei manufatti cartacei a seconda del tipo di disegno.

Le vere innovazioni produttive si ebbero a partire dal Seicento, prima tra tutte nel 1650, l'introduzione dell'allume (solfato di alluminio e potassio) come antifermentativo, senza considerare però l'aumento di acidità che comportava. Negli anni Ottanta dello stesso secolo ci fu la vera svolta nella produzione cartaria con l'invenzione da parte di un anonimo olandese di una macchina cilindrica in cui le lame metalliche, in acqua, riducevano in poltiglia gli stracci. La preparazione così veniva notevolmente accelerata (fino al 300%) a scapito però della resistenza meccanica del foglio [1].

Nel Settecento invece le sperimentazioni e le scoperte furono indirizzate alle materie prime più che alle modalità di lavorazione. In seguito alla scoperta del cloro nel 1774 ad opera di K.W. Scheele, si cominciò ad usarlo per sbiancare dapprima i tessuti, poi direttamente la pasta, durante la sfibratura. L'inconveniente di questo processo era però il fatto che non si riuscisse ad eliminare del tutto il cloro, che induceva un degrado precoce della carta.

Nella ricerca di un'alternativa agli stracci, in Francia si cominciò ad usare con successo il legno come materiale di partenza; d'altra parte per usare più agevolmente il cotone come materia prima Whitney inventò una macchina che separasse i semi dalle fibre. L'Ottocento fu il secolo delle novità nel campo della collatura: alle colle animali e vegetali venne preferita la colofonia ottenendo una carta che non marcisce, uniforme e resistente, ma col difetto di tendere all'ingiallimento [3]. Quest'ultimo era frequente anche quando si utilizzava pasta legno quindi, al fine di ridurlo il più possibile, vennero elaborati metodi che eliminassero la lignina, principale responsabile del fenomeno. Un esempio fu la lisciviazione, ovvero la bollitura del legno in soda, brevettata da Watt e Burgess. Più efficaci furono i processi al solfito ed al solfato, denominati metodo Kraft [1],

elaborati da Elkman e Dahl. Verso la fine dell'Ottocento si cominciò anche ad estrarre l'allume dalla bauxite, ottenendo in questo modo solfato di solo alluminio con impurezze di acido solforico che contribuiscono ad aumentare l'acidità del supporto.

La produzione industriale della carta cominciò dalla fine del XVIII secolo, quando vennero inventate le prime macchine continue: queste avevano il vantaggio di diminuire i tempi di produzione, la manodopera e dunque anche i costi. Le macchine continue, antenate di quelle moderne, erano, e sono, costituite da un tappeto mobile che prelevava uno strato continuo di fibre e fungeva da setaccio. Sul nastro venivano poi aggiunte colle, cariche minerali e additivi vari, prima che fosse eliminata l'acqua in eccesso, attraverso rulli a temperatura sempre più alta (seccheria).

L'ultima operazione era ed è ancora oggi la lisciatura: agate e pietre dure usate in antichità sono state poi sostituite da martello di ferro, cilindri di legno (dal 1700) e poi di metallo (1800). Infine il rotolo di carta ottenuto veniva fatto asciugare e raccolto in bobine.

Il Novecento è stato l'anno delle scoperte in termini di velocizzazione della produzione industriale, ma anche della collatura: sono state infatti introdotte colle sintetiche come AKD e ASA, preparate entrambe con eccesso di carbonato di calcio, con la funzione di ridurre l'acidità che gli altri componenti tendono invece ad aumentare.

La carta moderna è prodotta essenzialmente dal legno, è trattata per eliminare la lignina (generalmente con processi Kraft), collata con colle moderne ed eventualmente trattata per usi particolari.

1.1 La carta patinata

Tra le varie carte moderne quella che è oggetto di questo studio ed è molto utilizzata in diversi ambiti, è quella patinata. La patinatura, introdotta in Italia alla fine del XIX secolo, consiste nell'aggiunta al foglio di carta "grezzo" di uno strato superficiale composto da polveri minerali (caolino e carbonato di calcio principalmente), un legante o una miscela di leganti, e additivi vari. Lo scopo di questa operazione è

quello di ottenere una carta con ottime proprietà di stampabilità, alto grado di bianco e lucentezza grazie alla copertura delle fibre di cellulosa, conseguendo una superficie più uniforme e con possibilità di diverse finiture superficiali. Il foglio può ad esempio passare tra rulli che, premendolo con forza, lo rendono ancora più lucido (questa operazione è detta calandratura), oppure può essere sottoposto a trattamenti che lo rendano setoso, opaco, rugoso, ecc. .

Inizialmente per la patinatura si usava la caseina, solitamente accoppiata al bianco-*satina*: si ottenevano così patine fluide, microporose e con eccezionali resistenze ad umido. Il passo successivo fu quello di utilizzare il caolino, partendo dalla polvere che veniva impastata con una soluzione di caseina, nel reparto chiamato ancor oggi "cucina", proprio per la somiglianza di questo processo con quello culinario [4]. Ora i leganti più comunemente utilizzati sono i lattici polimerici, soprattutto a base stirene butadiene e/o a base acrilica, seguiti dall'amido (talvolta addizionato ai lattici per abbassare i costi di produzione) e, in misura minore, dalle proteine vegetali e dall'alcool polivinilico.

I pigmenti che vengono usati come cariche hanno generalmente granulometria fine, per garantire l'effetto lucido, anche in seguito a calandratura.

A questa formulazione di base vengono poi aggiunti vari additivi, a seconda delle proprietà che si vogliono raggiungere: ritentori d'acqua, livellanti e regolatori di flusso, opacizzanti, biocidi.

Il ciclo produttivo, che è stato osservato nella cartiera Burgo di Lugo di Vicenza, consta inizialmente della formazione del foglio nella macchina continua. Successivamente il rullo formato passa alla patinatrice, composta da diversi comparti che svolgono le funzioni di applicazione, distribuzione, asciugatura e avvolgimento. La patina viene preparata secondo la ricetta della cartiera e miscelata in dispersori, filtrata con maglie di 100 µm per eliminare coaguli, impurezze e residui indisciolti. L'operazione della patinatura può essere fatta su un solo lato del foglio o su entrambi: cilindri pressati tra loro e ricoperti di patina ne applicano sul foglio una quantità in esubero.

L'eccesso di patina e le differenze di stesura vengono rimosse con un getto d'aria, a

temperatura e pressione controllate detto lama d'aria [5], o grazie ad una vera e propria lama metallica. L'asciugatura avviene dapprima con pannelli a raggi infrarossi alimentati elettricamente o con piastre a gas e poi con cilindri essiccatori privi di feltro, dentro una camera calda.

Lo sviluppo tecnologico ha permesso di passare dai 20-40 metri al minuto delle prime patinatrici a spazzole agli 800-1400 metri al minuto delle attuali [6]. Talvolta viene effettuata anche la calandratura, ovvero la lisciatura e lucidatura del foglio mediante un'opportuna pressione: le calandre possono essere integrate come parte della patinatrice o separate. Nell'industria seguono poi i processi di bobinatura, imballaggio e immagazzinamento.

La carta patinata è oggi usata in riviste, periodici, cataloghi, per fotografie, stampati commerciali, carte da gioco, etichette e contenitori alimentari.

2. La carta: composizione, struttura e proprietà

2.1 La cellulosa

La cellulosa è un polisaccaride lineare costituito da unità monomeriche di β -glucosio (ovvero l'ossidrilico in posizione C1 è sopra il piano dell'anello), legate tra loro mediante legami β (1-4) glucosidici in seguito a reazioni di condensazione. Due molecole di β glucosio legate in questa maniera formano il cellobiosio, disaccaride di base nella formazione della cellulosa, al quale si legano altre unità monomeriche. Il numero di queste ultime determina il grado di polimerizzazione (DP), che è almeno 10.000 nella cellulosa nativa [7] e varia da qualche centinaio a qualche migliaio nel supporto cartaceo, influenzando le proprietà meccaniche.

Il fatto che la cellulosa sia lineare è dovuto proprio agli atomi di carbonio interessati dai legami, dal momento che C1 e C4 si trovano da parti opposte dell'anello, come mostrato in figura 2.1 [7]:

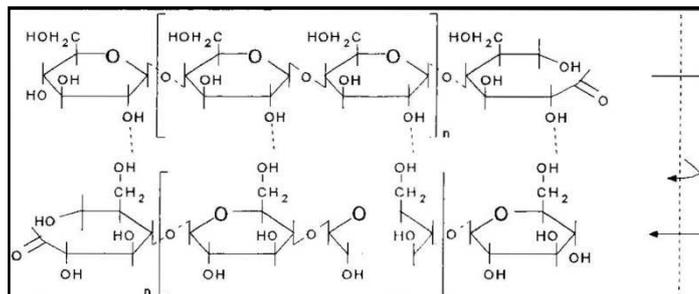


Figura 2.1. Struttura della cellulosa

La struttura lineare delle catene di cellulosa fa sì che queste si dispongano le une accanto alle altre formando legami a idrogeno tra i numerosissimi gruppi ossidrilici presenti e costituendo così le microfibrille (diametro ~ 100 Å lunghezza ~ 700 Å) [2] che, nella cellulosa nativa, sono generalmente circondate da polisaccaridi, grassi, cere, proteine ed altri composti. Queste strutture a loro volta si organizzano in macrofibrille (600 Å-4000 Å) [7] e successivamente in fibre. Dall'analisi con diffrazione ai raggi X si è notata un'alternanza di zone cristalline (compatte e regolari) e zone amorfe (con struttura più disordinata). Nonostante questi domini

non siano nettamente separati, le loro caratteristiche sono diverse: la frazione ordinata è più resistente all'attacco di agenti degradanti, alla trazione e alle interazioni con l'ambiente, mentre quella amorfa viene più facilmente intaccata ma è anche la parte responsabile dell'elasticità e flessibilità del materiale [2]. Con il degrado, dovuto a diversi fattori, come si vedrà in seguito, il grado di polimerizzazione della cellulosa diminuisce fino ad un certo valore limite, chiamato LODP (*levelling-off degree of polimerization*), che determina lo stadio in cui tutte le frazioni amorse sono state demolite e rimane solo la porzione cristallina non attaccabile.

La cellulosa è insolubile in gran parte dei solventi organici [7], è molto igroscopica e perciò assorbe grandi quantità d'acqua, senza però sciogliersi mai completamente. L'acqua è fondamentale: un certo numero di legami a idrogeno tra l'acqua e gli ossidrili della cellulosa è importante per l'elasticità del materiale ed un'eccessiva disidratazione (tipica di carte invecchiate) provoca rigidità e fragilità. Tuttavia un'eccessiva quantità d'acqua causa un aumento della distanza intercatena, compromettendo l'esistenza dei legami a idrogeno e provocando dunque degrado [7]. Le soluzioni saline inoltre sono particolarmente pericolose per la carta perché rompono i legami e causano un notevole rigonfiamento.

La grande igroscopicità della cellulosa è anche la causa della facilità con cui viene attaccata biologicamente, soprattutto da batteri e muffe, che possono liberare enzimi cellulasi, che catalizzano l'idrolisi della cellulosa stessa. Ampi range di temperatura (35-60°C) e di pH (5-10) favoriscono la proliferazione dei vari microrganismi, per i quali è difficile identificare una temperatura che sia realmente critica dal momento che i diversi tipi hanno diverse condizioni ottimali di crescita (in generale per i batteri il pH deve essere alcalino e la T tra i 25° e i 40°C; per le muffe ed i lieviti il pH ideale è lievemente acido e la temperatura oscilla tra i 20° e i 30°C) [8]. Anche insetti come i tarli, le blatte, i pesciolini d'argento, possono indurre un enorme danno alla cellulosa, salvo trattamenti biocidi.

I fenomeni di degrado che riguardano la struttura della cellulosa sono essenzialmente l'idrolisi e l'ossidazione [2, 7]. Il primo processo comporta la

scissione del legame glucosidico tra le molecole di monosaccaride con formazione di frammenti a più basso peso molecolare. L'idrolisi è causata dagli acidi, anche a basse temperature, e dalle basi forti, solo ad alte temperature, ma più facilmente se la cellulosa è già degradata. L'acidità nella carta può provenire dai processi di fabbricazione, da fattori ambientali, dagli inchiostri o dai materiali usati per gli interventi di restauro.

L'idrolisi acida avviene in due passaggi: innanzitutto protonazione dell'ossigeno coinvolto nel legame glucosidico ad opera dell' H^+ proveniente dalla dissociazione dell'acido. L'atomo d'ossigeno ha così una carica positiva che porta instabilità e causa la vera e propria scissione (secondo passaggio) grazie all'azione di una molecola d'acqua che si lega ad uno degli atomi di carbonio coinvolti nel legame glucosidico, spezzando il legame preesistente (fig. 2.2). È un meccanismo *random*, che quindi può interessare qualunque legame glucosidico e per questo è particolarmente critico [9].

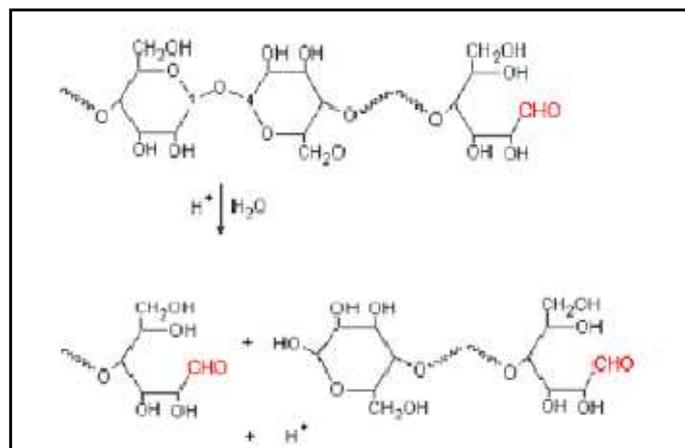


Figura 2.2. Meccanismo di idrolisi acida

L'idrolisi alcalina è essenzialmente una β -alcossieliminazione: una base attacca un atomo H in posizione α ad un carbonile (e dunque relativamente acido), producendo acqua e lasciando sul carbonio una carica negativa. Qualora in β rispetto al carbonile si trovasse un buon gruppo uscente, il che è più facile nella cellulosa degradata, questo tende a staccarsi e caricarsi negativamente mentre nel residuo si forma un doppio legame (fig. 2.3). Quando la degradazione avviene su cellulosa non degradata, oltre ad essere più lenta, è anche limitata alle estremità glucosidiche della catena, per cui prende il nome di *peeling off* (fig. 2.4).

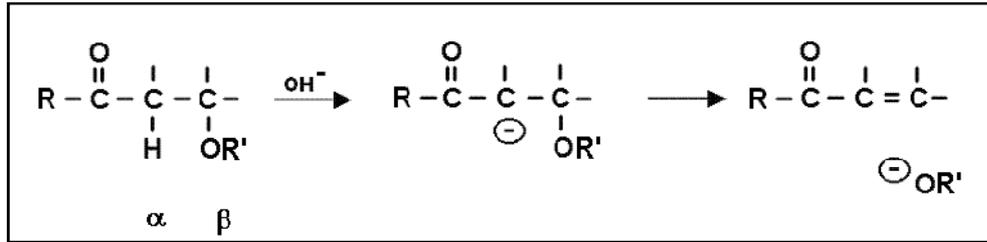


Figura 2.3. Meccanismo semplificato della reazione di β -alcossi eliminazione

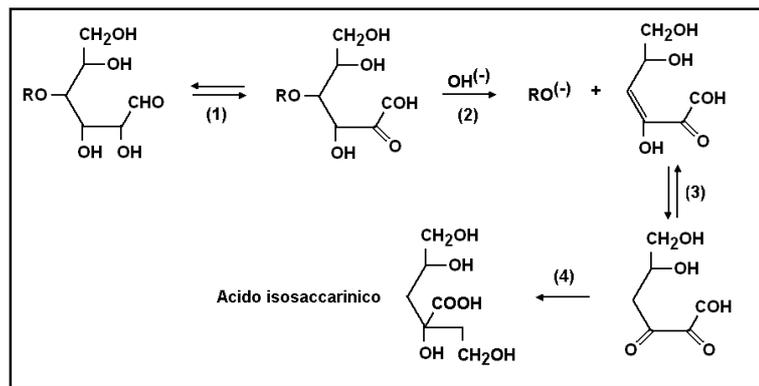


Figura 2.4. Reazione di peeling

La degradazione è limitata alle regioni amorphe della cellulosa, quindi si ha sempre una reazione di *stopping* in corrispondenza delle zone cristalline (fig. 2.5).

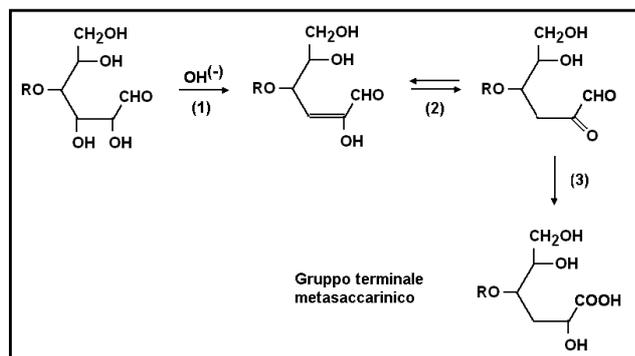


Figura 2.5. Reazione di *stopping*

Invece, i processi di ossidazione della cellulosa sono causati dall'esposizione alla luce, ad agenti ossidanti (ipocloriti, acqua ossigenata, permanganato, ecc), ad alte

temperature e ad inquinanti atmosferici. Generalmente si ha l'ossidazione di un alcol primario ($-\text{CH}_2\text{-OH}$), in posizione C6, ad acido carbossilico, mentre uno secondario ($=\text{CH-OH}$), come C2 o C3, si ossida a chetone (C=O) [7].

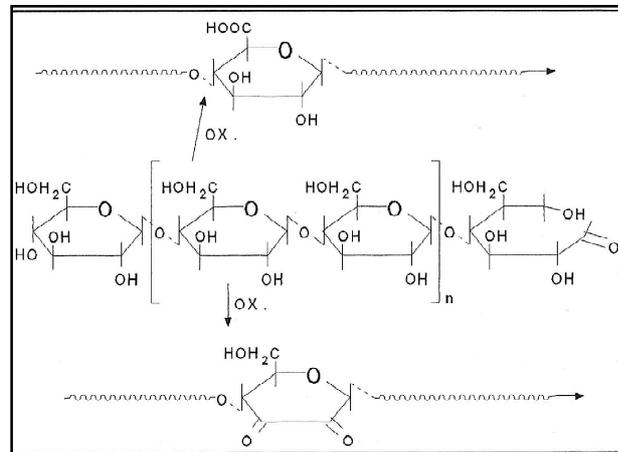


Figura 2.6. Reazione di ossidazione

La conseguenza di questo meccanismo è, in primis, l'aumento dell'acidità, che può anche catalizzare l'idrolisi ed indurre quindi ulteriore degrado. Inoltre i gruppi chetonici sono cromofori perciò possono provocare variazioni di colore nella fibra e creare legami a idrogeno più deboli rispetto a quelli degli alcoli, comportando una minore resistenza della struttura fibrillare. Se l'ossidazione è spinta si può anche arrivare ad avere un'ulteriore ossidazione dei chetoni in acidi carbossilici, con conseguente rottura dell'anello ed alterazione della linearità delle catene.

La cellulosa usata per ottenere la carta, come già accennato nell'exkursus storico, può essere ricavata da diverse materie prime, essenzialmente da cotone (di cui costituisce il 98%) e da diverse essenze legnose. I legni di conifere (abete, pino, larice, cipresso) hanno fibre con una lunghezza media di 2-4 mm, mentre quelle delle latifoglie (pioppo, faggio, betulla, eucalipto) sono lunghe 0,5-2 mm mentre quelle di cotone 20-60 mm [10]. Dal momento che l'estrazione della cellulosa e la macerazione delle materie prime, oltre ai trattamenti per la rimozione delle impurità, comportano un certo degrado e quindi una depolimerizzazione, la cellulosa di un foglio di carta è un materiale che ha già proprietà parzialmente alterate rispetto alla cellulosa nativa.

Per la carta si fa una distinzione a seconda della materia prima e del trattamento a cui è sottoposta [7]:

- pasta di stracci: da stracci in lino, cotone o canapa, che vengono lasciati a fermentare in acqua, trituriati in maniera meccanica, eventualmente sbiancati.
- Carta meccanica o pasta legno: prodotta mediante semplice sfibratura del legno, scortecciato. Contiene impurità quali emicellulosa, lignina, tannini, resine; ha scarsa resistenza meccanica ed è opaca.
- Carta di pasta chimica: trattata in autoclave (120°-170°C) con acidi (processo al bisolfito di calcio o sodio) o basi (soda-solfato o calce). La resa è del 40-50%.
- Carta di pasta semichimica: subisce prima un trattamento ad impregnazione con dei reattivi e poi sfibratura. Il processo ha una resa del 65-75% se prevale la fase chimica e si usa solfato di sodio, mentre se risulta più rilevante la fase della sfibratura la resa è del 75-85% e viene utilizzato l'idrato di sodio [11].

2.2 Impurezze presenti nella carta

I principali materiali che sono presenti nella carta sottoforma di impurezze sono le emicellulose e la lignina.

Le **emicellulose** sono polimeri polisaccaridici formati non solo da β -glucosio ma anche da altri zuccheri, quali mannosio, galattosio, xilano. Costituiscono la parete cellulare delle cellule vegetali, sono corte e ramificate, a differenza della cellulosa, amorfe, idrofile e più facilmente degradabili.

La **lignina** è un composto complesso e ramificato (fig. 2.6), di peso molecolare compreso tra i 1000 e i 4000 [7], nel quale possiamo isolare tre costituenti principali: l'alcol cumarilico, quello coniferilico e quello sinapico. La struttura base di questi composti è un anello benzenico con un ossidrilico in posizione para, coniugato con un doppio legame che si ossida facilmente [11]. La configurazione che risulta dalle combinazioni di questi composti tra loro e con la cellulosa ed altri zuccheri è molto rigida, incapace di formare legami a idrogeno e molto sensibile agli agenti

degradanti, per cui la sua sola presenza rappresenta un rischio per la conservazione della carta.

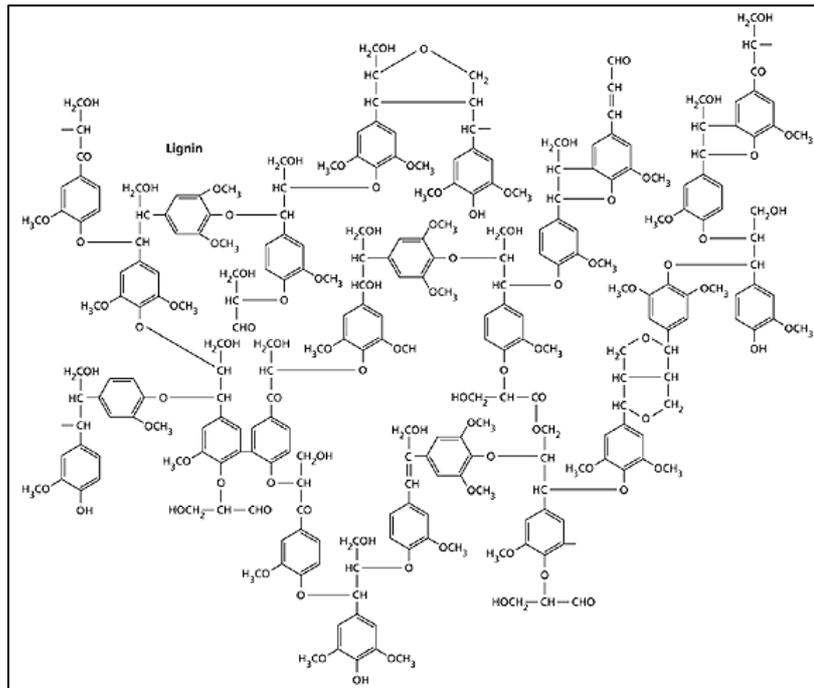


Figura 2.7. La lignina

2.3 I collanti

La collatura è un'operazione fondamentale nella produzione della carta e ha diversi scopi: stabilire una barriera alla penetrazione e allo spandimento di liquidi attraverso un sistema poroso come la carta, migliorare la stampabilità grazie ad una riduzione dell'assorbimento dell'inchiostro, oltre ad incrementare la resistenza della carta stessa.

Sono molti i prodotti collanti usati nei secoli per la carta, inizialmente di natura animale o vegetale e dal Novecento sintetici. Per ricordarne alcuni l'amido, la colla animale, la colofonia, AKD e ASA.

L'**amido** è contenuto nelle leguminose e nei cereali ed è costituito da una miscela di due polimeri derivati dal glucosio, amilosio (20-25%) e amilopectina (75-80%) (fig. 7). L'amilosio [12] è una catena lineare costituita da molecole legate da legame α -1,4-

glucosidico, mentre l'amilopectina possiede anche legami α -1,6-glicosidici che la rendono una macromolecola ramificata. L'amido è insolubile in acqua fredda mentre in acqua calda attraversa diverse fasi: da un primo assorbimento reversibile d'acqua passa alla gelatinizzazione (ovvero un rigonfiamento dei granuli in corrispondenza di una specifica temperatura) ed infine allo scoppio dei granuli con formazione di un gel, previo raffreddamento [7]. Il film d'amido è reversibile, ma ha qualità scarse: poco flessibile, sensibile all'umidità e all'attacco biologico. Per questo è spesso usato come co-legante, in miscela con altri prodotti.

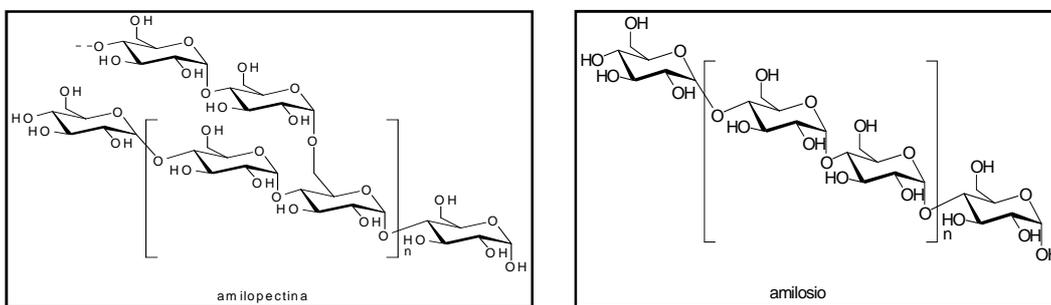


Figura 2.8. I costituenti dell'amido

La **colla animale** si distingue in base alle provenienze in colla d'ossa, di tendini e cartilagine e di pelle. È essenzialmente costituita da collagene, una glicoproteina fibrosa con struttura a tripla elica, insolubile, associato ad altre proteine come elastina, cheratina e mucina [7].

La **colofonia** [2] (o *rosin*) è invece il residuo solido della distillazione di resine naturali provenienti da varie conifere. È un solido amorfo, friabile, insolubile in molti solventi, costituito da acidi resinici tra cui l'acido abietico (Fig. 2.8) che contiene legami coniugati molto reattivi. Si presenta in masse trasparenti, giallognole (più è chiara più è pregiata), vetrose e fragili. Fonde a 80°C, è quasi insolubile in acqua ma solubile in molti solventi (alcol, etere, trementina).

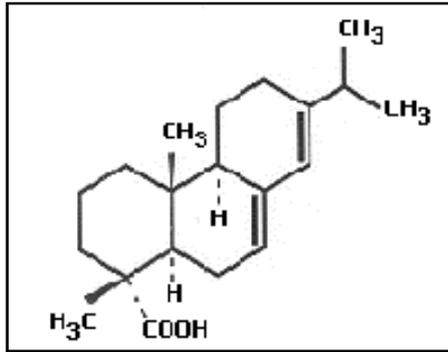


Figura 2.9. Acido abietico

Costituita da dimeri dell'alchilchetene, l'AKD è una sostanza cerosa che si lega alla superficie delle fibre grazie ad un'interazione elettrostatica, seguita dalla formazione di un legame covalente con i gruppi idrossilici della cellulosa [2, 13].

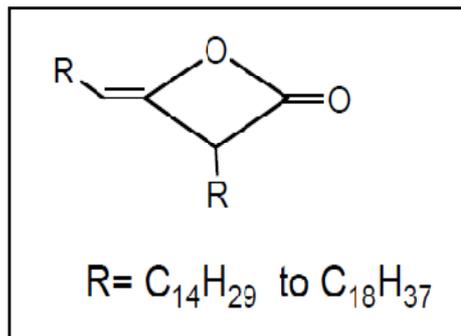


Figura 2.10.AKD

La collatura con AKD avviene in pasta ed è completa solo dopo 24 ore a temperatura ambiente [13, 14], ma è fondamentale controllare pH e temperatura per avere un buon risultato. Così come l'ASA, l'AKD è una molecola anfifilica, in cui la frazione idrofobica è costituita dagli acidi grassi, generalmente palmitico (con catena a 16 atomi di Carbonio) e stearico (catena a 18 C). Da studi di Lidén e Tollander [15] si è evinto che gli acidi grassi saturi indeboliscono la collatura con AKD e ASA perché ne riducono lo spandimento nella carta.

La formazione di β -chetoesteri tra AKD ed i gruppi idrossilici della cellulosa (fig. 2.10) viene proposta come meccanismo principale di collatura [16, 17, 18, 19] e la basicità

portata dalla presenza di carbonato o bicarbonato favorisce questa reazione [20, 21]. Si è anche visto che una percentuale dello 0,006-0,07% di AKD è sufficiente per rendere la carta idrofoba [17].

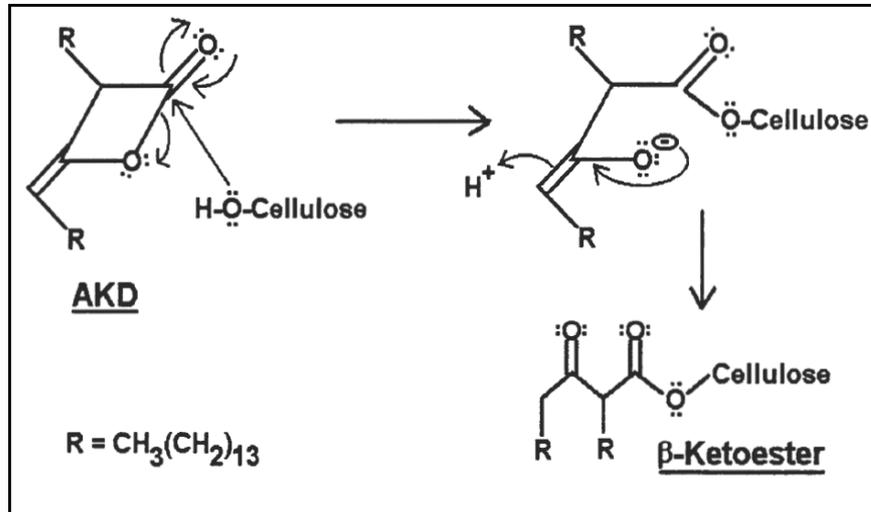


Figura 2.11. Formazione di β -chetoesteri tra AKD e cellulosa

L'AKD tende a migrare attraverso le fibre già ad 80°C, sia attraverso processi di diffusione molecolare, sia per diffusione via fase vapore [13]. Durante l'invecchiamento l'AKD può andare incontro a diverse reazioni, quali esterificazione, idrolisi, oligomerizzazione (fig. 2.11).

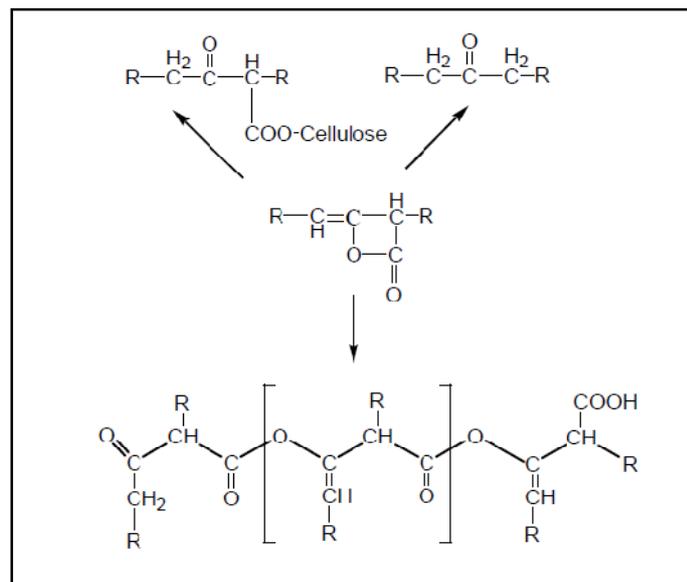


Figura 2.12. Principali reazioni di AKD

Sottoponendo la carta collata con AKD ad un trattamento termico si causa una diminuzione della quantità di AKD ritenuta, anche se l'idrofobicità della carta non diminuisce [22]. Questo viene spiegato [13] ipotizzando la diffusione e la migrazione, causate da una redistribuzione fisica, di molecole di AKD e sue componenti volatili, come acidi grassi e chetoni.

L'anidride alchenilsuccinica (**ASA**) (fig. 2.12) viene usata come collante nebulizzato in pasta e conferisce un'ottima adesione, con asciugatura piuttosto veloce (2-3 ore). È più reattivo dell'AKD [23] e per questo la collatura risulta completa già nella cucina. L'ASA commerciale presenta catene di 16-18 atomi di carbonio ed è sintetizzato a partire da olefine a catena lineare.

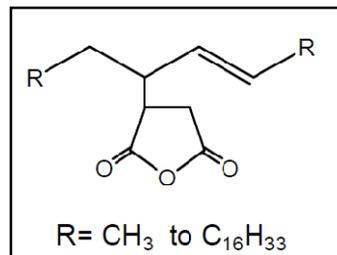


Figura 2.13. ASA

La collatura con ASA è stabile in ambiente alcalino, in presenza di carbonato di calcio [24]. Essendo un'anidride, reagisce facilmente con l'acqua e questa reazione è accelerata da pH e temperatura [23].

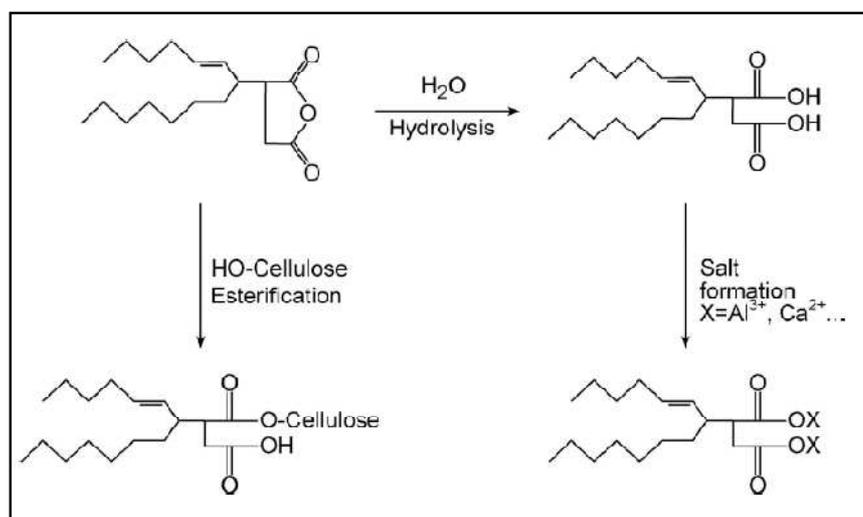


Figura 2.14. Principali reazioni di ASA

Come si può vedere in figura 2.13 l'idrolisi dell'ASA può portare alla formazione di un acido causando un peggioramento della qualità della collatura poiché si abbassa la tensione superficiale dell'acqua [25]; oppure si possono formare sali (di calcio solitamente, dal momento che è presente CaCO_3) [26]. L'ASA presente nella carta collata è in realtà completamente idrolizzata ma, se si usa direttamente questo idrolizzato per collare la carta, la collatura non avviene (probabilmente perché la forma reattiva dell'ASA è necessaria per ottenere una distribuzione ottimale nelle fibre) [13].

2.4 Gli additivi

Alla pasta di cellulosa vengono comunemente aggiunte altre sostanze, oltre ai collanti, quali cariche minerali (per sigillare gli spazi tra le fibre determinando miglioramenti di stampabilità e grado di bianco), antimuffe, ammorbidenti e pigmenti (anche colorati).

Tra queste, un additivo sempre presente fin da tempi antichi è l'**allume** [27], chimicamente solfato dodecaidrato di alluminio e potassio ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), solido incolore e inodore, usato come mordente in tintoria e nell'industria cartaria data anche la sua capacità di evitare che marciscano colle, pelli e altre materie animali. Nel Medioevo la preparazione dell'allume avveniva per arroventamento e dissoluzione in acqua dell'alunite (minerale costituito da solfato basico di potassio ed alluminio, $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ presente in natura), mentre dalla fine dell'Ottocento si estrae dalla bauxite.

3. La patina

Lo strato superficiale che viene applicato al foglio di carta già formato e collato, è composta essenzialmente da tre elementi: cariche, leganti e additivi [28].

È possibile, ed è pratica comune, applicare più strati: il primo si chiama prepatina (e può essere steso in più mani) mentre l'ultimo patina top. Si differenziano per la granulometria delle cariche, più fini nella patina finale, per l'aggiunta di amido nel primo strato e la possibilità di utilizzo di lattici diversi. La patina è comunemente uno strato di circa 10-12 g costituiti per il 75-85% [29] di uno o più pigmenti ed un 12% di lattice [4] (che solitamente viene venduto alle cartiere al 50% di secco).

3.1 Le cariche

Le cariche, o pigmenti, sono la componente più abbondante della patina la cui scelta influenza il potere coprente, i metodi di finitura e l'affinità con gli inchiostri. I più comuni sono di seguito descritti.

Il carbonato di calcio, CaCO_3 , ha tutti i requisiti necessari per essere un'ottima carica nella patina: si può ottenere di diverse granulometrie (2 μm è la soglia di finezza usata come riferimento) [30], dà un elevato grado di bianco, discreta opacità, ha capacità reologiche elevate e costo modesto. Il problema di questa carica è stata la sua instabilità in ambiente acido (condizione frequente nelle carte antiche, principalmente a causa della collatura), ma tutte le innovazioni del Novecento sono andate nella direzione di ridurre notevolmente l'acidità della carta e quindi hanno reso ininfluente il difetto del carbonato. In natura si trova sotto forma di calcite, che appartiene alla classe romboedrica del sistema esagonale [31]; d'altra parte si può anche ottenere come precipitato calcinando il calcare, passando attraverso la formazione di calce viva, idrossido di calcio ed infine carbonato per reazione con la CO_2 atmosferica.

Il caolino è composto da caolinite, silicato idrato di alluminio $\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$, che ha la forma di un piano di tetraedri di silice alternato ad un piano di ottaedri di allumina.

Il nome deriva dal suo scopritore cinese Kao-Lin ed è in realtà un termine generico per indicare un gruppo di minerali argillosi, tra cui la caolinite. Esiste in due forme, una primaria ed una secondaria (sedimentaria) derivate principalmente da feldspati alcalini e miche [31]; esso deve essere raffinato prima di utilizzarlo perché non esistono giacimenti sufficientemente puri in natura [32]. Si presenta come un'argilla bianca, plastica, formata da particelle laminari esagonali, con differente grado di cristallinità a seconda dei diversi tipi di caolino e diverso grado di lucido ottenibile. L'utilizzo del caolino laminato ha rappresentato una svolta nell'industria cartaria dal momento che permette di ottenere un grado di lucido più alto ed inoltre, essendo i bordi di ogni particella sovrapposti a quelli di un'altra, il supporto viene coperto con continuità. In questo modo si forma una barriera verso l'inchiostro che penetra scarsamente nella patina, ottenendo una stampa brillante e lucida ed un minor spreco di inchiostro [32].

Confrontando questi due pigmenti si ritiene che le carte che contengono carbonato abbiano un grado di bianco ed una stabilità del colore più elevati di quelle analoghe caricate con caolino [1].

In questo elenco si possono inserire, anche solo in qualità di aggiunte in miscele più complesse, numerosi altri pigmenti, quali il bianco satin, il talco, la farina fossile, il biossido di titanio, l'ossido di zinco (questi ultimi usati anche per le loro proprietà battericide e batteriostatiche) [33], e altri.

3.2 I leganti

I leganti, o adesivi, hanno lo scopo, nella patina, di legare tenacemente le particelle di pigmento tra loro e al supporto, lasciando però una sufficiente elasticità. Vengono usati sia leganti naturali che sintetici, talvolta miscelati, al fine di ottenere un film con le proprietà richieste [29]: alto potere legante, buona stampabilità, bassa viscosità (anche perché possano asciugare in tempi piuttosto brevi) e stabilità meccanica.

Tra i leganti naturali ricordiamo la caseina, l'amido e la proteina di soia.

La **caseina** è una fosfoproteina che si trova sottoforma di dispersione colloidale e

può essere estratta dal latte riscaldandolo a 35°C e flocculandola con acidi [34]. Il fosforo presente nella proteina la rende capace di legare ioni calcio e magnesio, svolgendo così la funzione di *carrier*. La caseina pura, secca, è una polvere bianca-giallastra, amorfa, inodore, insolubile in acqua, alcool, etere, solubile invece in ammoniaca, alcali caustici, carbonati e bicarbonati, fosfati e sali alcalini [35]. Ha un debole potere legante e questo motivo, insieme alla sua tendenza a subire attacchi microbiologici, ha portato alla sua sostituzione con carbossimetilcellulosa (CMC) e alcol polivinilico (PVA).

La **proteina di soia** si ricava dai semi della pianta dopo averne estratto l'olio. Ha proprietà simili a quelle della caseina e conferisce un'elevata lucidità ed uniformità di stesura. La tecnologia utilizzata in questo caso consiste nello sciogliere la proteina in polvere direttamente nella dispersione del pigmento durante la preparazione della patina al fine di sfruttare la stessa acqua. Questo tuttavia provoca un aumento della viscosità per cui l'agitazione del composto produce calore senza la necessità di scaldare per dissolvere la proteina [29].

Per la descrizione chimica dell'**amido** si rimanda a quanto descritto nel paragrafo 2.3. Il suo utilizzo nella patina è piuttosto frequente come co-legante, specialmente nelle pre-patine (nelle patine top è necessario aggiungere additivi che le rendano idrofobe). Il mais è la principale fonte di amido utilizzato per la patinatura, seguito da patate, tapioca, riso e frumento e viene modificato chimicamente per ottenere viscosità più basse e una migliore reologia. Ad esempio amidi modificati sono l'amido ossidato, nel quale alcuni dei gruppi alcolici primari vengono ossidati a gruppi carbossilici, l'amido esterificato, che è stabile e ben filmante, soprattutto se esterificato con gruppi acetilici. Queste modifiche sono volte soprattutto ad evitare un fenomeno tipico dell'amido, ovvero la retrogradazione: le molecole tendono a riunirsi tra loro in agglomerati visibili anche al microscopio, rendendo la salda d'amido gelatinosa, viscosa e dunque inutilizzabile [4,36].

I **leganti sintetici** sono invece lattici polimerici, ovvero dispersioni colloidali stabili di polimeri, generalmente in acqua, nelle quali è possibile distinguere due fasi: una dispersa, le nanoparticelle, ed una disperdente, la fase acquosa (insieme agli additivi

quali emulsionanti, catalizzatori, stabilizzatori, tensioattivi). I lattici formano un film, più o meno coeso e resistente a seconda della loro composizione, grazie alla coalescenza, ovvero all'evaporazione del solvente, dal film, con conseguente avvicinamento delle nanoparticelle che si deformano fino a legarsi l'una con l'altra e appiattirsi a formare un film sottile.

Storicamente, i lattici usati nella patinatura sono stati diversi, a partire dalle resine urea- formaldeide (anni Venti), melammina-formaldeide, acrilonitrile, emulsioni acriliche, alcool polivinilico, polietileni (dagli anni Cinquanta), polistirene e copolimeri stirene/metacrilati e stirene/butadiene (utilizzati negli USA già dal 1940) [37]. I diversi polimeri hanno chiaramente differenti proprietà che influenzano la resa del film, per cui vengono scelti con cura, a seconda del risultato che si vuole ottenere. Vengono quindi considerati, nella selezione del lattice, parametri quali la stabilità chimica e meccanica, il pH, la viscosità, la temperatura di transizione vetrosa, la capacità filmogena, la tensione superficiale del film, le dimensioni delle particelle della dispersione e le loro interazioni.

Il lattice oggetto di questo lavoro di tesi è stato un lattice stirene-butadiene, Styronal PR 8825 X, molto usato dalla cartiera Burgo e fornito da BASF spa.

I copolimeri stirene-butadiene (fig. 3.1) sono materiali termoplastici amorfi che possono essere formati da butadiene caucciù inserito nel polistirene o copolimerizzando due monomeri [38]. La percentuale dei due monomeri viene regolata al fine di ottenere un lattice con le desiderate caratteristiche di flessibilità o rigidità. Il polistirene contiene particelle di polimero dure che non formano un film omogeneo asciugando a temperatura ambiente; il polibutadiene ha invece particelle morbide e gommoso e tende a formare un film debole ed appiccicoso [39]. Copolimerizzando i due e adattando le quantità, si ottiene un polimero con caratteristiche intermedie, tenace e resistente all'urto e all'abrasione, con buone caratteristiche elettriche [40]. Se combusto è fortemente fuliginoso e dà una fiamma di colore giallo luminoso e guizzante. La T_g^1 dipende direttamente dalla

¹ La temperatura di transizione vetrosa, T_g , è la temperatura in cui il polimero passa da uno stato vetroso, rigido ad uno gommoso-fluido. È una transizione che si verifica nei polimeri amorfi o comunque nella frazione amorfa di polimeri cristallini.

quantità di stirene presente e la temperatura minima di filmazione è tipicamente leggermente più alta della sua Tg.

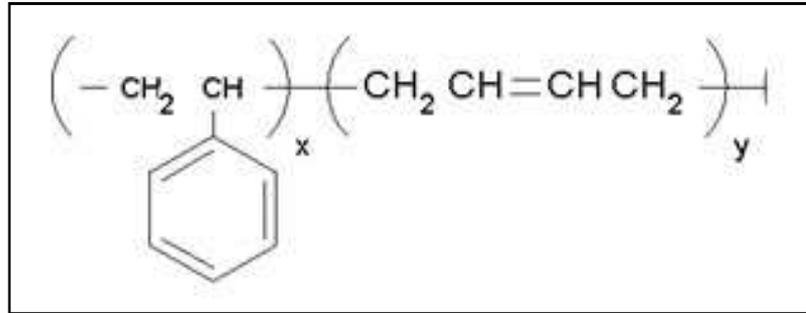


Figura 3.1. Copolimero stirene-butadiene

Il lattice si prepara per emulsione acquosa, al 50% in peso di residuo secco. La polimerizzazione avviene per mezzo di un tensioattivo [39], anionico nel caso in esame, che si dispone inizialmente all'interfaccia aria-acqua modificando la tensione superficiale del liquido e saturando la fase acquosa. Una volta raggiunta la concentrazione micellare critica, le molecole di tensioattivo creano degli aggregati (le micelle) di dimensioni solitamente di 100 Å. Quando vengono aggiunti i monomeri stirene e butadiene, questi diffondono nella fase acquosa e all'interno delle micelle, fino al raggiungimento dell'equilibrio. La polimerizzazione ha inizio quando viene aggiunto un iniziatore radicalico (ad esempio un sale persolfato) che reagisce prima coi doppi legami dei monomeri in fase acquosa separatamente, facendo cominciare così la crescita della catena. Una volta che il peso molecolare è cresciuto, la catena diventa più idrofobica e migra verso le micelle rigonfiate dalla presenza dei monomeri, cominciando la polimerizzazione anche di questi (fig. 3.2). Per controllare il peso molecolare vengono aggiunti degli agenti trasferitori di catena che provocano la terminazione delle catene una volta raggiunto il DP desiderato [40].

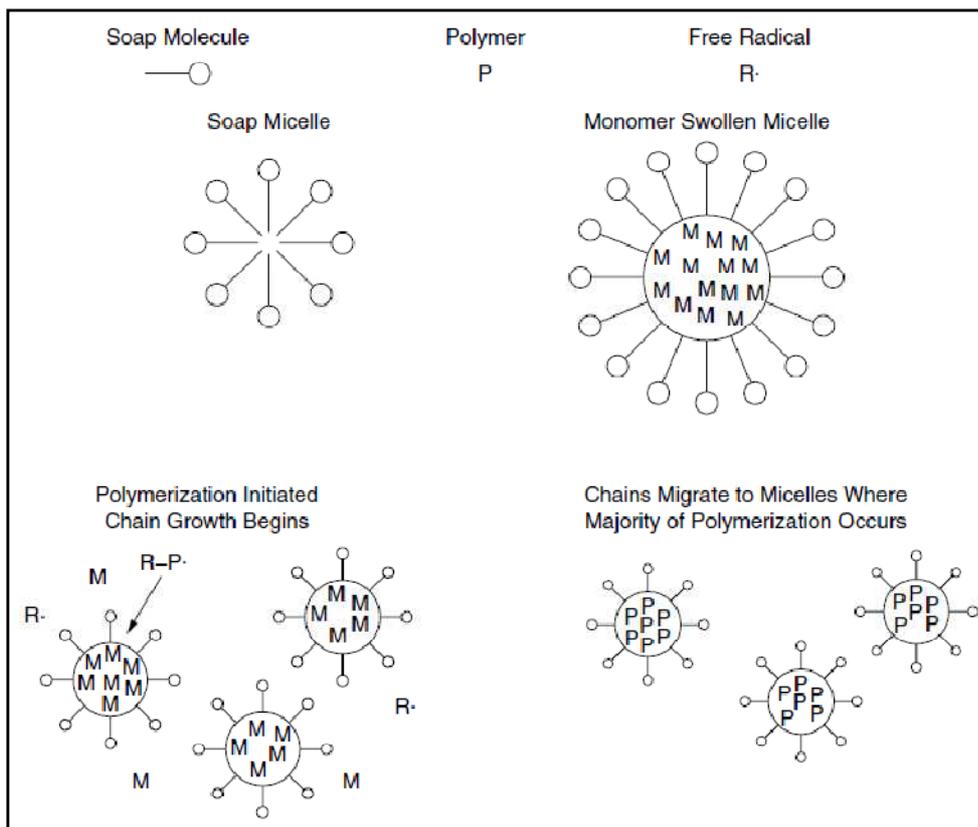


Figura 3.2. Polimerizzazione in emulsione

Comunemente nel lattice commerciale sono presenti additivi, quali regolatori di catena, emulsionanti e tamponi. Il polimero finale è solubile in benzina, diclorometano, etere etilico ed acetone.

Il lattice stirene-butadiene viene usato nei rivestimenti e nelle patine perché migliora la resistenza della patina, la stampabilità, il gloss, il legame tra fibre e pigmento e la resistenza del substrato.

3.3 Additivi e sostanze ausiliarie

Alla patina formata coi suoi elementi essenziali si aggiungono solitamente additivi con diverse funzioni, in quantità molto basse e spesso, per questo motivo, non rintracciabili con le comuni analisi. Sotto il nome di sostanze ausiliarie si fanno rientrare disperdenti, antischiuma, addensanti, insolubilizzanti (*crosslinker*), lubrificanti, biocidi, regolatori di pH e correttori ottici. I primi hanno la funzione di

vincere l'attrazione che le particelle esercitano le une per le altre, solitamente modificando le cariche elettriche di superficie. Gli antischiuma, che si dividono in abbattitori e preventori di schiuma (a seconda che si sia già formata o meno), diminuiscono la tensione superficiale mantenendo bassa la viscosità e contrastando la tendenza del legante della patina a formare dispersione di gas in liquido (ossia schiuma). La schiuma influisce negativamente sulla reologia della patina e le bollicine di aria, sia in superficie che occluse, scoppiando lasciano dei segni. Allo scopo di migliorare la resistenza all'acqua della patina si possono introdurre nella preparazione anche degli insolubilizzanti che agiscono attraverso la creazione di legami a ponte o per reazione con gruppi idrofili. Gli addensanti, tra i quali la più usata è la carbossimetilcellulosa (CMC), vengono usati per aumentare la viscosità, modificare la reologia e acquisire una maggiore ritenzione d'acqua. Per aumentare la plasticità della patina, migliorare la lucidabilità alla calandratura e la stampabilità si usano i lubrificanti, tra i quali principalmente lo stearato di calcio ed emulsioni cerose [29]. Vengono solitamente introdotti nell'impasto, in minima quantità, anche dei coloranti, allo scopo di impartire una sfumatura nella tinta della patina finale.

I biocidi vengono spesso introdotti nella patina perché alcuni componenti organici della stessa (proteine, caseina, amidi), sono soggetti alla fermentazione batterica.

I regolatori di pH vengono aggiunti alle patine per mantenerne basico l'ambiente al fine di proteggere anche la carta e ritardarne la degradazione acida. Il più usato è la soda [41], usata solitamente al 50% in acqua, molto basica e quindi ottimale per questo utilizzo, che viene aggiunta in gocce agli impasti.

Tra tutti gli additivi comunemente utilizzati industrialmente, in questa tesi ci si è focalizzati sullo studio degli sbiancanti ottici, aggiunti alle patine dopo gli anni Sessanta [4, 42]. Questi sono "ottici" in quanto l'effetto che creano è apparente e non dovuto a trasformazioni chimiche dei composti a cui vengono aggiunti ed hanno lo scopo di elevare il grado di bianco della carta patinata, collaborando quindi per l'ottenimento di una delle principali caratteristiche di questo tipo di carta. Sono sostanze fluorescenti che assorbono raggi UV e riemettono una radiazione con energia inferiore nel visibile aumentando in tal modo, a parità di luce incidente, la

quantità di luce visibile riflessa [43]. Dal momento che la cellulosa, e ancor di più la pasta legno, hanno di per sé una dominante gialla, lo sbiancante ottico serve a neutralizzarla [44, 45], poiché viene aggiunta una piccola quantità di colore complementare (blu). Il candeggiante ha una sua tonalità, generalmente rosso bluastra o verdastra, di cui è necessario tener conto per l'effetto finale della carta. Chimicamente si tratta di coloranti diretti anionici, basati sulla molecola dell'acido diamminostilbendisolfonico (fig. 3.3), in cui il gruppo dello stilbene è responsabile della fluorescenza [45,46].

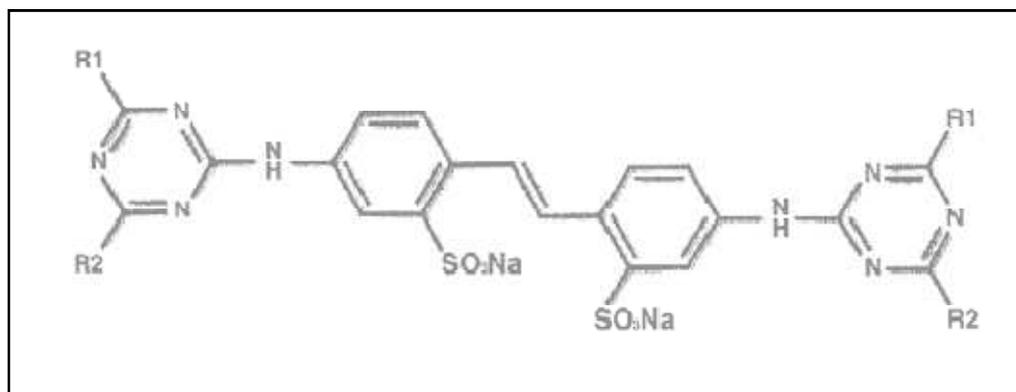


Figura 3.3. Sale sodico dell'acido diamminostilbensolfonico

Gli sbiancanti si differenziano per il numero di gruppi solfonici in:

- tetra-solfonici, hanno buona affinità con le fibre e con l'amido e resistenza agli acidi;
- esa-solfonici, hanno alta solubilità e scarsa affinità con le fibre, tendono col tempo ad ingrignare, ma permettono di raggiungere il più alto grado di bianco [43].

Gli sbiancanti che hanno quattro gruppi solfonici sono aggiunti in percentuale dello 0,5-1% riferita al secco della patina (generalmente un valore compreso tra 68% e 73% rispetto al totale), mentre gli *esasulfo* possono essere aggiunti all'1-3%. Aumentando la quantità di sbiancante tetrasolfonico il grado di bianco non aumenta, al contrario si ottiene un ingrignamento della carta; gli esasolfonici invece permettono di avere valori di bianco più elevati all'aumentare della quantità aggiunta [4, 43].

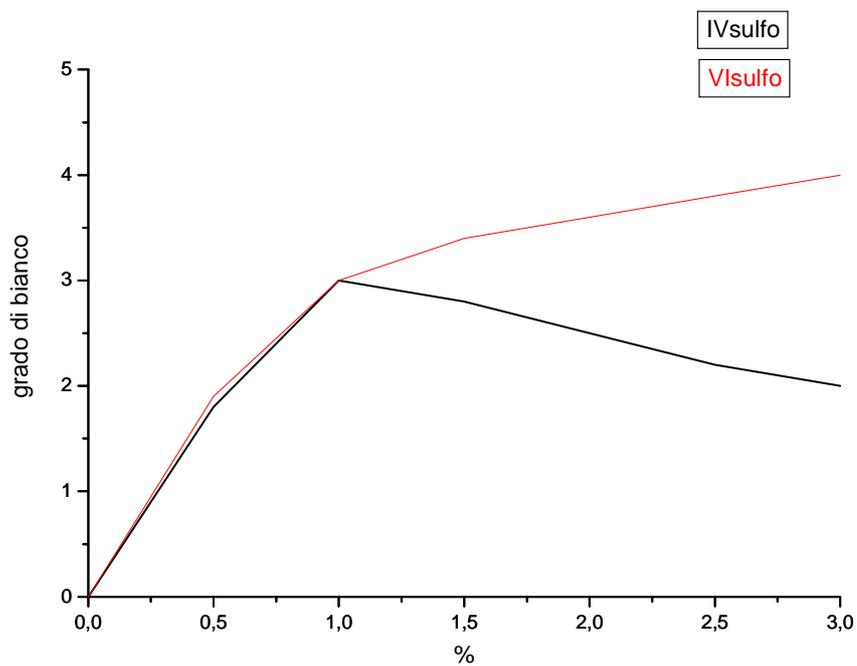


Fig. Grafico della concentrazione % degli sbiancanti ottici tetra ed esa-solfonici rispetto al grado di bianco ottenibile

Un parametro di cui è necessario tener conto è la stabilità dello sbiancante, ovvero la sua resistenza agli agenti chimici. In ambiente acido l'ottico tende a flocculare (poiché l'acido che da esso si forma è insolubile in acqua) e perdere la sua capacità di fissarsi. Ciò è tuttavia reversibile in presenza di soda, motivo per cui quest'ultima si aggiunge comunemente e preventivamente alle patine.

PARTE SPERIMENTALE

4. Analisi pregresse: premesse al lavoro

Il punto di partenza di questo lavoro è stata una precedente sperimentazione, svolta nel corso della tesi triennale e negli anni di specialistica. Essa ha avuto l'obiettivo di studiare l'invecchiamento artificiale di carte patinate con lattice stirene-butadiene e contenenti carbonato di calcio e caolino, prodotte dalla cartiera di Lugo della Burgo Group Spa. Questo studio si è rivelato fondamentale per decidere i parametri e le condizioni di invecchiamento a cui sottoporre i campioni oggetto di questa tesi ed ha permesso di ottimizzare non solo le condizioni di *ageing* e di analisi, ma anche la stessa preparazione dei campioni. Nel corso della prima sperimentazione si era deciso di tenere in considerazione il solo parametro della temperatura per simulare il processo di invecchiamento. Le variazioni di umidità e radiazione luminosa erano state escluse per tentare di semplificare la ricerca analizzando l'influenza di un singolo fattore. Campioni di carta patinata con polimero stirene-butadiene (d'ora in poi denominata campione B) erano stati introdotti in stufa, e gli effetti indotti monitorati con analisi ATR-IR e colorimetriche. Per valutare la temperatura d'invecchiamento più efficace la sperimentazione è stata condotta sia a 80°C (campioni BL) che a 120°C (campione BH).

L'indagine spettroscopica ha evidenziato un innalzamento delle bande tra 1600 e 1700 cm^{-1} , indicative dei gruppi carbonilici derivati dal degrado, contemporaneamente alla diminuzione dei picchi caratteristici del lattice:

- intorno a 3000 cm^{-1} , rappresentativo dei CH;
- tra 696-760 cm^{-1} , dove si trovano le bande dovute al *bending* dei doppi legami vicinali ad un anello aromatico,
- a 966 cm^{-1} , indicativo del *bending* fuori dal piano dei doppi legami del butadiene [47]).

Tale comportamento è stato evidenziato indipendentemente dalla temperatura

d'invecchiamento, sebbene risulti più evidente nei campioni sottoposti a 120°C (fig. 4.1).

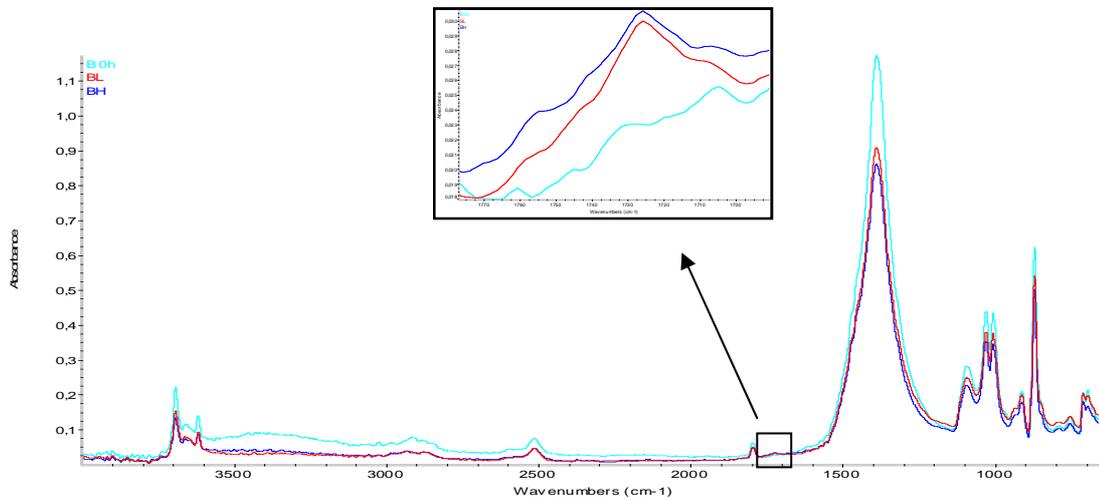


Figura 4.1. Spettro IR della carta B, patinata con carbonato e caolino e lattice stirene-butadiene al tempo 0; BL: campione invecchiato a 80°C per 425h; BH: campione invecchiato a 120°C per 425h

Per quanto riguarda l'indagine colorimetrica, l'andamento dei parametri analizzati ha mostrato come la variazione tenda ad essere la stessa a bassa e ad alta temperatura. Tuttavia si è notato come tali andamenti siano più oscillanti nel caso dei campioni invecchiati a 80°C (in arancione) rispetto a quelli a 120°C (in blu) (fig. 4.2).

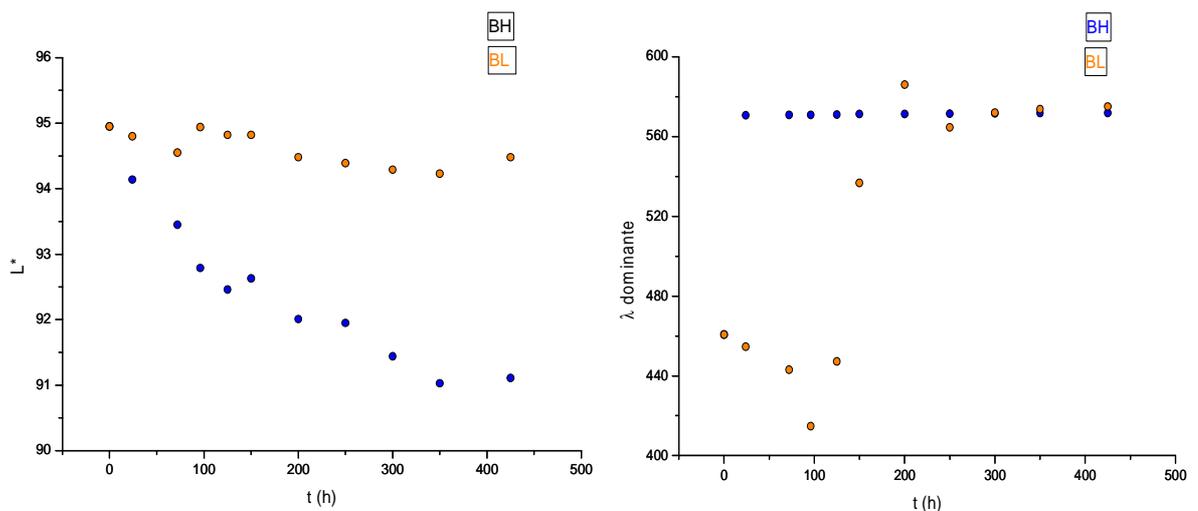


Figura 4.2. Grafici L^* e λ dominante per i campioni B invecchiati ad alta (blu) e bassa (arancione) temperatura

Dal momento che l'invecchiamento a 120°C fino a 425 ore aveva mostrato degli andamenti colorimetrici molto regolari e coerenti ed i campioni avevano evidenziato sensibili variazioni cromatiche, questa temperatura è stata selezionata per gli studi successivi.

Sono di seguito riportati e commentati i dati colorimetrici relativi ad invecchiamento condotto in stufa a 120°C di campioni di carta patinata con lattice stirene-butadiene (in rosso), confrontati con il comportamento di carta non patinata, non collata, prodotta dalla medesima cartiera (in blu) (fig. 4.3).

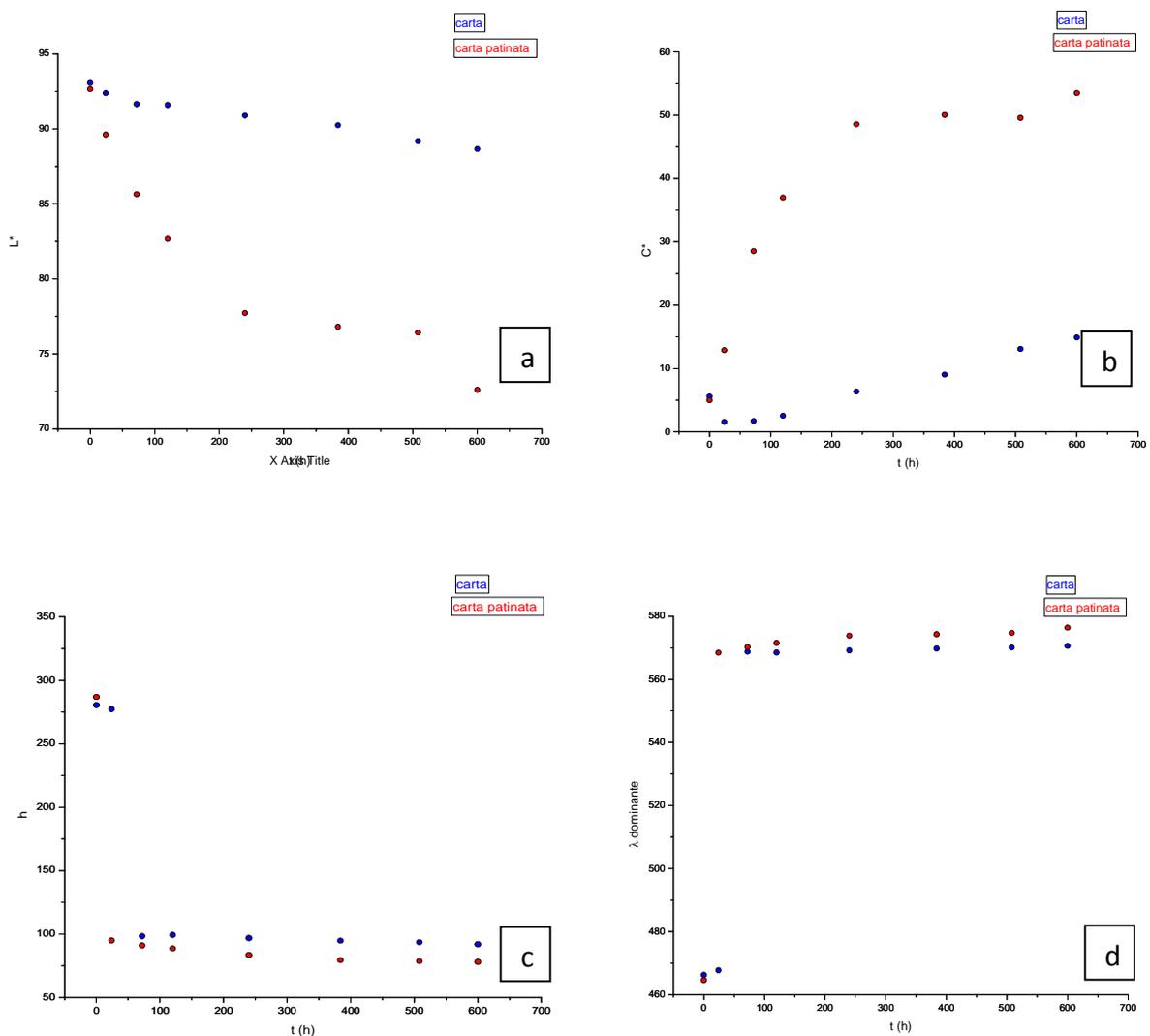


Figura 4.3. Grafici L^* , C^* , h e λ dominante di confronto tra supporto celluloso (in blu) e carta patinata B (in rosso)

Dai grafici riportati si evidenzia che la luminosità (fig. 4.3 a), che permette di definire quanto un campione emetta o rifletta luce, ha un andamento decrescente, apparentemente esponenziale. La saturazione (fig. 4.3 b), che dipende inversamente dalla quantità di tinte acromatiche, mostra invece un andamento crescente. Da notare che per la sola carta si osserva un iniziale forte decremento. Questo comportamento potrebbe essere indice dell'aumento dei gruppi cromofori nel materiale degradato. La lunghezza d'onda dominante (fig. 4.3 d) e la tinta (fig. f.3 c) mostrano un'ampia variazione nelle prime 24 ore con andamento crescente la prima, decrescente la seconda, per poi tendere a saturazione già a brevi tempi di invecchiamento.

Il passo successivo è stato quello di studiare i tempi di invecchiamento al fine di determinare quando fosse opportuno prelevare i campioni dalle stufe per avere dati significativi sul processo di degradazione termica.

Trattando esclusivamente campioni preparati stendendo a pennello del lattice stirene-butadiene su supporto cellulosico, si era proceduto con campionamenti frequenti nelle prime 72 ore poiché sembravano essere particolarmente significative. Inoltre gli invecchiamenti erano stati prolungati fino a 600 ore per verificare l'effettivo raggiungimento di un *plateau*.

Facendo prelievi frequenti nelle prime 72 ore (fig. 4.4), si notano molte oscillazioni nei dati di tutti i parametri considerati. Inoltre, nel caso della saturazione, i valori, dopo un'iniziale diminuzione, tornano a crescere mostrando lo stesso andamento dei punti della precedente sperimentazione. Il dubbio a questo punto era se si trattasse di una fase transiente, errore sperimentale o quali fossero effettivamente le cause di questa tendenza.

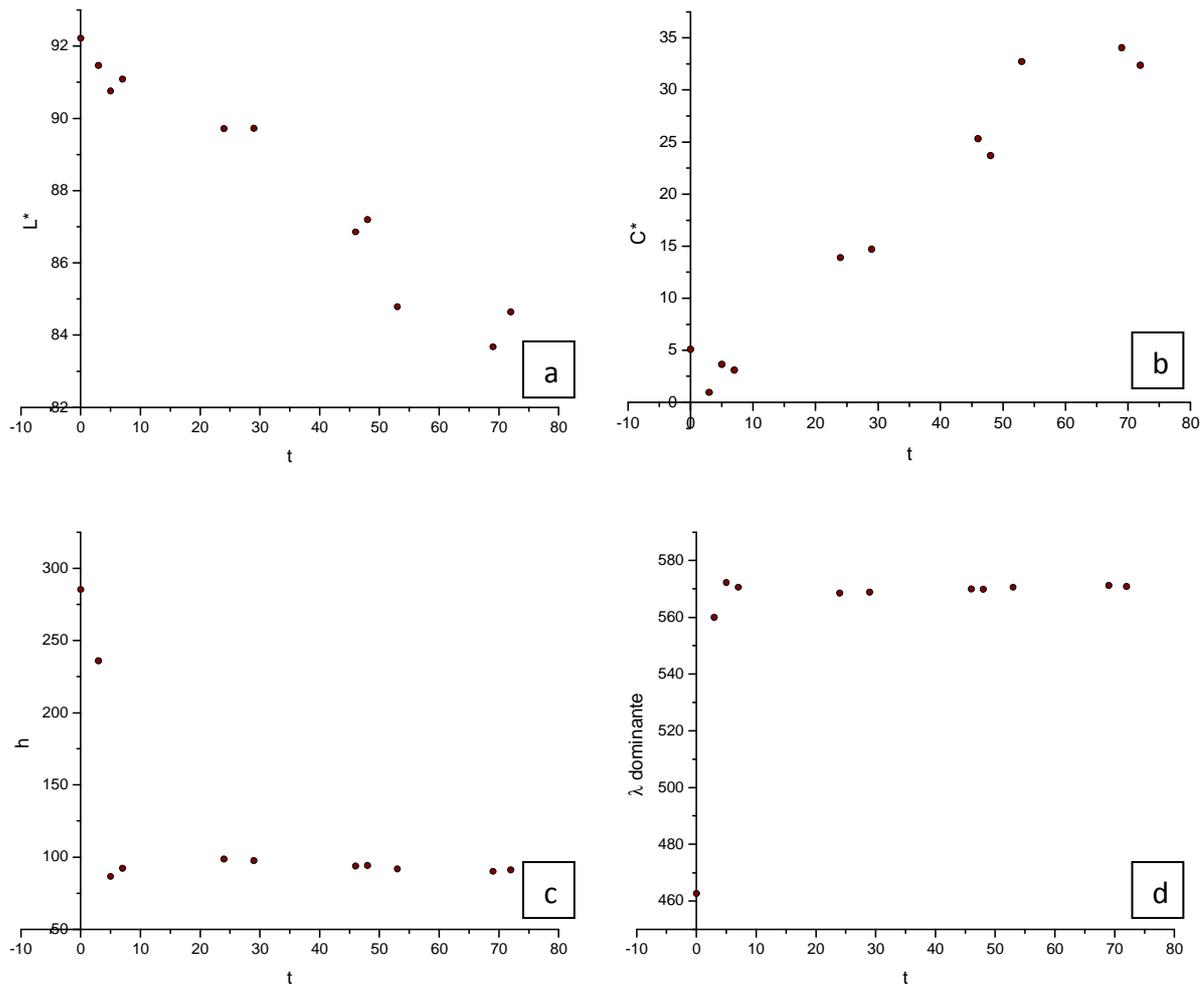


Figura 4.4. Grafici dei parametri L^* (a), C^* (b), h (c) e λ dominante (d) nelle prime 72h per un campione di carta con lattice applicato a pennello

Per quanto riguarda gli invecchiamenti più lunghi si è visto che, per i parametri della luminosità e della saturazione, non viene effettivamente raggiunto un *plateau* in 600 ore, mentre per la tinta e la lunghezza d'onda dominante le prime ore sembrano essere quelle critiche, con un effettivo raggiungimento dell'asintoto piuttosto precoce (fig. 4.5).

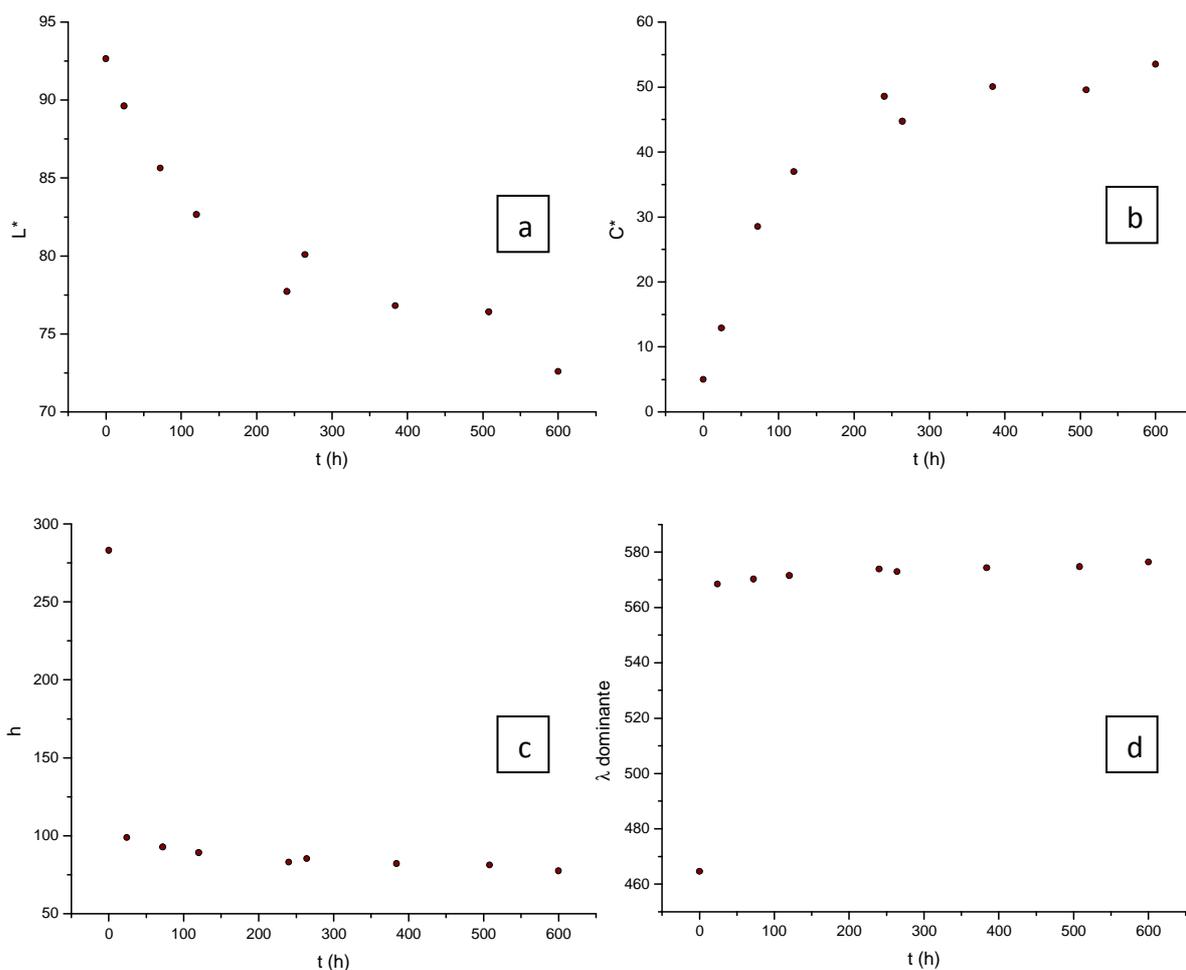


Figura 4.5. Grafici dei parametri L^* (a), C^* (b), h (c) e λ dominante (d) in 600h per un campione di carta con lattice applicato a pennello

A quel punto l'obiettivo era diventato quello di capire i meccanismi che portavano a tali andamenti colorimetrici. Per fare ciò si è cercato di individuare la causa del degrado separando le principali componenti: supporto cellulosico e lattice. Sono stati quindi condotti degli invecchiamenti di sola carta (non collata e non patinata), lattice applicato a pennello su vetrino trasparente (campioni C3) e carta con uno strato di lattice applicato a pennello (campioni carta+C3). La sperimentazione è stata condotta a 120°C per 72 h.

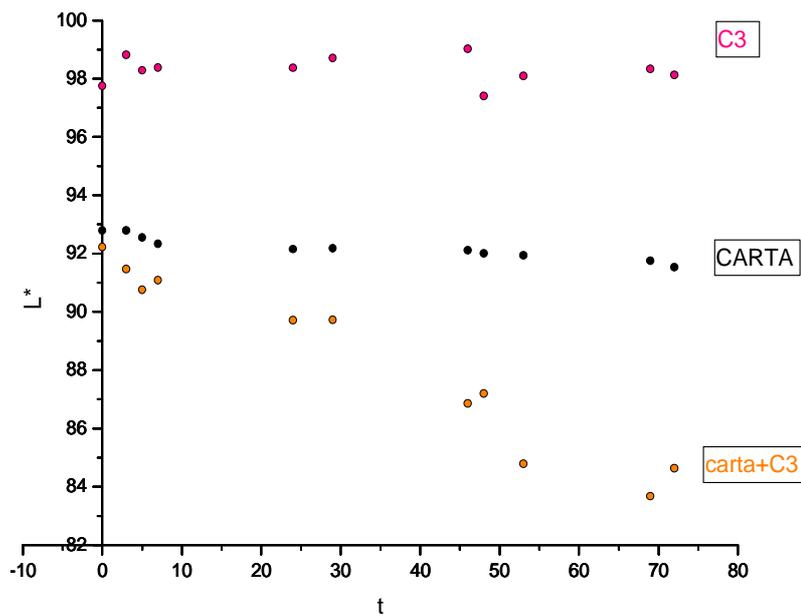


Figura 4.6. Campione CAL1 (a sinistra) e CAL1o (a destra) dopo 24h di invecchiamento UV sotto luce visibile (in alto) ed UV a 254 nm (nel mezzo) e a 365 nm (in basso)

Il parametro della luminosità tende a decrescere leggermente quando si tratta dell'invecchiamento della sola carta, mentre nel caso del solo lattice applicato a pennello su vetrino tende a rimanere pressoché costante. Tuttavia la combinazione di carta e lattice mostra una diminuzione della luminosità molto più pronunciata e veloce rispetto alle componenti singole (fig. 4.6).

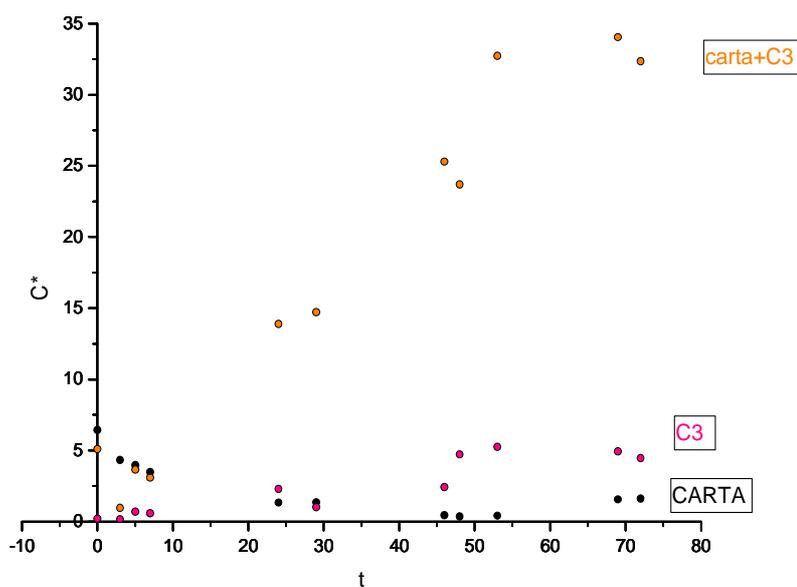


Figura 4.7. Parametro C^* per i campioni di carta, lattice stirene-butadiene e carta con lattice applicato a pennello

Per quanto riguarda la saturazione (fig. 4.7), la carta mostra un andamento inizialmente decrescente, come confermato anche da invecchiamenti più lunghi, per poi avere valori crescenti a partire dalle 70 ore circa. Lo stirene-butadiene applicato su vetrino, invece, ha una tendenza crescente fin dalle prime ore, seppure con un andamento non regolare. La combinazione di carta e lattice mostra con l'invecchiamento un andamento inizialmente decrescente, quasi costante, seguito, già dopo una decina d'ore, da una crescita molto pronunciata, con il raggiungimento di valori di saturazione che né la carta da sola né il lattice hanno raggiunto a parità di tempo.

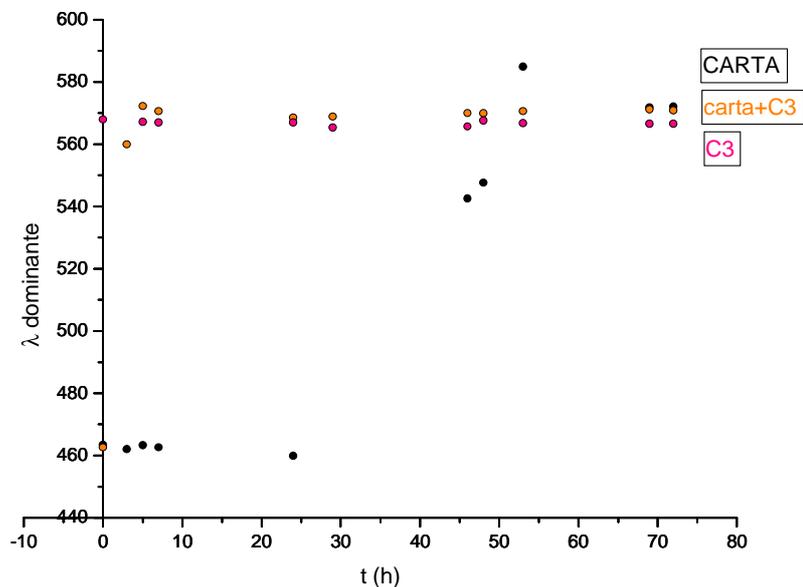


Figura 4.8. Parametro λ dominante per i campioni di carta, lattice stirene-butadiene e carta con lattice applicato a pennello

La lunghezza d'onda (fig. 4.8) dominante nell'invecchiamento della carta tende ad aumentare dopo circa 30 ore; il lattice su vetrino tende ad incrementare la sua lunghezza d'onda dominante, ma in maniera appena percepibile e praticamente costante, se paragonata con le variazioni della carta. La carta con l'applicazione di lattice mostra valori iniziali equiparabili a quelli della carta da sola, ma l'invecchiamento comporta quasi da subito un aumento della λ dominante, raggiungendo valori simili a quelli della carta invecchiata dopo uno stesso tempo, ma con una variazione molto più veloce.

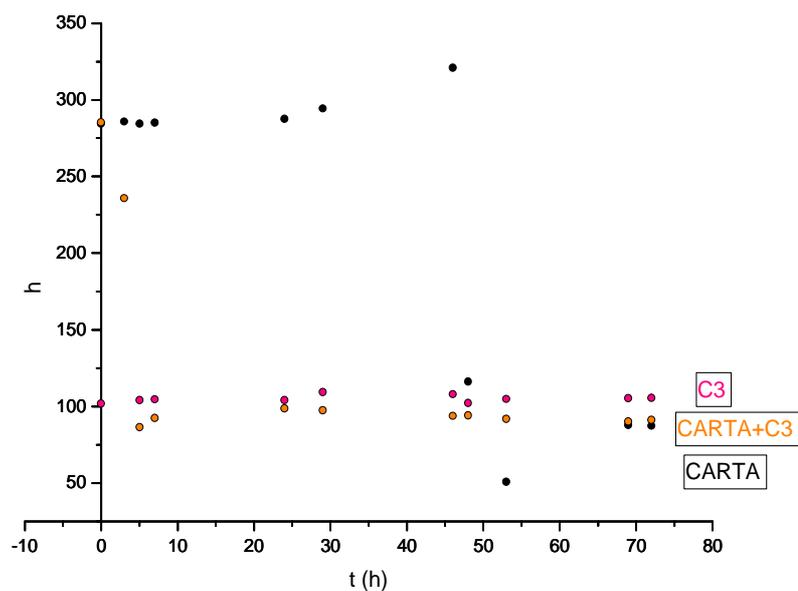


Figura 4.9. Parametro h per i campioni di carta, lattice stirene-butadiene e carta con lattice applicato a pennello

Nel caso della carta invecchiata la tinta ha un andamento inizialmente costante, leggermente crescente che intorno alle 50 ore tende a diminuire drasticamente il suo valore. Il lattice stirene-butadiene mantiene la sua tinta praticamente costante, mentre la combinazione di carta e lattice ha come risultato un'immediata diminuzione del valore di h per raggiungere, come nel caso della lunghezza d'onda dominante, valori simili a quelli della carta da sola a fine invecchiamento.

Quello che si evince da tali confronti, risultato di una prima separazione delle componenti della carta patinata, è che probabilmente è l'interfaccia tra carta e lattice ad essere la vera responsabile del degrado. La carta ha di per sé una sua degradazione, colorimetrica in conseguenza ad una chimica; il lattice rimane pressoché costante, almeno dopo 72 ore di invecchiamento. Quando si combinano le due componenti invece, il risultato è sempre una variazione dei parametri più consistente e veloce.

Le componenti della carta patinata non sono però solo carta e lattice e le interazioni che effettivamente intercorrono nel prodotto finale sono molteplici. Da queste basi e seguendo un protocollo coerente con lo studio delle carte antiche, già effettuato

dalla dottoranda Sara Zaccaron (al fine di poter confrontare i dati), si è avviata una sperimentazione per studiare il più accuratamente possibile la degradazione di carte patinate, confrontando il degrado delle singole componenti e delle loro interazioni.

5. Materiali e metodi

5.1 Preparazione dei campioni

La preparazione dei campioni è stata una parte centrale di questo lavoro di tesi, dal momento che proprio dall'accuratezza con cui questi vengono fatti dipendono i risultati delle analisi e dunque anche la capacità di ottenere qualche informazione rilevante ed attendibile. La scelta dei materiali da utilizzare è stata fatta in accordo con la cartiera Burgo, con il vincolo di riprodurre il più possibile in sede di laboratorio quello che avviene nella produzione industriale. Dal momento che questo è uno studio preliminare, si è cercata una semplificazione, ovvero sono stati scelti prodotti tra i più usati nelle cartiere moderne: un unico collante (AKD) ed un solo lattice (della famiglia SBR), due pigmenti (carbonato di calcio e caolino) ed un unico additivo (uno sbiancante ottico che potesse essere aggiunto in quantità rilevanti).

La progettazione dei campioni da preparare voleva rispondere alle esigenze, suggerite dal lavoro precedente (capitolo 4), di dividere le componenti della carta patinata, al fine di osservarne separatamente il degrado ed individuare il contributo di ciascuno quando sottoposto ad invecchiamento termico artificiale.

Si sono quindi ideate delle serie, cercando di fare tutte le combinazioni rilevanti tra i componenti, seguendo due filoni principali ovvero la carta collata e quella non collata. Al fine di poter osservare il comportamento degradativo della carta causato dall'applicazione del lattice e della patina, la patinatura ha interessato solo un lato del foglio. I campioni sono riportati in tabella 1.

Tabella 1. Campioni oggetto dello studio

| CAMPIONE | Sigla | Nome commerciale dei prodotti |
|---|-------|--|
| CELLULOSA | C | -- |
| CELLULOSA+LATTICE | CL | Styronal PR 8825 X |
| CELLULOSA+LATTICE+50%-50% CARBONATO DI CALCIO-CAOLINO+SODA | CL5 | Styronal PR 8825 X, HYDROCARB® 90-AV 78%, CAPIM™ NP KAOLIN |
| CELLULOSA+AKD+LATTICE+ 50%-50% CARBONATO DI CALCIO-CAOLINO +SODA | CL5o | Styronal PR 8825 X, HYDROCARB® 90-AV |

| | | |
|--|-------|--|
| + SBIANCANTE OTTICO | | 78%, CAPIM™ NP KAOLIN, NEUCOBLANC PRS liquid |
| CELLULOSA+LATTICE+100% CARBONATO DI CALCIO+SODA | CL1 | Styronal PR 8825 X, HYDROCARB® 90-AV 78% |
| CELLULOSA+LATTICE+100% CARBONATO DI CALCIO+SODA+ SBIANCANTE OTTICO | CL1o | Styronal PR 8825 X, HYDROCARB® 90-AV 78%, NEUCOBLANC PRS liquid |
| CELLULOSA+AKD | CA | DYMAR® 700 F |
| CELLULOSA+AKD+LATTICE | CAL | Styronal PR 8825 X, DYMAR® 700 F |
| CELLULOSA+AKD+LATTICE+50%-50% CARBONATO DI CALCIO-CAOLINO+ SODA | CAL5 | Styronal PR 8825 X, DYMAR® 700 F, HYDROCARB® 90-AV 78%, CAPIM™ NP KAOLIN |
| CELLULOSA+AKD+LATTICE+50%-50% CARBONATO DI CALCIO-CAOLINO+ SODA+ SBIANCANTE OTTICO | CAL5o | Styronal PR 8825 X, DYMAR® 700 F, HYDROCARB® 90-AV 78%, CAPIM™ NP KAOLIN, NEUCOBLANC PRS liquid |
| CELLULOSA+AKD+LATTICE+100% CARBONATO DI CALCIO+SODA | CAL1 | Styronal PR 8825 X, DYMAR® 700 F, HYDROCARB® 90-AV 78% |
| CELLULOSA+AKD+LATTICE+100% CARBONATO DI CALCIO+SODA+ SBIANCANTE OTTICO | CAL1o | Styronal PR 8825 X, DYMAR® 700 F, HYDROCARB® 90-AV 78%, NEUCOBLANC PRS liquid |

Le schede tecniche dei materiali utilizzati sono riportate in *Allegato 1*, mentre le formulazioni delle patine in *Allegato 2*.

I campioni sono stati preparati nelle sedi della Burgo Group spa: la produzione del foglio e la collatura nello stabilimento di Treviso, mentre la patinatura in quello di Lugo di Vicenza, specializzato appunto in carte patinate. La produzione del foglio ha seguito la metodologia standard ATICELCA 1989: 500 grammi di cellulosa vergine a fibra lunga (totalmente priva di lignina) vengono immersi in 5 litri d'acqua, in modo che le fibre si imbibiscano adeguatamente. In una macchina chiamata *valley* (fig. 5.1) vengono messi 17,5 litri d'acqua, ai quali, dopo un tempo stabilito, vengono aggiunti

i 5 litri e la polpa di cellulosa contenuti nel secchio. Successivamente la macchina viene azionata ed in questo modo le fibre vengono “pulperate”, ovvero amalgamate ma non frammentate, grazie ad un cilindro dentato (il *pulper*) per circa 15 minuti. Nel *valley* viene anche fatta l’operazione di raffinazione (per circa 30 minuti), grazie all’applicazione di un peso ai piedi della macchina che permette l’innalzamento di un disco rigido sotto al *pulper*: la polpa di cellulosa è così costretta a passare tra il *pulper* ed il disco, aprendosi e creando legami tra fibra e fibra. Nel caso della carta collata, l’agente collante viene messo nel *valley* in questo momento, nelle opportune quantità, ottenendo la cosiddetta collatura in massa. Per questo lavoro di tesi si è usato l’1% di DYMAR 700 F, collante reperito presso la cartiera Burgo di Chiampo, e costituito essenzialmente da AKD (per maggiori informazioni si veda l’ *Allegato 1*). La scelta di usare AKD invece di ASA come collante è stata determinata da ragioni pratiche: l’ASA, rispetto all’AKD, richiede la nebulizzazione per essere addizionato in pasta.

Figura 5.1. *Valley*

La macchina usata in questo lavoro per la creazione del foglio si chiama Formafogli Rapid-Koethen [48], il cui uso è normalizzato da direttive tedesche e dal metodo ATICELCA MC 218-79. L’apparecchio, in figura 5.2, è composto da:

- una camera di riempimento, del diametro di 20 cm e capacità di almeno 10L. È di materiale plastico trasparente con due file di fori sull'anello di base che hanno lo scopo di far entrare acqua o aria, a seconda dei casi;
- un anello portatela con tela di formazione, rimovibile dalla macchina;
- una camera di aspirazione, provvista di rubinetto per lo scarico dell'acqua dalla camera di riempimento, collegata ad una pompa a vuoto (aspirazione massima 27 KPa);
- un essiccatore (comprendente una tela di sostegno), sul quale è possibile abbassare un coperchio riscaldato grazie ad un circolo di acqua ad alta temperatura ($93\pm 4^{\circ}\text{C}$);
- una camera di condensazione, sotto l'essiccatore, nella quale si può praticare il vuoto e viene raccolto il vapore condensato dal foglio durante l'essiccazione.

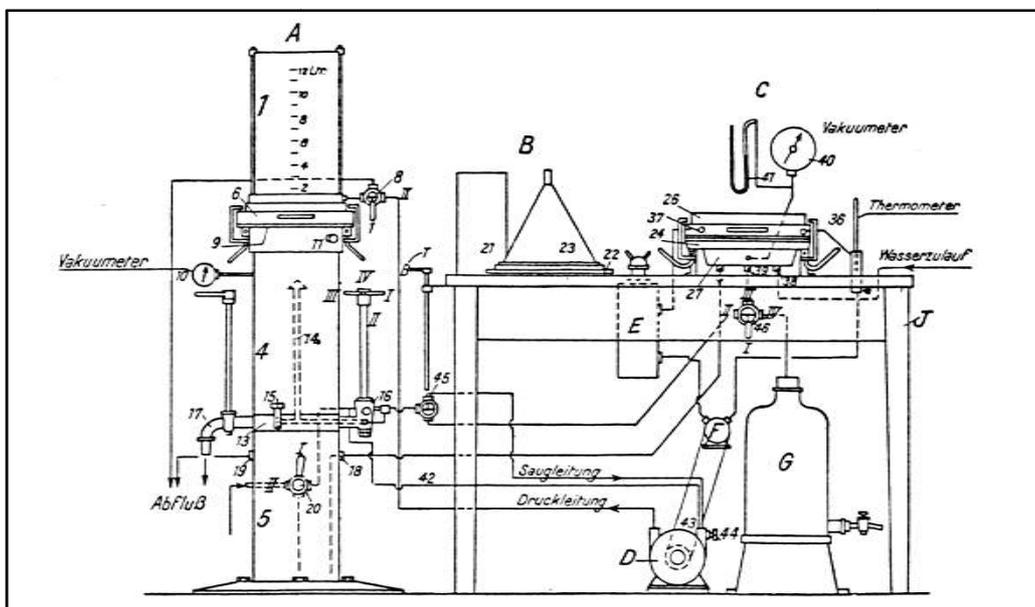


Figura 5.2. Schema della Formafogli Rapid-Koethen

Il procedimento della Formafogli prevede l'immissione d'acqua nella camera di riempimento, il prelievo di 200 mL di pasta dal valley e l'introduzione di questi nella camera. A questo punto si fa gorgogliare aria per miscelare la pasta e, dopo qualche minuto, si avvia l'aspirazione, che attira la polpa di cellulosa verso la tela, facendola ben aderire. Dopo aver aperto la camera si pone sopra il foglio appena formato un disco di carta bianca senza lignina, collata, di circa 65 g/m^2 , si passa un rullo di pressatura ricoperto di feltro (per far ben aderire i due fogli) si solleva l'anello portatela e lo si rovescia sulla tela di sostegno dell'essiccatore. Grazie all'aspirazione

il foglio rimane sull'essiccatore, mentre è possibile rimuovere l'anello. Dopo aver applicato un foglio di copertura anche sul lato superiore del foglio appena formato e aver passato nuovamente il rullo, si abbassa il coperchio riscaldato e per 20 minuti si applica il vuoto: in questo modo il foglio ne uscirà perfettamente asciutto. I fogli così prodotti sono risultati avere una grammatura di 120 g/m². Questa modalità di produzione replica abbastanza fedelmente quanto avviene nella macchina continua, ma il risultato finale si discosta per un'importante caratteristica: il foglio proveniente dalla macchina è anisotropo, ovvero le proprietà sono diverse nelle due direzioni, a causa dello scorrere della tela, mentre il prodotto di laboratorio è isotropo. Questa è un'ottima qualità dal momento che evita una variabile in più del sistema ma è necessario tenere presente che sono stati riscontrati risultati ¹ migliori delle prove di resistenza nel caso di fogli da laboratorio rispetto alla carta fabbricata a macchina, a parità di impasto.

Per quanto riguarda la fase di patinatura, i campioni sono stati trattati nella sede Burgo di Lugo di Vicenza con una patinatrice da laboratorio Enz Technik AG. Questa permette di patinare fogli fino a dimensione A4 grazie ad un rullo patinatore (170x270cm) ed una lama ad aria controllabile in termini di velocità di applicazione e pressione, ottenendo una grammatura di patina piuttosto costante e regolare (fig. 5.3). Il foglio patinato viene poi sottoposto ad alte temperature passando più volte sul rullo di un'asciugatrice (fig. 5.3).

Figura 5.3. Patinatrice Enz Technik AG (a sinistra) ed asciugatrice (a destra)

In seguito ad alcune prove preliminari per impostare le condizioni di macchina, sono state patinate le diverse serie di carte, modificando leggermente i parametri di pressione e velocità a seconda che si stessero trattando carte collate o non collate e a seconda della consistenza della patina. In tabella 2 si riportano le diverse formulazioni delle patine, le condizioni di macchina ed il calcolo di quanti g/m² di patina sono stati applicati sui fogli, attraverso la formula:

$$\frac{P_2 - P_1}{189} 10000 = g/m^2 \quad \text{[eq. 1]}$$

Dove: P₁ = peso del foglio prima della patinatura; P₂ = peso finale dopo la patinatura; 189 = area del foglio in cm² (13,5*14 cm); 10000= fattore di conversione da cm² a m²

Tabella 2. Formulazioni delle patine

| | | | | | | | |
|--|------|---|--|---|--|-------|--|
| lattice +100% carbonato | | | | lattice +100% carbonato+ sbiancante ottico | | | |
| su carta COLLATA | | | | su carta COLLATA | | | |
| g/m ² patina (valore medio) | 14,5 | 5 | | g/m ² patina (valore medio) | | 15,21 | |
| Pressione | 2,2 | | | Pressione | | 2,7 | |
| Velocità | 6 | | | Velocità | | 6 | |
| Giri asciugatura | 5 | | | Giri asciugatura | | 5 | |
| solo lattice | | | | su carta NON COLLATA | | | |
| su carta COLLATA | | | | su carta NON COLLATA | | | |
| g/m ² patina (valore medio) | 13,0 | 9 | | g/m ² patina (valore medio) | | 15,08 | |
| g/m ² patina (valore medio) | 3,4 | 4 | | Pressione | | 2,2 | |
| Pressione | 2,5 | | | Velocità | | 6 | |
| Velocità | 6 | | | Giri asciugatura | | 5 | |
| Giri asciugatura | 5 | | | lattice +50-50% carbonato-caolino+ sbiancante ottico | | | |
| su carta NON COLLATA | | | | su carta COLLATA | | | |
| g/m ² patina (valore medio) | 13,3 | 6 | | g/m ² patina (valore medio) | | 11,51 | |
| Pressione | 2 | | | Pressione | | 2 | |
| Velocità | 6 | | | Velocità | | 5 | |
| Giri asciugatura | 5 | | | Giri asciugatura | | 5 | |
| su carta NON COLLATA | | | | su carta NON COLLATA | | | |
| g/m ² patina (valore medio) | 12,9 | 6 | | g/m ² patina (valore medio) | | 12,3 | |
| Pressione | 2 | | | Pressione | | 2,2 | |
| Velocità | 6 | | | Velocità | | 6 | |
| Giri asciugatura | 5 | | | Giri asciugatura | | 5 | |

Come si può vedere la patinatura oscilla tra 13 e 17 g/m² come accade effettivamente nella produzione industriale.

Per studiare il comportamento di AKD, lattice e sbiancante ottico durante l'invecchiamento, senza l'influenza della cellulosa, sono state preparate stesure di questi prodotti sulla frazione satinata di vetrini Menzel-Gläser Thermo Scientific 76x26mm. Su ognuno sono state poste 2 gocce di liquido con pipetta Pasteur e, mediante la sovrapposizione di un altro vetrino, si è fatto spandere il polimero più uniformemente possibile, strisciandolo. Anche questi campioni sono stati sottoposti ad invecchiamento artificiale, a 120°C in stufa ventilata.

5.2 Le condizioni d'analisi

Le analisi condotte in questo lavoro di tesi si possono dividere in due gruppi: quelle di caratterizzazione e quelle di valutazione dell'invecchiamento. Le prime hanno avuto lo scopo di ricavare maggiori informazioni sui singoli composti e sulle miscele, permettendo una conoscenza il più possibile completa dei materiali; mentre le seconde sono state fatte sui campioni invecchiati, termicamente o mediante trattamento UV, con l'intento di osservare cosa avvenisse durante l'*ageing* e, possibilmente, spiegarlo.

Il pH

Il grado di alcalinità o acidità della carta influenza il suo comportamento nei confronti della collatura, della ricettività all'inchiostro e soprattutto ha rilevanza per quanto riguarda il tipo e la velocità di degrado. La situazione ottimale per la carta è la neutralità e la patina ha anche il ruolo di mantenerla, sfruttando i pigmenti come riserva alcalina.

Esistono due modalità di misura del pH, dell'estratto acquoso e superficiale. Nel primo caso si effettua un'analisi distruttiva strappando la carta in acqua distillata, a freddo o a caldo, e misurando il pH a temperatura ambiente [49]. Il secondo metodo, usato per questo lavoro di tesi, è non distruttivo e permette la misura grazie ad un

elettrodo a sonda piatta [50]. La strumentazione usata è stata: pHmetro HANNA H1999171, con elettrodo a punta piatta H1414D, calibrato con due soluzioni tampone a pH 4.01 e 7.01.

La scelta della misura per contatto è stata determinata dal fatto che si desiderava considerare separatamente il contributo della patina e del lattice, che sono rivestimenti superficiali. Sono state effettuate tre misure per ogni campione, applicando una goccia di acqua bi-distillata per facilitare il contatto tra carta ed elettrodo.

Spettroscopia NMR

La Spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) consente di ottenere informazioni piuttosto dettagliate sulla struttura molecolare dei composti. Questo viene fatto misurando la frequenza di risonanza di nuclei attivi (tipicamente di ^1H o ^{13}C), in molecole immerse in un forte campo magnetico. A seconda della posizione e dell'intensità dei picchi si ricavano informazioni su quali atomi siano presenti ed in quali rapporti stiano l'un l'altro, rendendo possibile la ricostruzione della formula chimica del composto in esame.

In questa tesi la spettroscopia NMR è stata usata al fine di caratterizzare il lattice polimerico, verificandone l'effettiva composizione e valutando il rapporto tra i monomeri.

Misure reologiche

La reologia è lo studio delle deformazioni e del flusso di un materiale sottoposto ad uno sforzo. Tutti i composti usati in questa tesi sono in forma liquida, più o meno viscosi, e sono stati studiati da un punto di vista reologico, con fini di caratterizzazione. La viscosità è la proprietà di un fluido che ne descrive l'attrito interno o la resistenza a fluire [51] ed è un parametro rilevante per la patina perché influenza le condizioni di macchina (velocità del rullo patinatore, distanza della lama) e le proprietà del materiale finito [32]. Per questo sono state misurate le viscosità di tutte le patine con Viscosimetro Brookfield RV DV-I ed i risultati sono riportati nella preparazione dei campioni, capitolo 5.1.

Uno studio reologico più approfondito è stato fatto attraverso un reometro AR G2 della TA Instruments, gentilmente messo a disposizione dal CIVEN (Veneto Nanotech – Coordinamento Interuniversitario Veneto per le Nanotecnologie) di Marghera (VE). L'analisi consiste nel posizionare una piccola quantità del prodotto su un piatto (che all'occorrenza può essere riscaldato) e, dopo aver stabilito i parametri d'analisi, far scendere un altro piatto che, ruotando, comprime il fluido. Secondo la legge di Newton sulla viscosità, lo sforzo di taglio τ , ovvero il rapporto tra la forza e l'area su cui è applicata, è proporzionale al gradiente di velocità attraverso il fattore di proporzionalità η :

$$\tau = F/A = \eta \, dv/dy = \eta \gamma' \quad [\text{eq. 2}]$$

dove:

τ è lo sforzo di taglio o *shear stress* [Pa];

F è la forza applicata;

A è l'area su cui è applicata la forza;

η è la viscosità [Pas];

dv/dy è il gradiente di velocità nella direzione y, definizione di γ' che è chiamata velocità di deformazione o *rate of shear* [s^{-1}].

Dalla misura con il reometro si ottengono dunque questi fattori, che possono essere elaborati in diversi modi, ma il più comune è quello di riportare *shear stress* e viscosità. Da quest'ultimo grafico si deduce il comportamento del fluido: nel caso in cui rispetti pienamente la legge di Newton si definisce fluido newtoniano mentre se se ne discosta è un fluido non newtoniano. Le più comuni deviazioni dall'idealità sono riportate in figura 5.4.

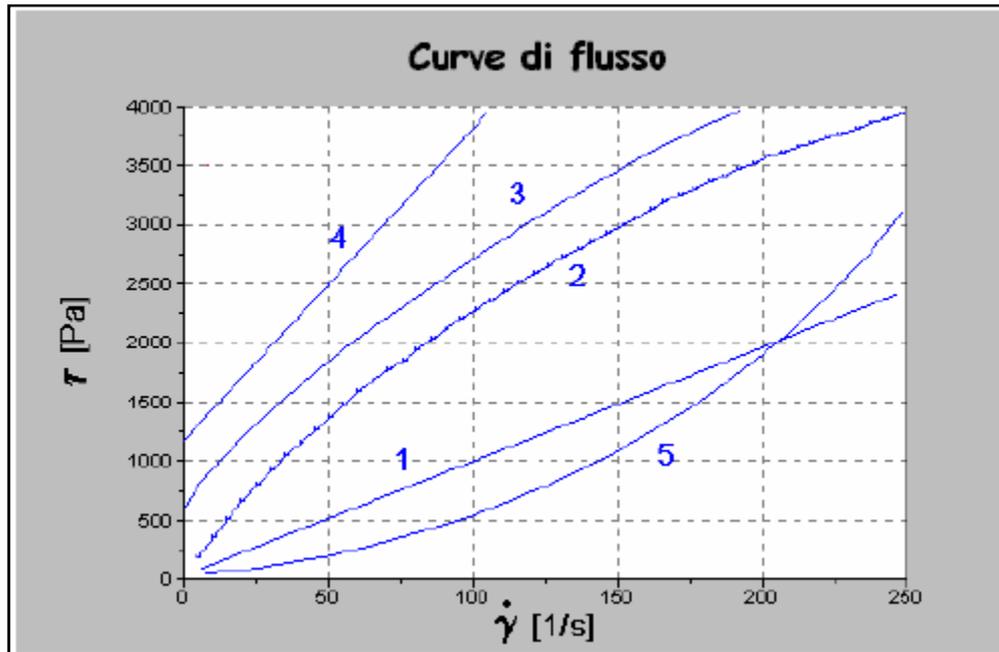


Figura 5.4. Possibili comportamenti reologici di un fluido: 1) newtoniano; 2) pseudo plastico; 3) plastico; 4) di Bingham; 5) dilatante

Le analisi sono state condotte in 3 step successivi:

1. fase di condizionamento con *pre-shear*;
2. rampa continua di *shear rate*: $0,01-500 \text{ s}^{-1}$ per 15 minuti a $T=25^\circ\text{C}$ con acquisizione lineare di 150 punti; gap tra i piatti: $300 \mu\text{m}$.
3. Ritorno alle condizioni iniziali.

Tutte le prove sono state fatte precedere dal *pre-shear*, ovvero un pre-trattamento a *shear stress* 10 Pa per 2 minuti che miscela il fluido uniformando la distribuzione delle particelle. Per il lattice è stata fatta una prova anche senza *pre-shear* e non sono state riscontrate differenze rilevanti nell'andamento del grafico.

Microscopia ottica

Immagini allo stereomicroscopio LEICA MZ6 in riflessione sono state registrate con una macchina fotografica CANON PC1049 POWERSHOT G5 (5.0 MPixel) con *conversion lens adaptator* LA-DC58B (Canon) con LM- Scope al fine di indagare la superficie dei campioni prima e dopo l'invecchiamento, sul lato patina e sul retro. L'ingrandimento massimo dovuto all'oculare è 4x mentre quello dell'obiettivo della macchina fotografica è 10x.

Analisi FTIR

L'analisi spettroscopica nell'infrarosso² è una tecnica analitica per identificare i gruppi funzionali di composti organici ed inorganici che assorbono nella regione tra 4000-500 cm^{-1} . La radiazione con queste frequenze interagisce con la materia causando transizioni vibrazionali e rotazionali che danno nello spettro bande caratteristiche per ogni legame, anche in base al suo intorno chimico. È usata principalmente come tecnica qualitativa per il riconoscimento di composti a partire dai gruppi funzionali che li compongono, ma può anche avere un'applicazione quantitativa, seppur poco sfruttata. Le modalità in cui si può lavorare con questa tecnica sono molteplici: nello specifico di questo lavoro sono state fatte sia misure con campione in pastiglia di KBr con FTIR sia analisi a contatto in modalità ATR-IR.

Le pastiglie di KBr sono state usate nei casi in cui il composto da analizzare fosse sotto forma di polvere, come nel caso delle patine, del lattice, di AKD e sbiancante ottico che, forniti in soluzione acquosa, sono stati tirati a secco mediante evaporatore rotante.

In questa modalità il raggio IR attraversa interamente il campione registrando l'assorbimento dei diversi gruppi funzionali e non risultando influenzato dal KBr che non assorbe in questa regione.

La spettroscopia infrarossa nella modalità ATR-IR, *attenuated total reflection infrared*, è stata usata invece per analizzare le carte al tempo 0 e durante l'invecchiamento. Essa permette di indagare la superficie di un materiale non attraversando interamente il campione ma venendo riflessa dopo qualche micrometro (circa 2-3 μm) grazie ad un cristallo con elevato indice di rifrazione (quello usato in questa tesi è Seleniuro di Zinco). Il meccanismo di funzionamento è il seguente: la radiazione IR viene diretta al cristallo con una determinata angolazione e crea, a causa della riflessione interna, un'onda evanescente che si estende al campione, posto a diretto contatto col cristallo stesso. L'attenuazione del raggio a causa dell'assorbimento da parte dei gruppi funzionali dell'oggetto viene registrata da un detector a cui collima il raggio.

² L'IR è una regione dello spettro che va dai 12800 ai 10 cm^{-1} , ma per la maggior parte delle applicazioni analitiche si usa solo la porzione del medio infrarosso, ovvero da 4000 a 400 cm^{-1}

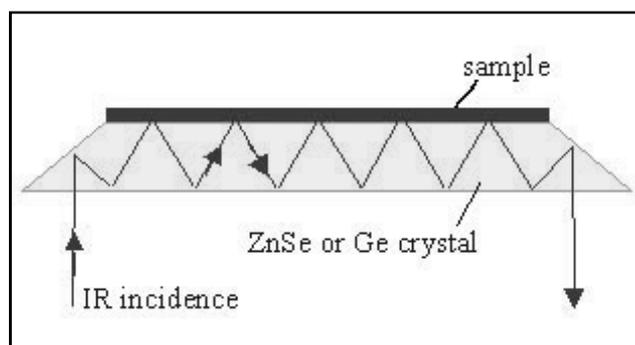


Figura 5.5. Meccanismo di riflessione dell'onda evanescente in ATR

L'uso di questa tecnica ha avuto come scopo sia una caratterizzazione dei prodotti sia un monitoraggio dell'invecchiamento.

Indagine colorimetrica

La colorimetria è la scienza che attribuisce ai colori dati e riferimenti precisi, che prescindono dalla risposta fisiopsicologica dell'osservatore [52]. Dal momento che l'occhio umano non è in grado di definire in maniera assoluta un colore, esiste la necessità di codificare un metodo univoco di classificazione e confronto. Questo è stato l'obiettivo di vari sistemi colorimetrici elaborati dall'inizio del XX secolo, ognuno dei quali basato su tre parametri che combinati danno uno spazio colore, tra cui il più usato è il CIEL*a*b*, codificato dalla Commissione Internazionale per l'Illuminazione. Tuttavia in un'indagine colorimetrica completa si usano anche parametri esclusi da questa terna, anch'essi ricavabili dagli spettri di riflettanza mediante opportune relazione matematiche.

Per questa tesi le misure di colore sono state fatte con uno Spettrofotometro KonicaMinolta CM2600d, colorimetro e spettrofotometro che lavora in riflettanza diffusa. La taratura dello strumento viene fatta ad ogni utilizzo grazie alla misurazione di un bianco ed un nero di riferimento. Le misure sono ripetute 3 volte per ogni campione in punti diversi; vengono quindi mediate e viene calcolata la deviazione standard. Sono stati misurati diversi parametri, al fine di considerare nella completezza la variazione del colore: luminosità, saturazione, tinta, lunghezza d'onda dominante, grado di bianco e grado di giallo.

La variazione di colore, in senso lato, è individuata dal parametro ΔE^* , che può essere ricavato da L^* , a^* e b^* (coordinate cartesiane) o da L^*C^*h (coordinate polari), attraverso le formule:

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \text{ [eq. 3]} \quad ; \quad \Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta C^{*2} + \Delta h^2} \text{ [eq. 4]}$$

La luminosità (L^*), detta anche “brillanza” o “chiarezza”, è espressa come frazione percentuale dell’intensità media della luce diurna e corrisponde all’impressione di un colore che va da molto cupo a molto brillante [51]. Permette di differenziare due colori dal momento che, a parità di tinta e saturazione, sono diversi se hanno diversa luminosità [53]. Per i colori acromatici si va dal valore massimo del 100% del bianco puro allo 0% del nero, passando per i grigi a diversa luminosità.

Insieme ad L^* formano il cerchio colorimetrico del sistema CIEL*a*b* anche i parametri:

- a^* , perpendicolare ad L^* , che nel sistema è l’asse verticale. Va dal verde (componente negativa) al rosso (componente positiva);
- b^* , perpendicolare sia ad L^* che ad a^* , va dal blu (valori negativi) al giallo (valori positivi).

La saturazione o croma (C^*) invece indica quanto un colore è puro e concentrato [54] e, secondo la definizione di Oleari [53], è l’attributo di un colore indicante la sua distanza dal colore grigio di uguale chiarezza. Il valore è ricavato dalla terna $L^*a^*b^*$ attraverso la relazione [53]:

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad \text{[eq. 5]}$$

La tinta (h , *hue*) indica la tonalità di colore, la sensazione visiva, non bianca o grigia, prodotta in noi da una radiazione luminosa, ed è il parametro grazie al quale distinguiamo i colori cromatici dagli acromatici (bianco, nero, grigi) ed una combinazione di colori secondo opportune proporzioni (rosso, giallo, verde e blu) da uno unico [55]. È una coordinata polare nel cerchio colorimetrico L^*C^*h ed il suo valore è ricavato dalla formula [53]:

$$h = \arctan (b^*/a^*) \quad \text{[eq. 6]}$$

La lunghezza d'onda dominante è una λ intermedia tra quelle dello spettro di riflettanza del composto analizzato ed individua il tono [52].

Il grado di bianco è invece un parametro usato nel settore della carta e del settile per ragioni commerciali, al fine di classificare diverse gradazioni di uno stesso colore (bianco appunto). La percezione del bianco è definita dalla luminosità³ e dalla tinta (se c'è una componente più blu la carta appare più bianca, anche a parità di L^*). Esistono molteplici indici derivati da diversi modi di calcolare il grado di bianco: in questa tesi si è preso in considerazione il WI CIE (*Whiteness Index of the Commission Internationale de l'Éclairage*), del 1982 (formula [eq. 7]).

$$W = Y + 800(x_n - x) + 1700(y_n - y) \quad \text{[eq. 7]}$$

dove: x_n e y_n sono le coordinate del punto acromatico dell'osservatore scelto (2° o 10°), con illuminante D65 [56].

Il risultato è un numero puro, il cui valore assoluto rappresenta il grado di bianco dell'oggetto in esame: più è elevato il numero più è bianco il campione.

Viscosimetria

Il degrado della cellulosa, qualunque sia il fattore che lo innesca, comporta generalmente una diminuzione, più o meno accentuata e rapida, del grado di polimerizzazione (DP, *degree of polymerization*), dal momento che le catene vengono separate e spezzate. Il grado di polimerizzazione è quindi anche un indice delle scissioni che avvengono nel polimero ed è un valore tanto più piccolo quanto più le catene di cellulosa sono corte. Esistono principalmente due metodi per calcolare il grado di polimerizzazione: l'analisi cromatografica in *gel permeation* e la viscosimetria. Nella prima metodologia una soluzione di polimero viene fatta eluire in una colonna apposita e con un opportuno rivelatore si valuta il tempo di ritenzione delle molecole che rimangono intrappolate più o meno a lungo nella fase stazionaria. Le catene più corte (e dunque la cellulosa più degradata) avranno tempo di ritenzione maggiore perché penetreranno di più e più facilmente nella colonna stessa. L'altra tecnica comunemente usata è la viscosimetria, una metodologia

³ Una superficie appare bianca, dal punto di vista fisico, qualora diffonda almeno il 50% della luce incidente [43].

piuttosto semplice che permette di calcolare il valore del DP_V , il grado di polimerizzazione medio viscosimetrico⁴. Attraverso la misura dei tempi di scorrimento della soluzione rispetto al solvente puro all'interno del capillare di un viscosimetro si ottiene il valore di DP_V , che è tanto maggiore quanto più sono lunghe (e quindi anche integre) le catene polimeriche. Per ricostruire la relazione che esiste tra il grado di polimerizzazione e la viscosità è necessario innanzitutto partire da alcune definizioni: la viscosità *relativa* è data dal rapporto tra la viscosità della soluzione e quella del solvente puro ($\eta_{rel} = \eta/\eta_0$) e l'incremento di questa, causato dalla presenza di un soluto, è chiamato viscosità *specificata* ($\eta_{rel} - 1$). Quest'ultima è la viscosità che si calcola grazie ai tempi di scorrimento di una soluzione attraverso un capillare. Tenendo conto della densità, la relazione è la seguente:

$$\eta_{sp} = \eta/\eta_0 - 1 = (d \cdot t / d_0 \cdot t_0) - 1 \approx t/t_0 - 1 = (t - t_0)/t_0 \quad \text{[eq. 8]}$$

Se si misura la viscosità specifica a diverse concentrazioni si ricava la viscosità *intrinseca*, definita come:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/C \quad \text{[eq. 9]}$$

che, dato il suo carattere estrapolativo, non risente delle relazioni intermolecolari della soluzione ed è correlata al DP_V mediante l'equazione di Staudinger-Mark-Houwink [10]:

$$[\eta] = K \cdot DP_V^\alpha \quad \text{[eq. 10]}$$

dove K e α vengono ricavate sperimentalmente dal momento che le proprietà molecolari della soluzione e la loro relazione con la viscosità non sono determinate in maniera univoca, motivo per cui esistono diverse normative per quest'analisi⁵.

⁴ Il DP_V è uno dei valori medi che viene usato, insieme ai gradi polimerizzazione medi numerico e ponderale, per caratterizzare un polimero, dal momento che risulta difficile avere informazioni precise sulla distribuzione delle masse molecolari.

⁵ Norme AFNOR, ISO, UNITEX

Nell'elaborazione dei dati, al fine di minimizzare l'errore sperimentale e quello derivato dall'uso di un valore medio, si è considerato il numero di scissioni, per monomero o per catena, correlato al DP dalle seguenti relazioni:

$$S_{\text{(per monomero)}} = 1/DP - 1/DP_0 \quad \text{[eq. 11]}$$

e

$$S_{\text{(per catena)}} = DP_0/DP - 1 \quad \text{[eq. 12]}$$

Calcolo dell'LODP mediante viscosimetria

L'LODP, *levelling-off degree of polymerization*, è il valore limite che può raggiungere la degradazione della cellulosa. Come è già stato accennato nel capitolo 1, la degradazione della cellulosa interessa le parti amorfe e non riesce invece ad intaccare le frazioni cristalline. Nel processo di deterioramento della cellulosa, dopo un determinato tempo si arrivano a degradare tutte le porzioni amorfe attaccabili e il valore di DP rimane pressoché costante. Il valore assunto dal DP in seguito al degrado di tutti i siti amorfi del materiale prende il nome di LODP. Conoscere l'LODP di una cellulosa permette anche di valutare a che punto sia arrivata la degradazione durante l'invecchiamento artificiale rispetto al valore massimo che può essere raggiunto, rappresentato appunto da questo termine. Da considerazioni sperimentali [57] si è osservato che non è possibile valutare l'LODP di carte contenenti altro oltre alla sola cellulosa, che si tratti di collatura e a maggior ragione di patina. Eliminare queste componenti risulta, oltre che piuttosto complesso, anche inficiante una determinazione viscosimetrica corretta dal momento che non esistono metodi per rimuovere né la collatura né la patina senza demolire (anche solo parzialmente) le catene di cellulosa.

Per misurare questo valore si prepara un campione di cellulosa sottoponendolo a vapori di HCl nel seguente modo: si versano in un becker 10 mL circa di HCl concentrato e lo si posiziona in un contenitore nel quale ci siano 40 mL di HCl. Sul becker interno viene appoggiata una striscia di carta del peso di 0,2g circa, senza che questa tocchi direttamente l'acido, e si chiude tutto il sistema in modo che i vapori rimangano all'interno. Dopo circa 72 ore si preleva il campione con molta attenzione

(data la sua estrema fragilità) e, dopo un giorno di asciugatura sotto forte aspirazione, si effettua la misura di viscosità.

La viscosità è stata valutata, secondo la metodologia ASTM 1795-90, innanzitutto sul campione sottoposto ai vapori di HCl al fine di determinare l'LODP della cellulosa oggetto di studio e successivamente sui campioni di sola cellulosa al tempo 0 e a diversi tempi di invecchiamento.

La strumentazione utilizzata è stata la seguente:

- viscosimetro *Ostwald* 100/200 mL ;
- idrossido di bis(etilendiammina) di Cu(II), CED, soluzione 1M, Aldrich;
- bagno termostato alla temperatura di 25 ± 1 ;
- cronometro con sensibilità 1/100 s.

Il campione da analizzare, dopo essere stato termostato per 24 ore a 25°C e 50% di umidità (per cui il suo contenuto d'acqua sarà circa il 5%), viene tagliato in piccoli quadrati in modo da agevolarne la solubilizzazione e addizionato con 10 mL di CED 0,5 M, sotto agitazione. Una volta sciolto il soluto si prelevano 7mL di soluzione e si effettua l'analisi, portando il liquido, mediante aspirazione, fino alla tacca più alta del viscosimetro e registrando il tempo che impiega a scendere fino alla seconda tacca. La misurazione del tempo di scorrimento viene ripetuta 3 volte ed i calcoli finali di DP e scissioni per catena vengono fatti sul valore medio. Al termine di ogni misurazione la vetreria viene lavata 3 volte con acqua distillata, 2 con HCl 2M, 2 nuovamente con acqua distillata ed infine asciugata con acetone.

Analisi termica TG-DSC

L'analisi termogravimetrica, TGA, è una tecnica grazie alla quale si seguono le variazioni in peso di un campione rispetto ad uno standard di riferimento quando entrambi vengono sottoposti ad una programmata di temperatura. Tipicamente, campione e riferimento vengono riscaldati ad una velocità costante (analisi dinamica) o mantenuti ad una temperatura costante (analisi in isoterma) ma possono anche essere sottoposti ad una programmata non lineare di temperatura (analisi SCTA). La scelta del programma di temperatura dipende dalle informazioni che si vogliono ricavare dal campione. Inoltre, il tipo di atmosfera utilizzata durante

l'esperimento gioca un ruolo fondamentale e può essere reattiva, ossidante o inerte (comunemente, solo azoto, solo ossigeno o miscela ossigeno-azoto). L'*output* fornito da questo tipo di indagine è una curva TGA in cui viene riportata la massa o la perdita percentuale in massa del campione rispetto alla temperatura o al tempo. In alternativa, i dati possono essere riportati utilizzando la derivata prima della curva TGA in modo tale da mostrare la velocità alla quale si registra la variazione di massa nel campione (si parla in questo caso di curva termogravimetrica differenziale, DTG). La trasformazione registrata attraverso un'analisi termogravimetrica è associabile ad uno scambio di energia con l'ambiente: si possono avere perdite di peso (per l'allontanamento dell'acqua e/o emissione di sostanze volatili, decomposizione del materiale, perdita dell'acqua di cristallizzazione, ecc.) o aumenti (per adsorbimento di componenti gassose dall'ambiente -quale ad esempio l'ossigeno-, reazioni chimiche eterogenee, ...) [58].

La DSC, calorimetria differenziale a scansione, invece, permette di analizzare la degradazione termica del campione. Con questa tecnica è possibile registrare la differenza dei flussi termici nel campione e nel riferimento, ottenendo informazioni sulle transizioni che interessano la sostanza oggetto di indagine. Il principio sul quale si basa lo strumento è l'uguaglianza tra la temperatura del campione e quella del riferimento. Per questo motivo, due termocoppie sono collegate a due porta crogioli; quando il campione subisce una transizione, queste registrano una variazione termica ed il riscaldatore collegato al campione fornisce una potenza ulteriore (nel caso di transizione endotermica) o minore (nel caso di transizione esotermica) per mantenere uguali le due temperature. L'*output* fornito da questo tipo di indagine è una curva DSC in cui viene riportato il valore della potenza in $\mu\text{V}/\text{mg}$ che è stato necessario fornire per eguagliare la temperatura di campione e riferimento rispetto alla temperatura o al tempo.

Grazie a quest'analisi è possibile individuare anche la temperatura di transizione vetrosa, ovvero quella a cui avviene un passaggio di fase dovuto alla variazione del calore specifico C_p ⁶ del materiale. Esso si registra quando un materiale polimerico amorfo (o la frazione amorfa di un materiale in parte cristallino) passa da uno stato

⁶ Calore specifico: è la quantità di calore necessaria per aumentare di un grado centigrado un grammo di materiale.

plastico ad uno rigido ma fragile. Per il lattice usato in questa tesi l'analisi DSC è stata fatta dall'azienda fornitrice ed è riportato in *Allegato 1*.

Per questa tesi è stata usata la TGA-DSC, ovvero un'analisi termica simultanea che prevede l'esecuzione contemporanea di un esperimento termogravimetrico TGA ed una calorimetria a scansione differenziale DSC. Il vantaggio principale risiede nell'aver identiche condizioni di analisi (campione indagato, tipo di atmosfera, velocità di flusso dei gas, programmata di temperatura, ecc.) per entrambe le indagini, permettendo confronti più accurati tra le informazioni fornite.

Lo strumento utilizzato nel presente studio, è un analizzatore simultaneo TGA-DSC, Netzsch STA 409 C. Durante gli esperimenti, circa 10-15 mg di campione vengono accuratamente pesati all'interno del crogiolo portacampione in alluminio e questo collocato sull'apposito supporto, di fianco al crogiolo contenente il materiale di riferimento (allumina, nel caso in analisi) già pesato. Sul fondo di ogni crogiolo è montata una termocoppia che permette la misura in continuo della differenza di temperatura tra il campione e il riferimento. Il supporto portacampioni è situato sulla sommità di una bilancia ad alta sensibilità analitica e il tutto collocato in un involucro a tenuta.

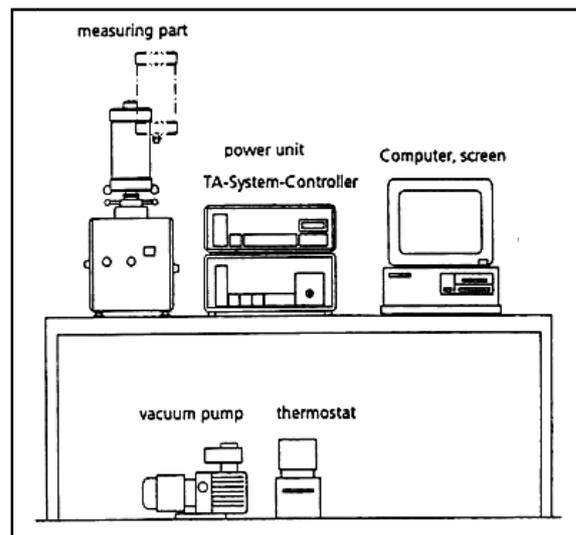


Figura 5.6. Schema dello strumento usato

Il forno ad alta temperatura viene riscaldato da resistenze tubolari in elementi di carburo di silicio ed opera a temperature tra 25 e 1550 °C, con velocità di riscaldamento tra 0,1 e 50 °C / min.

L'*output* fornito da questo tipo di indagine è una curva TGA con indicazione della perdita percentuale in massa del campione ed una curva DSC con il flusso di calore, entrambi registrati in funzione del tempo d'analisi o della temperatura programmata.

Nel presente lavoro, le analisi sono state condotte in un intervallo di temperatura tra 30 e 1000°C con velocità di riscaldamento di 20°C/min, in atmosfera mista azoto/ossigeno (flusso 120 mL/min). I campioni prima dell'invecchiamento sono stati analizzati con fini di caratterizzazione e di previsione del comportamento durante l'invecchiamento termico in stufa. L'analisi TG-DSC è stata condotta anche sui campioni invecchiati per valutare se ci fossero differenze rispetto ai campioni non invecchiati.

Prove meccaniche: resistenza alla trazione

Una delle conseguenze più rilevanti del degrado della cellulosa è la sua perdita di resistenza meccanica, che si traduce in fratture, sfaldature, minore resistenza alla trazione e alla piegatura. Nello specifico, la resistenza che viene valutata più frequentemente è quella alla trazione, ovvero la resistenza che una striscia di carta oppone quando una forza crescente viene applicata alle sue estremità con direzione parallela al lato lungo della striscia e giacente sul medesimo piano. La carta si deforma aumentando la propria lunghezza fino alla rottura nel momento in cui è sottoposta ad un determinato carico detto appunto "di rottura". A differenza di altri materiali (come metalli o materie plastiche), la misura della resistenza alla trazione per la carta non viene calcolata in riferimento all'area del campione testato ma alla larghezza, dal momento che la cellulosa è un materiale poroso, rugoso e per il quale lo spessore non è esattamente definito e riproducibile [48]. Generalmente la misura sulla striscia viene fatta sia nella direzione di macchina che in quella trasversale ma nel caso dei campioni di questa tesi è stata fatta un'unica misura dal momento che essi sono preparati in laboratorio e si assume quindi che siano isotropi [59].

La variazione della resistenza alla trazione è stata valutata con un dinamometro digitale Tensile Tester Lorentzen & Wettre presso lo stabilimento Burgo di Lugo di Vicenza, su tutti i campioni, di cellulosa, ma anche di carta patinata. Secondo la metodologia definita da Grandis [48], i campioni sono stati tagliati in strisce 15x130

cm con una taglierina e la distanza tra i morsetti è stata impostata a 10 cm. Lo strumento fornisce i valori di carico di rottura ed allungamento percentuale. Per questo studio è stato tuttavia considerato il valore della lunghezza di rottura, ovvero il parametro che indica a quale altezza da terra la carta si romperebbe sotto il suo stesso peso, calcolato mediante la formula:

$$\frac{\text{Carico rottura} \left(\frac{\text{Kgf}}{15\text{mm}} \right) * \text{Lunghezza (10 cm)}}{\text{Peso (g)}} * 10 \quad \text{[eq. 13]}$$

Ovviamente, più è alto il valore della lunghezza di rottura più la carta è resistente. La decisione di usare questo parametro come termine di confronto è stata presa per risolvere il problema del diverso peso dei campioni dei vari set, a cui si ovvia con questo fattore dal momento che la formula normalizza proprio per il peso.

Per i campioni oggetto della sperimentazione di nuovi materiale per il restauro sono state fatte prove meccaniche di lacerazione interna della carta: queste permettono di misurare la resistenza alla lacerazione di un campione al cui orlo sia stato praticato un taglio iniziale con un coltello oscillante. Quello che viene misurato è il lavoro speso da un pendolo tagliente per rompere la carta lungo l'iniziale linea di lacerazione.

Secondo normativa questa prova andrebbe effettuata su 4 foglietti piegati su se stessi, mentre per questa tesi si è usato un unico foglio piegato a metà e dunque i valori risultanti devono essere intesi come relativi e non possono essere confrontati con altre misure condotte secondo norma.

5.3 Caratterizzazione dei materiali

Sono state fatte alcuni analisi per avere maggiori informazioni sulla struttura e sulle proprietà della cellulosa, delle patine e dei singoli componenti, anche al fine di avere maggiori elementi per capirne il degrado.

Cellulosa

La cellulosa usata in questo lavoro di tesi è stata caratterizzata mediante analisi IR, termiche e calcolo di DP ed LODP.

Lo spettro **FTIR** della carta in esame (fig 5.7) è quello tipico della cellulosa: si riconoscono infatti il multipletto nella *fingerprint region* (800-1200 cm^{-1}) con il segnale di stretching del gruppo C-O-C a 890 cm^{-1} e quello dei C-C tra 1000 e 1300 cm^{-1} ; la banda indicativa dello stretching degli OH tra 3200-3500 cm^{-1} e dei CO a 1642 cm^{-1} . Inoltre si possono individuare il picco dei CH alifatici a 2891 cm^{-1} , del bending nel piano dei CH_2 e di CHO a 1426 cm^{-1} , mentre il segnale del bending nel piano di COH e HCC si trova a 1314 cm^{-1} [60, 61].

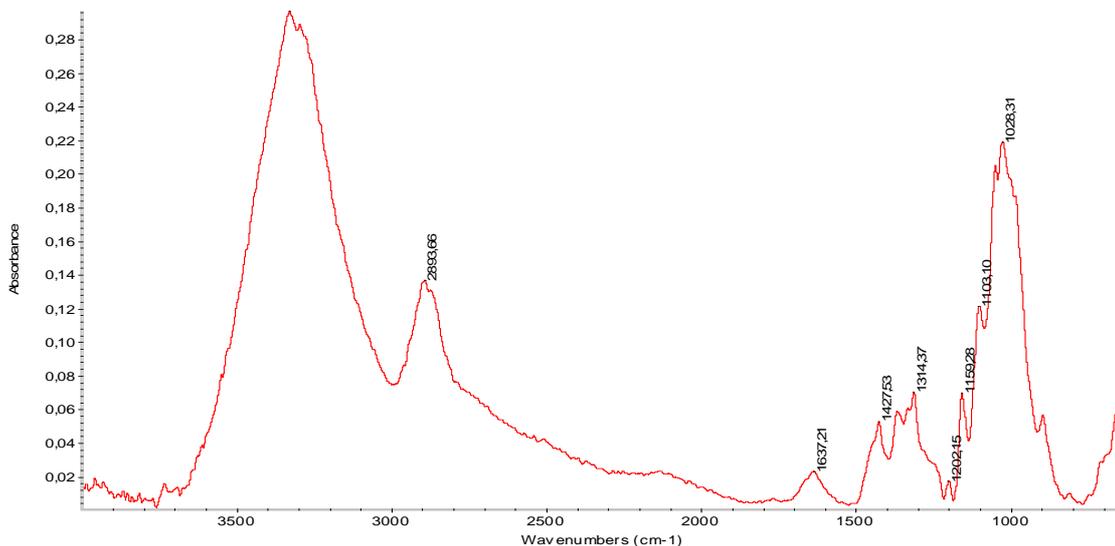


Figura 5.7. Spettro IR della cellulosa

L'analisi viscosimetrica ha consentito di calcolare il **grado di polimerizzazione** della cellulosa in esame, che è risultato essere 1407. Il calcolo dell' **LODP** della cellulosa,

condotto come descritto nel capitolo 5.2, ha permesso di seguire la degradazione durante l'invecchiamento, verificando se fosse raggiunto il limite massimo di deterioramento della carta. Il *levelling off degree of polymerization* per questa cellulosa è risultato essere 205, misurato alle condizioni ambientali.

Dall'analisi termica TG-DSC del solo supporto celluloso si può evidenziare un andamento analogo a quanto generalmente riscontrato in letteratura [62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72]. Nonostante gli innumerevoli studi nel campo dei materiali cellulosi, infatti, il meccanismo di decomposizione termica rimane ancora un argomento controverso/dibattuto. Generalmente, il modello che trova più consenso prevede la decomposizione della cellulosa secondo due (o talvolta tre) reazioni cinetiche di primo ordine, parallele o consecutive (fig. 5.8). I primi stadi a bassa temperatura corrispondono ad una diminuzione del DP, seguita dalla formazione di *char* (sostanza prodotta dalla combustione incompleta del materiale - *charring*) e sostanze volatili o dalla depolimerizzazione del materiale associata alla rottura dei legami glicosidici con formazione di *tar* (principalmente costituito da levoglucosano⁷).

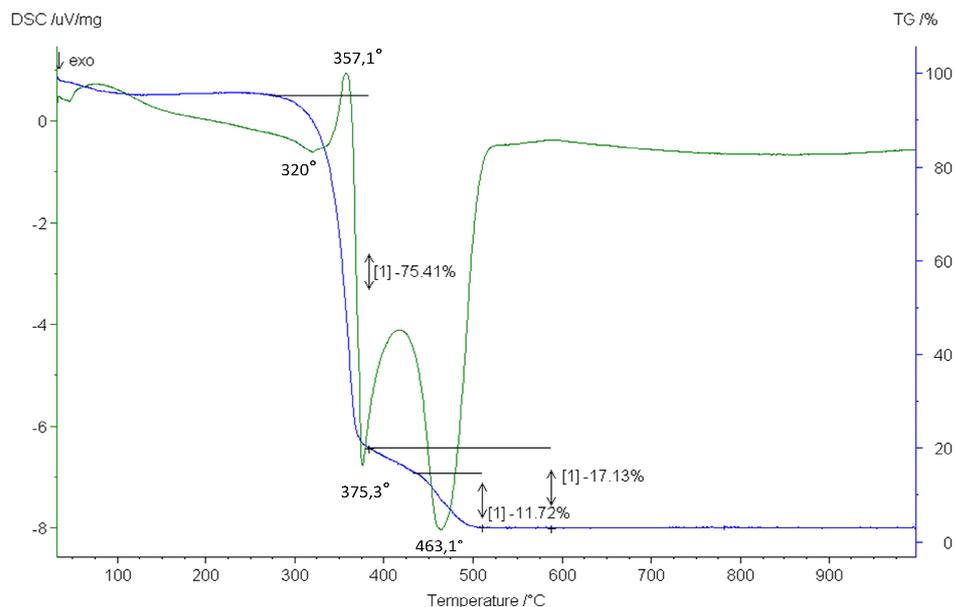


Figura 5.8. Curva TG-DSC della cellulosa

⁷ Levoglucosano. 1,6-anidro- β -D-glucopiranosio, rappresenta il prodotto principale della pirolisi della cellulosa, in quanto è l'anidrozucchero che si forma dalla disidratazione e decarbossilazione del glucosio.

Dai termogrammi riportati in figura 5.8 per la cellulosa oggetto di questo studio, è possibile notare un picco endotermico poco pronunciato a circa 100°C, dovuto all'evaporazione dell'acqua adsorbita, mentre la spalla tra intorno a 170°-200°C è probabilmente dovuta al processo di disidratazione della cellulosa. A 320°C si può notare un picco esotermico causato dall'inizio della pirolisi vera e propria e dalle scissioni *random* di catena [73] seguito da un picco endotermico a 360 °C attribuibile, invece, alla depolimerizzazione ed evaporazione dei prodotti di degrado termico. Si notano, poi, due picchi esotermici: il primo, intenso e piuttosto stretto a 375°C (corrispondente ad un variazione in peso del campione del 75%), potrebbe essere legato al processo di *glowing combustion* (perché provoca emissione di calore e luce ma senza che si formino fiamme) ovvero combustione incompleta con formazione del cosiddetto *char* (carbone non completamente combusto) e all'ossidazione dei prodotti di decomposizione termica della cellulosa; il secondo a 463°C è probabilmente legato all'ossidazione dei prodotti ricavati dalla prima degradazione e corrisponde ad una ulteriore perdita in peso intorno al 12% [66]. Un ulteriore picco a circa 510°C, spesso riscontrato in letteratura, non è individuabile nel campione in esame e la causa potrebbe risiedere nella rampa di riscaldamento scelta (20°C/min).

Lattice Stirene-Butadiene

Per caratterizzare il lattice STYRONAL® PR 8825 X sono state condotte analisi di pH, spettroscopiche, reologiche e termiche. Inizialmente, si è eseguita un'analisi infrarossa in modalità **FTIR**, sul secco del lattice ottenuto mediante evaporazione del solvente in Rotavapor.

Dallo spettro in figura 5.9 si può confermare che effettivamente il polimero in esame è uno stirene-butadiene. Le bande stireni che [2] sono: quelle a 696 cm⁻¹, dovuta a bending fuori dal piano dei CH dell'anello aromatico, tra 740-760 cm⁻¹, causate dalle deformazioni dei CH vicinali ad un anello aromatico, a 1028 cm⁻¹, indicativa dei doppi legami C=C anche del butadiene, a 1491 cm⁻¹ prodotta dalle vibrazioni di stretching dei carboni aromatici, così come quella a 1600 cm⁻¹.

Per quanto riguarda invece il butadiene, i picchi di bending dei CH si trovano a 730 cm⁻¹, a 966 cm⁻¹ vibrano fuori dal piano i CH vicini ad un doppio legame, a 1450 cm⁻¹ si riconosce il picco dovuto alle vibrazioni dei CH₂. Nella regione dai 2800 ai 3100 cm⁻¹ si

individuano anche i CH aromatici dello stirene e alifatici [74]. A 1702 cm^{-1} si evidenzia un picco indicativo della presenza di gruppi CO, che, da letteratura [74], è stato evidenziato solo nei casi di stirene-butadiene polimerizzato in maniera random.

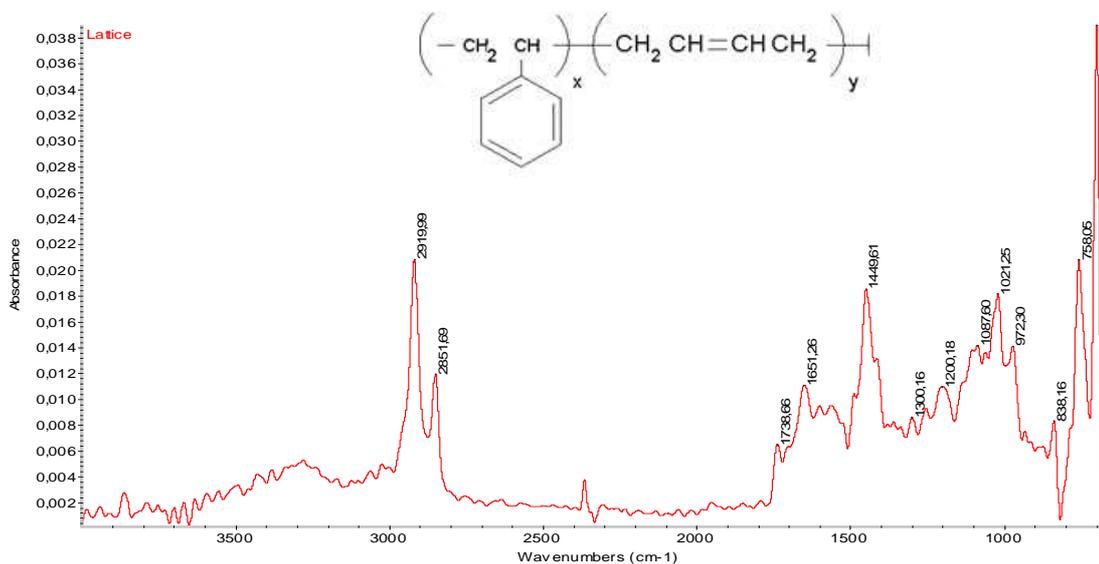


Figura 5.9. Spettro IR del lattice stirene-butadiene

Al fine di stimare il rapporto tra i monomeri costituenti è stata effettuata la misura $^1\text{H NMR}$. Dopo aver tirato a secco il prodotto commerciale con l'ausilio di un evaporatore rotante, lo spettro NMR protonico è stato registrato in CDCl_3 a 298 K (fig 5.10)

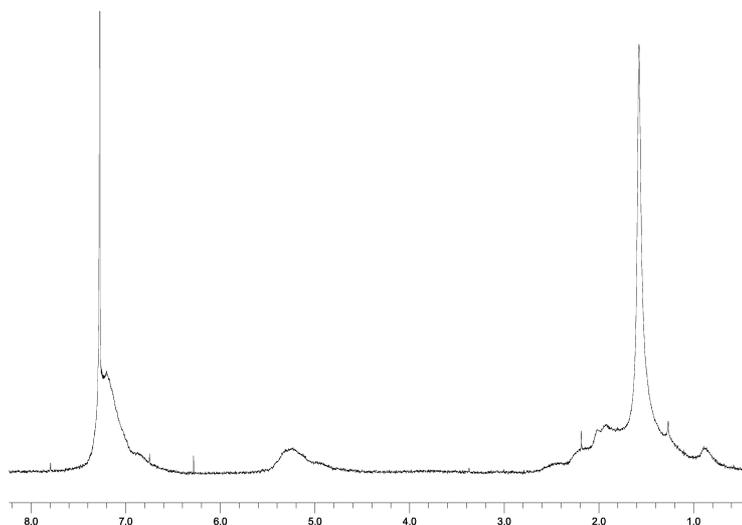


Figura 5.10. Spettro $^1\text{H NMR}$ del lattice stirene-butadiene

I protoni aromatici corrispondono ad una risonanza allargata centrata a 7.21 ppm mentre gli atomi H vinilici derivanti dalla polimerizzazione del butadiene corrispondono ad un segnale allargato a 5.27 ppm. I protoni alchilici danno un insieme di risonanze tra 2.70 e 1.00 ppm con un picco intenso a 1.57 ppm. Il rapporto tra il monomero stirene ed il butadiene è stato ottenuto integrando la deconvoluzione dei picchi presenti nella regione compresa tra 8 e 4 ppm. I dati provenienti dall'integrazione suggeriscono un rapporto stirene:butadiene pari a 1,25:1. È presente quindi un leggero eccesso di stirene che rende il polimero più rigido rispetto ad un rapporto 1:1 o ad un eccesso di butadiene, ovvero l'elastomero tra i due.

L'analisi reologica ha mostrato che il lattice ha un comportamento pseudo-plastico, il che significa che la sua viscosità diminuisce all'aumentare dello *shear rate*, ovvero del gradiente di velocità di deformazione.

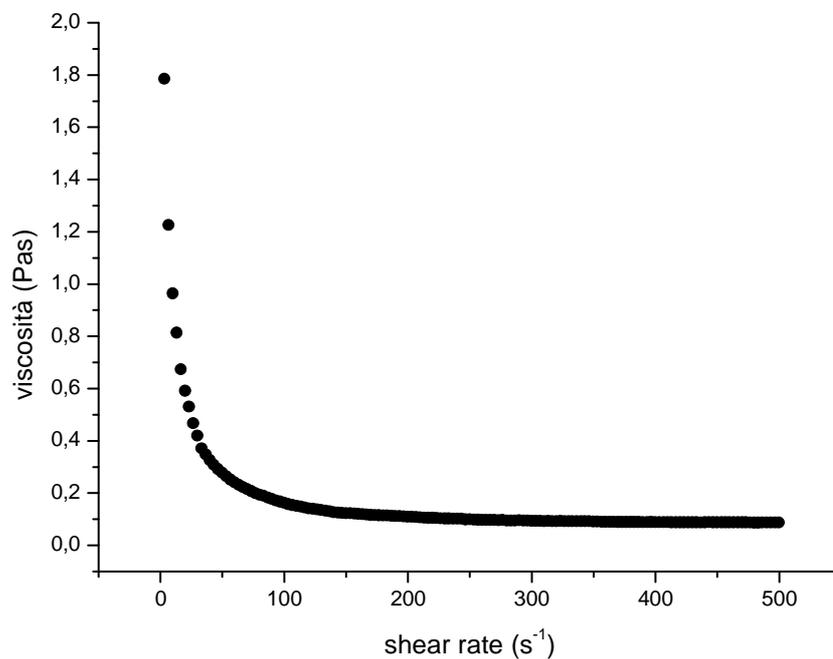


Figura 5.11. Grafico della viscosità contro lo shear rate per il lattice stirene-butadiene

Le misure sono state fatte sia con *pre-shear* che senza e non si notano grandi differenze nelle due modalità, dal momento che la distribuzione delle particelle (di

dimensione 0,10 μm circa [75] nel lattice è piuttosto omogenea. Il comportamento pseudo-plastico è causato da un'iniziale resistenza del sistema ad opera delle forze intermolecolari che impediscono il moto finché non viene raggiunto un determinato valore di sforzo di taglio, in corrispondenza del momento in cui le molecole sono ben allineate ed il sistema ordinato [51,76]. Raggiunto questo punto la soluzione rimane stabile ad un valore di viscosità nonostante l'aumentare dello *shear rate*, comportandosi come un fluido newtoniano.

L'analisi **TGA-DSC** del lattice puro mostra una curva TG conforme a quanto si trova in letteratura [77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85].

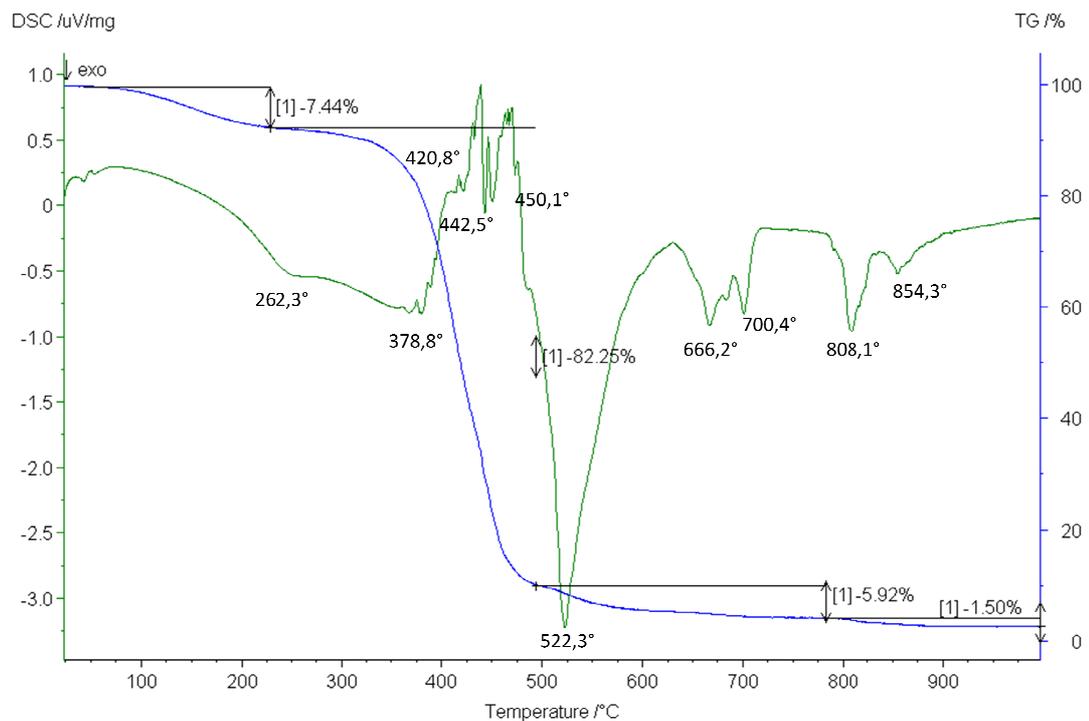


Figura 5.12. Curva TG-DSC del lattice

La curva DSC (fig. 5.12) mostra a basse temperature la disidratazione del lattice, una transizione a 262°C senza perdita di peso ma esclusivamente di riarrangiamento interno, ed una spalla esoterma intorno a 378°C, dovuta alla degradazione e all'allontanamento delle componenti volatili (elasticizzanti, additivi, ecc). Il fatto che la curva DSC abbia molti picchi è con molta probabilità dovuto al diverso grado di ossidazione delle frazioni insature del copolimero.

Il lattice in esame decompone con più picchi tra 420°-450°C [79, 84], probabilmente dovuti alla combustione del butadiene. Quest'ultimo, essendo un idrocarburo insaturo è molto reattivo soprattutto in ambiente ossidante [82]. Il secondo processo, al quale è associata la perdita in peso più consistente (l'80%), è relativo alla combustione degli anelli aromatici dello stirene: una volta aperti questi incorrono molto facilmente in reazioni di ossidazione, che potrebbero spiegare i picchi successivi. L'intensità di questo picco rispetto a quelli del butadiene conferma quanto era stato ricavato dall'analisi NMR, ovvero che nella formulazione del lattice STYRONAL® PR 8825 X è presente un eccesso di stirene.

Oltre ai processi finora descritti, tra 600° e 700°C i picchi esotermici sono plausibilmente dovuti alla combustione del carbone formatosi dalla pirolisi e presentano dall'analisi TG perdite in peso poco consistenti.

Collante AKD

Per quanto riguarda il sistema collante, è stata fatta un'analisi FTIR sul residuo secco in pastiglia di KBr.

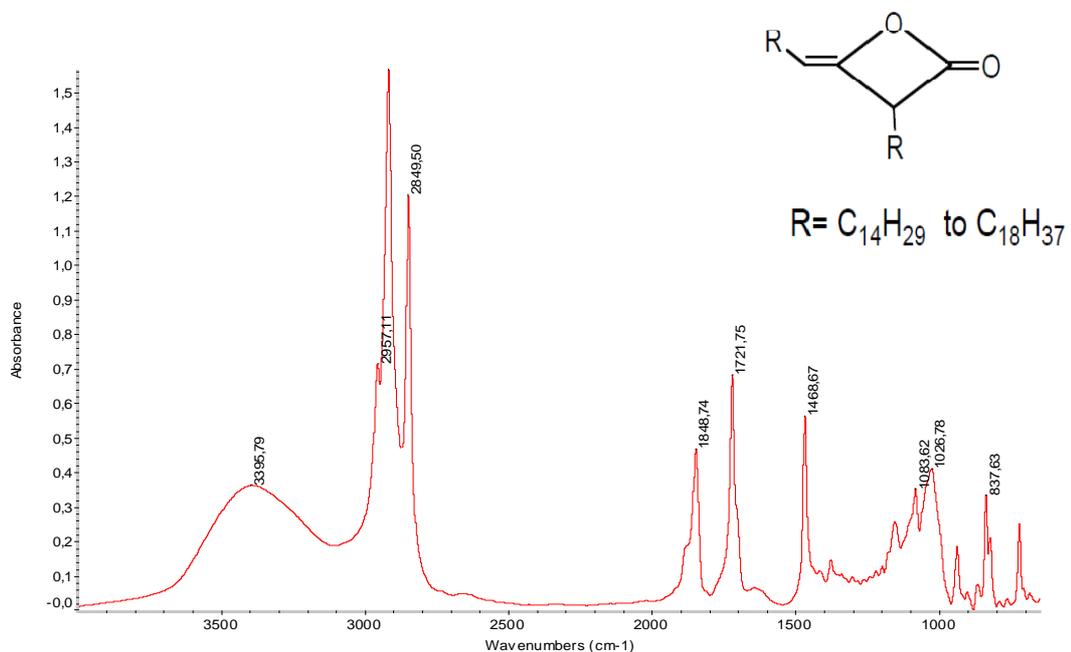


Figura 5.13. Spettro IR dell'AKD

Si possono osservare intorno ai $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ le bande tipiche dei CH alifatici delle catene laterali, a 1720 cm^{-1} le bande di stretching dei C=O e a 1083 cm^{-1} dei C-O [86] dell'anidride, a 1468 cm^{-1} i bending dei CH₂ [87, 88], a 3400 cm^{-1} la banda larga dei gruppi OH, ed infine a 1849 cm^{-1} il picco indicativo del lattone [86].

Dall'analisi termica è stato possibile ricavare la curva TG dalla quale si nota che le variazioni di peso avvengono tra 200° e 600°C : grazie all'analisi DSC sono stati ipotizzati i processi che le causano (fig. 5.14).

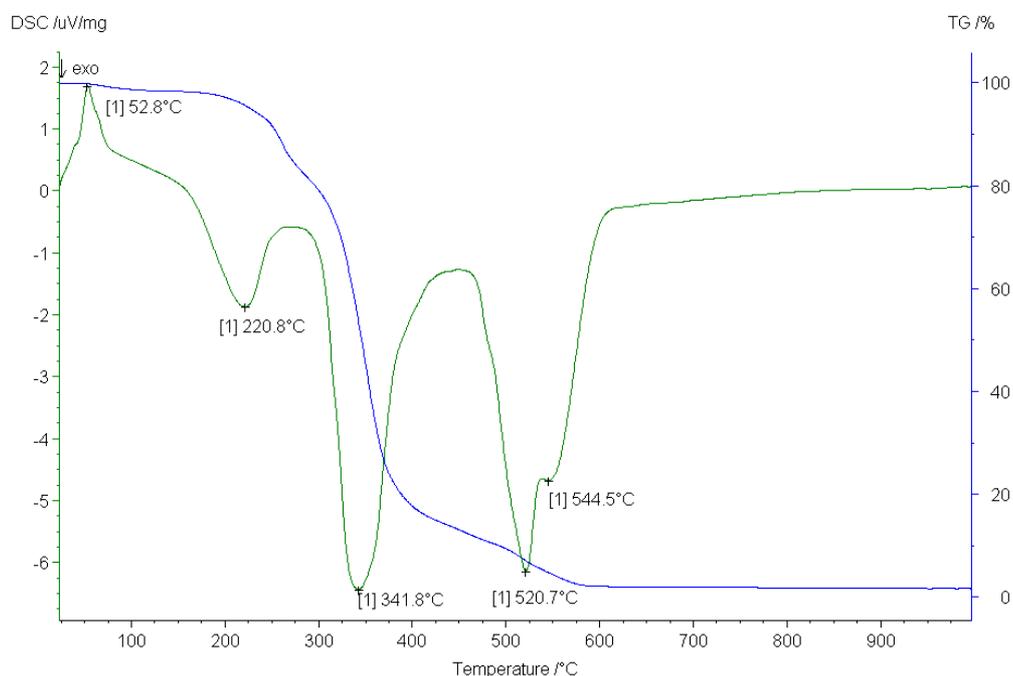


Figura 5.14. Curva TG-DSC dell'AKD

Tra 20° e 100°C il picco endotermico è dovuto all'evaporazione dell'acqua adsorbita mentre a 220°C si ha un primo picco esotermico [89] con una perdita in peso del campione di circa il 17% corrispondente all'allontanamento dei composti volatili prodotti dall'elevata temperatura. Questo è seguito da un'altra trasformazione esoterma a 340°C associata ad una perdita in peso più elevata (circa 60%). A 520° e 544°C , due ulteriori transizioni esoterme potrebbero essere legate alla degradazione del collante con formazione di acidi grassi e chetoni che sono più volatili e dunque vengono allontanati dal campione causando ulteriori perdite di peso rispetto al picco

a 220°C o ulteriormente degradati dalle alte temperature [90, 91] . Il *plateau* al di sopra dei 600°C deriva dal riarrangiamento intramolecolare.

Sbiancante ottico

L'additivo che è stato oggetto di questo studio è uno sbiancante ottico, esasolfonico e derivato dall'acido 4,4 diamminostilbensolfonico.

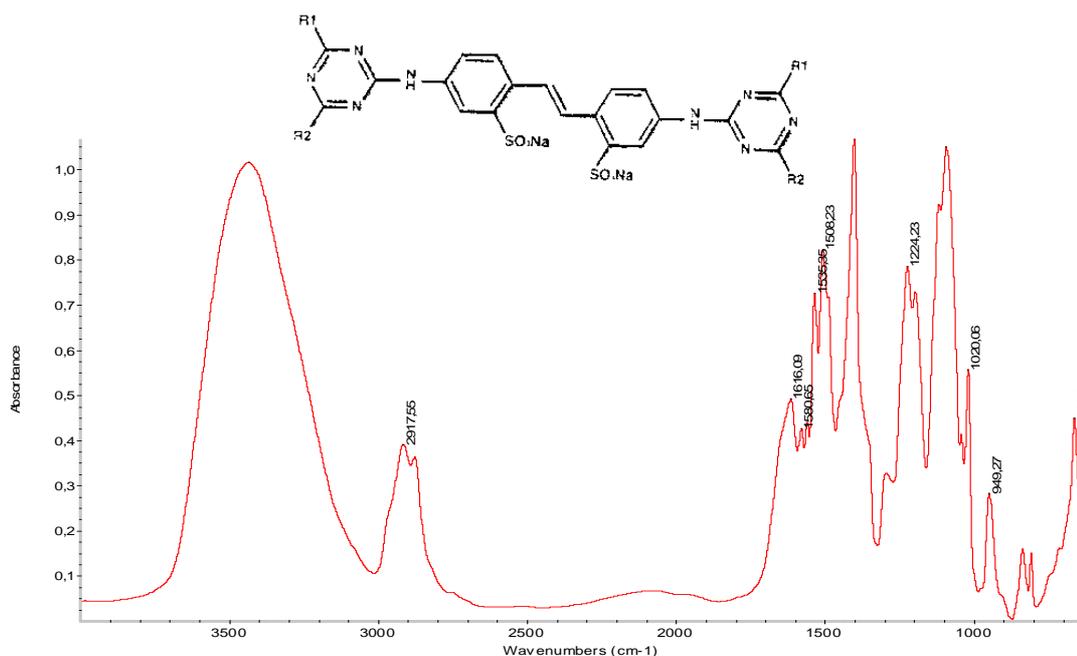


Figura 5.15. Spettro IR dello sbiancante ottico

Lo spettro **IR** dello sbiancante ottico mostra una *fingerprnt region* con le tipiche bande di stretching dei C-C e di bending dei CH, mentre tra 1560 e 1600 cm⁻¹ si trovano i picchi indicativi dei doppi legami dell'anello e a 1615 cm⁻¹ si riconosce il picco dello stretching asimmetrico dei doppi legami coniugati, che sono anche tra i responsabili della colorazione ambrata del composto. Questa è dovuta anche ai gruppi nitrito, riconoscibili dalle bande tra 3200-3500 cm⁻¹ e tra 1510-1650 cm⁻¹ (indicative dello stretching e del bending dei gruppi NH) e dal picco a 1295 cm⁻¹ di cui è responsabile la vibrazione ONO.

Patine

In seguito alla preparazione delle patine, ne sono stati misurati **pH** e **viscosità**, mediante pHmetro in soluzione e Viscosimetro Brookfield RV DV-I.

Nella tabella 3 sono riportati i risultati.

Tabella 3. Valori di pH e viscosità delle patine

| Patina | pH | Viscosità (cps) |
|--|-----------|------------------------|
| 100% carbonato di calcio | 8.26 | 1748 |
| 100% carbonato di calcio + sbiancante ottico | 8.26 | >4000 |
| 50-50% carbonato di calcio-caolino | 8.50 | 348 |
| 50-50% carbonato di calcio-caolino + sbiancante ottico | 8.47 | 1392 |

L'**analisi reologica** (fig. 5.16 e 5.17) mostra che anche le patine hanno comportamento pseudo-plastico per cui le considerazioni fatte in merito al lattice possono essere estese ad esse. È da sottolineare anzi che le proprietà reologiche delle patine dipendono in gran parte dal lattice usato, ed in particolare dalle sue caratteristiche di stabilità colloidale, dimensione e distribuzione delle particelle, densità, elasticità e pH [92].

Le particelle del legante polimerico, di dimensioni 0,10 μm circa, riempiono i vuoti interstiziali delle particelle dei pigmenti, in gran parte di dimensioni minori di 2 μm , agevolando lo scorrimento di carbonato o caolino e quindi riducendo la viscosità della patina ad alte velocità di deformazione [93].

La viscosità della patina influenza non solo le condizioni di macchina ma anche la penetrazione della stessa o dell'acqua in essa contenuta all'interno del supporto di cellulosa, dove potrebbe essere un elemento di degrado. Come è visibile dai dati riportati e nota da letteratura [76], il caolino è più idratabile del carbonato di calcio ed infatti la viscosità delle patine che lo contengono è più bassa di quelle che invece sono formulate con 100% di carbonato.

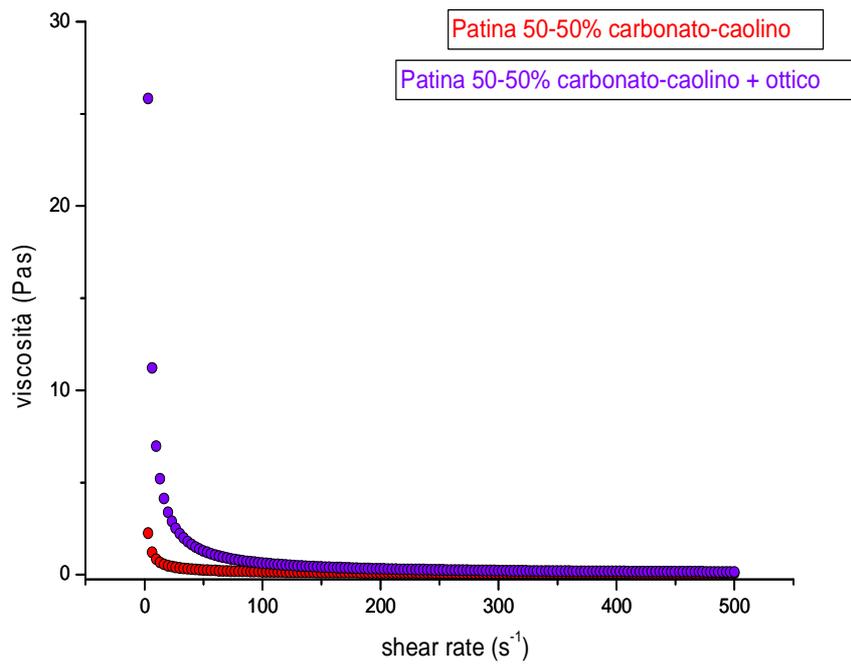


Figura 5.16. Grafico della viscosità contro lo shear rate per la patina 50-50% carbonato-caolino senza ottico (in rosso) e con (in viola)

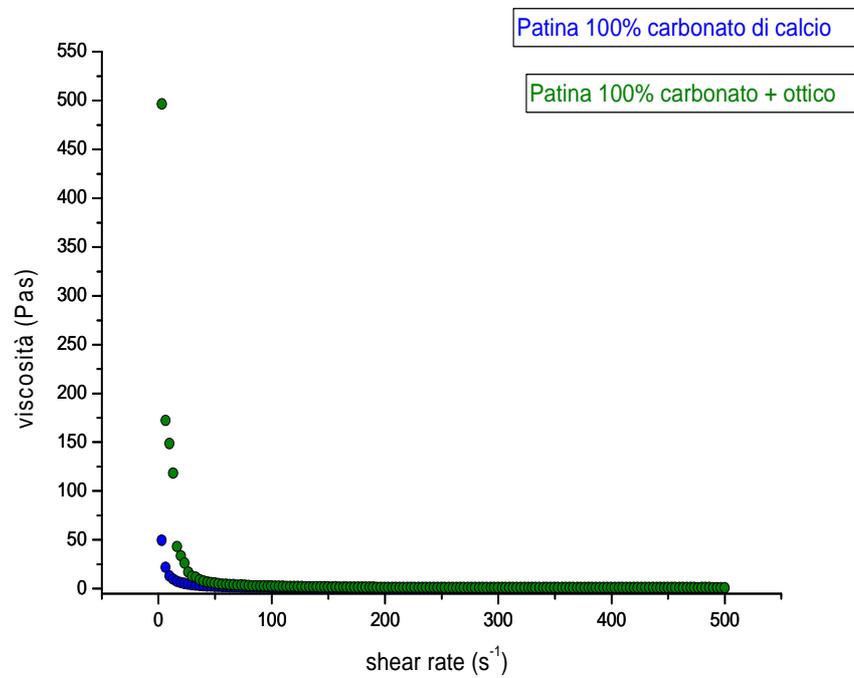


Figura 5.17. Grafico della viscosità contro lo shear rate per la patina 100% carbonato senza ottico (in blu) e con (in verde)

L'analisi FTIR delle patine è stata fatta sul campione secco, ricavato mediante asciugatura in evaporatore rotante.

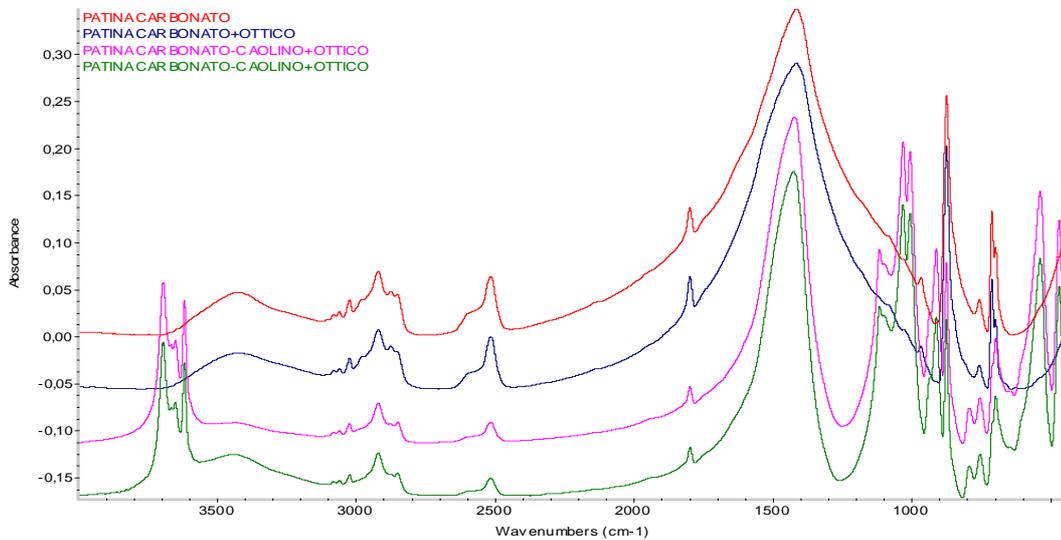


Figura 5.18. Spettri IR delle diverse formulazioni delle patine

Si possono osservare (fig. 5.18) le bande a 1390-1400 cm⁻¹, 2515 cm⁻¹, 1796 cm⁻¹, 847 cm⁻¹ e 871 cm⁻¹ che sono indicative del carbonato di calcio [47], e nei casi in cui sia presente anche il caolino lo si identifica dal multipletto a 3690-3620 cm⁻¹ e dal picco a 911 cm⁻¹ [94,95]. Il legante è riconoscibile grazie alle bande a 1492 cm⁻¹, 696-760 cm⁻¹, 966 cm⁻¹ ed intorno ai 3000 cm⁻¹. Non sono visibili differenze nello spettro in presenza o meno dello sbiancante ottico, né shift né nuovi picchi.

Patina 50/50 Carbonato di calcio/Caolino

Dall'analisi TG della patina in esame si può notare una curva complessa, che può essere suddivisa in una prima parte che interessa la degradazione del lattice polimerico, ed una seconda che invece è tipica dei pigmenti (fig. 5.19).

La curva DSC presenta i picchi esotermici caratteristici del lattice (46°, 203°, 380°, 450°C) mentre quelli ad alte temperature sono tipici dei pigmenti: tra 500° e 600°C avviene la deidrossilazione del caolino, a 763°C con un processo endotermico avviene la decarbonatazione di CaCO₃ [96] mentre le transizioni intorno ai 900°C

sono indicatori della presenza di caolino che, ad alte temperature si trasforma in mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$).

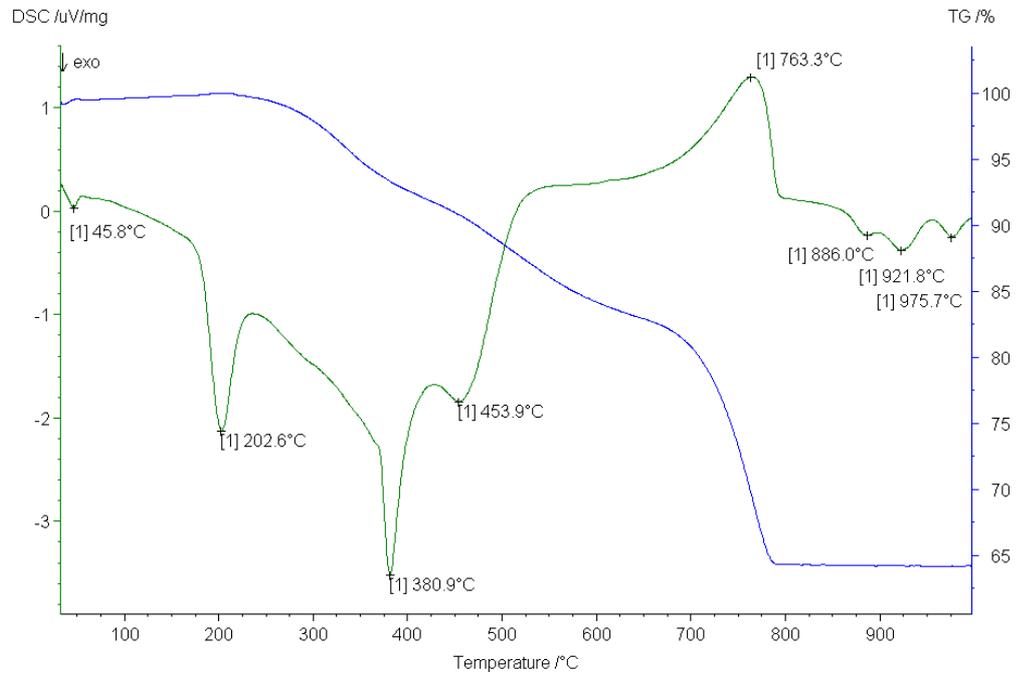


Figura 5.19. Curva TG-DSC della patina 50-50% carbonato-caolino

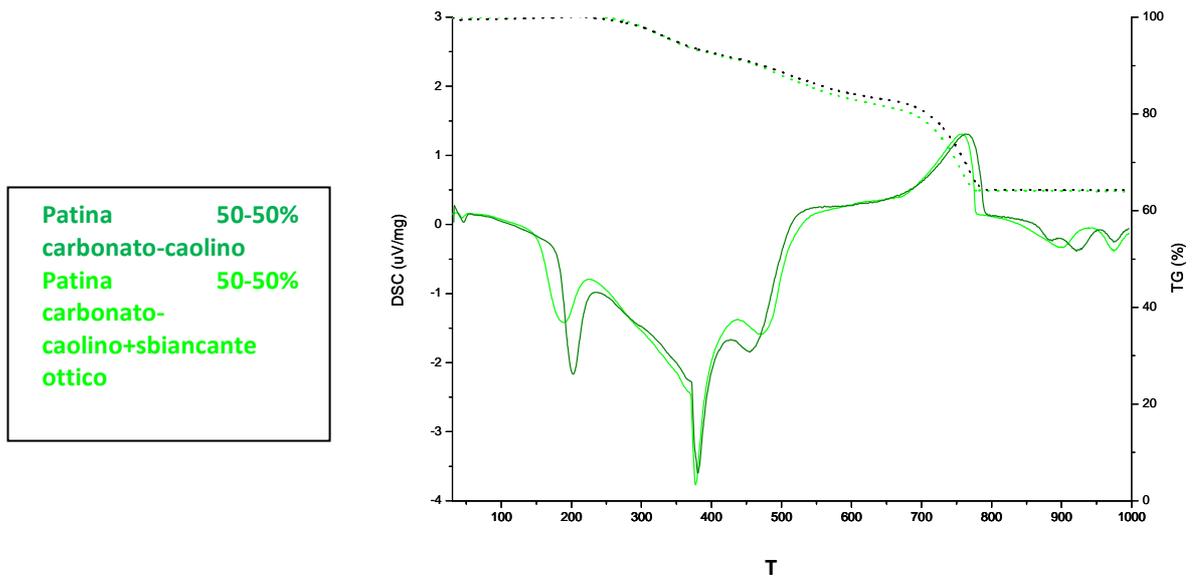


Figura 5.20. Curve TG-DSC delle patine 50-50% carbonato-caolino con e senza sbiancante

La patina che presenta lo sbiancante ottico mostra gli stessi picchi di quella che ne è priva; tuttavia la stabilità termica è leggermente inferiore rispetto a quest'ultima e ciò è riscontrabile da un generale abbassamento delle temperature a cui avvengono le transizioni. In presenza dell'ottico i processi relativi alla decomposizione dei pigmenti e del lattice sono più intensi: ciò significa che il sistema ha dovuto fornire meno energia per uguagliare la temperatura delle termocoppie. Per quanto riguarda le transizioni caratteristiche del lattice, il picco a 380°C è più intenso mentre quelli a 200°C e 453°C sono meno intensi ma più larghi. Da ciò si deduce che l'ottico rappresenti un elemento di degrado per la patina dal momento che facilita, sia in termini di abbassamento della temperatura che di scambio di calore, le transizioni termiche. Confrontando le curve TGA, al termine dell'analisi il residuo è leggermente minore nel caso della formulazione con lo sbiancante (0,26% in luogo dello 0,3%) che quindi si è degradato in misura maggiore.

Patina 100% carbonato di calcio

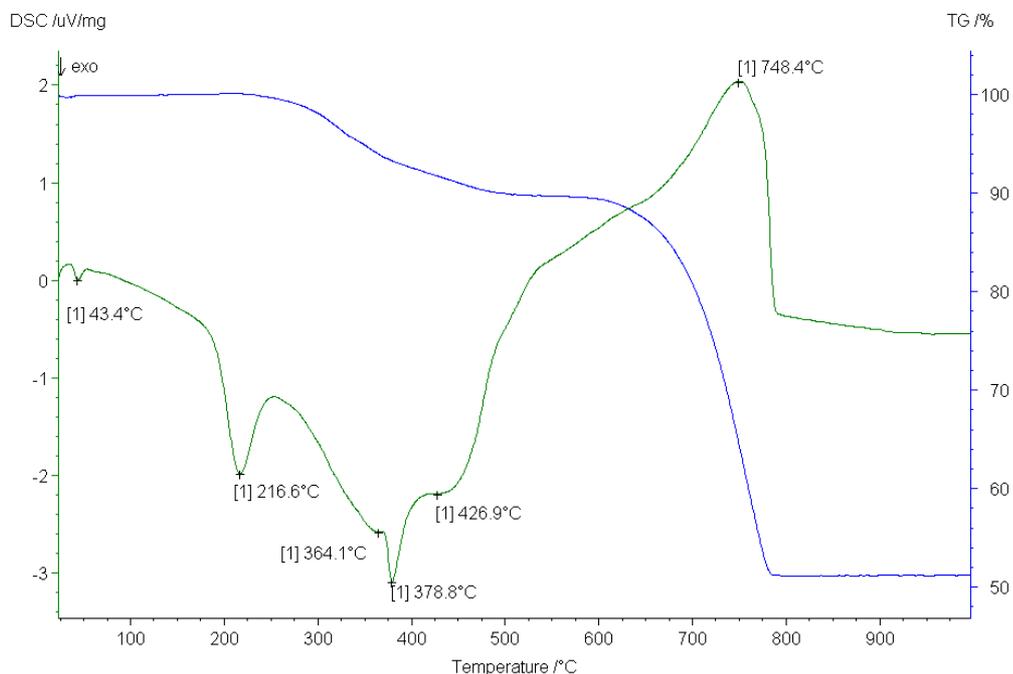


Figura 5.21. Curva TG-DSC della patina 100% carbonato di calcio

Anche nel caso della patina con il 100% carbonato di calcio, l'analisi termica rivela che la prima parte delle curve di TG e DSC riprende l'andamento di quelle del solo

lattice. A 748°C, quindi leggermente a più bassa temperatura rispetto a quanto si era visto per la patina con la formulazione 50-50% carbonato e caolino, si trova il picco endotermico della decomposizione del carbonato. Il fatto che quest'ultima avvenga a temperature inferiori rispetto a quando carbonato e caolino sono miscelati, è probabilmente dovuto alla mancanza d'interazione tra i due pigmenti che li stabilizza e rende più termostabili.

L'aggiunta dello sbiancante ottico non causa altri picchi nella degradazione termica ma, anche in questo caso, le transizioni sono leggermente anticipate rispetto alla formulazione priva di additivo.

L'intensità dei picchi è maggiore nel caso della patina con l'ottico e, al termine della misura, il residuo ottenuto è minore rispetto alla formulazione che non lo possiede. Perciò, anche nel caso della patina con 100% di carbonato (e a maggior ragione vista la più grande differenza tra i residui) si ipotizza che l'ottico sia un elemento di degrado per l'intero sistema.

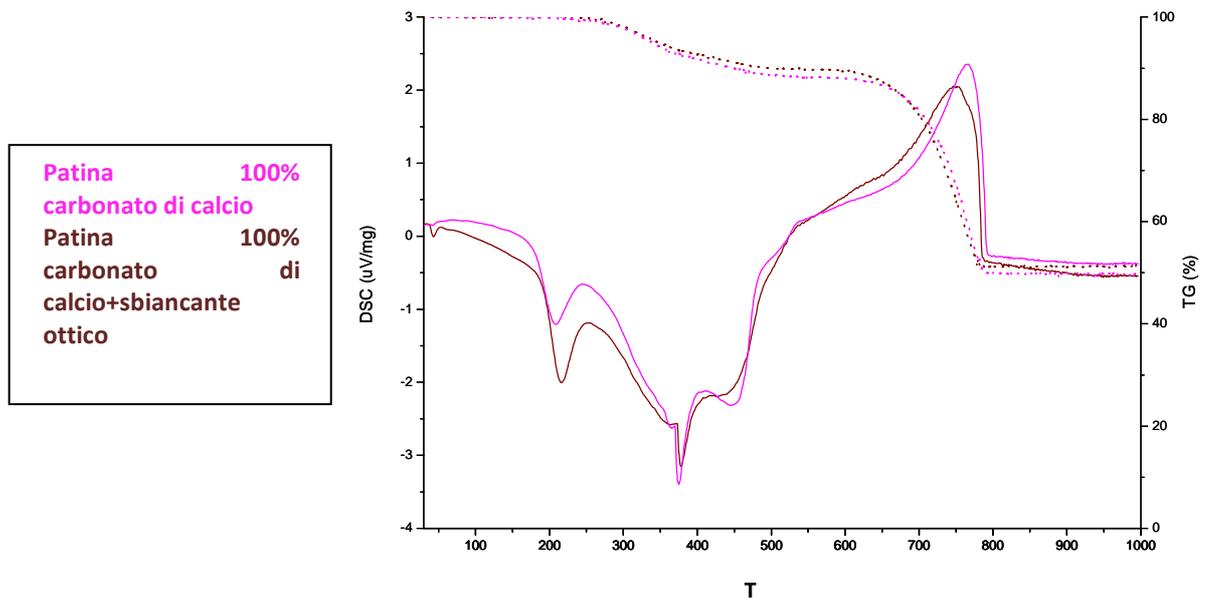


Figura 5.22. Curve TG-DSC delle patine con 100% carbonato di calcio con e senza sbiancante

5.4 L'invecchiamento artificiale: termico e UV

L'invecchiamento artificiale è una tecnica che permette di simulare la degradazione di un materiale, accelerando processi che, se naturali, avverrebbero in tempi molto lunghi [2]. Esistono diversi tipi di invecchiamento perché molteplici sono i fattori che inducono degrado: la temperatura, l'umidità, le radiazioni luminose ed una combinazione di tutti questi fattori. Studiandoli separatamente si riesce a comprendere quali processi siano influenzati da un fattore piuttosto che da un altro, seppure a scapito del realismo delle condizioni.

La legge di Arrhenius è il punto di partenza per l'invecchiamento artificiale:

$$k = Ae^{-E/RT} \text{ [eq. 14]}$$

dove

k è la costante di velocità;

A una costante;

E l'energia di attivazione in J/mol;

R la costante dei gas ($8,314 \text{ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

T la temperatura espressa in K.

Dunque il principio alla base del trattamento termico artificiale è che sia possibile, una volta calcolati i parametri dell'equazione di Arrhenius alla T di invecchiamento, prevedere la velocità con cui degrada il materiale in esame a temperatura ambiente.

Ci sono dubbi però sul fatto che l'invecchiamento artificiale sia coerente ed effettivamente capace di simulare correttamente quello che avviene in condizioni naturali, almeno per quanto riguarda il campo dei supporti cartacei [57, 97, 98, 99].

Gli invecchiamenti più comuni per i supporti cartacei sono [2]:

- a secco: in stufa ventilata, a temperature variabili, dagli 80°C ai 120°C;
- ad umido: in celle climatiche in cui si considera anche l'azione dell'umidità relativa, che accelera anch'essa il degrado e facilita l'attacco biologico;
- sotto irraggiamento UV: in camere a temperatura ed umidità costanti, con una sorgente di raggi UV, che facilitano la creazioni di radicali e quindi un degrado fotossidativo.

- in tubo chiuso: in contenitori chiusi e sigillati che vengono poi sottoposti ad alte temperature. Questo metodo permette di avere degradazioni più veloci in tempi più brevi, dal momento che i VOCs emessi rimangono a contatto con la carta stessa e simula la situazione della carta all'interno dei libri.

Il degrado causato dall'invecchiamento, artificiale o naturale, si manifesta nei polimeri in generale con la perdita di coesione e resistenza dovuta alla diminuzione del DP e quindi all'accorciamento delle catene [2, 99, 100,101]⁸. Inoltre si riscontrano infragilimento, dovuto alla reticolazione del polimero, ed ingiallimento, a causa della formazione di gruppi cromofori[1, 102]. Valutando la variazione di questi parametri si ha dunque una percezione del deterioramento del materiale.

Degradazione termica

La decomposizione termica, secondo l'ASTM [103], è un processo in cui l'alta temperatura su un materiale causa una perdita delle proprietà fisiche, meccaniche o elettriche. I polimeri sono sostanzialmente non volatili e la degradazione comporta la rottura delle catene, con formazione di molecole più piccole che invece possono essere vaporizzate. In generale, il processo di degradazione termica può essere accelerato dalla presenza di ossidanti (ad esempio l'ossigeno atmosferico) [103]. Alla temperatura di transizione vetrosa, T_g, il polimero passa da uno stato rigido ad uno gommoso, ma i materiali cellulósici e termoindurenti non hanno una fase fluida. In questi avviene invece un allontanamento dell'acqua adsorbita ad una temperatura che dipende dai materiali in esame, ma che può anche essere al di sotto dei 100°C. Possono seguire molteplici processi: scissioni di catena random, scissioni al termine della catena (in cui le frazioni che si formano sono generalmente volatili e vengono allontanate), trasferimento di catena⁹ e cross-linking, in cui si crea un legame tra catene polimeriche [103, 104].

In questo lavoro di tesi si è scelto di effettuare un invecchiamento termico in stufa ventilata a 120°C. Questa decisione è giustificata sia da dati di letteratura, che dalla sperimentazione precedentemente svolta (descritta nel capitolo 4) che dalle analisi

⁹ Per trasferimento di catena si intende un processo per cui il radicale viene trasferito appunto su un'altra specie, da cui comincia una nuova catena, mentre quella di partenza termina.

TGA-DSC di caratterizzazione, che hanno assicurato che a quella temperatura non avvengono transizioni in nessuno dei componenti di questa sperimentazione.

I campioni oggetto della sperimentazione sui nuovi materiali per il restauro delle carte patinate sono stati invecchiati a 120°C in stufa ventilata per 1 mese.

Degradazione fotossidativa

Il principio fondamentale della degradazione fotossidativa è la legge di Grotthus-Draper [104], che sostiene che solo una radiazione che viene assorbita da una sostanza può causare una reazione chimica al suo interno. Ciò può sembrare ovvio, ma in realtà ci sono molti casi in cui non è la sostanza in esame, che ci si aspetta sensibile ad una determinata radiazione luminosa, ad essere attivata, ma additivi o altri componenti. Un altro caso in cui questa legge ha un'eccezione è la presenza di carbonili o insaturazioni in un composto: questi attivano la fotodegradazione, anche se la sostanza non assorbirebbe di per sé quella lunghezza d'onda. Le plastiche sono foto attivate spesso proprio a causa di questi processi [103], per cui la presenza di carbonili o di impurezze è la ragione del degrado in presenza di radiazioni luminose. Quando una radiazione luminosa viene assorbita da un materiale eccita il sistema elettronico delle molecole, attivandole, ed esse a questo punto possono perdere l'energia assorbita sotto forma di calore, mediante emissione di una radiazione di fluorescenza o fosforescenza, attraverso una variazione chimica della molecola stessa, una rottura dei legami chimici o il trasferimento dell'energia ad un altro atomo o molecola [104]. I primi due processi sono considerati foto fisici mentre gli altri fotochimici [105, 106].

L'invecchiamento artificiale con radiazione luminosa è stato effettuato, per questo lavoro di tesi, in una camera di invecchiamento con lampada UV a 352 nm, ovvero nel vicino UV. Questo tipo di radiazione non causa una scissione fotolitica (rottura omolitica di un legame), ma la formazione di un radicale, che andrà ad intaccare le zone più deboli della catena polimerica, come i doppi legami, nelle fasi di iniziazione, propagazione e terminazione.

L'invecchiamento con radiazione UV è stato condotto solo sui campioni di carta collata patinata con 100% di carbonato con l'aggiunta o meno di sbiancante ottico (CAL10 e CAL1). È stata scelta questa serie perché è la più completa: ha tutti i

componenti di una patina commerciale ed un solo pigmento, per semplificazione del sistema. L'obiettivo è stato quello di confermare le conoscenze degli addetti alla cartiera ed i dati di letteratura [43, 45] che suggeriscono una scarsa resistenza dello sbiancante sotto l'azione della luce, anche in tempi molto brevi, motivo per cui si sono fatte misure nelle prime 96 ore. I campioni sono stati in parte esposti alla radiazione UV ed in parte coperti da un pannello di legno, allo scopo di confrontare le due parti.

6. Risultati e discussioni

6.1 Le misure di pH

Dal momento che l'acidità è un fattore degradante per i supporti cartacei, nonché elemento influenzate sia i meccanismi che le cinetiche degradative della cellulosa, è stato valutato il pH superficiale dei campioni oggetto dello studio.

Il pH, come si può vedere dalla tabella 4, ha la tendenza a diminuire con l'invecchiamento, senza però variare di moltissimo alla fine del trattamento. Inizialmente le carte patinate hanno valori praticamente neutri, mentre la cellulosa pura e col lattice (C, CL) e la carta collata con e senza lattice (CA, CAL) sono lievemente acide.

A fine trattamento il pH dei campioni patinati si abbassa leggermente ma mantenendosi ancora abbastanza vicino alla neutralità, mentre si osserva un aumento dell'acidità per gli altri campioni (cellulosa colla e non, con e senza lattice).

Tabella 4. Misure di pH per tutti i campioni a t0 e dopo 1350 ore

| CAMPIONE | TEMPO (h) | pH | | CAMPIONE | TEMPO (h) | pH |
|------------------|-----------|------|--|-------------------|-----------|------|
| C | 0 | 5.66 | | CA | 0 | 5.59 |
| | 1350 | 5.4 | | | 1350 | 5.13 |
| CL lato patina | 0 | 5.74 | | CAL lato patina | 0 | 5.88 |
| | 1350 | 5.13 | | | 1350 | 5.07 |
| CL5 lato patina | 0 | 7.34 | | CAL5 lato patina | 0 | 6.86 |
| | 1350 | 6.05 | | | 1350 | 6.16 |
| CL5o lato patina | 0 | 7.5 | | CAL5o lato patina | 0 | 7.25 |
| | 1350 | 6.9 | | | 1350 | 7.05 |
| CL1 lato patina | 0 | 6.23 | | CAL1 lato patina | 0 | 7.1 |
| | 1350 | 6.1 | | | 1350 | 6.6 |
| CL1o lato patina | 0 | 7.54 | | CAL1o lato patina | 0 | 7.16 |
| | 1350 | 6.35 | | | 1350 | 6.36 |

La tendenza del pH di alcuni campioni a diminuire è probabilmente indice di trasformazioni chimiche cui incorrono i supporti per effetto dell'invecchiamento e che portano ad un aumento di acidità del sistema. Gli aspetti legati a questo fenomeno sono stati indagati con altre tecniche analitiche e i risultati verranno riportati nel seguito della trattazione.

6.2 L'esame al microscopio ottico in riflessione

L'osservazione al microscopio ottico è stata fatta preliminarmente per osservare più da vicino lo stato fisico dei campioni. Dal momento che l'esame è stato svolto in riflessione, le considerazioni che si possono fare riguardano solo la superficie. In tabella 5 sono riportate le immagini per ogni campione, al tempo iniziale e a fine trattamento (1350 ore) sia del fronte che del retro.

Tabella 5. Immagini al microscopio ottico dei campioni oggetto dello studio

| | | | | |
|--|--|--|--|--|
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

| | | | | |
|--|--|--|--|--|
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

| | | | | |
|--|--|--|--|--|
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

Come si può vedere dalle immagini in tabella 5 la superficie della cellulosa (campione C) è irregolare e disomogenea mentre, grazie l'applicazione dell'AKD, il campione (CA) appare molto più compatto e uniforme. L'applicazione del lattice, oltre a rendere estremamente lucida la superficie, copre le porosità rendendola omogenea, soprattutto se applicato su carta collata (CAL). Le carte patinate mostrano invece delle superfici molto bianche e lisce, con qualche granulo proprio dei pigmenti costitutivi della patina.

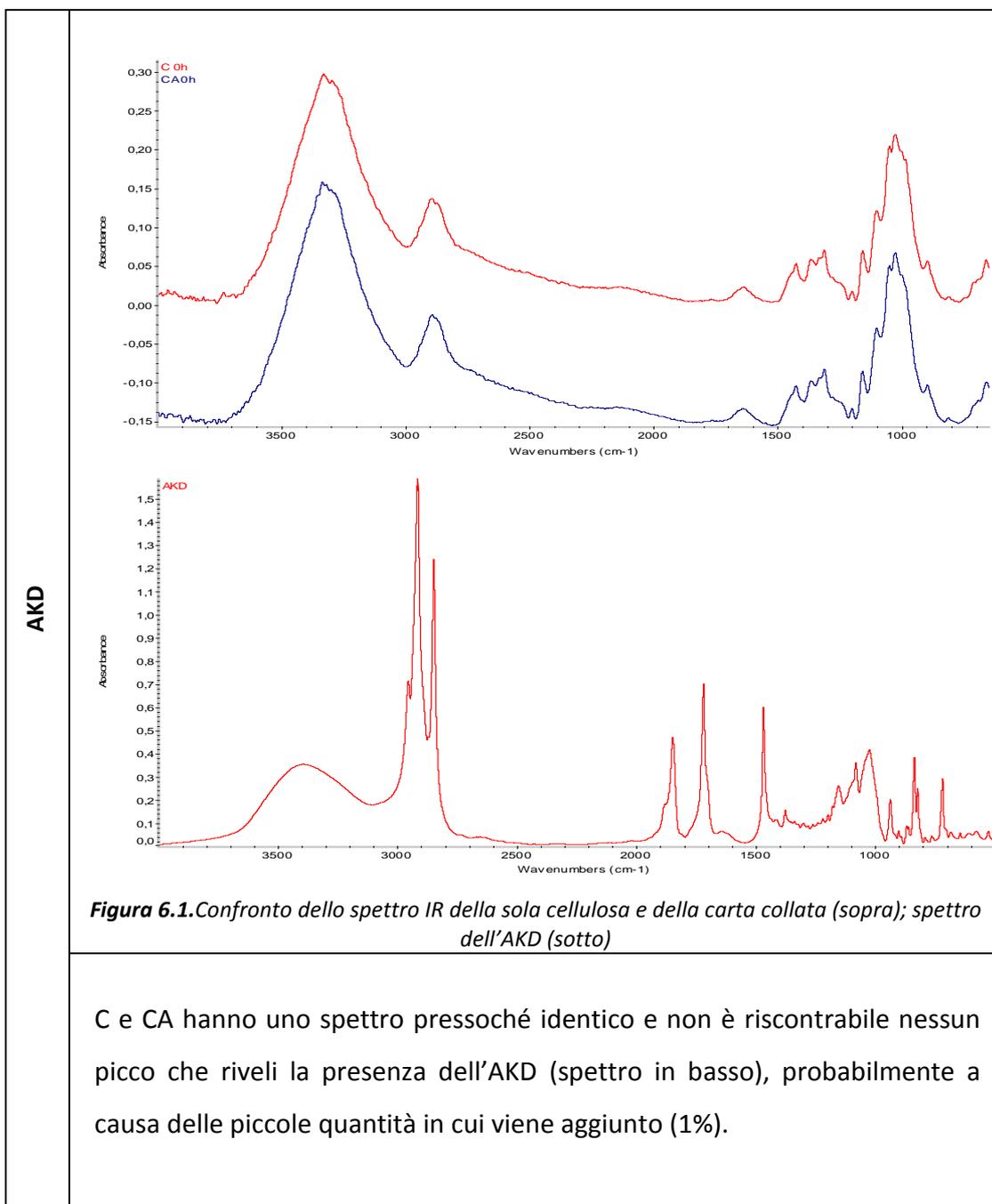
In seguito ad invecchiamento termico il campione di cellulosa ed i lati non patinati degli altri, mostrano una colorazione sempre più tendente al giallo senza però modificazioni fisiche visibili. D'atra parte le carte con il lattice (CL e CAL) hanno una variazione di colore molto pronunciata, con una tendenza verso un giallo saturo.

Le modificazioni fisiche più rilevanti tuttavia si riscontrano nelle carte patinate, con e senza ottico, per le quali l'invecchiamento causa un deterioramento tale del lattice da provocare probabilmente lo spolvero dei pigmenti: è infatti possibile vedere nettamente le fibre della cellulosa nei campioni invecchiati, che invece non sono rilevabili nelle carte patinate al tempo iniziale.

6.3 L'analisi ATR-IR

L'analisi FTIR in modalità ATR è stata usata per confrontare gli spettri dei diversi campioni e, soprattutto, per verificare se ci fossero differenze durante l'invecchiamento, riscontrabili con questa tecnica (tabella 6).

Tabella 6. Spettri ATR dei campioni analizzati



LATTICE

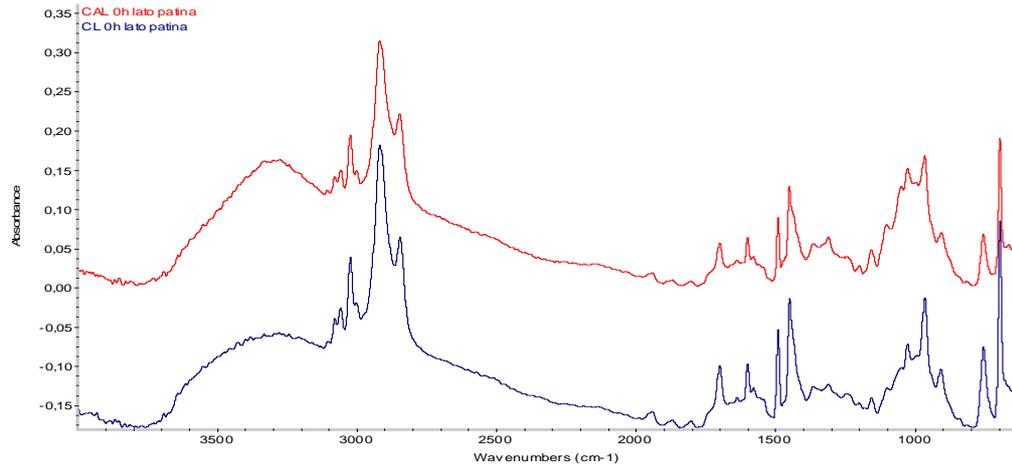


Figura 6.2. Confronto dello spettro IR dei campioni CL (in blu) e CAL (in rosso)

L'applicazione del lattice sulla cellulosa, sia nel caso del supporto collato che non collato, mostra come le bande della cellulosa nella *finger print region* ($800-1200\text{ cm}^{-1}$) rimangano ben visibili, ma siano anche rilevabili le bande del lattice a 697 cm^{-1} , tra $740-760\text{ cm}^{-1}$, a 972 cm^{-1} , 1028 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1492 cm^{-1} , 1600 , 1702 e nella regione $2800-3100\text{ cm}^{-1}$.

PATINE CON LATTICE E CARICHE

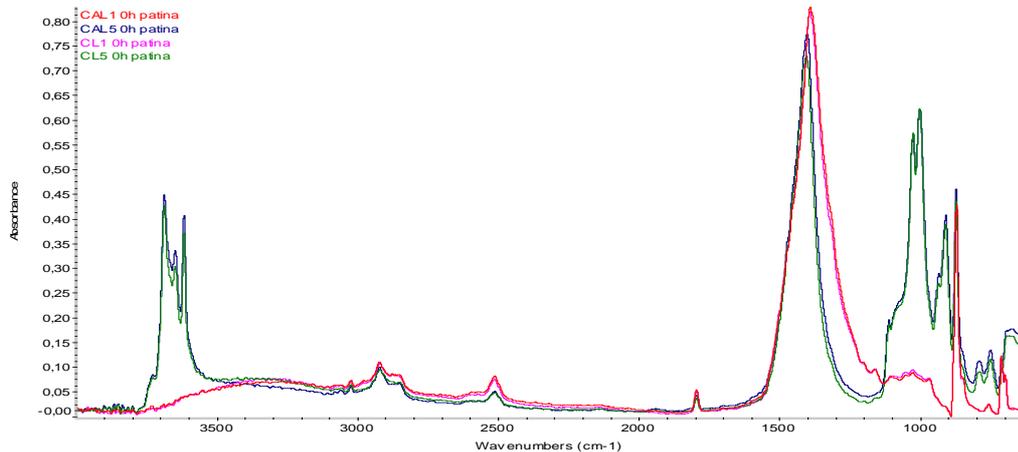


Figura 6.3. Confronto dello spettro IR delle carte patine con solo carbonato, collata (CAL1) e non collata (CL1), e di quelle patinate con 50-50% carbonato-caolino, collata (CAL5) e non (CL5)

Quando invece viene applicata la patina, su supporto collato o meno, i picchi di cellulosa non sono più visibili perché nascosti da quelli dei pigmenti.

Essa rimane comunque rilevabile nella *fingerprint region*. Il lattice è riconoscibile dai picchi a 697 cm^{-1} , 758 cm^{-1} , 968 cm^{-1} e a 3050 cm^{-1} . Tuttavia le bande che risultano più evidenti sono quelle del carbonato a 2515 cm^{-1} , 1796 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} e 871 cm^{-1} . Anche il caolino è riconoscibile dal tipico multipletto tra $3618\text{--}3688\text{ cm}^{-1}$ e dai picchi a 910 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} . Nel caso della patina al 50% di carbonato e 50% di caolino sono maggiormente leggibili i picchi della cellulosa e del lattice nella regione tra $980\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$.

PATINE CON SBIANCANTE OTTICO

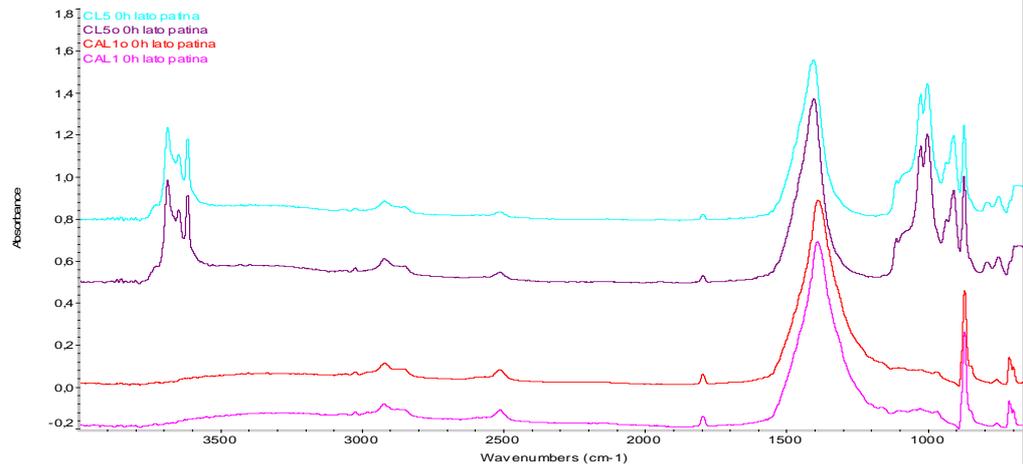


Figura 6.4. Confronto dello spettro IR delle carte patinate con lo sbiancante ottico

L'aggiunta dell'ottico, come già riscontrato nel capitolo 5.3 per le patine non applicate su cellulosa, non ha nessuna influenza sullo spettro.

Singole componenti su vetrino

L'analisi IR dei singoli componenti applicati su vetrino ha avuto lo scopo di confermare il comportamento che essi hanno in patina e, dove possibile, capire maggiormente le dinamiche del loro degrado.

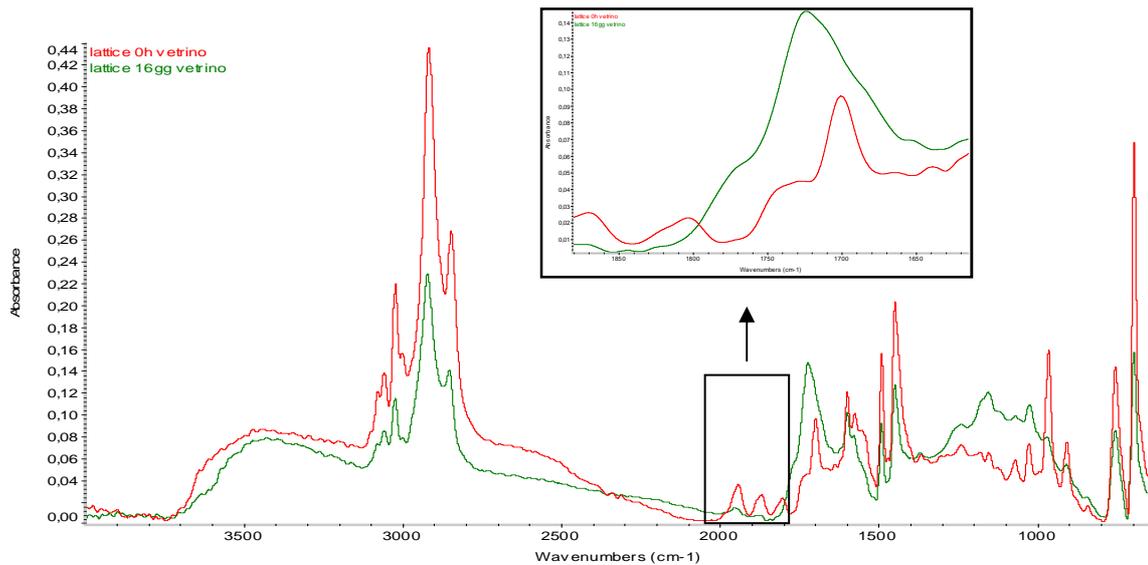


Figura 6.5. Spettro IR del lattice applicato su vetrino al tempo 0 (in rosso) e dopo 16 giorni di invecchiamento (in verde)

Lo spettro del lattice mostra che i picchi significativi sono molto meno intensi, sia nella regione dei CH, sia a 697, a 756, 1027 e 1492 cm^{-1} (caratteristici dello stirene), sia a 967 e 1450 cm^{-1} (indicativi del butadiene) [38, 39, 74].

La banda dei carbonili intorno a 1700 cm^{-1} , aumenta piuttosto velocemente ed in maniera considerevole, com'è visibile dal particolare dello spettro in fig. 6.5.

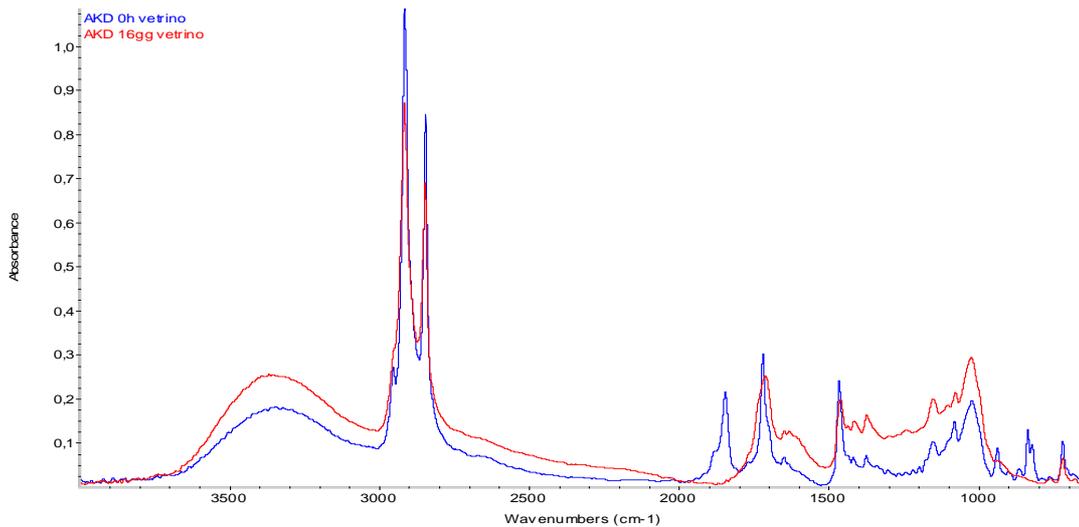


Figura 6.6. Spettro IR dell'AKD applicato su vetrino al tempo 0 (in blu) e dopo 16 giorni di ageing (in rosso)

Osservando lo spettro dell'AKD non invecchiato e dopo 16 giorni è opportuno concentrarsi sulla regione $1500-2000\text{ cm}^{-1}$: si può notare come il picco attribuibile ai carbonili si allarghi contemporaneamente ad un abbassamento molto pronunciato del picco dei lattoni a 1847 cm^{-1} [20, 86]. La rottura del lattone causa formazione di gruppi acidi che infatti fanno abbassare il pH (capitolo 6.1).

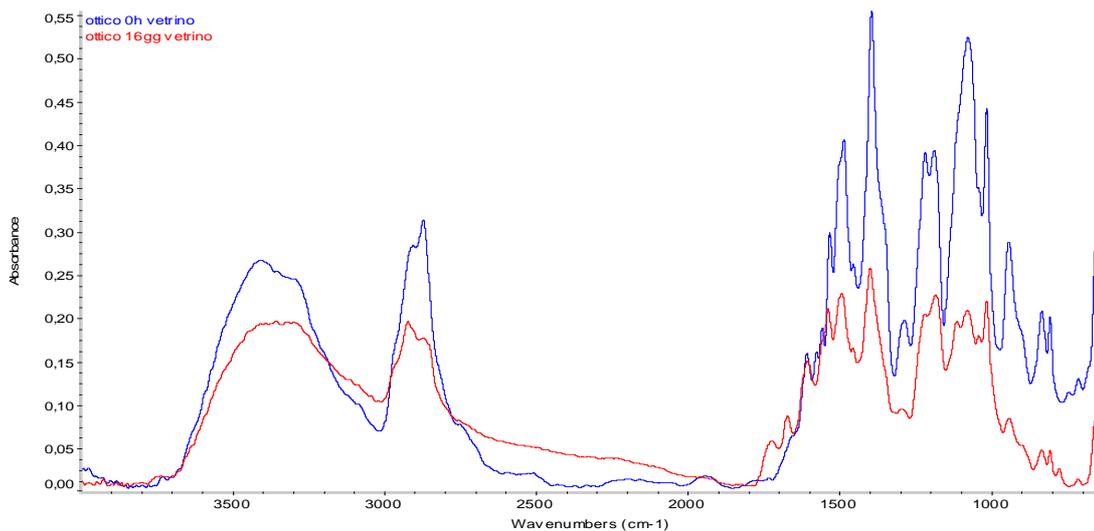


Figura 6.7. Spettro IR dello sbiancante ottico al tempo 0 (in blu) e dopo 16 giorni di invecchiamento (in rosso)

Lo sbiancante ottico dopo 16 giorni di invecchiamento presenta le bande caratteristiche molto meno intense di quello non trattato termicamente. È visibile nettamente la banda dei carbonili causati dal degrado dell'ottico a 1726 cm^{-1} .

Invecchiamento termico

La spettroscopia IR è stata usata anche per valutare gli effetti dell'invecchiamento artificiale sui campioni, come mostrano gli spettri presentati di seguito.

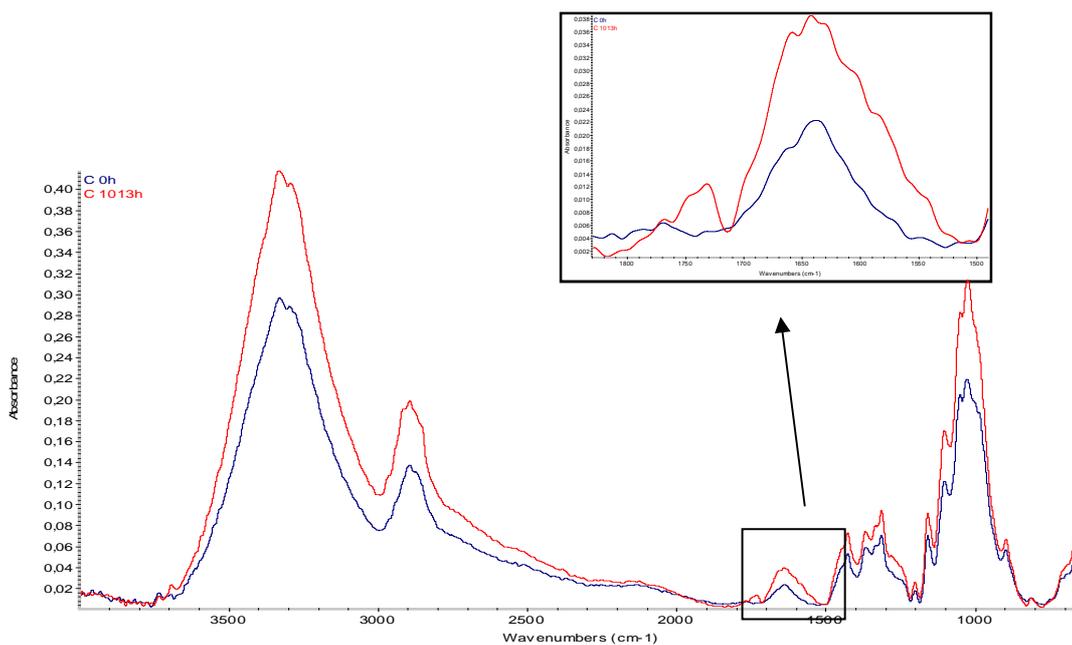


Figura 6.8. Spettro IR della cellulosa al tempo 0 (in blu) e dopo 1013h di invecchiamento

Lo spettro FTIR mostra come, durante l'invecchiamento, tutti i picchi caratteristici della cellulosa tendano ad aumentare d'intensità: questo è probabilmente dovuto al fatto che nel campione degradato la radiazione IR riesce a penetrare maggiormente nel supporto, dando quindi segnali più intensi. La degradazione della cellulosa è un processo lento che richiede molto tempo, anche ad alte temperature e questo è confermato dal fatto che dopo più di 40 giorni di invecchiamento l'unico segno del degrado visibile mediante analisi FTIR è una spalla a 1730 cm^{-1} , indicativa della formazione di carbonili [72, 87]. Lo stesso si può dire nel caso della cellulosa collata con AKD, per la quale lo spettro è sostanzialmente identico a quello della cellulosa non collata.

Carte patinate – lato patinato

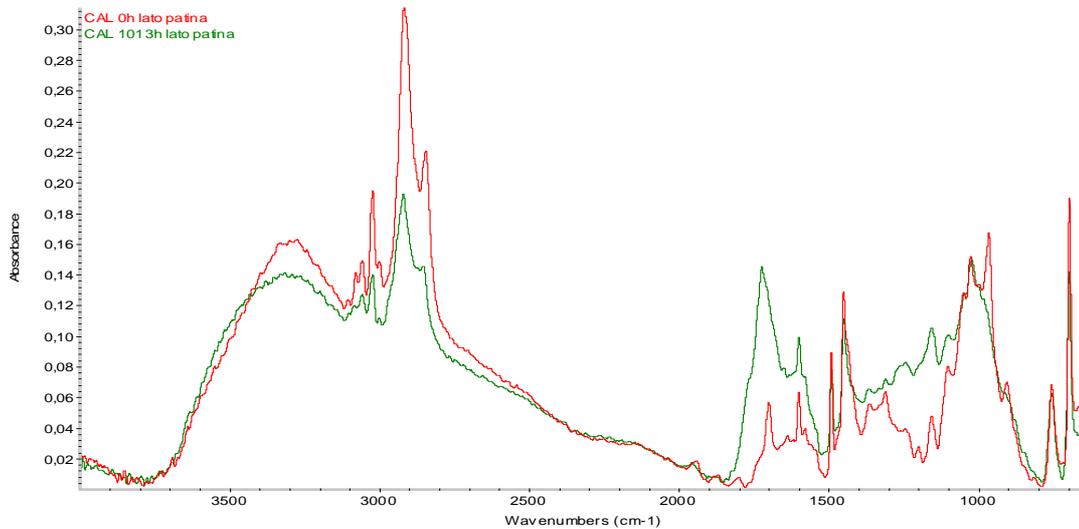


Figura 6.9. Spettro IR del campione CAL al tempo 0 (in rosso) e dopo 1013h di invecchiamento (in verde)

Considerando il lato patinato (fig. 6.9) , per quanto riguarda i campioni su cui è stato applicato il lattice, collato e non (rispettivamente CAL e CL), l'invecchiamento si traduce in un abbassamento delle bande del lattice nella zona dei CH a 698 cm⁻¹ e a 1492 cm⁻¹ dove si trovano i picchi relativi ai CH aromatici; a 757 cm⁻¹, caratteristico dei CH vicinali all'anello e a 1450 cm⁻¹ in corrispondenza del picco dei CH₂ del butadiene [74,77]. La regione dei carbonili a 1730 cm⁻¹ invece ha un notevole innalzamento, che rivela un degrado significativamente più consistente di quello della sola cellulosa.

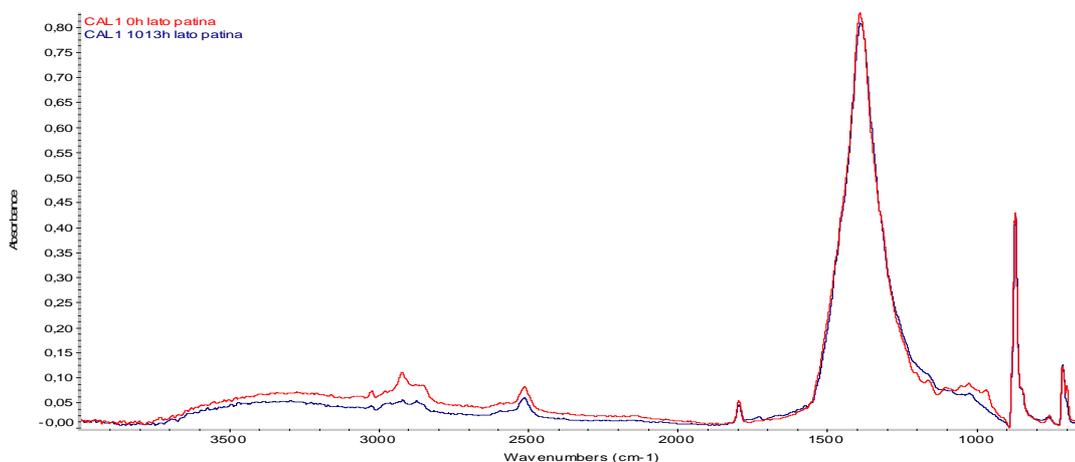


Figura 6.10. Spettro IR del campione CAL1 al tempo 0 (in rosso) e dopo 1013 h di ageing (in blu)

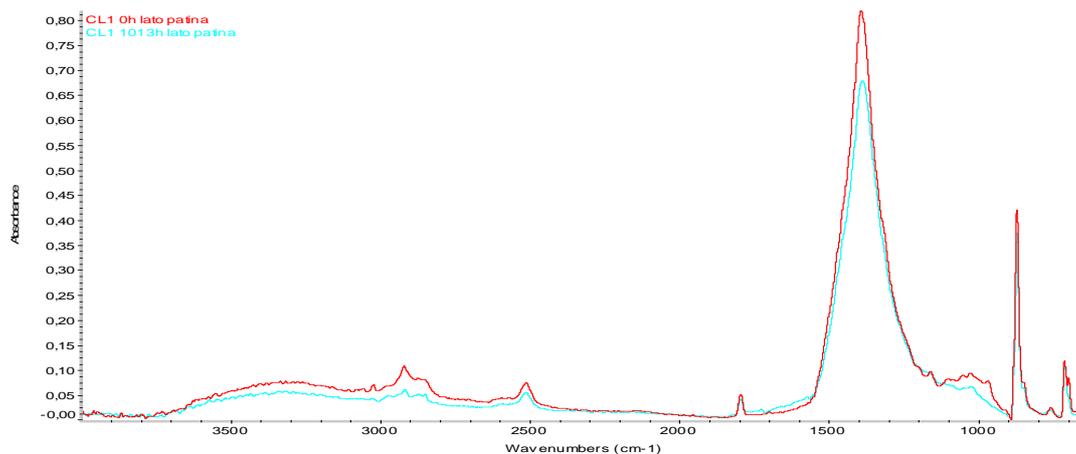


Figura 6.11. Spettro IR del campione CL1 al tempo 0 (in rosso) e dopo 1013 h di ageing (in blu)

La carta patinata con lattice e 100% di carbonato di calcio (CAL1 e CL1) ha uno spettro dominato dai picchi della carica, per cui la lettura delle altre bande risulta complicata (fig. 6.10 e 6.11). Con l'invecchiamento, intorno ai 2900-3000 cm^{-1} e a 698 cm^{-1} si ha un abbassamento delle bande, contemporaneamente al sorgere di una spalla, seppur piccola, indicativa dei carbonili. Si nota inoltre un leggero abbassamento delle bande del pigmento, a 1400 cm^{-1} e a 1800 cm^{-1} . Per spiegare ciò si ipotizza che degradando il lattice perda le sue capacità coesive frammentandosi e reticolando e, in conseguenza di ciò non sia più in grado di trattenere le particelle del pigmento che dunque spolvera. Questo fenomeno si riscontra maggiormente nel campione non collato.

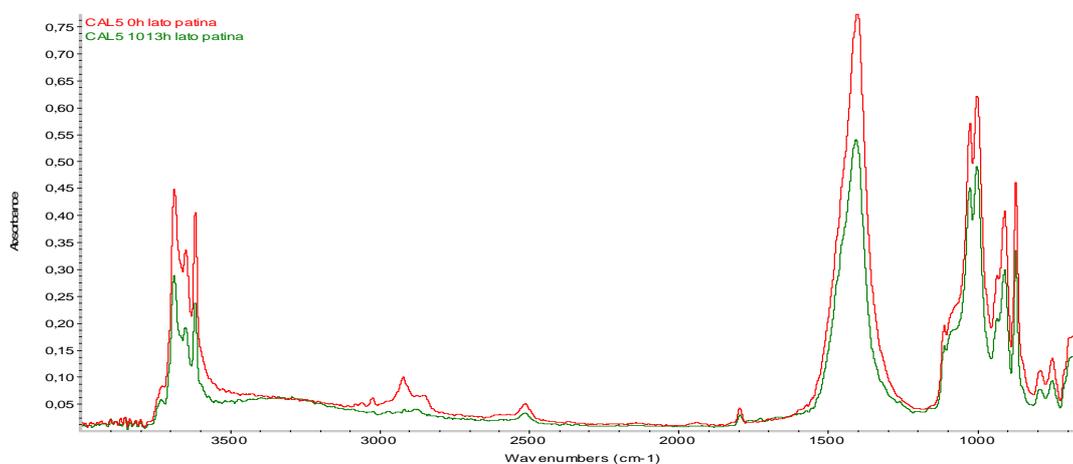


Figura 6.12. Spettro IR del campione CAL5 al tempo 0 (in rosso) e dopo 1013 h di ageing (in blu)

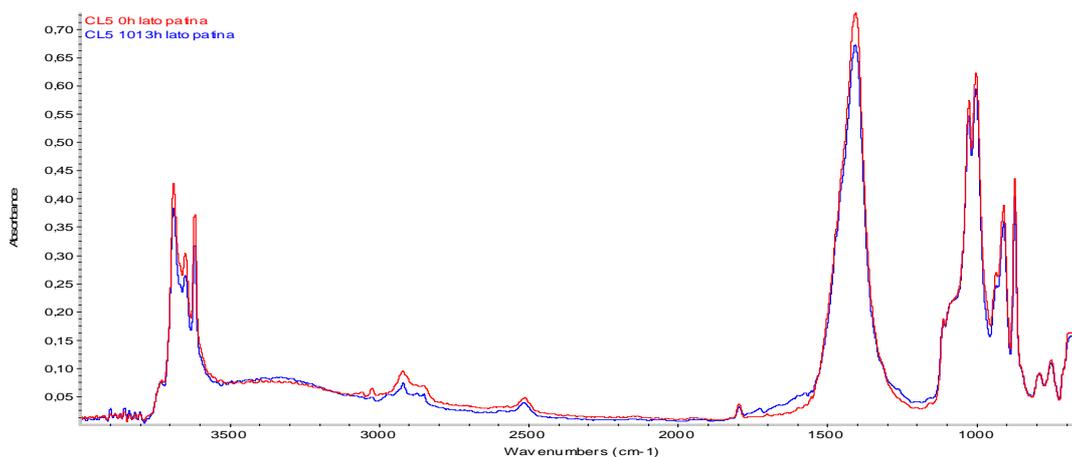


Figura 6.13. Spettro IR del campione CL5 al tempo 0 (in rosso) e dopo 1013 h di ageing (in blu)

Quanto detto per le patine con 100% di carbonato può essere esteso alla formulazione 50-50% carbonato-caolino (CAL5 e CL5), per la quale lo spolvero delle cariche risulta ancora più pronunciato rispetto al caso precedente. Al contrario di quanto succedeva con i campioni CAL1 e CL1, lo spolvero maggiore si ha nel caso della serie collata. È da sottolineare che la spalla dei carbonili a 1730 cm^{-1} è maggiormente visibile nel caso della patina applicata su supporto non collato (fig. 6.13).

La presenza dell'ottico non modifica gli spettri rispetto ai campioni che ne sono privi nemmeno durante l'invecchiamento: non si formano infatti nuovi picchi e non sono visibili *shift*, probabilmente a causa delle piccole quantità in cui è aggiunto (2,5% della patina).

Per evidenziare differenze nel degrado dei campioni è stata fatta anche una valutazione quantitativa sui picchi dei carbonili, nella regione tra 1700 e 1780 cm^{-1} , determinando il loro aumento col procedere dell'invecchiamento. La misura è stata relativa, ovvero sono state calcolate le differenze dell'intensità dei picchi al tempo 0 e dopo 1013 ore di trattamento termico. I risultati sono riportati in figura 6.14 ed evidenziano come la formazione dei C=O dovuti al degrado sia maggiore nei casi del lattice applicato su supporto cellulosico, con poche differenze tra collato e non (CAL e CL rispettivamente). Le carte patinate (CAL1,CL1,CAL5,CL5), per quanto riscontrabile con quest'indagine, si discostano solo leggermente dalla cellulosa,

collata o meno (CA o C), e non ci sono grandi differenze in presenza dell'ottico (CAL1o, CL1o, CAL5o, CL5o). Traendo una conclusione da ciò si può sostenere che l'aumento nella formazione dei gruppi carbonilici, principali indicatori di un degrado del materiale, sia dovuto in maniera preponderante alla presenza del lattice.

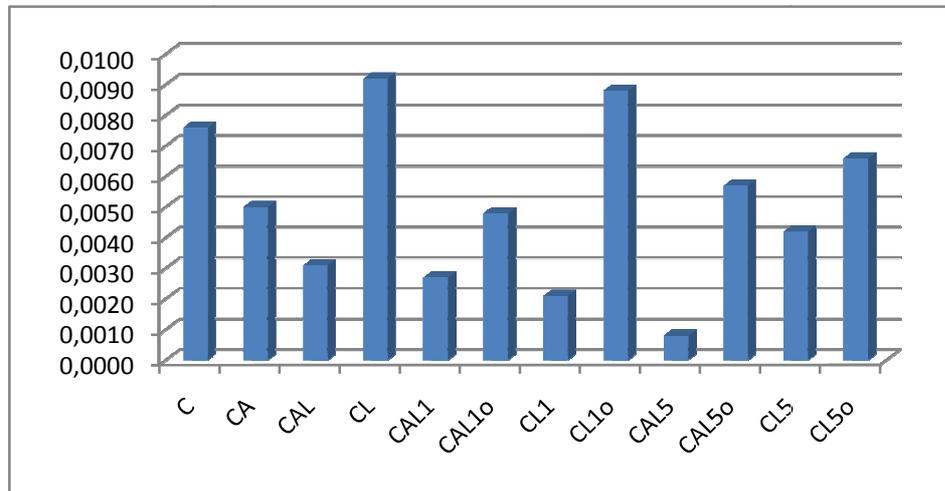


Figura 6.14. Differenza d'intensità dei picchi dei carbonili al tempo 0 e dopo 1013h di invecchiamento, misurati a 1730 cm^{-1}

Carte patinate – lato non patinato

L'analisi ATR-IR è stata usata anche per osservare le variazioni nel retro non patinato del foglio, allo scopo di verificare se la presenza di lattice o patina su un verso avessero influenza durante il degrado ed, in tal caso, di quale tipo.

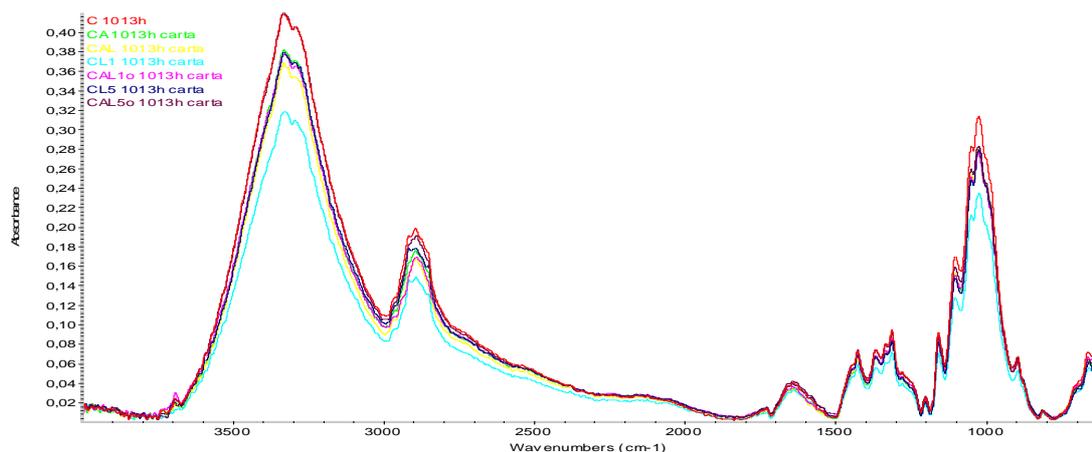


Figura 6.15. Spettri IR dei lati non patinati di alcuni dei campioni analizzati

In figura 6.15 sono stati riportati alcuni degli spettri dei campioni analizzati, che mostrano chiaramente come non ci siano né *shift* né formazione di nuovi picchi rispetto a quelli presenti nella cellulosa base. Le differenze di intensità dei picchi caratteristici della cellulosa sono dovute ad una diversa profondità che la radiazione IR raggiunge nei diversi campioni.

In tutti i casi, a fine trattamento termico, il degrado del supporto è evidenziabile grazie alla banda tra 1700-1800 cm^{-1} , tipica dei carbonili. Si è dunque deciso di valutarne la differenza di intensità rapportando il valore finale a quello iniziale per tutti i campioni delle serie, come è stato fatto per il lato patinato (fig. 6.16).

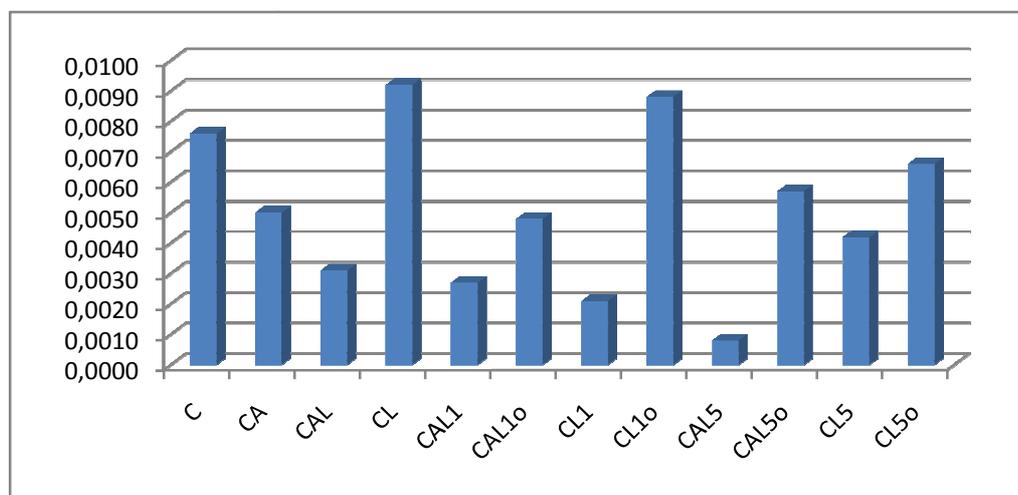


Figura 6.16. Differenza d'intensità dei picchi dei carbonili al tempo 0 e dopo 1013h di invecchiamento, misurati a 1730 cm^{-1} per il retro non patinato dei campioni

Da questa valutazione si può innanzitutto notare che la collatura preserva la cellulosa da una più consistente formazione di carbonili ed infatti anche le carte patinate su supporto con AKD (CAL e CAL5) hanno un degrado generalmente minore (o molto simile nel caso di CAL1) rispetto all'equivalente non collato (CL e CL5). Questo potrebbe essere spiegato con il fatto che la collatura va a saturare le porosità della cellulosa, rendendola meno assorbente e di conseguenza facendo in modo che la patina rimanga effettivamente un rivestimento superficiale e non penetri nel supporto. La degradazione maggiore si ha nel caso del retro del campione su cui sia stato applicato il solo lattice se il supporto è privo di AKD. Ciò potrebbe essere dovuto ad una imbibizione della cellulosa dal momento che essa è un materiale altamente igroscopico ed il polimero è una dispersione acquosa al 50%. La carta

collata incorre in misura minore nella formazione dei carbonili in quanto “isolata” dal lattice. Le carte che presentano sul fronte lo sbiancante ottico mostrano sul retro una formazione di carbonili, e dunque un degrado, maggiore di quello dei campioni CAL1, CL1, CAL5 e CL5. Dal momento che ciò non è così evidente nel lato patina si suppone che lo sbiancante tenda a migrare verso l’interfaccia carta-patina e diventi perciò un elemento di degrado per la cellulosa stessa.

Invecchiamento UV

Anche per quanto riguarda l’invecchiamento UV la spettroscopia ATR-IR è stata usata per monitorare l’*ageing* ed i risultati sono mostrati in figura 6.17

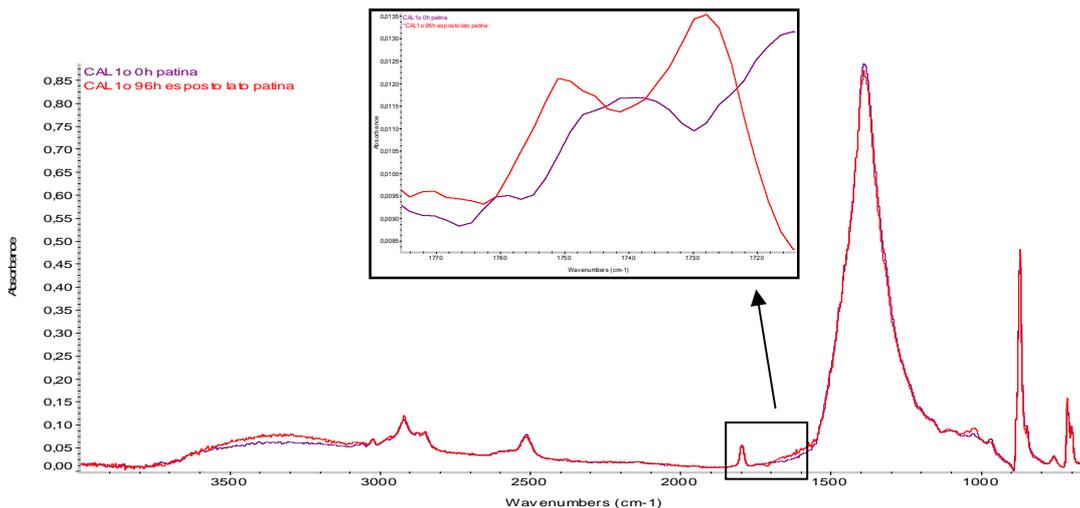


Figura 6.17. Spettro IR del lato esposto del campione CAL1o prima dell’invecchiamento UV (in viola) ed al termine (in rosso)

Dopo 96 ore di esposizione alla radiazione UV non si notano grandi differenze nello spettro del campione CAL1o, fatta eccezione per un leggero innalzamento della banda dei carbonili ed un abbassamento di quella del carbonato. Per verificare che percentuale del degrado sia responsabilità dello sbiancante, è stato fatto un confronto con il campione equivalente senza ottico, CAL1, invecchiato anch’esso sotto radiazione luminosa. Questo non mostra grandi differenze con il campione CAL1o, anche in seguito all’invecchiamento. Dunque dall’analisi infrarossa non si percepiscono differenze tra i due campioni.

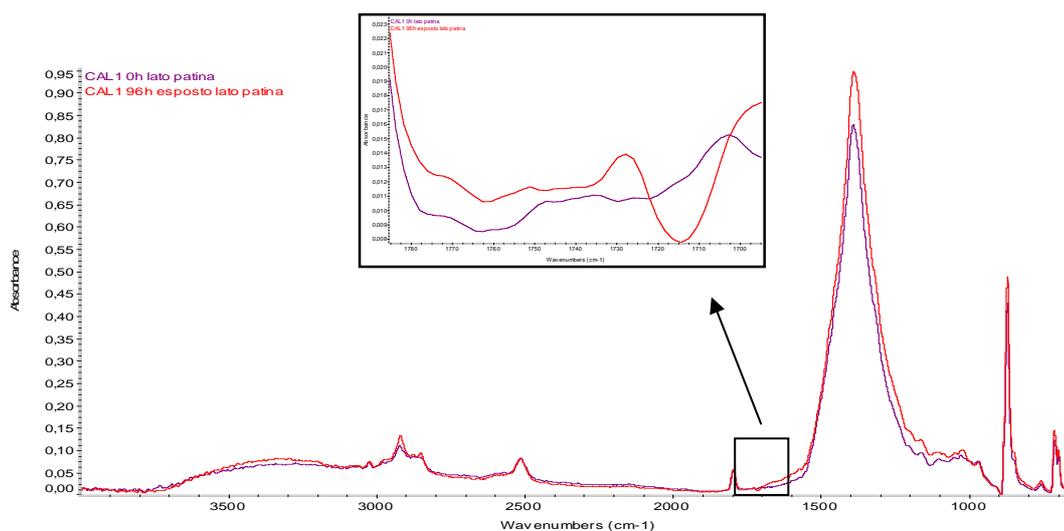


Figura 6.18. Spettro IR del campione CAL1 non invecchiato (in viola) ed invecchiato con radiazione UV per 96h (in rosso)

Il retro del campione, non patinato, mostra uno spettro costante nel tempo ed in cui non sono visibili picchi dei carbonili: si ipotizza quindi che il degrado interessi solo la parte esposta alla radiazione UV e non si propaghi all'interno della cellulosa. Anche la frazione del foglio non esposta alla luce UV non mostra variazioni nello spettro, né sul lato patina né sul verso.

6.4 La colorimetria

I campioni al tempo 0

L'indagine colorimetrica è stata fatta innanzitutto per confrontare il colore, nel senso lato del termine, nelle diverse serie di campioni e per fare ciò sono stati valutati i parametri luminosità L^* , saturazione C^* , tinta h e grado di bianco WI prima dell'invecchiamento.

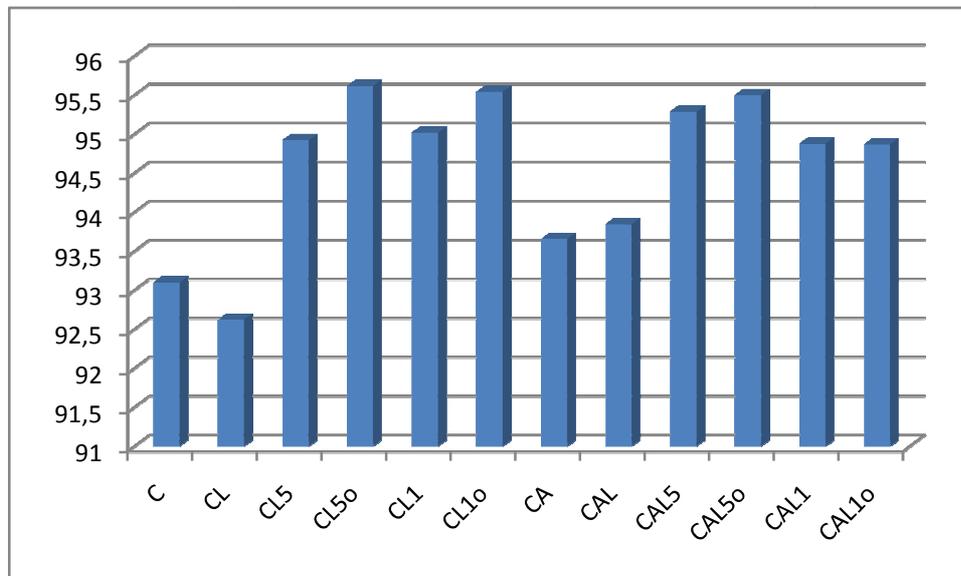


Figura 6.19. Valori di luminosità per i campioni al tempo iniziale: nelle colonne azzurre sono evidenziate le carte patinate, in quelle blu le patine con l'aggiunta di sbiancante ottico.

Per quanto riguarda la **luminosità**, le differenze tra supporto collato e non collato non sono molto pronunciate e risultano più visibili nel confronto C-CA piuttosto che nelle carte patinate. L'applicazione del lattice, soprattutto nel caso del supporto non collato, comporta un abbassamento della luminosità rispetto alla sola cellulosa, indicativo del fatto che il campione riflette meno luce ed è reso più opaco dalla presenza del polimero. Il parametro L^* risulta essere molto elevato nei casi delle carte patinate, in misura maggiore per le carte che hanno 50-50% carbonato di calcio e caolino, che il supporto sia collato o meno (CAL5 e CL5). Il merito di ciò è della patina, che si presenta come una superficie liscia e compatta, ed in particolare dei pigmenti che riflettono la luce incidente. Inoltre, il caolino delaminato usato nelle patine ha alto indice di rifrazione, per cui migliora il parametro della luminosità [32] ed il grado di bianco (come si vedrà più avanti). Nelle carte che possiedono lo

sbiancante ottico (CAL50, CL50, CAL1 e CL10) i valori di brillantezza sono ancora maggiori dal momento che esso è una sostanza fluorescente e quindi, a parità di luce incidente, riflette una quantità di luce maggiore rispetto alle carte che ne sono prive.

La **saturatione** è stata valutata insieme alla tinta per dare un'idea più completa del colore dei diversi campioni. Nella figura 6.20 è stato riportato un cerchio colorimetrico che descrive il significato di ogni parametro così da permettere un'immediata attribuzione del colore ai campioni.

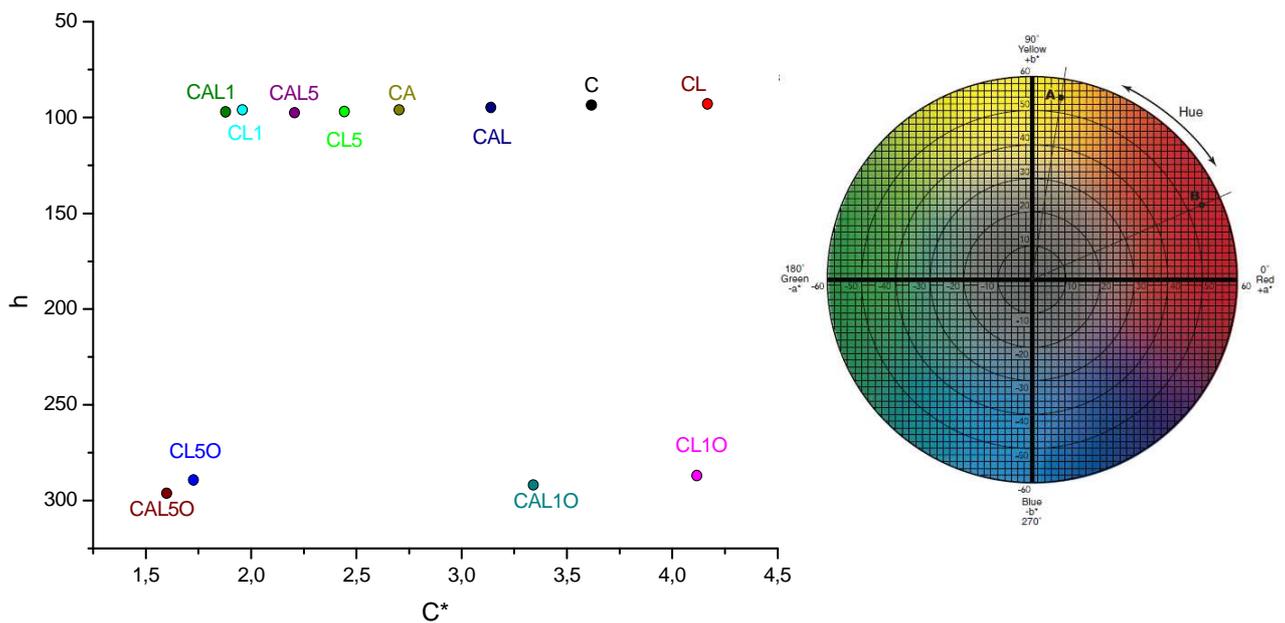


Figura 6.20. A sinistra: grafico h vs C^* per tutti i campione a t_0 ; a destra cerchio colorimetrico: Immagine da http://www.xrite.com/documents/literature/en/L10-001_Understand_Color_en.pdf

Come si può vedere le carte patinate con l'aggiunta dello sbiancante ottico hanno valori di tinta molto alti (circa 300), tendenti verso il blu-violetto, più o meno saturo a seconda della composizione della patina: quelle che hanno solo carbonato di calcio mostrano una colorazione più saturo rispetto a quelle che presentano anche caolino. Per quanto riguarda gli altri campioni, possiedono tutti valori di h piuttosto simili, oscillanti intorno ad una colorazione tendente al giallo ($h \approx 100$): questo indica che le serie prive di sbiancante presentano una colorazione più calda rispetto alle carte con l'ottico. Il parametro della saturazione mostra come le carte patinate siano molto più vicine al grigio piuttosto che al colore puro (che in tal caso sarebbe un giallo). D'altra

parte il valore di h per la cellulosa è leggermente più alto di quello della carta collata mentre la saturazione per quest'ultima è minore. L'applicazione del lattice (CL) aumenta ancora di più i valori di C^* , rendendo il campione di partenza "più giallo" della sola cellulosa.

Il **grado di bianco** raggiunge valori molto alti nel caso delle carte che abbiano lo sbiancante ottico (CAL5o, CL5o, CAL1o, CL1o), sia che queste siano collate o meno. Infatti la funzione di questo tipo di additivo è proprio quella di aumentare il valore di WI.

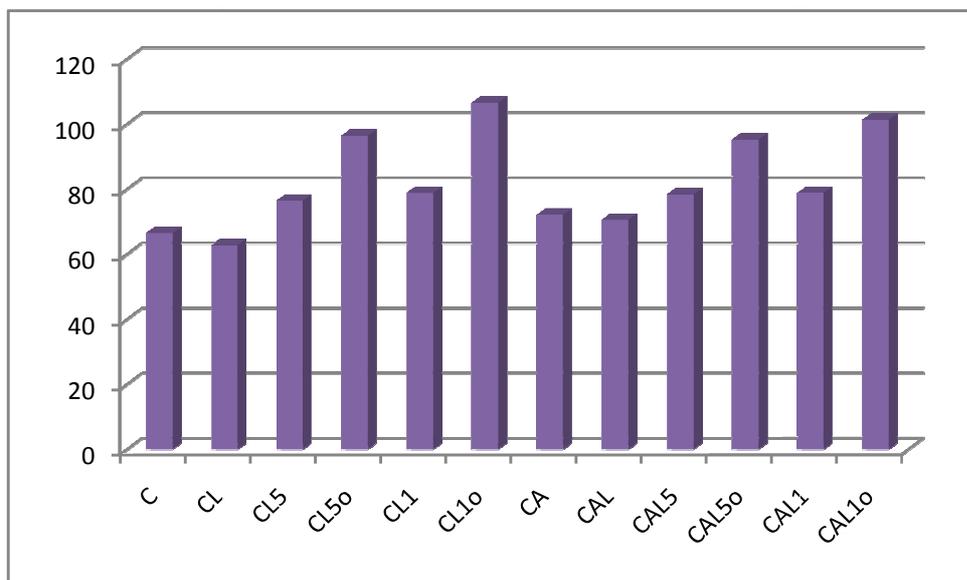


Figura 6.21. a) Valori di WI per i campioni al tempo 0. Evidenziate con diverse gradazioni di colore si vedono le formulazioni con e senza ottico (le prime in colorazioni più chiare, le seconde più scure).

Dal grafico in figura 6.21 si può vedere come il più alto valore di WI si ottenga per la formulazione cellulosa-lattice-100% carbonato di calcio-sbiancante ottico (CL1o), seguita dal campione con i medesimi componenti e l'aggiunta di AKD (CAL1o). Il più basso valore di WI è stato ottenuto nel caso di CL, ovvero del supporto cellulosico con il lattice, e lo stesso con AKD è solo leggermente più alto.

Questo era stato riscontrato anche nel grafico C^* vs h ed è spiegabile con il fatto che il lattice ha una propria saturazione che va ad aggiungersi a quella della carta, rendendo il colore sempre meno bianco. Dal grafico in fig. 6.21 è possibile vedere il contributo del lattice alla saturazione attraverso il confronto dell'andamento del

parametro C^* per la carta (nero), il lattice applicato su vetrino (giallo) e la carta con il lattice (rosso).

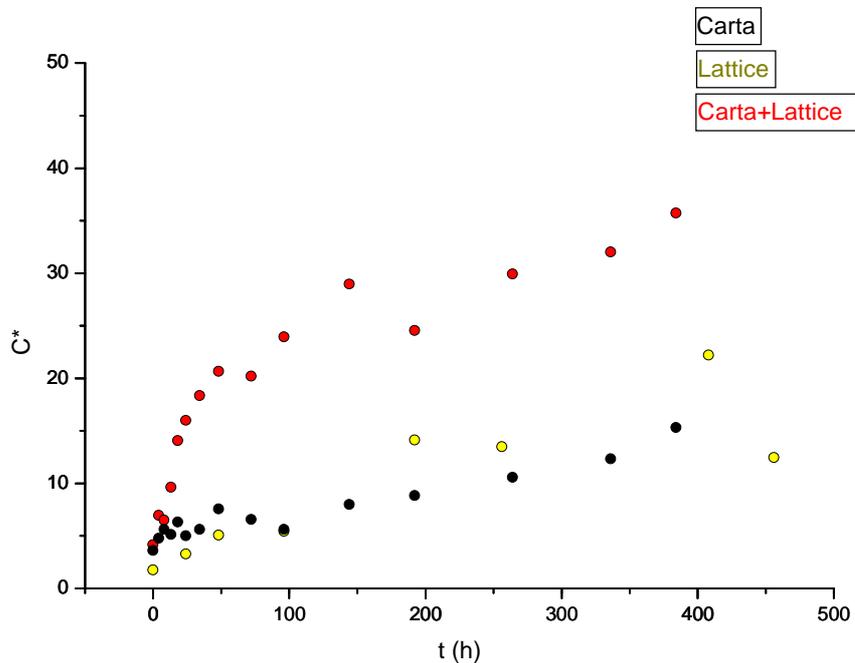


Figura 6.22. Grafico C^* contro il tempo di invecchiamento per la carta (in nero), il lattice applicato su vetrino (in giallo) e la carta con il lattice (in rosso)

Considerando le patine non applicate su cellulosa, dai dati colorimetrici della formulazione 50-50% carbonato e caolino (fig. 6.23) si può osservare che questa ha una colorazione bianco-verdastra ($h \approx 150$) con bassissimi valori di saturazione ($C^* \approx 1$) quando applicata su vetrino, mentre ha valori di h più bassi ($h \approx 100$) ed una saturazione più alta ($C^* \approx 2$) se stesa su supporto cellulosico, collato o meno (CAL5 e CL5, rispettivamente). Questo è molto probabilmente imputabile all'influenza del supporto e all'interazione tra le componenti. Osservando il parametro della luminosità si notano differenze notevoli tra le stesure su vetrino e le carte, quindi probabilmente L^* risente molto della differenza di supporto. Dunque le considerazioni su questo parametro devono essere prese in senso relativo, confrontando vetrini con vetrini e carte con carte.

La patina appena descritta ma con l'aggiunta di sbiancante ottico (CAL5o e CL5o) ha una tinta bianca tendente al blu-violetto ($h \approx 270$), molto più satura e luminosa rispetto a quella priva di additivo e questo potrebbe nascondere la componente giallastra della carta stessa che, patinata con questa formulazione mantiene una

colorazione bianco-bluastro. Le carte che hanno questa patina mostrano infatti un aumento dei valori di L^* , h e C^* rispetto alla formulazione priva di additivo. La patina con 100% di carbonato di calcio (CAL1 e CL1) esibisce una luminosità più bassa rispetto alla formulazione con anche il caolino, ma possiede una tinta più bluastro ($h \approx 100$) rispetto a quest'ultima con una colorazione di partenza più saturata. Dunque il colore di questa patina viene percepito come "più bianco" rispetto a quello della formulazione 50-50% carbonato-caolino. L'aggiunta dell'ottico (CAL1o e CL1o) causa un leggero spostamento verso il violetto ($h \approx 300$) ed una saturazione maggiore, tali per cui questa è la patina che visivamente risulta più bianca, come si è visto nella valutazione del WI.

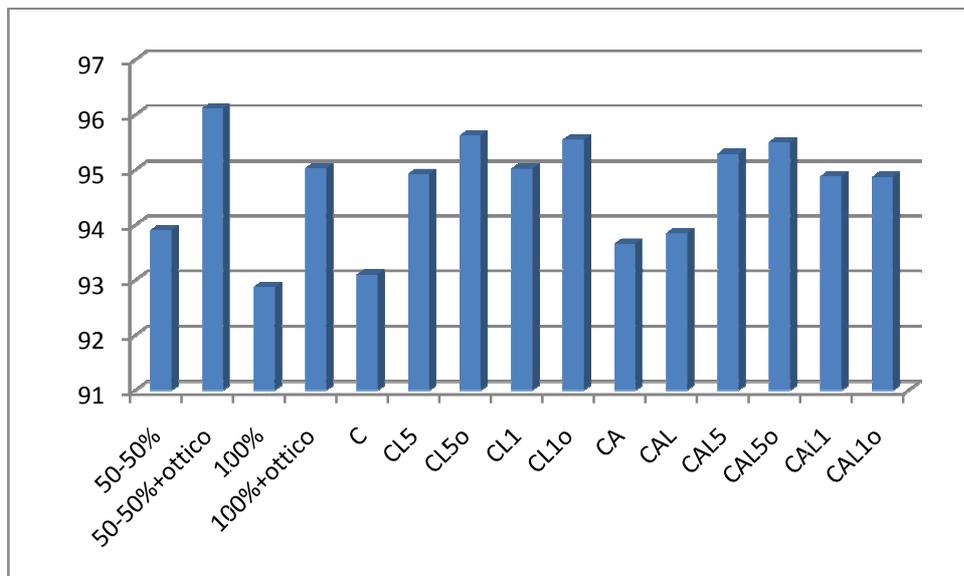


Figura 6.23. Grafico del parametro L^* al tempo 0 per le patine stese su vetrino (in rosso, verde chiaro, blu e ciano) e le carte patinate

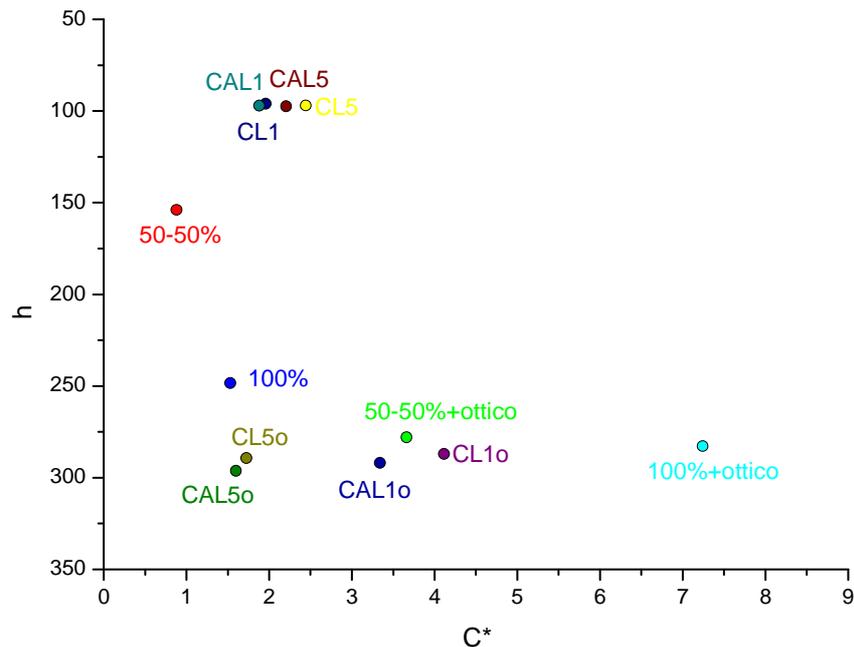


Figura 6.24. Grafico C^* vs h al tempo 0 per le patine stese su vetrino (in rosso, verde chiaro, blu e ciano) e le carte patinate

La presenza dell'ottico, che non è stata riscontrata con l'analisi IR, è visibile invece grazie alla colorimetria. Osservando lo spettro di riflettanza è possibile notare che la cellulosa e la carta patinata hanno uno spettro privo di picchi, leggermente al di sotto del 100% di riflettanza perché non si tratta di un bianco puro.

Tutte le carte patinate oggetto di questo studio hanno comunque una riflettanza maggiore di quella della sola cellulosa e ciò conferma quanto riscontrato nel grafico in fig. 6.21 dal quale si evinceva che la patina rende più bianco il campione rispetto alla cellulosa.

D'altra parte la carta patinata con l'aggiunta di ottico ha un picco evidente a 434 nm, che si riscontra anche dalle misure colorimetriche delle stesure di sbiancante su vetrino. Questo picco è il risultato del fenomeno della fluorescenza per il quale l'ottico assorbe la radiazione nell'UV e riemette nel visibile, a lunghezze d'onda verso il blu-violetto.

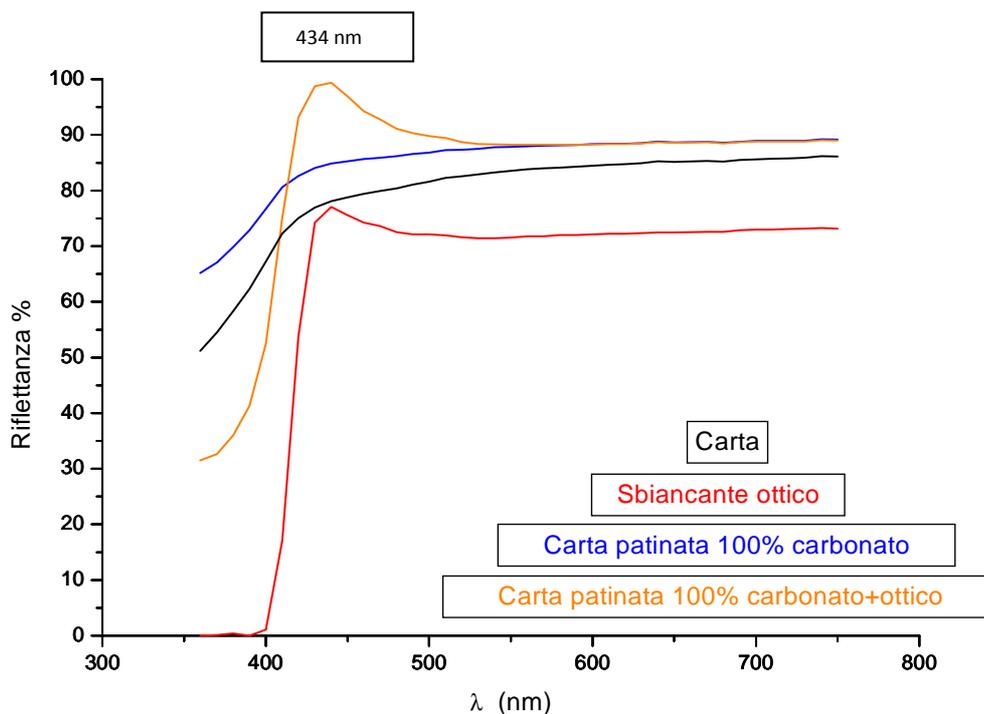


Figura 6.25. Spettro in riflettanza della sola cellulosa (in nero), dello sbiancante applicato su vetrino (in rosso), della carta patinata con 100% di carbonato (in blu) e di quest'ultima con l'aggiunta dell'ottico (in arancione)

L'invecchiamento termico

L'invecchiamento è stato valutato da un punto di vista colorimetrico attraverso l'esame dei parametri L^* , C^* e ΔE^* . Osservando i dati si è notata una certa regolarità negli andamenti, come era stato suggerito dalla sperimentazione precedente (capitolo 4): la luminosità ha andamento decrescente mentre saturazione e variazione di colore hanno uno sviluppo crescente: si è, pertanto, deciso di simulare matematicamente i *trend*.

Da quanto è noto sulla degradazione della cellulosa [60, 97] e da esperienza diretta si ricava che la sola reazione idrolitica non ha praticamente effetto sulle variazioni di colore: se infatti si espone una carta bianca ai fumi di HCl a temperatura ambiente essa si degrada fino all'LODP senza cambiare colore. Considerando anche le condizioni di *ageing* (temperatura controllata; assenza di acidi, basi e metalli pesanti; eliminazione delle sostanze organiche volatili emesse durante il processo), la

reazione di degrado responsabile del viraggio del colore della carta sembra essere l'ossidazione. Per descrivere questa realtà si è testata inizialmente come funzione di *fitting* una cinetica di 1° ordine, del tipo:

$$y=a(1-e^{-bx})+c \quad \text{[eq. 15]}$$

Il risultato è buono dal punto di vista dell' R^2 ¹⁰ ma poco adatto alla situazione in esame: infatti il valore di a rappresenta l'asintoto della funzione e, per i campioni analizzati per questa tesi, il *fitting* sembra indicare che questo sia già stato raggiunto. Questo tuttavia è lontano dalla realtà, dal momento che la degradazione della cellulosa è distante dal raggiungimento dell'LODP (capitolo 6.5) ed i campioni continuano il loro ingiallimento in stufa.

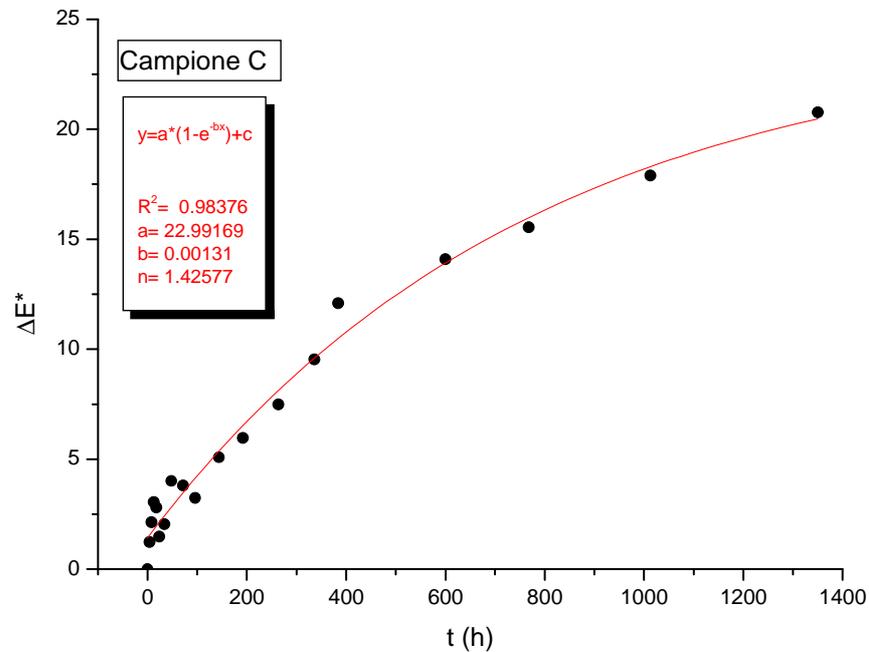


Figura 6.26. Fitting dei punti sperimentali del campione C per il parametro ΔE^* con la funzione n° 14

In tutti i casi si distinguono abbastanza chiaramente due processi, motivo in più per cui probabilmente la [eq. 15] non è adatta, e si è supposto che siano dovuti al fatto che inizialmente la reazione sia superficiale, mentre dopo un determinato tempo,

¹⁰ Il valore di R^2 quantifica la bontà di un *fitting* ed è un numero compreso tra 0 e 1. Si calcola dalle discrepanze tra i valori sperimentali e quelli teorici. Il fitting è tanto migliore quanto più R^2 è vicino a 1.

diverso a seconda del campione, l'ossidazione diffonde all'interno e sia percepita dall'analisi colorimetrica grazie alla degradazione della superficie. La prima reazione è veloce oltre che superficiale mentre la seconda è più lenta e rappresenta lo stadio limitante la velocità di reazione. La diffusione è un processo complesso da descrivere, soprattutto per un materiale eterogeneo come la cellulosa ed ancor più per la carta patinata (la legge di Fick¹¹ ad esempio prevede una variazione anche nello spazio). Per semplificazione si ipotizza un doppio processo esponenziale ed inizialmente si è provato a *fit* i dati con la stessa funzione precedentemente presentata ma doppia, del tipo:

$$y = a(1 - e^{-bx}) + c(1 - e^{-dx}) \quad \text{[eq. 16]}$$

Il *fitting* in questo caso non converge: una delle due reazioni è molto lenta e dunque l'intero processo è ben lontano dal completamento. Al fine di esprimere questa considerazione in termini matematici è stato sviluppato in serie di McLaurin il contributo della reazione più lenta, bloccandosi al primo ordine ed ottenendo la funzione:

$$y = n(1 - e^{-kx}) + Ax \quad \text{[eq. 17]}$$

Si è visto dai *fitting* dei punti sperimentali che lo sviluppo al secondo ordine non porta un contributo rilevante dal momento che il parametro è molto basso, quindi si è ritenuto opportuno fermarsi al primo ordine, in modo anche da avere un parametro, peraltro poco significativo, in meno.

Questa approssimazione permette di simulare una qualunque funzione polinomiale continua e derivabile, conferendo parametri che permetteranno di confrontare le curve colorimetriche dei diversi campioni, senza entrare nello specifico di processi che richiederebbe analisi più approfondite per essere correttamente descritti. Il *fitting* con la funzione [eq. 17] converge ed ha buoni valori di R². Questa funzione descrive un andamento in cui ci sono una reazione veloce espressa da un andamento esponenziale ed una lenta rappresentata da un *drift* lineare. Si ipotizza che i due

¹¹ $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$

processi siano simultanei, indipendenti e non consecutivi: se così non fosse l'andamento sarebbe sigmoidale, a meno che il primo processo non sia decisamente più veloce rispetto all'altro.

Grazie alla funzione [eq. 17] per il processo esponenziale (primo termine dell'espressione) si possono ricavare i parametri che descrivono la velocità (k) e l'entità della variazione (n). Il secondo processo, che si suppone essere diffusivo, è modellabile con una retta in maniera approssimata, dal momento che questo tenderà a saturazione. Dunque dalla seconda parte della funzione modellante si ottiene un unico valore di variazione in cui non è possibile distinguere la velocità dall'ampiezza della trasformazione (A).

Le considerazioni esposte per la funzione [eq. 17] valgono per gli andamenti crescenti (C^* e ΔE^*); per la luminosità che invece ha un *trend* decrescente si è partiti dalle stesse premesse cercando una funzione che, dal punto di vista cinetico, modellasse le stesse dinamiche di degradazione. In una cinetica del primo ordine, data la reazione $A \rightarrow B$, l'aumento di B segue la legge:

$$B = a^{\circ} (1 - e^{-kt}) \quad \text{[eq. 18]}$$

mentre la variazione di A (diminuzione) sarà descritta dall'espressione:

$$A = a^{\circ} (e^{-kt}) \quad \text{[eq. 19]}$$

Per $t=0$, $A=a^{\circ}$ e $B=0$; mentre per $t \rightarrow \infty$, $A \rightarrow 0$ e $B \rightarrow a^{\circ}$.

Nel caso in esame, il parametro valutato è la luminosità L^* : essa non tende a zero quando t tende all'infinito, bensì tende ad un valore $L^{(inf)}$, non noto.

Pertanto, la legge cinetica che descrive la variazione della luminosità sarà meglio rappresentata da una legge del tipo:

$$L^* = L^0 (e^{-kt}) + L^{inf} (1 - e^{-kt}) \quad \text{[eq. 20]}$$

Dal momento che, come si è visto per gli altri parametri, sono presenti due processi è necessario anche in questo caso sviluppare in serie di McLaurin il contributo del

processo lento. Dunque la funzione con cui viene modellato l'andamento di L^* diventa:

$$L^* = L^0(e^{-kt}) + L^{inf}(1 - e^{-kt}) - At \quad \text{[eq. 21]}$$

Dove:

L^0 indica il valore iniziale di luminosità;

L^{inf} l'asintoto della prima parte della curva;

$$A = L^{inf} \cdot k_2$$

La variazione del processo esponenziale, chiamato d'ora in poi n per uniformità con gli altri parametri, è espresso da $L^0 - L^{inf}$.

Le curve dei parametri C^* , L^* e ΔE^* sono state simulate con le cinetiche descritte dalle formule [eq. 17] ed [eq. 21] e sono stati confrontati tutti i campioni all'interno della serie di cui fanno parte. Si ricorda che la variazione di colore ΔE^* dà indicazioni generali sui cambiamenti nei parametri L^* , a^* e b^* mentre C^* permette di considerare l'ingiallimento in termini di saturazione del colore. Poiché questo parametro è legato alla quantità di cromofori presenti, e questi, a loro volta, dipendono dal degrado ossidativo, sembrerebbe esistere una relazione tra la saturazione C^* ed il processo di ossidazione. Quest'ultimo causa la formazione di C=O, -COOH, doppi legami e a lungo andare carbone e dunque viraggio verso il nero, acromatico.

Dunque questo parametro sembra essere il più adatto a descrivere questo degrado, motivo per cui è stato preferito a b^* (coordinata colorimetrica che va dal blu al giallo), giallo e che potrebbe, pertanto, essere parimenti utilizzato per descrivere il fenomeno di ingiallimento. Si riporta a titolo d'esempio il grafico del parametro b^* contro il tempo per i dati della sola cellulosa, per confermare l'affinità dei parametri b^* e C^* .

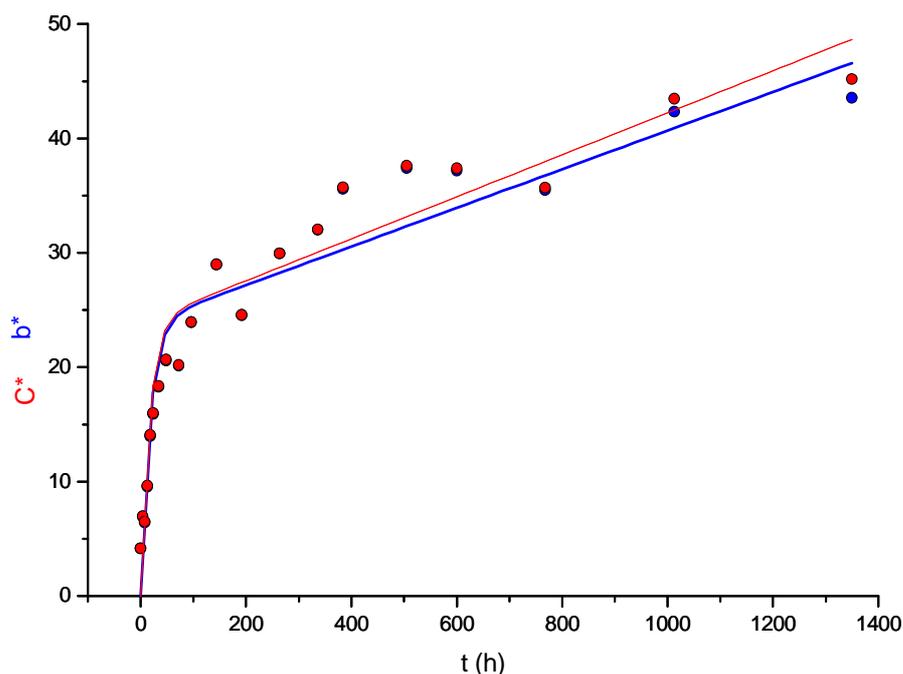


Figura 6.27. Curve dei parametri b^* e C^* modellate con la funzione eq.17 per il campione CL

Tabella 7. Parametri del fitting per il campione CL per i parametri b^* e C^*

| Parametro | n | k | A |
|-----------|-------|-------|-------|
| b^* | 23,80 | 0,057 | 0,017 |
| C^* | 23,89 | 0,060 | 0,018 |

Più difficile è invece trovare una relazione tra il degrado ossidativo e la luminosità. Sarebbero necessarie ulteriori analisi per verificare la relazione tra questo parametro ed i prodotti di degrado che si formano durante l'invecchiamento.

Per ogni campione i punti sperimentali sono stati *fittati* con le funzioni scelte (17 e 21) e sono stati interpretati i parametri della simulazione, servendosi anche delle due funzioni separate che la costituiscono (esponenziale e lineare), calcolate con i valori ottenuti dalla modellazione. Si riportano per dimostrazione i grafici con il *fitting* dei punti sperimentali e le due curve separate solo per il parametro C^* per la serie con 50-50% carbonato di calcio e caolino non collata.

SERIE 50-50% CARBONATO DI CALCIO- CAOLINO: Saturazione, C*

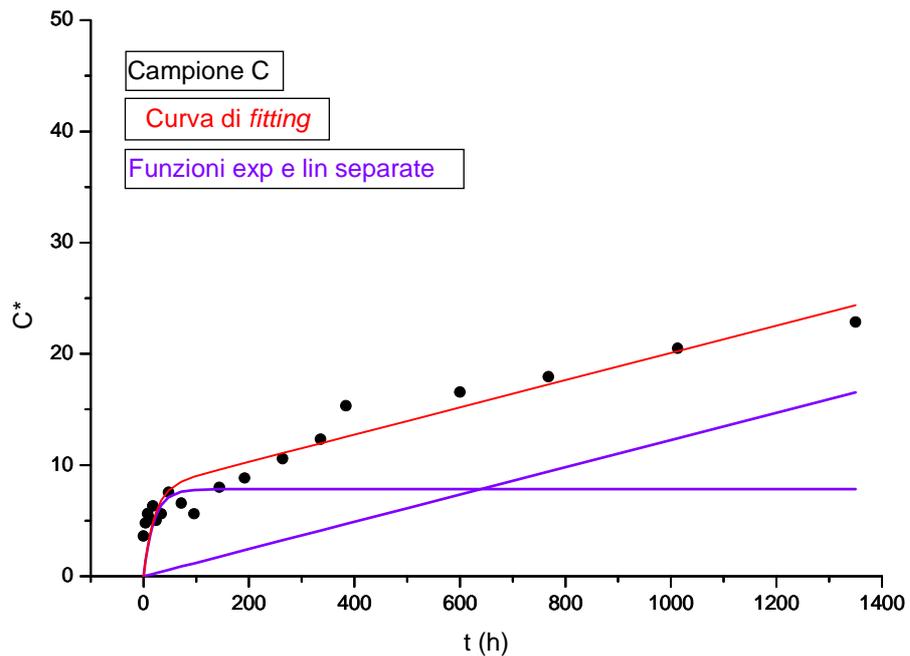


Figura 6.28. Grafico del parametro della saturazione per il campione C: in nero i punti sperimentali, in rosso la curva di fitting ed in viola le funzioni esponenziale e lineare separate

La saturazione mostra come la sola cellulosa degrada termicamente con andamento principalmente esponenziale nelle prime 100 ore, mentre poi la tendenza lineare risulta essere predominante (6.28).

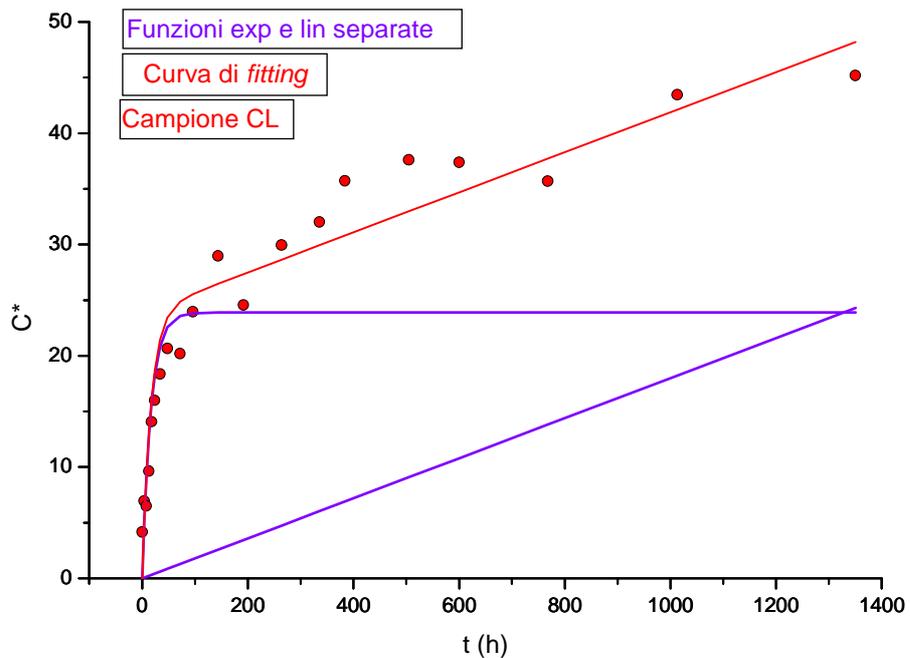


Figura 6.29. Grafico del parametro della saturazione per il campione CL: in rosso i punti sperimentali, in rosso la curva di fitting ed in viola le funzioni esponenziale e lineare separate

La cellulosa su cui sia stato applicato il lattice (CL) mostra un andamento esponenziale predominante per un tempo più lungo rispetto alla sola cellulosa (circa 200 ore).

Questo significa che il processo ossidativo superficiale è più lungo nella carta con il lattice, molto probabilmente perché al degrado della cellulosa si aggiunge quello dello stirene-butadiene, che ha molti siti in cui può avvenire l'ossidazione.

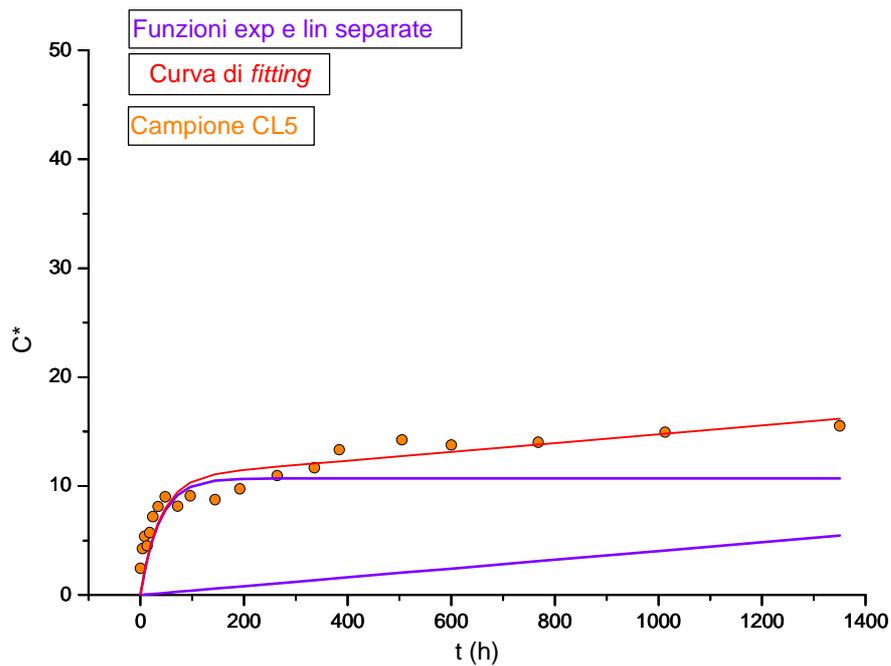


Figura 6.30. Grafico del parametro della saturazione per il campione CL5: in arancione i punti sperimentali, in rosso la curva di fitting ed in viola le funzioni esponenziale e lineare separate

Per quanto riguarda la carta patinata con 50-50% carbonato e caolino (CL5) (fig. 6.30), l'andamento generale della curva mostra una variazione nettamente minore rispetto al campione non patinato (CL). Il processo esponenziale in questo caso è preponderante nelle prime ore, ma è difficile distinguere quando inizi il processo diffusivo; la componente lineare sembra comunque essere predominante a partire dalle 500 ore.

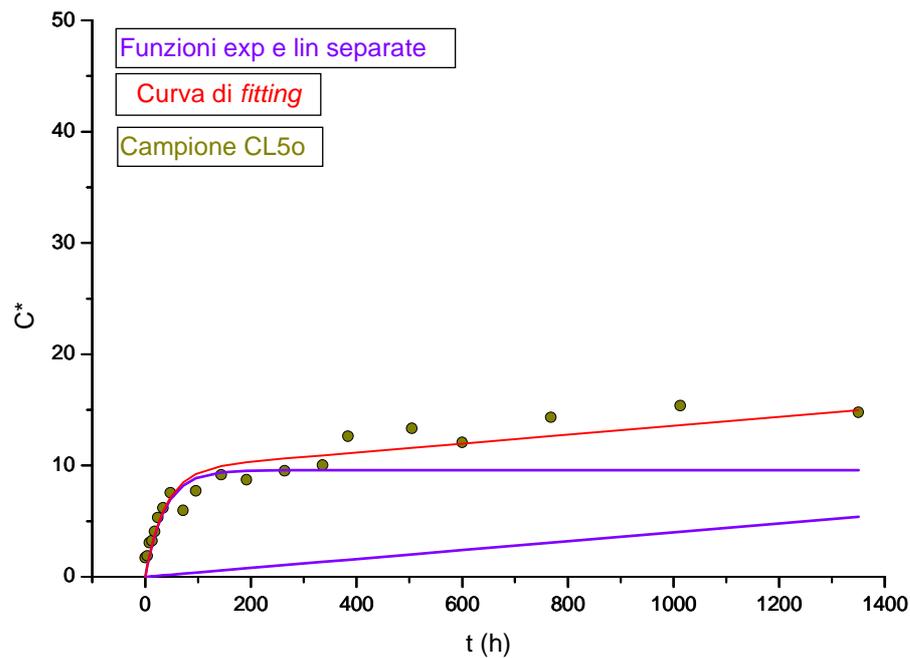


Figura 6.31. Grafico del parametro della saturazione per il campione CL50: in ocr i punti sperimentali, in rosso la curva di fitting ed in viola le funzioni esponenziale e lineare separate

Il campione patinato con la formulazione 50-50% carbonato di calcio-caolino con sbiancante ottico CL50 (fig. 6.31) mostra un andamento molto simile a quello della stessa formulazione priva dell'additivo, con una variazione minore se confrontata con CL ed andamento lineare distinguibile nettamente solo dopo molte ore (oltre 400).

Confrontando tutti i campioni della serie attraverso le loro curve di *fitting*, si osserva che il processo ossidativo sia superficiale che diffusivo è più significativo per il campione CL, ovvero per la cellulosa che abbia una patina di solo lattice. Questo significa che la carta con il lattice è il materiale che si degrada di più e più facilmente, probabilmente perché rispetto alla sola cellulosa viene aggiunto un materiale altamente e facilmente ossidabile e, rispetto alle carte patinate, mancano i pigmenti che stabilizzino il sistema. Come si può vedere dalla tabella 8 la sola cellulosa varia poco (ricavabile dal parametro n) e velocemente (si consideri k) durante il processo superficiale, mentre il processo ossidativo diffusivo risulta dello stesso ordine di grandezza di CL e maggiore rispetto ai campioni patinati con e senza ottico.

Il processo degradativo superficiale (andamento esponenziale) risulta più lento per le carte patinate, mentre l'entità della loro variazione risulta essere maggiore della sola cellulosa e minore di CL.

Valutando il parametro A , coefficiente angolare della retta che modella il processo di diffusione, si osserva che per le carte patinate (CL5 e CL5o) questo è minore rispetto alla sola cellulosa (C) ed alla carta su cui sia stato applicato il lattice (CL). Ciò suggerisce che quest'ultima reazione sia più rapida nei primi campioni della serie piuttosto che nelle carte patinate, ma non è possibile sapere, a causa della funzione stessa, se il motivo di ciò sia una velocità di reazione maggiore o una maggior disponibilità di siti da degradare. Si suppone che la velocità per la sola cellulosa sia influenzata dal fatto che sono due le facce interessate dal degrado superficiale e dunque il *bulk* sia più facilmente raggiungibile, mentre gli altri campioni sono tutti monopatinati e presentano un solo lato di cellulosa esposto. Inoltre, quando presente da solo sul supporto, il lattice può diffondere facilmente all'interno della carta aumentandone il degrado, mentre in patina rimane maggiormente vincolato ai pigmenti che, costituendo anche una riserva alcalina, stabilizzano il sistema. Lattice e pigmenti sembrano insieme proteggere la cellulosa, o almeno la patina, dal degrado ossidativo, facendo diminuire la velocità e l'ampiezza della degradazione.

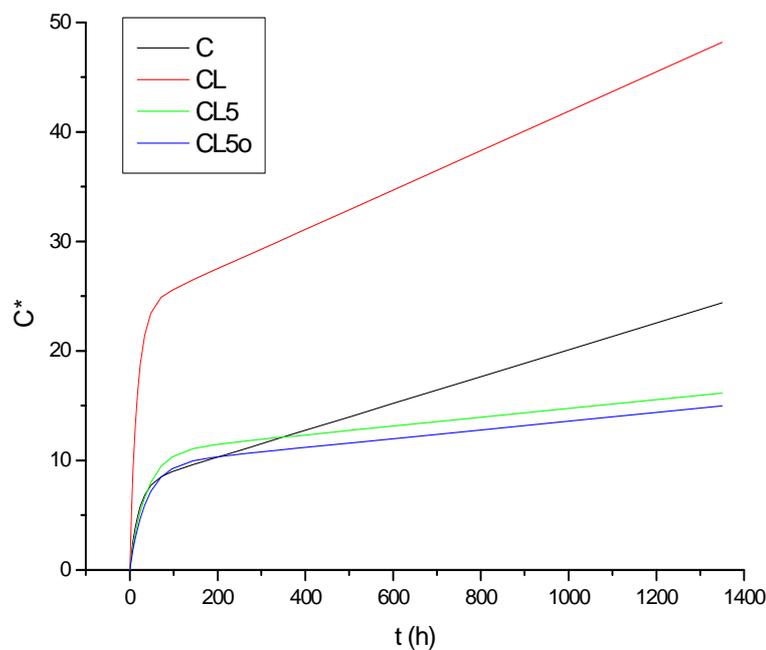


Figura 6.32. Curve di fitting del parametro C^* per tutti i campioni della serie con 50-50% carbonato e caolino

Tabella 8. Parametri di fitting della saturazione per i campioni della serie 50-50% carbonato e caolino

| Campione | N | k | A |
|----------|-------|---------|---------|
| C | 7,84 | 0,05 | 0,01225 |
| CL | 23,89 | 0,0603 | 0,018 |
| CL5 | 10,71 | 0,02714 | 0,00404 |
| CL5o | 9,58 | 0,027 | 0,004 |

Luminosità, L*

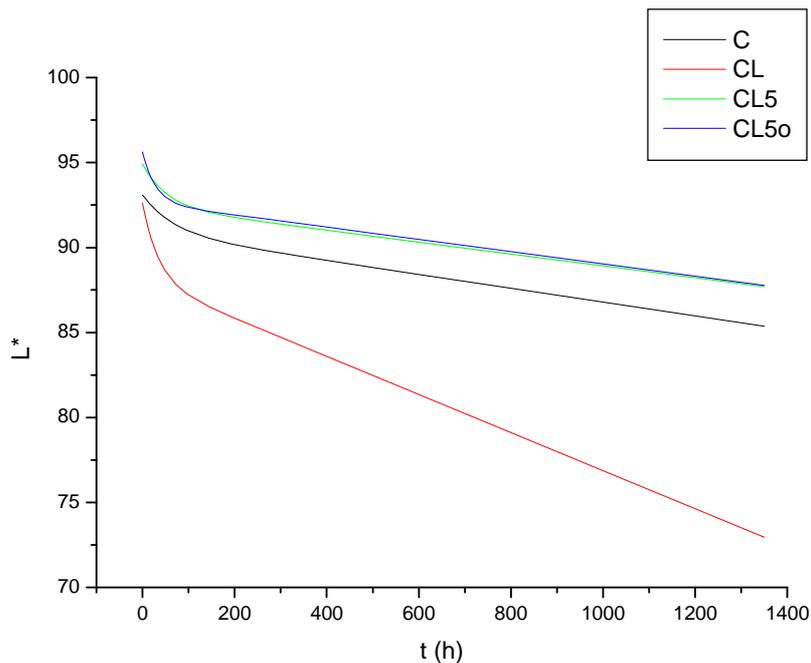


Figura 6.33. Curve di fitting del parametro L* per tutti i campioni della serie con 50-50% carbonato e caolino

Tabella 9. Parametri di fitting della luminosità per i campioni della serie 50-50% carbonato e caolino

| Campione | n | k | A |
|----------|------|---------|---------|
| C | 2,23 | 0,01479 | 0,00408 |
| CL | 4,55 | 0,0285 | 0,0112 |
| CL5 | 2,5 | 0,01913 | 0,0035 |
| CL5o | 2,98 | 0,0357 | 0,0036 |

La luminosità varia in misura maggiore per la carta con il lattice nel processo superficiale; d'altra parte il processo è più lento se si paragona CL alla carta patinata con lo sbiancante ottico. Questo suggerisce che lo sbiancante abbia molta influenza sulla luminosità, anche se questo vale solo per il processo superficiale, in quanto

CL5o ha valori bassi di A. La sola cellulosa ha una diminuzione di L* minore e più lenta rispetto agli altri campioni della serie, mentre il processo diffusivo (così come si è visto anche per la saturazione) risulta più pronunciato. La carta patinata senza lo sbiancante ha comportamento simile a quella che lo possiede per quanto riguarda il processo diffusivo, mentre superficialmente tende a variare meno e meno velocemente sia di CL5o che della carta con il lattice. Quest'ultima ha valori di costante cinetica intermedi tra CL5o e CL5: ciò potrebbe essere dovuto a diversi meccanismi di degradazione. Mentre da una parte la carta patinata con l'ottico subisce una riduzione di L* dovuta al degrado dell'additivo, CL abbassa la sua luminosità a causa dell'imbrunimento più spinto (come si evince dalla saturazione e, si vedrà più avanti, dalla tinta)..La carta patinata senza sbiancante, non possedendo l'additivo, causa di degrado, risente dell'influenza del lattice, ma solo in maniera ridotta, grazie alla presenza dei pigmenti che rendono la superficie molto liscia e compatta, riempiendo gli interstizi tra le fibre e tra le particelle del lattice stesso. La luminosità quindi per il campione CL5 diminuisce in misura minore rispetto a CL e a CL5o.

Differenza di colore, ΔE^*

Considerando il ΔE^* si valuta la totale variazione del colore del campione, che comprende i parametri L*, a* e b*. È possibile notare che il processo superficiale è più veloce e più incisivo nel caso del lattice applicato sulla carta. Seguono poi nell'ordine di escursione della degradazione le carte patinate ed infine la sola cellulosa. Per quanto riguarda invece la costante cinetica, le carte patinate degradano molto velocemente, anche più della cellulosa con il lattice, o comunque con valori paragonabili ad essa. Per quanto concerne invece il processo diffusivo, la carta con il lattice torna ad essere il campione che ha i valori maggiori, seguita dalla cellulosa ed infine dalle carte patinate.

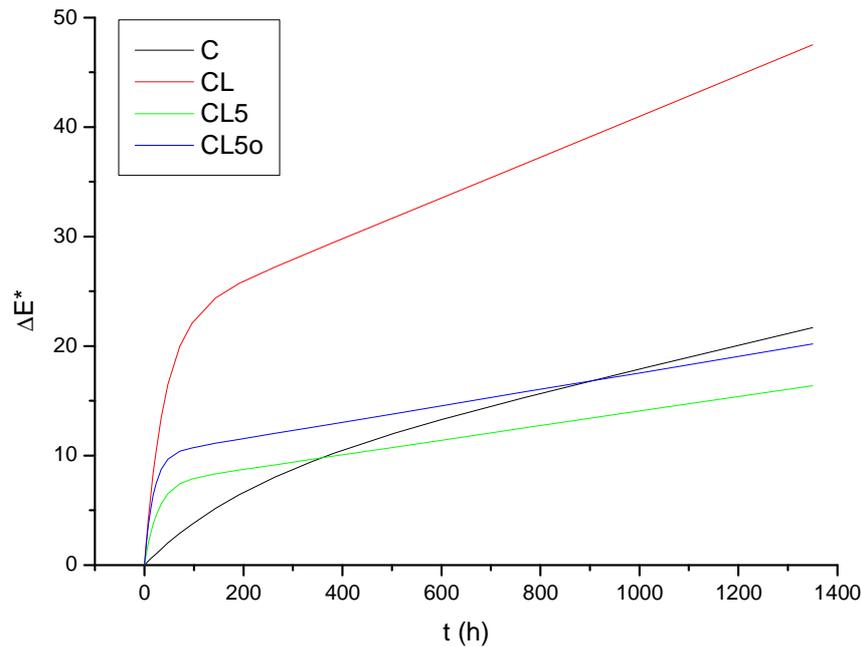


Figura 6.34. Curve di fitting del parametro ΔE^* per tutti i campioni della serie con 50-50% carbonato e caolino

Tabella 10. Parametri di fitting della variazione di colore per i campioni della serie 50-50% carbonato e caolino

| Campione | N | k | A |
|----------|--------|---------|---------|
| C | 7,25 | 0,00482 | 0,01071 |
| CL | 22,32 | 0,02509 | 0,01867 |
| CL5 | 7,417 | 0,03771 | 0,00664 |
| CL5o | 10,035 | 0,05465 | 0,00752 |

Per interpretare gli andamenti del ΔE^* si è tenuto conto delle componenti che costituiscono questo parametro: L^* e C^* (quest'ultimo usato in luogo di b^* per le motivazioni esposte precedentemente).

È stato quindi considerato l'ordine di crescita o decrescita dei valori dei parametri dei fitting (tab 10), dai quali è possibile notare che il processo diffusivo per il parametro ΔE^* è maggiormente influenzato da C^* per la sola cellulosa e la cellulosa con il lattice, mentre è condizionato da L^* nel caso delle carte patinate: la carta senza lo sbiancante degrada meno rispetto a quella che lo possiede. L'ottico quindi nella

valutazione complessiva del colore ha influenza sulla luminosità e meno sulla saturazione.

Il processo esponenziale invece, ovvero l'ossidazione superficiale, riprende l'andamento della luminosità per quanto riguarda la variazione mentre risente del contributo sia di C^* che di L^* per la costante cinetica. Infatti la variazione di colore è più veloce per la carta patinata che abbia lo sbiancante ottico, così come si riscontra per la luminosità; tuttavia il campione CL50 è seguito da CL5 e non dalla carta con il lattice come avviene per il parametro L^* . Ciò si spiega con il contributo del parametro della saturazione, per la quale la velocità di CL risulta molto maggiore rispetto alla carta patinata.

Tinta, h

Per completare la descrizione del colore dei campioni analizzati è stato considerato un altro parametro colorimetrico: h, ovvero la tinta.

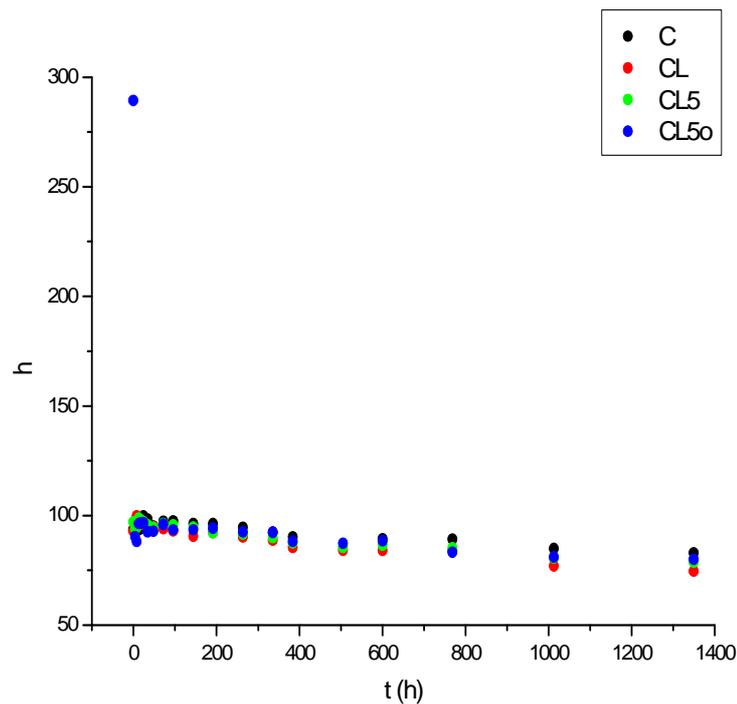


Figura 6.35. Grafico del parametro h per tutti i campioni della serie 50-50% carbonato-caolino rispetto al tempo di invecchiamento

Com'è visibile dal grafico in fig. 6.35 la variazione di tinta per il campione con l'ottico è veloce e molto ampia: da un bianco (dedotto combinando i valori di h con quelli di L^* e C^*) con una *nuance* bluastra conferita appunto dall'additivo, h diminuisce molto

velocemente a valori paragonabili a quelli della carta senza ottico. Di questo risente anche il parametro n di ΔE^* , ovvero l'ampiezza della variazione, che diventa più grande per la carta con lo sbiancante rispetto a quella che ne è priva. La carta patinata senza ottico ha anch'essa una variazione di tinta molto veloce, seppure inferiore alla formulazione equivalente che lo possiede: ciò è probabilmente dovuto al fatto che i valori iniziali di h , più elevati rispetto a C e CL, sono dati dalla presenza dei pigmenti (come si è visto dal confronto con le patine su vetrino al tempo 0).

Considerando il parametro della tinta per gli altri campioni e per quello con l'ottico dopo il primo calo, durante l'invecchiamento ha un andamento decrescente. Questo avviene in misura maggiore per il campione con il lattice, seguito dalle carte patinate ed infine dalla cellulosa, com'è visibile dal grafico in fig 6.36.

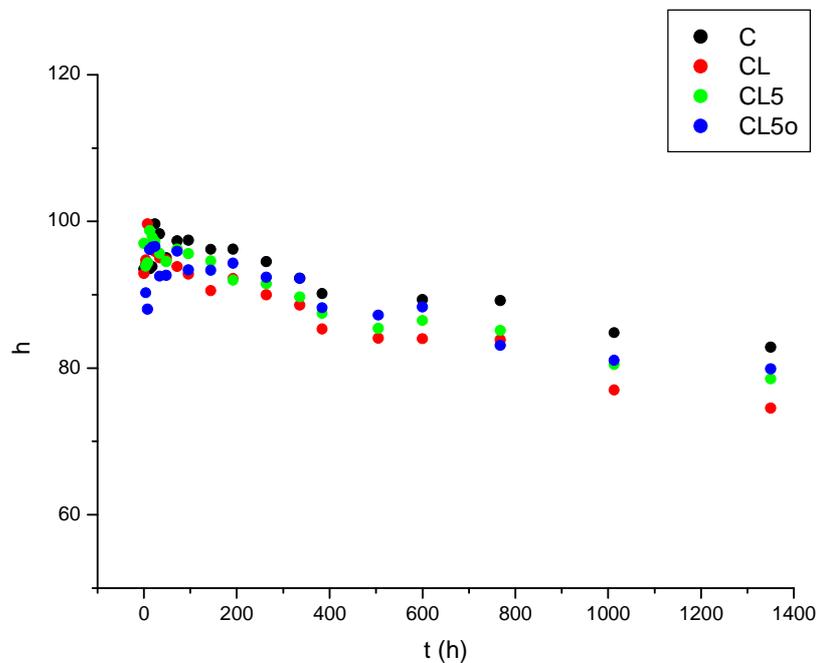
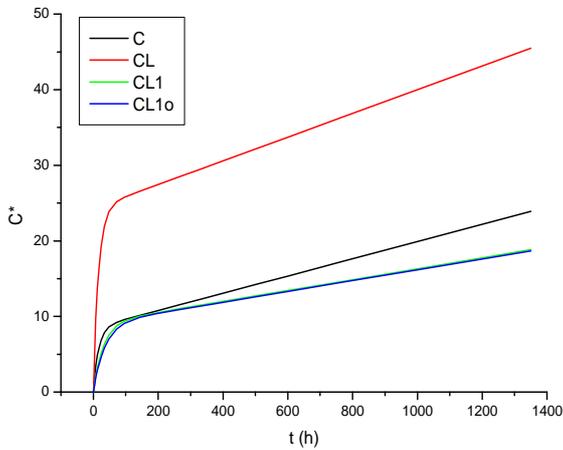


Figura 6.36. Particolare del grafico in fig 6.35 h vs t

Quanto visto per la serie non collata con 50-50% carbonato di calcio e caolino è valido anche per le altre serie, come mostrano le tabelle seguenti. Per i due filoni collati saranno spiegate solo le differenze e le combinazioni tra le componenti finora non descritte.

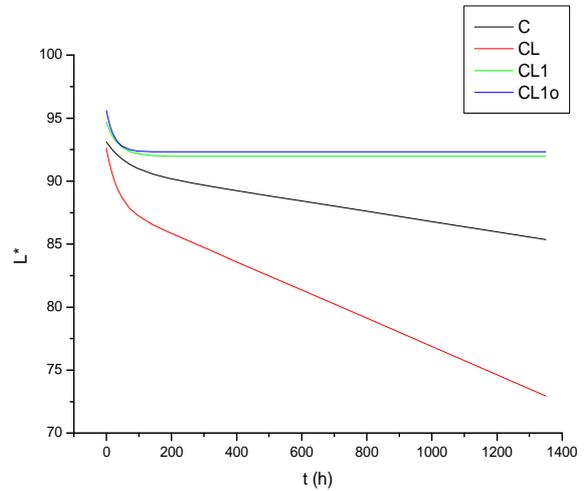
SERIE 100% CARBONATO DI CALCIO

Saturazione



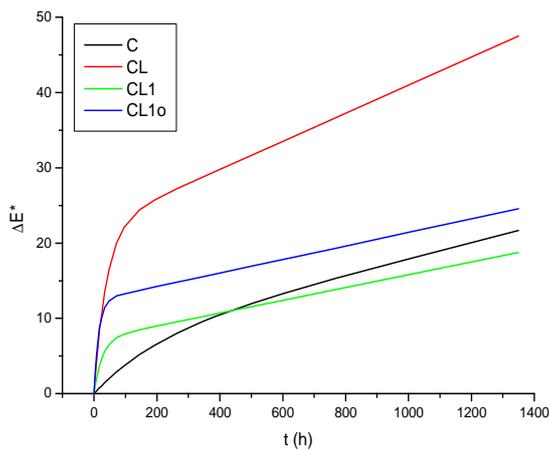
| CAMPIONE | n | k | A |
|----------|-------|-------|--------|
| C | 7,84 | 0,050 | 0,0123 |
| CL | 24,31 | 0,062 | 0,0157 |
| CL1 | 9,09 | 0,033 | 0,0072 |
| CL1o | 9,00 | 0,028 | 0,0072 |

Luminosità



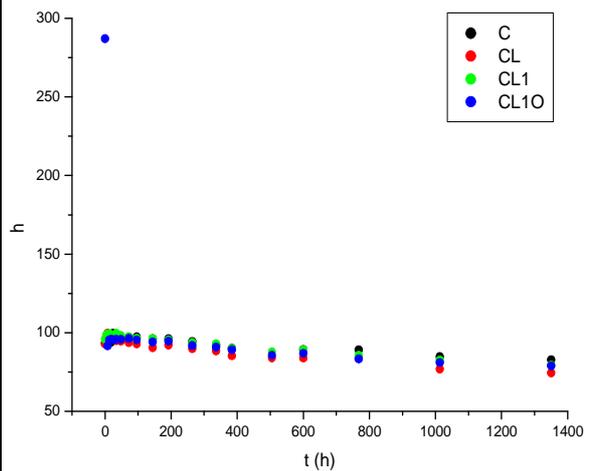
| CAMPIONE | n | k | A |
|----------|------|-------|--------|
| C | 2,23 | 0,015 | 0,0041 |
| CL | 4,55 | 0,029 | 0,0112 |
| CL1 | 2,74 | 0,027 | 0,0036 |
| CL1o | 3,29 | 0,040 | 0,0041 |

Variazione di colore



| CAMPIONE | n | k | a |
|----------|-------|--------|--------|
| C | 7,25 | 0,0048 | 0,0107 |
| CL | 22,32 | 0,0251 | 0,0187 |
| CL1 | 7,30 | 0,0380 | 0,0085 |
| CL1o | 12,42 | 0,0659 | 0,0090 |

Tinta

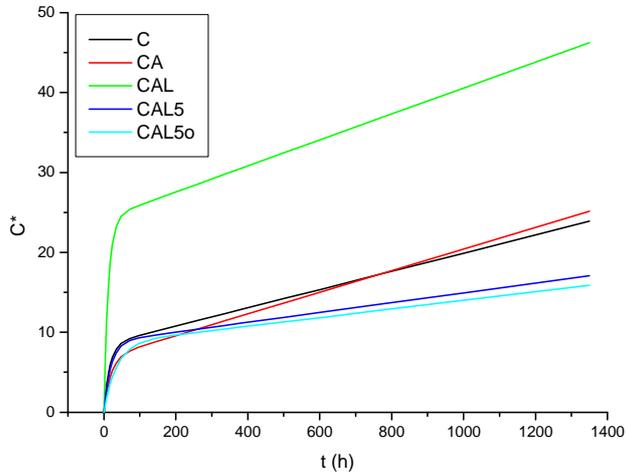


Per quanto riguarda le serie collate gli andamenti sono sostanzialmente gli stessi delle serie non collate. Il comportamento del campione CA che si evince dai parametri dei fitting mostra che la variazione di colore ha un cambiamento lento e poco ampio (tuttavia più veloce e importante della sola cellulosa) seguito da un processo diffusivo piuttosto rapido e consistente. Quindi la collatura protegge superficialmente la cellulosa ma, una volta attaccata, causa una degradazione consistente.

Per quanto riguarda la saturazione la carta collata varia in maniera molto simile alla sola cellulosa, con bassi valori di n , costante cinetica appena più bassa di C ed invece variazione lineare maggiore. La luminosità decresce molto in superficie ma lentamente ed il valore di A è il più basso rispetto a tutti gli altri campioni. Mentre la scarsa velocità è comune anche a C^* la grande ampiezza della variazione è caratteristica solo del parametro L^* ed è probabilmente dovuta al fatto che la collatura crea una superficie molto lucida e compatta che però è più sensibile al degrado rispetto alla sola cellulosa perché ha un elemento in più che può degradarsi.

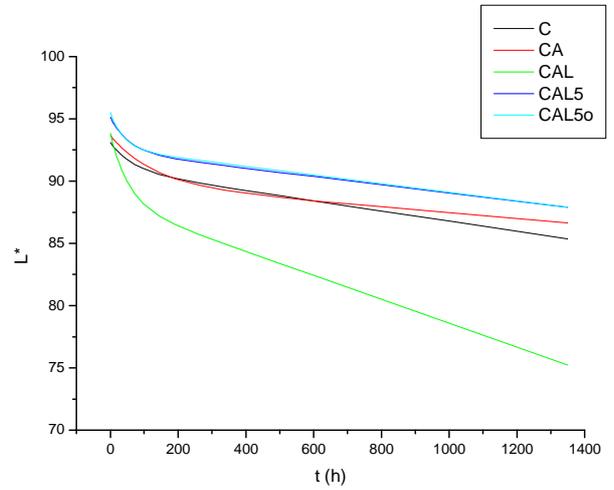
SERIE 50-50% CARBONATO-CAOLINO COLLATA

Saturazione



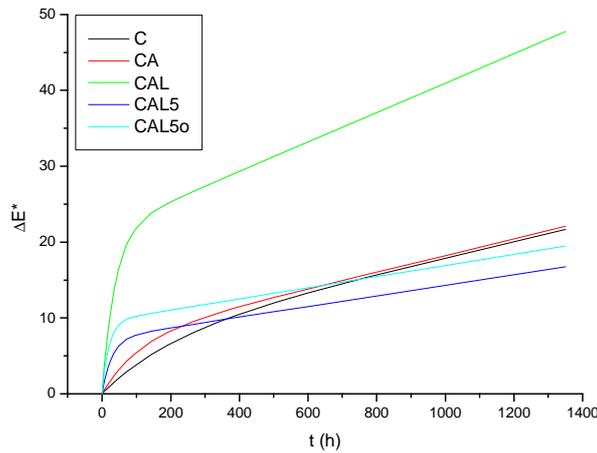
| Campione | n | K | A |
|----------|------|--------|--------|
| C | 7,84 | 0,0500 | 0,0123 |
| CA | 6,87 | 0,0512 | 0,0135 |
| CAL | 24,3 | 0,0789 | 0,0163 |
| CAL5 | 8,79 | 0,0503 | 0,0061 |
| CAL5o | 8,60 | 0,0286 | 0,0054 |

Luminosità



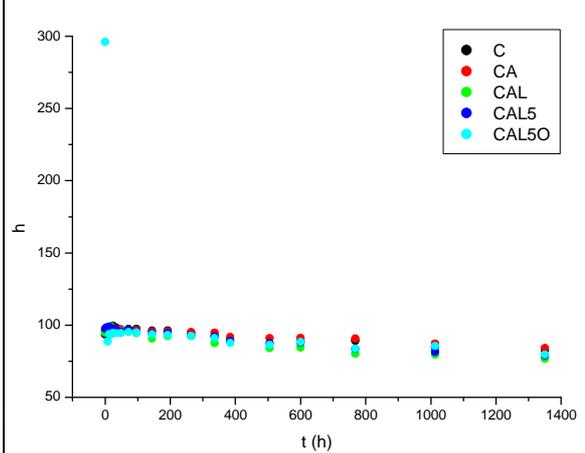
| Campione | n | k | A |
|----------|------|--------|--------|
| C | 2,23 | 0,0148 | 0,0041 |
| CA | 3,86 | 0,0079 | 0,0023 |
| CAL | 5,65 | 0,0185 | 0,0096 |
| CAL5 | 2,78 | 0,0183 | 0,0033 |
| CAL5o | 2,94 | 0,0245 | 0,0035 |

Variazione di colore



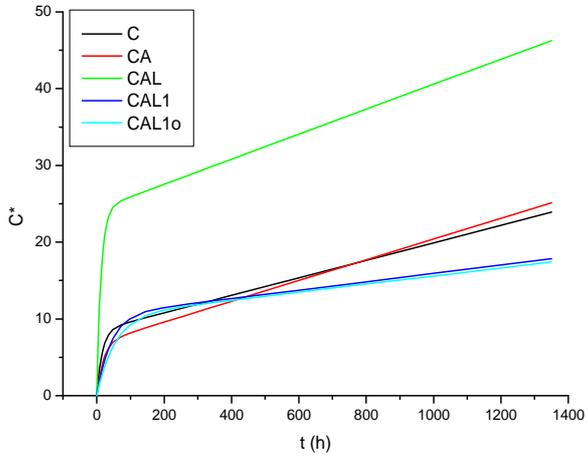
| Campione | n | K | A |
|----------|-------|--------|--------|
| C | 7,25 | 0,0048 | 0,0107 |
| CA | 7,29 | 0,0091 | 0,0110 |
| CAL | 21,55 | 0,0262 | 0,0194 |
| CAL5 | 7,30 | 0,035 | 0,0070 |
| CAL5o | 9,567 | 0,050 | 0,0074 |

Tinta



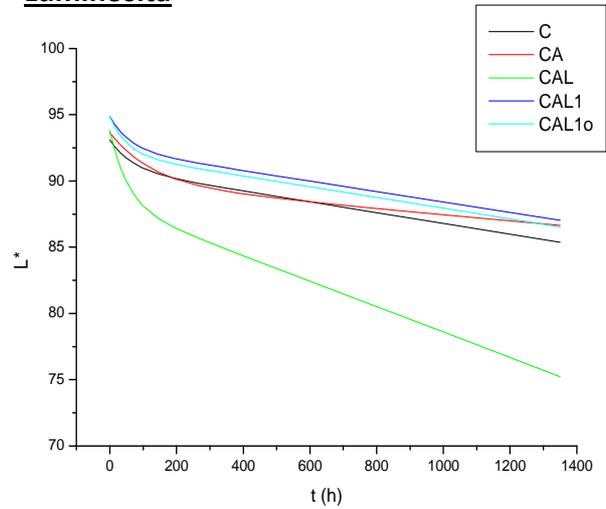
SERIE 50-50% CARBONATO-CAOLINO COLLATA

Saturazione



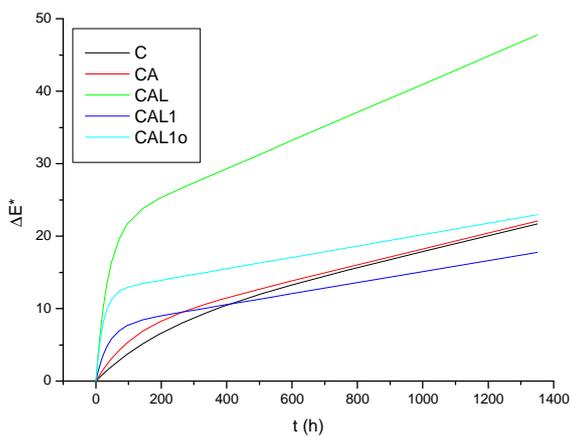
| Campione | n | k | A |
|----------|-------|--------|--------|
| C | 7,84 | 0,0500 | 0,0123 |
| CA | 6,87 | 0,0512 | 0,0135 |
| CAL | 24,30 | 0,0789 | 0,0163 |
| CAL1 | 10,45 | 0,0241 | 0,0055 |
| CAL1o | 10,33 | 0,0187 | 0,0053 |

Luminosità



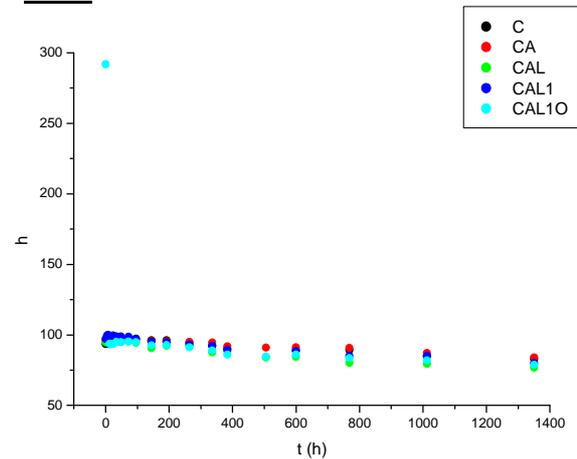
| Campione | n | k | A |
|----------|------|--------|--------|
| C | 2,23 | 0,0148 | 0,0041 |
| CA | 3,86 | 0,0079 | 0,0023 |
| CAL | 5,65 | 0,0185 | 0,0096 |
| CAL1 | 2,52 | 0,0164 | 0,0039 |
| CAL1o | 2,87 | 0,0190 | 0,0041 |

Variazione del colore



| Campione | n | k | A |
|----------|-------|--------|--------|
| C | 7,25 | 0,0048 | 0,0107 |
| CA | 7,29 | 0,0091 | 0,0110 |
| CAL | 21,55 | 0,0262 | 0,0194 |
| CAL1 | 7,516 | 0,0270 | 0,0076 |
| CAL1o | 12,36 | 0,0442 | 0,0079 |

Tinta



Il ruolo dell'AKD: confronto carte collate e non collate

Considerando il ΔE^* , la carta collata varia sempre di più e più velocemente rispetto alla sola cellulosa, sia superficialmente che nel *bulk*. Il campione CL invece degrada superficialmente in misura maggiore rispetto a CAL, ma il processo diffusivo ha una costante più alta per quest'ultimo: probabilmente non è la velocità ad essere maggiore ma la disponibilità di siti attaccabili. Per quanto riguarda le carte patinate, esse hanno la tendenza a variare esponenzialmente in misura maggiore rispetto alle carte con il lattice e meno se paragonate alla sola cellulosa o alla carta collata.

La velocità del processo superficiale è maggiore per le carte patinate: se nella formulazione c'è solo carbonato la velocità è maggiore per il campione collato, in caso contrario degrada prima quello privo di AKD. D'altra parte il valore di A, più basso rispetto agli altri campioni, è maggiore per le carte non collate, probabilmente perché il processo diffusivo non è ostacolato dalla collatura. La presenza dell'ottico rappresenta una fonte di degrado maggiore sia superficiale che diffusiva in particolar modo per i campioni che abbiano solo carbonato di calcio.

Tabella 11. Valori di fitting per il parametro ΔE^*

| Campione | n | k | A |
|----------|-------|--------|--------|
| C | 7,25 | 0,0048 | 0,0107 |
| CL | 22,32 | 0,0251 | 0,0187 |
| CL5 | 7,42 | 0,0378 | 0,0066 |
| CL5o | 10,04 | 0,0547 | 0,0075 |
| CL1 | 7,30 | 0,0380 | 0,0085 |
| CL1o | 12,42 | 0,0659 | 0,0090 |
| CA | 7,29 | 0,0091 | 0,0110 |
| CAL | 21,55 | 0,0262 | 0,0194 |
| CAL5 | 7,30 | 0,0350 | 0,0070 |
| CAL5o | 9,57 | 0,0498 | 0,0074 |
| CAL1 | 7,52 | 0,0270 | 0,0076 |
| CAL1o | 12,36 | 0,0442 | 0,0079 |

L'AKD, come mostrano le misure colorimetriche fatte sulle stesure su vetrino, tende ad opacizzarsi molto velocemente (fig. 6.37) ed ha perciò notevole influenza sulla luminosità, mentre per quanto riguarda gli altri parametri, tende a rimanere pressoché costante, almeno dopo 350 ore di invecchiamento termico.

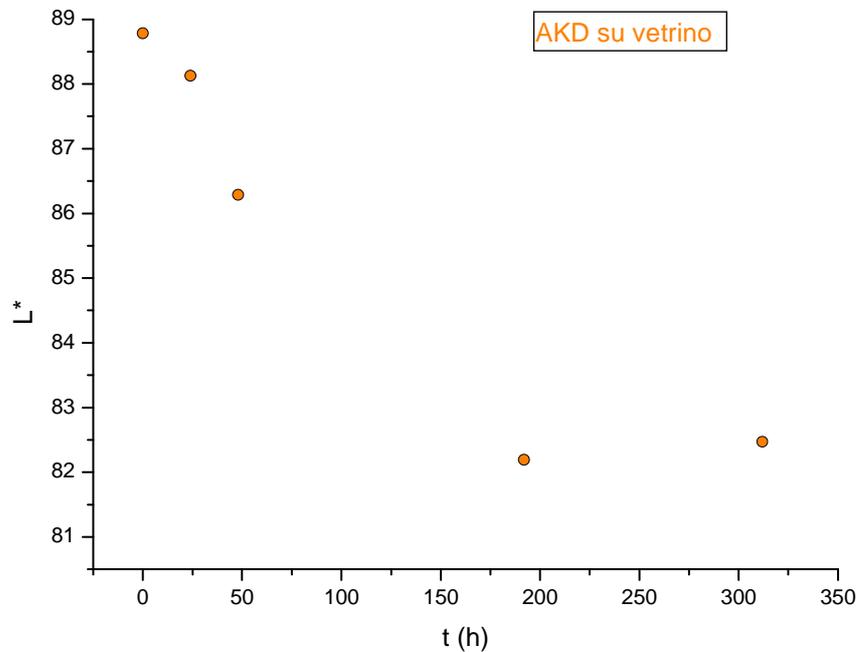


Figura 6.37. Grafico del parametro L^* contro il tempo per il collante steso su vetrino

Il ruolo della patina: confronto tra i campioni patinati, con e senza ottico

Confrontando solo le carte patinate dal punto di vista del ΔE^* è da sottolineare che, così come anche per gli altri parametri, le differenze tra i diversi campioni sono piuttosto piccole. Le patine con sbiancante ottico hanno una degradazione sempre maggiore e più veloce rispetto alle formulazioni equivalenti prive di additivo, sia nel processo superficiale che diffusivo ed indipendentemente dal fatto che le carte siano collate o meno. I campioni collati hanno generalmente un degrado minore (sia in termini di velocità che di entità) rispetto agli equivalenti non collati. Probabilmente ciò è dovuto al fatto che la patina è in parte isolata dal supporto e le fibre di cellulosa sono chimicamente legate all'AKD: questo ostacola il processo di degradazione, soprattutto quello diffusivo. La formulazione con 100% di carbonato di calcio è quasi sempre peggiore (fatta eccezione per il valore k di CAL50 e CAL10), sia

superficialmente che nel *bulk*, rispetto all'equivalente con 50-50% carbonato e caolino. Il fatto che la miscela dei pigmenti diversi causi un degrado minore può essere probabilmente giustificato dalla loro diversa granulometria; microparticelle di pigmento, infatti, possono così riempire tutti gli interstizi della patina, costituendo un sistema molto compatto. Inoltre, il caolino usato nelle patine è delaminato ed ad alto indice di rifrazione, per cui migliora il parametro della luminosità ed il grado di bianco.

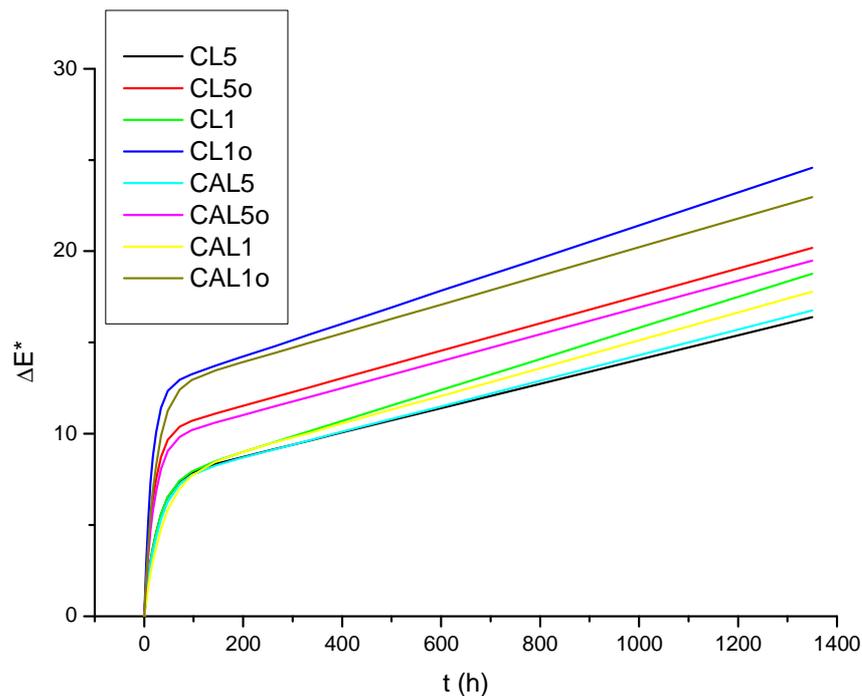


Figura 6.38. Grafico del parametro ΔE^* nel tempo per le carte patinate

Tabella 12. Parametri di fitting del parametro ΔE^*

| Campione | n | k | A |
|----------|-------|-------|--------|
| CL5 | 7,42 | 0,038 | 0,0066 |
| CL5o | 10,04 | 0,055 | 0,0075 |
| CL1 | 7,30 | 0,038 | 0,0085 |
| CL1o | 12,42 | 0,066 | 0,0090 |
| CAL5 | 7,30 | 0,035 | 0,0070 |
| CAL5o | 9,57 | 0,050 | 0,0074 |
| CAL1 | 7,52 | 0,027 | 0,0076 |
| CAL1o | 12,36 | 0,044 | 0,0079 |

Analizzando il parametro della tinta specificatamente per le carte patinate, la patina con 50%-50% carbonato e caolino ha un valore iniziale molto più alto rispetto alle altre, il che significa che la sua colorazione è un bianco più freddo. È seguita da CAL10, CL50 ed infine CL10. Già nelle prime 24 ore le patine con lo sbiancante raggiungono un valore di h che è caratteristico di quelle prive di additivi e quindi è influenzato da lattice, carbonato e caolino, nei casi in cui sia presente.

L'andamento di h durante l'invecchiamento è comune a tutti i campioni, a tal punto che, dopo 1400 ore è difficile definire quali varino in misura maggiore o minore.

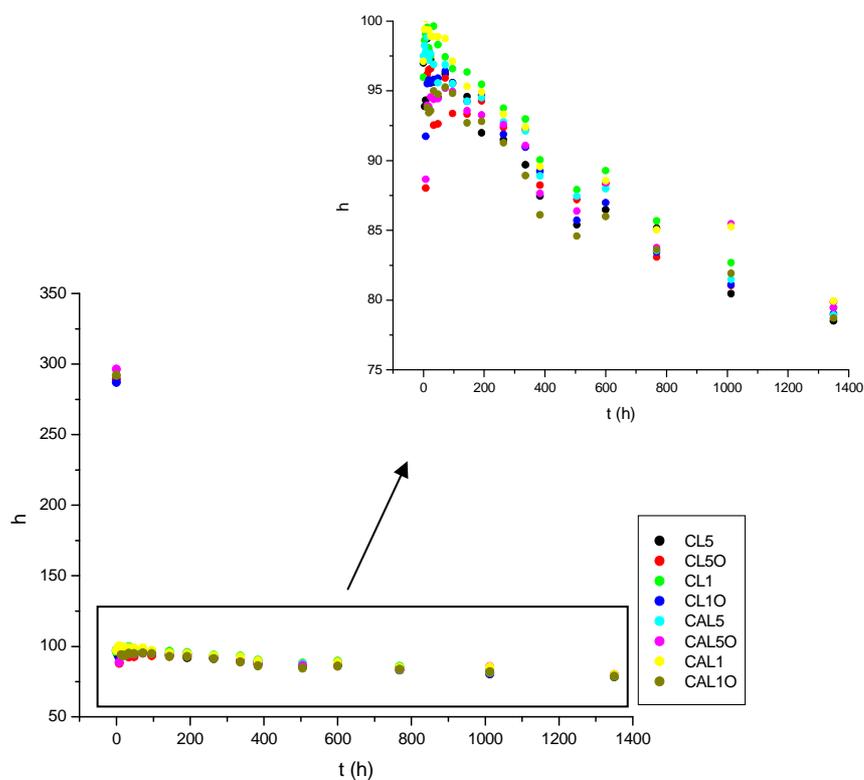


Figura 6.39. Grafico h contro il tempo con particolare della regione intorno ad $h \approx 100$

Per comprendere meglio l'andamento della tinta viene riportato anche il grafico C^* vs h , che mostra simultaneamente la variazione di tinta e saturazione nel cerchio colorimetrico del sistema L^*C^*h . In questo si possono vedere gli andamenti dei campioni ed osservare verso che colore tendano ed in che modo. Vengono riportati solo alcuni esempi rappresentativi.

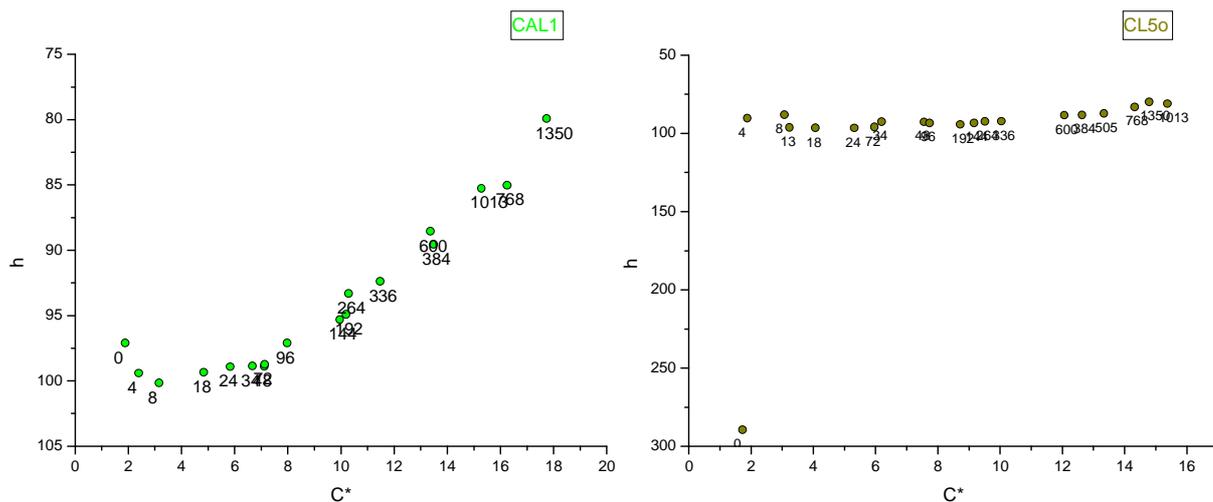


Figura 6.40. Grafici h vs C^* per due campioni rappresentativi, patinato a sinistra (CAL1) e patinato con ottico a destra (CL50)

La prima considerazione che si può fare è che le prime ore rappresentano probabilmente una fase transiente, in cui la saturazione ma soprattutto la tinta oscillano molto, tendendo prima ad un rossiccio, sempre più saturo e poi diminuendo l'angolo di tinta, verso un colore giallo e con un incremento della saturazione.

Il ruolo dello sbiancante

Per verificare il contributo dello sbiancante ottico nella variazione della tinta, il grafico h vs t per il campione CAL1o è stato confrontato con quello ottenuto dalle misure colorimetriche dello sbiancante invecchiato su vetrino.

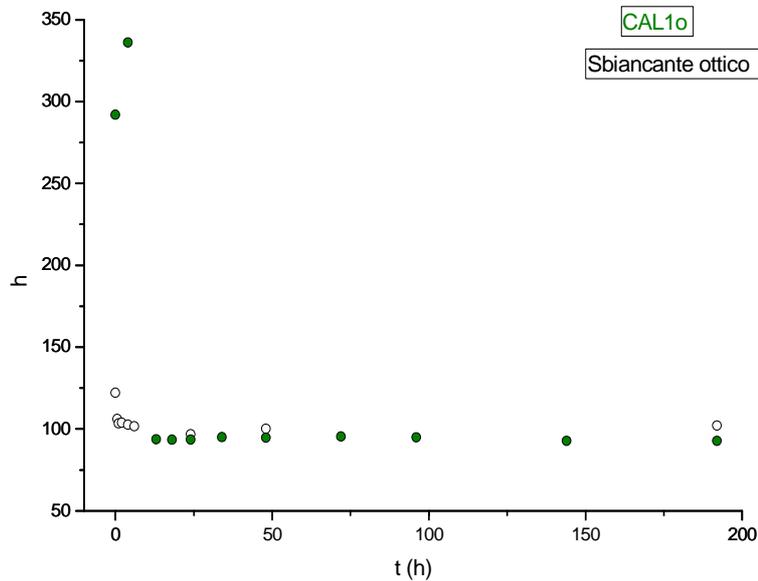


Figura 6.41. Grafico h vs t per il campione CAL1o (in verde) e per le stesure di sbiancante su vetrino (in bianco)

È chiaro dal grafico in fig. 6.41 che lo sbiancante ha un effetto rilevante nelle primissime ore di *ageing* ed è quindi il responsabile della brusca variazione. Si vuole sottolineare anche che lo sbiancante su vetrino ha valori di tinta di per sé maggiori rispetto alla cellulosa o alle carte patinate, ma è quando è applicato in patina che svolge in modo ottimale la sua funzione.

La differenza del supporto e la mancanza dell'interazione prodotto-substrato deve ovviamente essere considerata in questo confronto.

Si è già visto nella parte iniziale della capitolo sulla colorimetria che gli spettri di riflettanza delle carte patinate con lo sbiancante ottico hanno un picco caratteristico a 434 nm. Durante l'invecchiamento questo picco tende a diminuire con un andamento regolare (fig. 6.41).

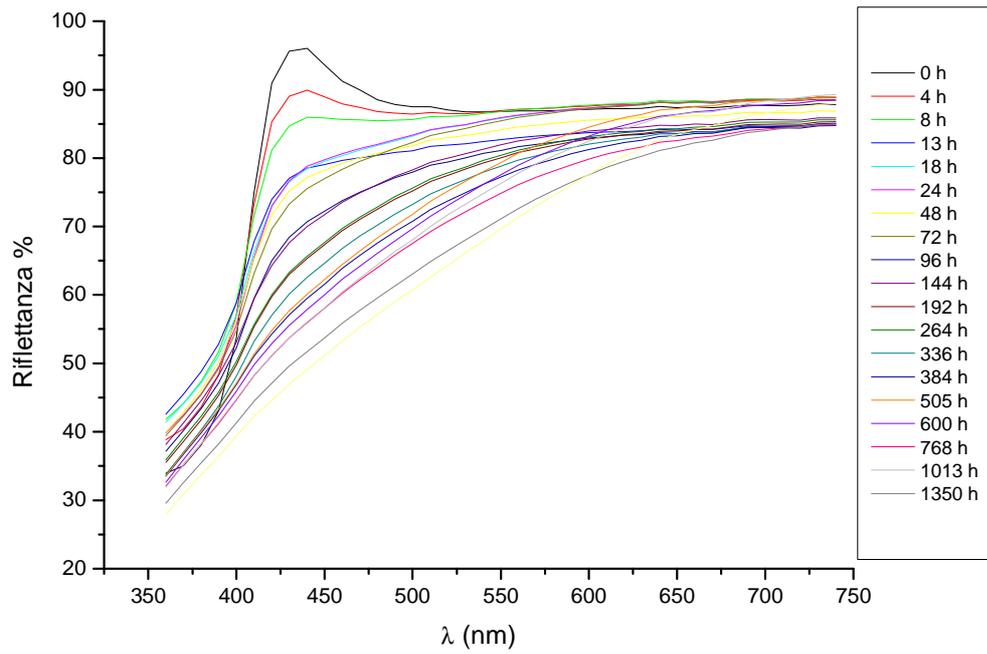


Figura 6.42. Spettro di riflettanza del campione CAL1o nel tempo

Come già riportato, lo sbiancante perde le sue capacità di dare fluorescenza nel visibile per il passaggio dalla forma *trans* a quella *cis*, meno coniugata e più energetica [46].

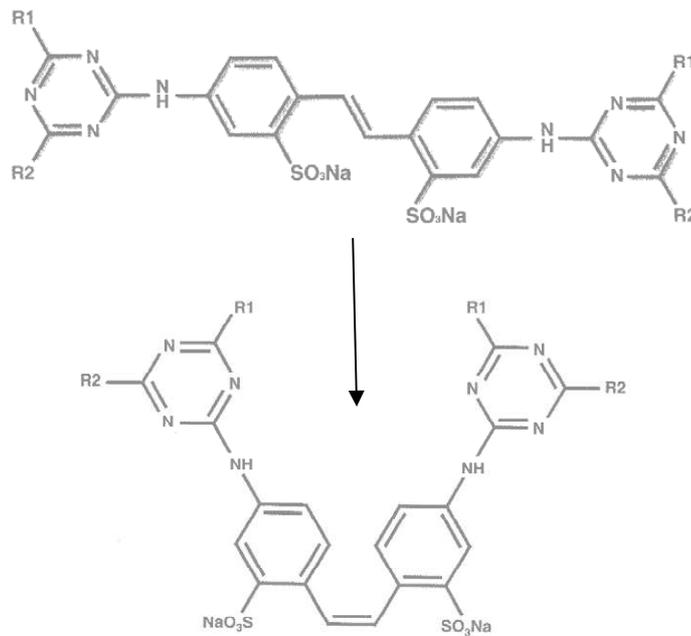


Figura 6.43. Trasformazione dello sbiancante ottico dalla forma *trans* a quella *cis*

Se si confronta lo spettro della riflettanza della cellulosa con quello dell'ottico durante l'invecchiamento si può osservare che il campione C ha uno spettro che corrisponde a quello dello sbiancante dopo circa 18-24 ore (Fig.), mentre CAL1 dopo solo pochissime ore (circa 13).

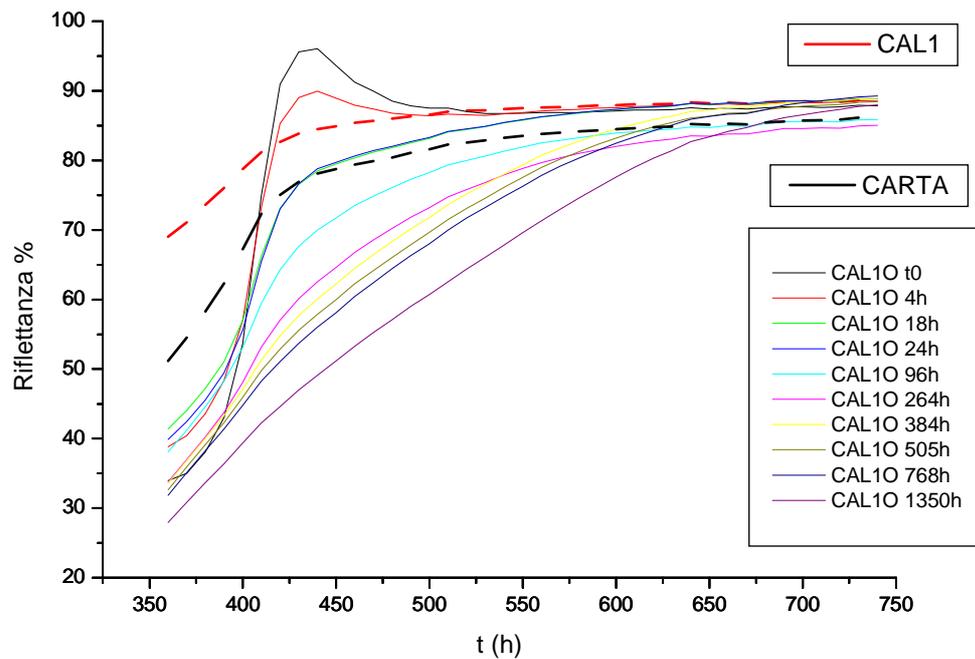


Figura 6.44. Spettri di riflettanza del campione CAL1o nel tempo (linee continue) con, in linea tratteggiata nera, lo spettro della cellulosa a t0 ed in rosso di CAL1 a t0

Dunque si è deciso di valutare la differenza a 434,56 nm tra le intensità della carta patinata con l'ottico e quella senza, elemento immediatamente precedente nella serie, considerando solo i punti fino alle 13 ore, ovvero fino al momento in cui gli andamenti dei due campioni diventano paragonabili. L'andamento di questi punti è stato simulato con una funzione esponenziale semplice.

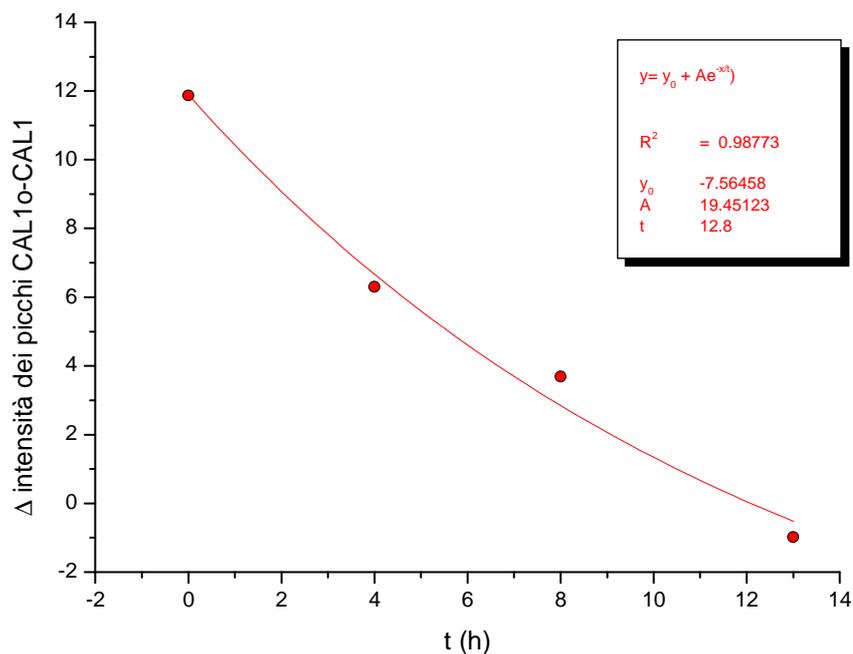


Figura 6.45. Fitting dei punti sperimentali di differenza tra le intensità di CAL10 e CAL1 a 434,56 nm contro il tempo

Confrontando i parametri del *fitting* con quelli ottenuti dalla simulazione con una funzione esponenziale doppia per le intensità di CAL10, si ottiene che i parametri del processo veloce sono praticamente gli stessi (tabella 13): è quindi plausibile sostenere che il processo di degradazione veloce sia dovuto alla degradazione dell'ottico nelle primissime ore di invecchiamento dopo le quali due campioni CAL10 e CAL1 si comportano in maniera paragonabile.

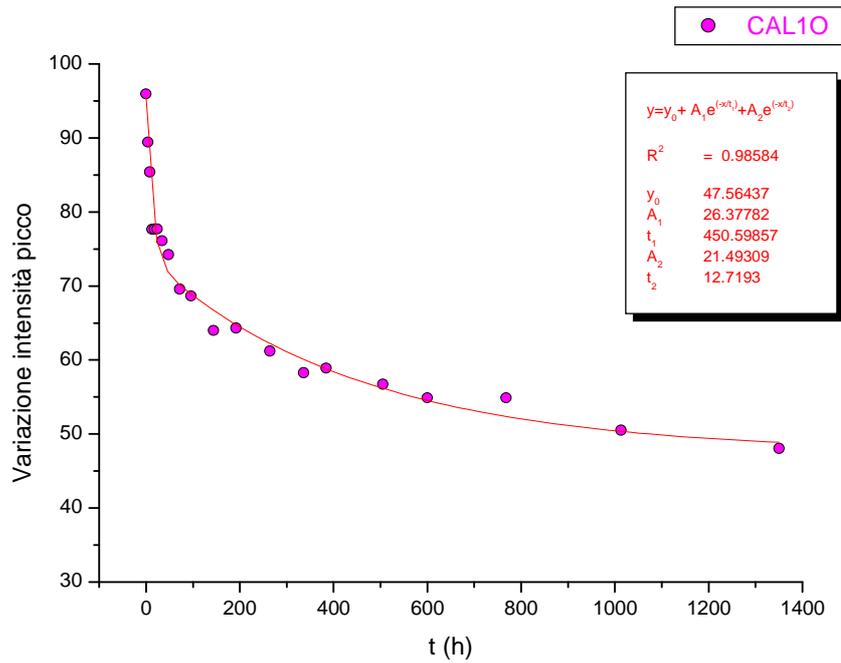


Figura 6.46. Fitting dei punti della variazione di intensità del picco a 434, 56 nm contro il tempo per il campione CAL1o con doppio esponenziale.

Tabella 13. Confronto dei parametri del fitting per CAL1 e del processo veloce di CAL1o

| Campione | A | t |
|----------|-------|-------|
| CAL1o | 21,49 | 12,72 |
| CAL1 | 19,45 | 12,8 |

Grado di bianco, WI, nel confronto delle carte patinate

Un valore molto importante per le carte patinate è il WI ed il grafico in fig. 6.47 mostra il suo andamento nel tempo.

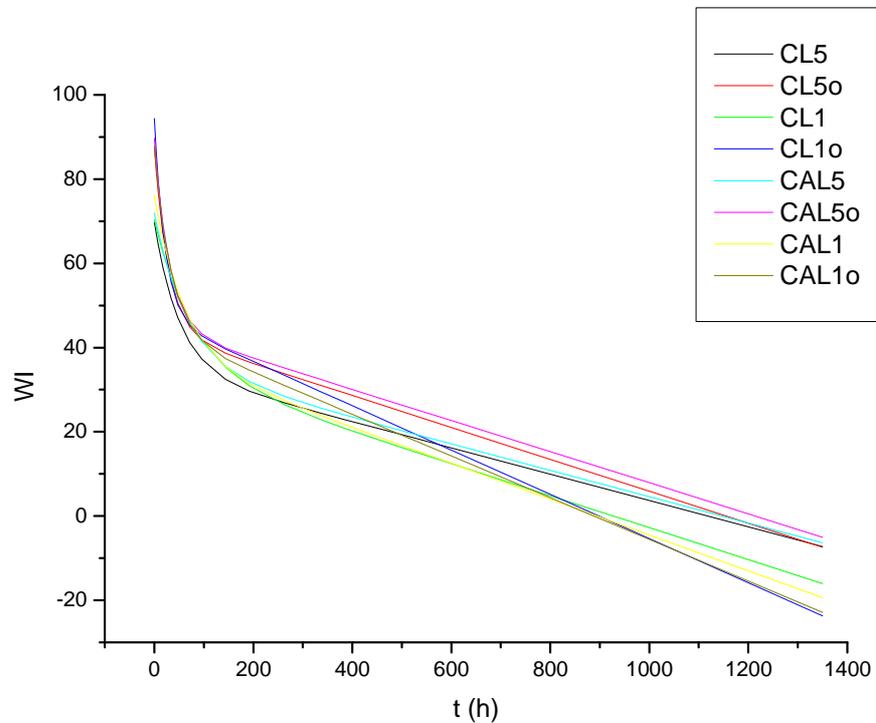


Figura 6.47. Variazione nel tempo del parametro WI per i campioni patinati con e senza ottico

Tabella 14. Parametri del fitting di WI per le carte patinate

| Campione | n | K | a |
|----------|-------|--------|--------|
| CL5 | 34,88 | 0,0196 | 0,0312 |
| CL5o | 43,76 | 0,0339 | 0,0379 |
| CL1 | 35,16 | 0,0127 | 0,0379 |
| CL1o | 47,18 | 0,0450 | 0,0525 |
| CAL5 | 35,98 | 0,0151 | 0,0314 |
| CAL5o | 44,87 | 0,0329 | 0,0370 |
| CAL1 | 38,05 | 0,0164 | 0,0426 |
| CAL1o | 43,96 | 0,0297 | 0,0495 |

La variazione più ampia del grado di bianco e la maggiore velocità dei processi superficiale e diffusivo si hanno nel caso di CL1o, ovvero il campione che, come già si

è visto per il parametro ΔE^* sembrerebbe essere il peggiore della serie: non è collato e possiede una formulazione con lo sbiancante ottico e priva di caolino. Sia durante la degradazione superficiale che in quella diffusiva la velocità e la variazione stessa sono maggiori nei casi delle patine che abbiano lo sbiancante, fatto che trova riscontro in letteratura [108]. L'ottico permette infatti valori di bianco iniziali molto alti, ma è anche un fattore di degrado molto veloce, come si è già riscontrato anche nella valutazione della tinta. Ciò si vedrà anche per le carte patinate con ottico sottoposte a degradazione UV e la letteratura [108, 109] spiega che ciò è dovuto al fatto che lo sbiancante muta la sua configurazione da *trans* (a minore energia) a *cis* (a maggiore energia), perdendo la capacità di dare fluorescenza, ovvero la sua modalità d'azione per aumentare il grado di bianco. Inoltre la molecola degrada con formazione dei carbonili (cromofori e quindi che rendono la carta sempre più distante dal bianco ideale) in seguito alla rottura del doppio legame dello stilbene [46].

È da notare che, dopo molte ore di invecchiamento, il WI comincia ad assumere valori negativi: dal momento che questo è un parametro calcolato il segno negativo è indice del fatto che si è usciti dal range di validità della formula e quello che si sta analizzando non può più essere chiamato correttamente "bianco".

Il retro non patinato

Il ΔE^* sul retro delle carte è stato valutato per verificare se la patina o il lattice su un lato avessero influenza sull'altro.

Quello che si ricava è che per tutte le serie la variazione superficiale maggiore si ottiene per la sola cellulosa, che tuttavia degrada molto più lentamente rispetto agli altri campioni. Anche il processo diffusivo risulta minore se confrontato con gli altri elementi delle serie. La ragione di ciò, esposta già precedentemente nel confronto con le patine, potrebbe risiedere nel fatto che sono due le facce esposte all'ossidazione.

Le carte patinate degradano molto, anche più del lattice applicato su patina, e piuttosto velocemente: in questo caso la motivazione potrebbe essere che la patina

viene attaccata meno facilmente della sola cellulosa, per cui la degradazione avviene velocemente e in maniera rilevante sul retro. Il lattice, come si è visto nella valutazione del lato patina, ha un'ossidazione molto veloce e spinta per cui il lato patina dei campioni viene attaccato in modo preferenziale rispetto a quello cellulosico.

La carta collata degrada in misura minore rispetto alla cellulosa e alle patine, anche se il processo diffusivo risulta abbastanza rilevante, molto più di quello superficiale.

Il processo diffusivo per le serie non collate mostra che la carta con il lattice ha valori di A molto alti, il che suggerisce che il *bulk* sia fortemente indebolito (ipoteticamente dall'azione del lattice sull'altro lato) e quindi l'ossidazione in profondità sia più facile. Questa considerazione vale anche per le patine, indipendentemente dalla collatura del supporto.

La presenza dell'ottico incide sia sul processo superficiale che diffusivo: la variazione del colore del retro è maggiore e molto veloce nei casi in cui sia presente lo sbiancante ed il processo diffusivo risulta notevole nei casi in cui il supporto non sia collato. Ciò potrebbe essere dovuto al fatto che lo sbiancante in patina tenda a migrare verso il *bulk*, fornendo un ulteriore elemento di degrado, come era stato supposto anche nell'ambito dell'analisi IR. Questa tendenza dello sbiancante è limitata invece nelle carte collate in cui la patina risulta più isolata e non riesce a penetrare all'interno delle porosità della cellulosa, saturate dall'AKD.

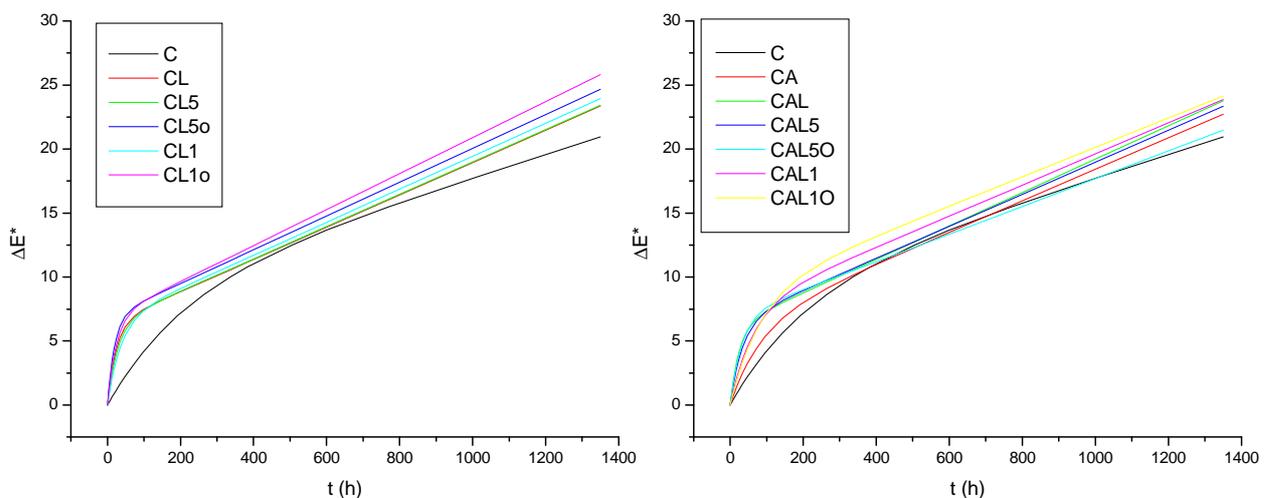


Figura 6.48. Fitting delle curve di ΔE^* per le serie non collate (a sinistra) e collate (a destra)

Tabella 15. Parametri del fitting di ΔE^* per il retro di tutti i campioni

| Campione | n | K | a |
|----------|------|-------|--------|
| C | 8,68 | 0,005 | 0,0091 |
| CL | 6,32 | 0,042 | 0,0126 |
| CL5 | 6,36 | 0,036 | 0,0126 |
| CL5o | 6,85 | 0,052 | 0,0132 |
| CL1 | 6,54 | 0,028 | 0,0129 |
| CL1o | 6,83 | 0,042 | 0,0141 |
| CA | 6,11 | 0,012 | 0,0123 |
| CAL | 6,16 | 0,039 | 0,0130 |
| CAL5 | 6,47 | 0,029 | 0,0125 |
| CAL5o | 6,87 | 0,031 | 0,0108 |
| CAL1 | 7,48 | 0,016 | 0,0121 |
| CAL1o | 8,64 | 0,012 | 0,0115 |

L'invecchiamento UV

Gli effetti dell'invecchiamento UV sui campioni CAL1 e CAL1o sono stati valutati in termini di variazione del grado di bianco WI, dal momento che questo è il parametro che viene comunemente usato per valutare gli effetti di un trattamento con radiazioni [108, 109].

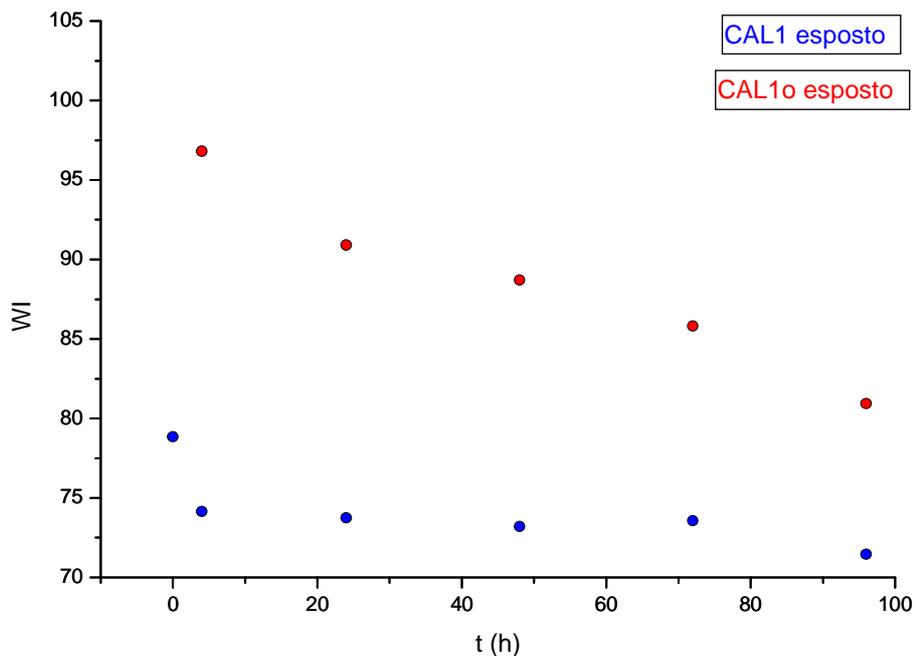


Figura 6.49. Punti sperimentali dei campioni CAL1 e CAL1o, lato esposto, per il parametro WI

Come si può vedere dal grafico in figura 6.49 lo sbiancante ottico in patina (CAL1o) permette di ottenere un grado di bianco molto più elevato di una formulazione equivalente ma che ne sia priva (CAL1). Tuttavia la pendenza della curva con cui decade questo parametro per CAL1o suggerisce che il degrado sia molto più veloce e pressoché immediato rispetto a CAL1, fatto che è confermato dal grafico in fig 6.50 che mostra la variazione rispetto al valore iniziale.

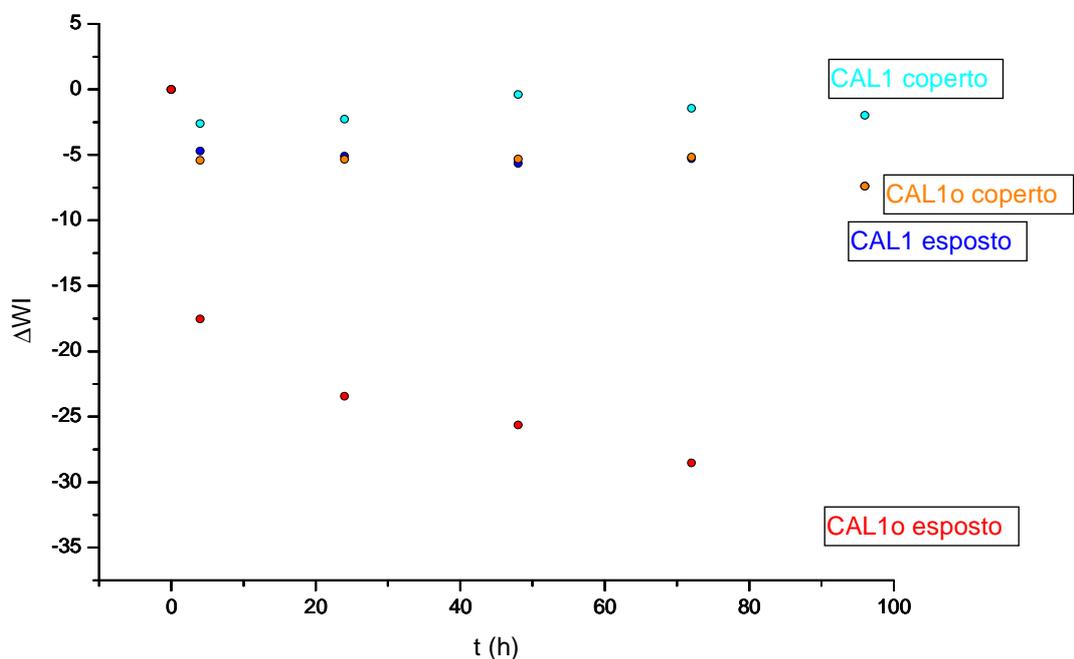


Figura 6.50. Grafico di ΔWI per i campioni CAL1 e CAL1o esposti alla radiazione UV e coperti

Dal grafico sopra riportato si nota anche che la frazione dei campioni non sottoposta ad irraggiamento UV tende ad avere un valore di WI costante, fatto salvo per alcune leggere oscillazioni dovute probabilmente a differenze di grammatura della patina o ad imprecisioni di misura. Lo sbiancante ottico è dunque il principale responsabile del degrado di un campione sottoposto a radiazione UV, almeno per quanto concerne le prime 96 ore di invecchiamento.

A parità di tempo di invecchiamento il grado di bianco WI nei campioni invecchiati artificialmente in stufa a 120°C e con la radiazione UV, si può osservare che il

trattamento termico risulta più invasivo, sia in presenza che in assenza dell'ottico (rispettivamente CAL1o 120°C e CAL1 120°C) ma in misura maggiore nel primo caso.

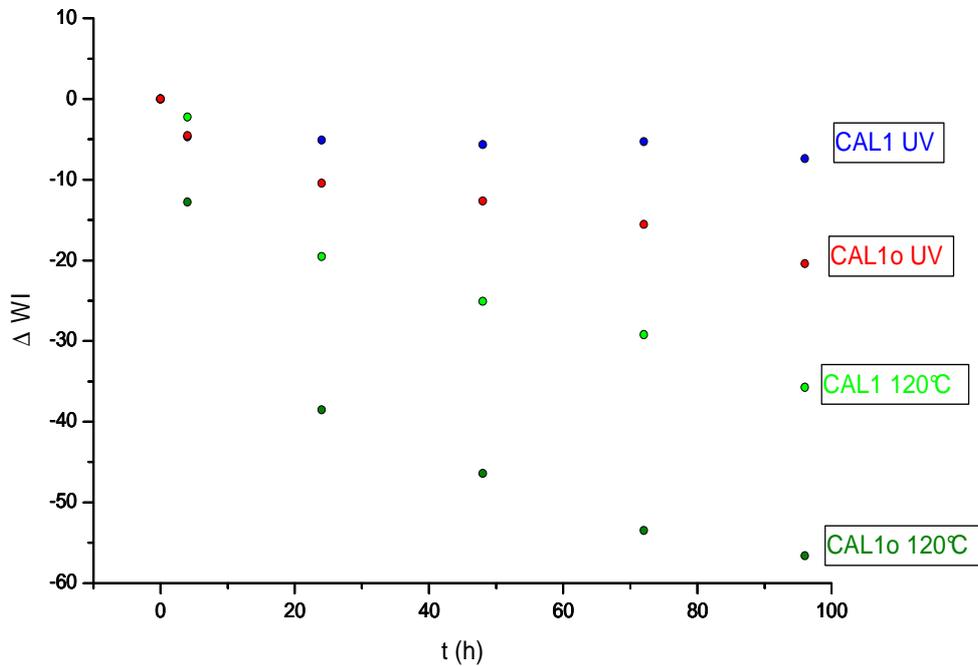


Figura 6.51. Confronto tra i valori ΔWI dei campioni patinati, con e senza ottico (rispettivamente CAL1o e CAL1), invecchiati termicamente (CAL1 120°C e CAL1o 120°C) e con irraggiamento UV (CAL1 UV e CAL1o UV)

I campioni CAL1 e CAL1o oggetto della sperimentazione appena descritta, sono stati osservati in luce UV, sia ad onde corte (254 nm) che ad onde lunghe (365 nm), per valutare eventuali variazioni nella loro fluorescenza, dovute all'invecchiamento (fig 6.52).

Nella prima immagine è possibile osservare come l'invecchiamento UV, già nelle prime 24 ore, abbia fatto degradare il campione con l'ottico (CAL1o) a tal punto da non renderlo più in grado di emettere fluorescenza come al tempo iniziale. D'altra parte, per quanto concerne il campione CAL1 è visibile una leggera differenza nella risposta alla radiazione, dovuta alla degradazione che comunque avviene anche senza l'ottico.

Figura 6.52. Campione CAL1 (a sinistra) e CAL1o (a destra) dopo 24h di invecchiamento UV sotto luce visibile (in alto) ed UV a 254 nm (nel mezzo) e a 365 nm (in basso)

I risultati ottenuti sono in accordo con l'esperienza dei tecnici della cartiera Burgo e con la letteratura [108, 109].

Anche la degradazione termica comporta una repentina e consistente perdita dello sbiancante ottico, tanto che a 1013 ore di esposizione ne rimangono solo pochissime tracce e la fluorescenza è praticamente sparita.

Dalle immagini in fig. 6.53 si può riscontrare anche visivamente che l'invecchiamento termico è più degradante rispetto a quello UV, pur essendo il meccanismo chimico lo stesso.

Figura 6.53. Campione CAL1o a diversi tempi di invecchiamento termico (a sinistra) e UV (a destra), fotografati in luce visibile (in alto) ed UV a 254 nm (nel mezzo) e a 365 nm (in basso).

6.5 II DP

La misura del grado di polimerizzazione (DP), tramite viscosimetria, della cellulosa pura a diversi tempi di invecchiamento, ha permesso di calcolare le scissioni medie per catena.

In tabella ... sono riportati i valori ottenuti e calcolati attraverso le formule 21 e 22.

Tabella 16. Valori di DP e scissioni di catena del campione C nel tempo

| tempo (h) | DP | scissioni x catena |
|-----------|------|-----------------------|
| 0 | 1407 | 0,00 |
| 8 | 1114 | 0,26 |
| 18 | 1067 | 0,32 |
| 24 | 1187 | 0,19 |
| 34 | 1010 | 0,39 |
| 48 | 1104 | 0,27 |
| 72 | 982 | 0,43 |
| 96 | 973 | 0,45 |
| 144 | 856 | 0,64 |
| 192 | 1315 | 0,07 |
| 264 | 823 | 0,71 |
| 336 | 740 | 0,90 |
| 384 | 785 | 0,79 |
| 505 | 583 | 1,41 |
| 600 | 577 | 1,44 |
| 768 | 679 | 1,07 |
| 1013 | 534 | 1,64 |
| 1350 | 386 | 2,65 |
| LODP | 205 | 5,86 |

$$[\eta] = K \cdot DP_v^\alpha \quad [22]$$

$$S \text{ (per catena)} = DP_0 / DP - 1 \quad [23]$$

I valori delle scissioni per catena sono stati riportati in fig. 6.54 in funzione del tempo al fine di studiare la cinetica del processo di degrado della cellulosa. È stato quindi fatto un *fitting*, attenendosi alle considerazioni fatte da Calvini et al.[9] con la seguente funzione:

$$y = a(1 - e^{-bx}) \quad [24]$$

introducendo come vincolo che la funzione tenda all' LODP:

$$a = DP^0/LODP-1 = 5,86$$

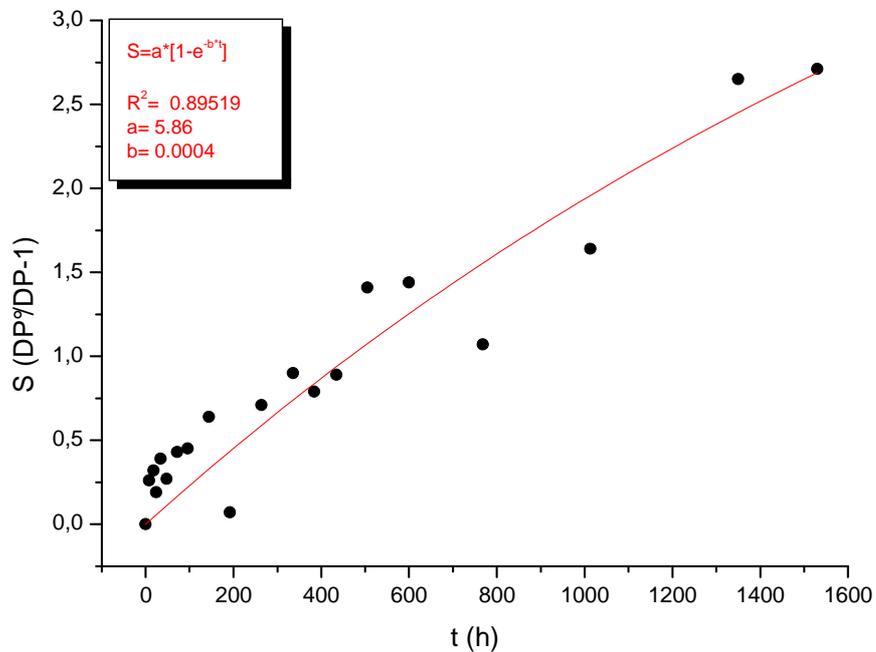


Figura 6.54. Grafico delle scissioni nel tempo di invecchiamento

Presumendo che la degradazione sia *random* tra DP_0 e LODP e modellandola con un'equazione cinetica di primo ordine si ricava che la costante di velocità è $0,0096 \text{ gg}^{-1}$ (cioè $4E^{-4} \text{ ore}^{-1}$). Questo dato è coerente con quanto si trova in letteratura [9, 110]: le leggere differenze di k si suppongono dovute a diversi valori di pH della cellulosa al tempo 0.

I dati sperimentali sono dispersi, come in tutti i sistemi eterogenei; questa è la ragione di un basso valore di R^2 . Tale distribuzione dei campioni è dovuta, oltre che all'errore sperimentale, anche al tipo di reazione considerata in questi casi; si è ipotizzato che avvenga solo idrolisi acida (dal momento che la cellulosa è stata sottoposta a vapori acidi). Questa reazione dipende in realtà da diversi parametri: il primo è l'acidità intrinseca della carta; il pH superficiale è 5.66, ma a seconda del pH la cinetica varia perché al parametro k va aggiunto h^0 , che indica il contributo iniziale dell'acidità.

Il secondo parametro è il grado di ossidazione, che può generare tre effetti:

1. introduce gruppi ossidati (aldeidi o chetoni). Nelle misure viscosimetriche il campione viene sciolto in CED causando un'immediata β -alcossi-eliminazione dei gruppi ossidati, che non resistono all'attacco basico: la costante sperimentale è quindi la somma di idrolisi acida e della β -alcossi-eliminazione .
2. Può produrre radicali liberi o altre reazioni non "idrolitiche" (ad es, in presenza di metalli pesanti in ppm).
3. Possono essere presenti gruppi ossidati resistenti alla β -alcossi-eliminazione e che non partecipano alla degradazione "idrolitica" (ad es. α -dichetoni su C2-C3).

Il terzo parametro è la disidratazione (che comporta ad esempio la formazione del doppio legame C2=C3), che non partecipa alla degradazione idrolitica. Con le sole misure viscosimetriche effettuate su campioni invecchiati ad un'unica temperatura non è possibile affermare con sicurezza quali siano, tra questi, i fattori che influenzano il DP.

Per correlare i valori di scissioni medie per catena con le misure colorimetriche è stato preso in considerazione il parametro ΔE^* . Per verificare l'esistenza di una correlazione tra i due valori, è stato valutato il parametro $\Delta E^*/S$ nel tempo (fig. 6.55) e si è riscontrato che esiste la relazione: $\Delta E^*=10*S \pm 3,2$.

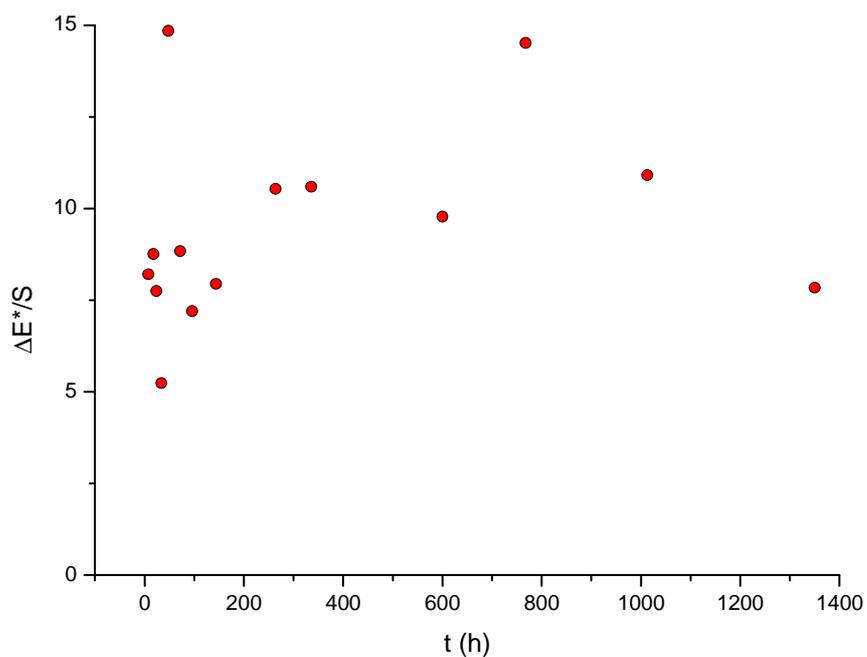


Figura 6.55. Grafico $\Delta E^*/S$ contro il tempo di invecchiamento

Si è visto all'inizio di questo capitolo che, misurando il DP e calcolando le scissioni, si ottiene una curva da cui è possibile calcolare una costante cinetica molto bassa, compatibile con scissioni provocate da un processo diffusivo.

È da notare che le k della componente iniziale del ΔE^* è più alta della k ricavata modellando le scissioni: questo si spiega con il fatto che le misure di colore interessano la superficie, la viscosimetria l'intero *bulk* del campione.

Si è supposto dalle misure colorimetriche che ci siano due reazioni, una superficiale, degradante ma con poco effetto sulla viscosimetria, ed una all'interno, diffusiva, con effetto sul DP.

Considerando le scissioni contro il tempo, è possibile linearizzare la parte iniziale in serie di McLaurin, ottenendo $S = 5,86 \cdot 0,0004 \cdot t$.

Si possono così confrontare i coefficienti angolari delle rette delle scissioni (fig. 6.54) e del processo diffusivo nel parametro ΔE^* (tabella 10), tenendo conto della relazione $\Delta E^* = 10 \cdot S$, ottenendo:

$$a_{\text{scissioni}} = 5,86 \cdot 0,0004 \cdot 10 \text{ cioè: } a = 0,023$$

dello stesso ordine di grandezza della parte lineare delle misure di ΔE^* : $a_{\Delta E^*} = 0,011$. È quindi dimostrato come, per i campioni oggetto di questo studio trattati nelle modalità descritte, ci sia una relazione direttamente proporzionale tra la variazione di colore causata dall'ossidazione diffusiva nel *bulk* della cellulosa e le scissioni di catena della cellulosa stessa.

6.6 Ulteriori analisi

Sono state condotte anche analisi termiche e prove meccaniche per caratterizzare ulteriormente il processo di invecchiamento ma necessitano di ulteriori approfondimenti data la complessità dei dati ricavati. Vengono comunque presenti i risultati preliminari ottenuti.

6.6.1 Analisi TG-DSC

Carte patinate

L'analisi termica delle carte patinate rivela con difficoltà i segnali relativi alle patine, mostrando invece in modo molto evidente i segnali del supporto cellulosico. Questo è probabilmente spiegabile considerando il rapporto tra cellulosa ed elementi patinanti per ciascun campione. Come si è detto nel capitolo sulla preparazione dei campioni (5.1), infatti, la patina oscilla tra i 13 ed i 17 g/m² mentre la cellulosa usata in questo lavoro ha una grammatura di 120 g/m². Quindi la patina rappresenta solo il 13% circa di tutto il campione, motivo per cui non è facilmente visibile dalle misure di TG-DSC.

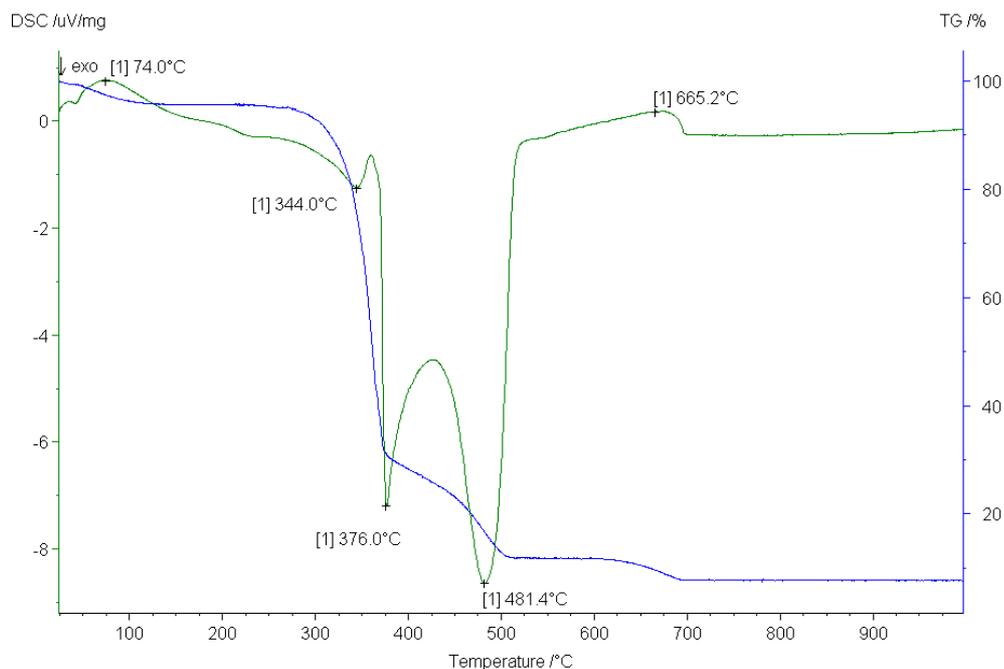


Figura 6.56 Curva TG-DSC della carta patinata con 100% carbonato di calcio

L'analisi TG-DSC per la carta patinata con carbonato di calcio (fig. 6.56, 6.57) mostra curve praticamente identiche a quella della cellulosa con la differenza di uno *shift* del terzo picco esotermico causato probabilmente dalla sovrapposizione, alla stessa temperatura, del picco del lattice. A circa 700°C è riscontrabile il processo endotermico del carbonato di calcio.

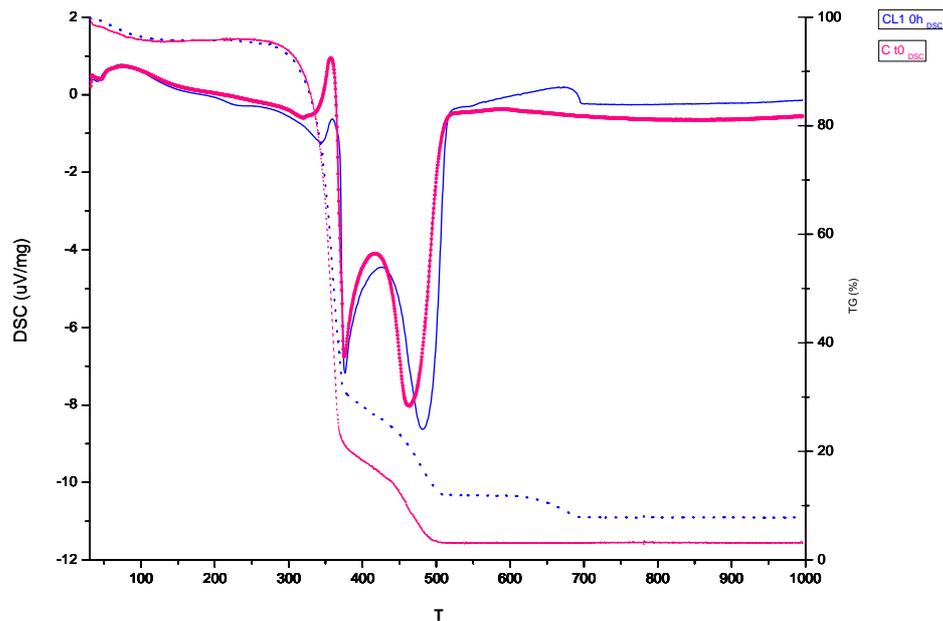


Figura 6.57. Curva TG-DSC della carta patinata con 100% carbonato di calcio e della sola cellulosa

La presenza della collatura causa uno *shift* verso 469°C causato dai processi degradativi di cellulosa, lattice ed AKD, che avvengono intorno a questa temperatura. Tutti i processi sono più rilevanti nel caso della cellulosa collata, probabilmente a causa della degradazione dell'AKD che va a sommarsi a quella delle altre componenti (fig. 6.58).

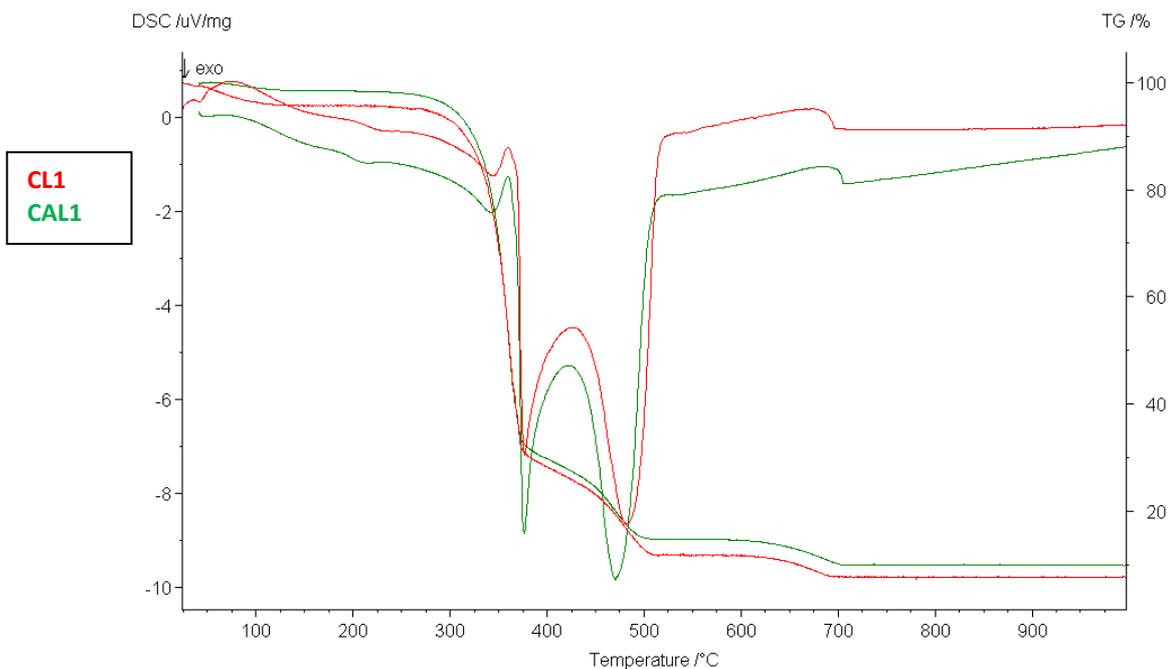


Figura 6.58 Curve TG-DSC delle carte patinate con 100% carbonato di calcio collata e non

La stessa considerazione può essere estesa alla formulazione che possiede anche il caolino ma è da sottolineare il fatto che il caolino in patina su cellulosa non è visibile né in TG né in DSC (fig. 6.59).

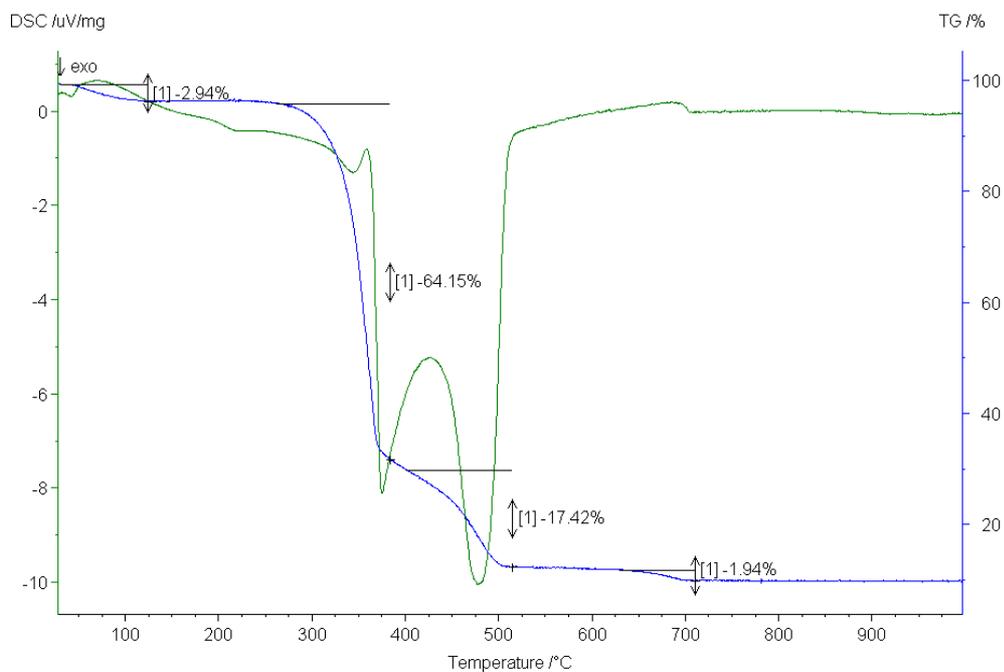


Figura 6.59. Curva TG-DSC della carta patinata con 50-50% carbonato di calcio-caolino

La presenza dell'ottico, così come si era visto per la sola patina, causa un aumento dei picchi dei processi termici nella curva DSC e un leggero abbassamento delle temperature a cui questi avvengono. In figura 6.60 viene riportato solo un grafico esemplificativo.

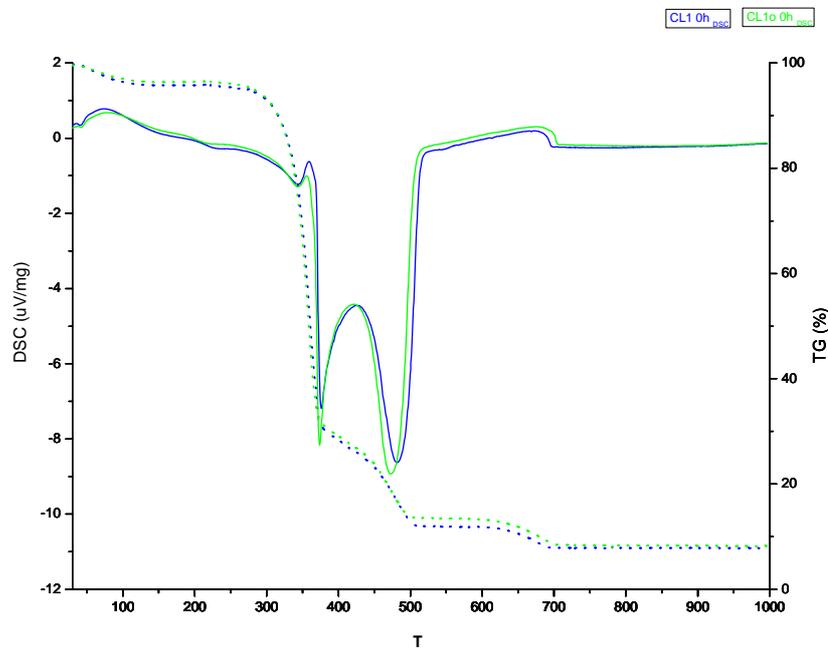


Figura 6.60. Curva TG-DSC della carta patinata con 100% carbonato di calcio-caolino e sbiancante ottico

Invecchiamento

L'analisi TG-DSC è stata condotta anche su campioni invecchiati e le curve ottenute da questi sono state confrontate con i campioni al tempo 0. La cellulosa, già dopo 600 ore di invecchiamento, mostra un leggero abbassamento della temperatura di decomposizione ed un aumento di intensità dei picchi che indica che il materiale è già molto degradato e dunque più debole e facilmente intaccabile (fig. 6.61). La differenza tra le variazioni di peso del campione invecchiato (22%) e non (17%) è maggiore nel secondo picco esotermico a circa 470°C, causato dalla combustione: ciò potrebbe essere dovuto al fatto che la carta invecchiata risente meno del processo ossidativo perché è già ossidata dal trattamento termico di invecchiamento artificiale in stufa mentre sopra i 450°C vengono combusti anche i composti ossidati prodotti dall'*ageing*.

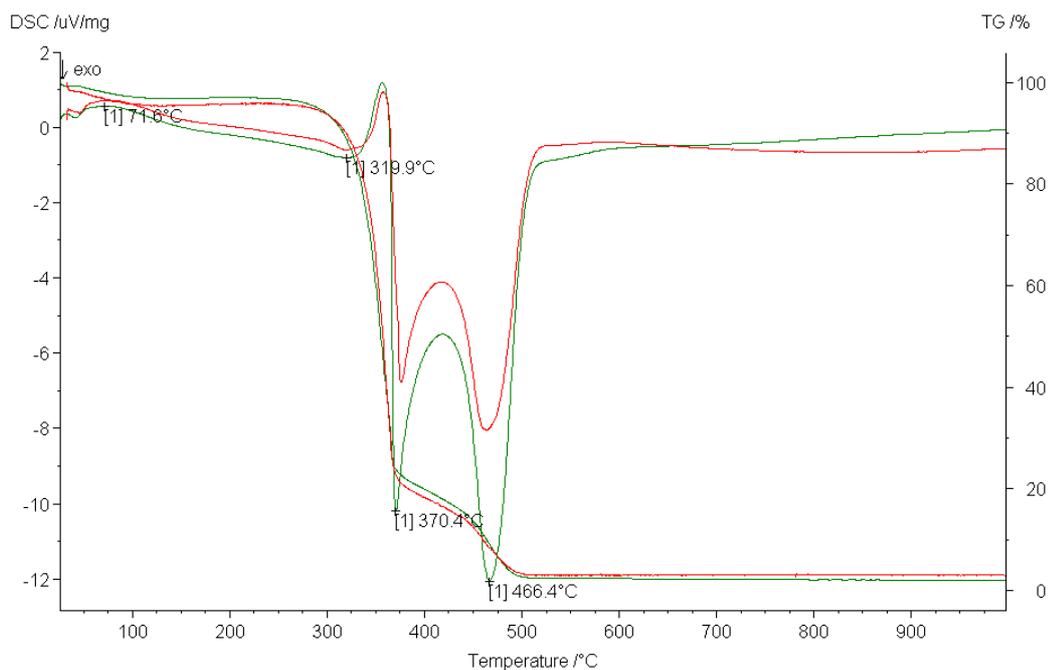


Fig 6.61. Curve TG-DSC della cellulosa al tempo 0 (in rosso) e invecchiata 600h (in verde)

Il lattice invecchiato mostra variazioni notevoli nelle curve TG e DSC: a 350°C il picco esotermico che indica l'allontanamento dei composti volatili è molto più pronunciato ed è possibile notare un nuovo picco esotermico a circa 572°C, temperatura caratteristica dei processi di combustione (fig. 6.62). D'altra parte i picchi che nel lattice al tempo 0 si trovavano tra 700° e 800°C non sono più rilevabili. Da ciò si deduce che il lattice sia molto degradato dall'invecchiamento in stufa: sono presenti molti più composti a basso peso molecolare, facilmente allontanabili appena sopra i 300°C causati dalle rotture di catena e dalla depolimerizzazione dello stirene-butadiene. Inoltre i processi di combustione che avevano luogo a diverse transizioni a temperature maggiori, sono probabilmente anticipati al di sotto dei 600°C e tendono ad avvenire contemporaneamente contribuendo al largo picco a circa 580°C.

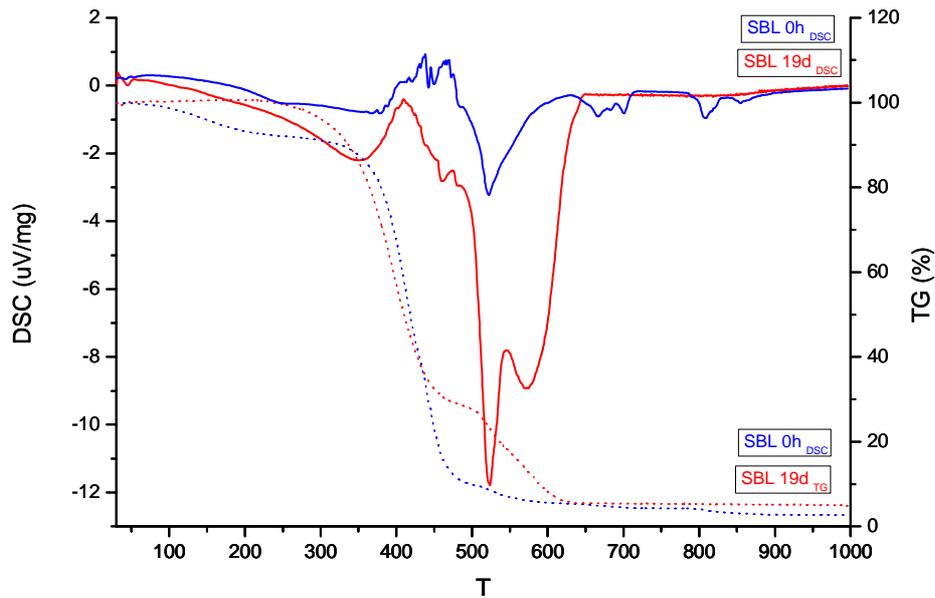


Fig.6.62. Curva TG-DSC del lattice stirene-butadiene al tempo 0 (in rosso) e invecchiato 19gg (in blu)

Anche le carte patinate, così come la sola cellulosa, mostrano la tendenza dei processi termici ad avvenire a temperature più basse e con picchi più intensi, (fig. 6.63) plausibilmente a causa della degradazione indotta dal processo di invecchiamento, come già riscontrato per il solo supporto.

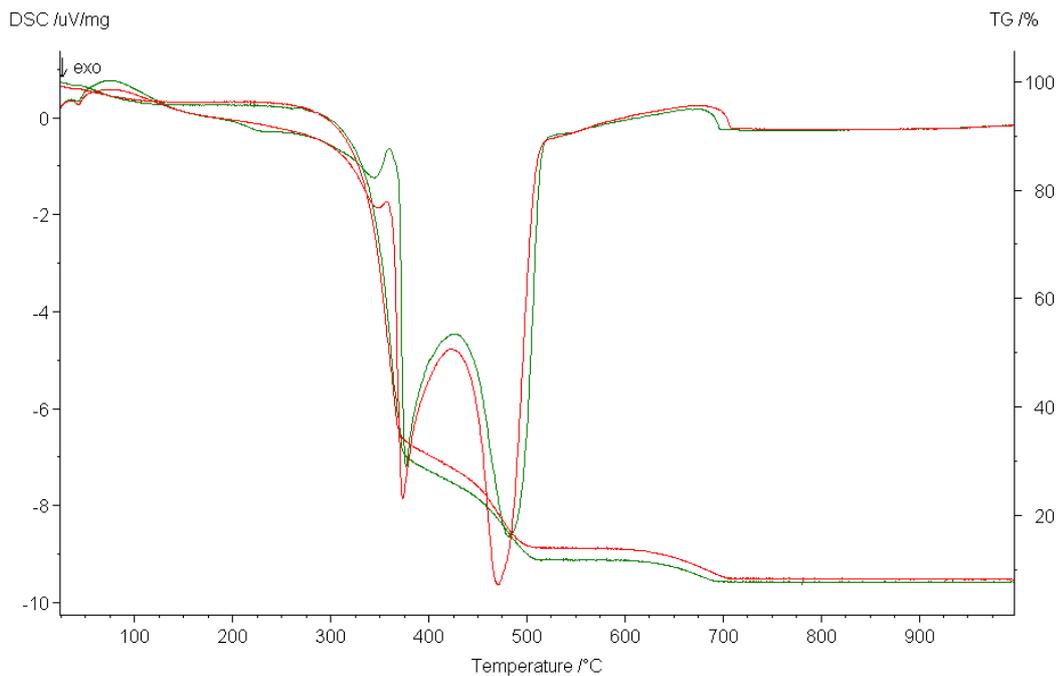


Fig.6.63. Curve TG-DSC del campione CL1 al tempo 0 (in rosso) e dopo 500h (in verde)

La presenza dello sbiancante ottico (fig. 6.64) non influisce in maniera rilevante sulle variazioni di peso e di temperatura delle transizioni. Come si evince dalle analisi di colorimetria, infatti, probabilmente lo sbiancante dopo 500 ore di invecchiamento in stufa è già stato degradato e perciò non influenza la decomposizione termica del campione.

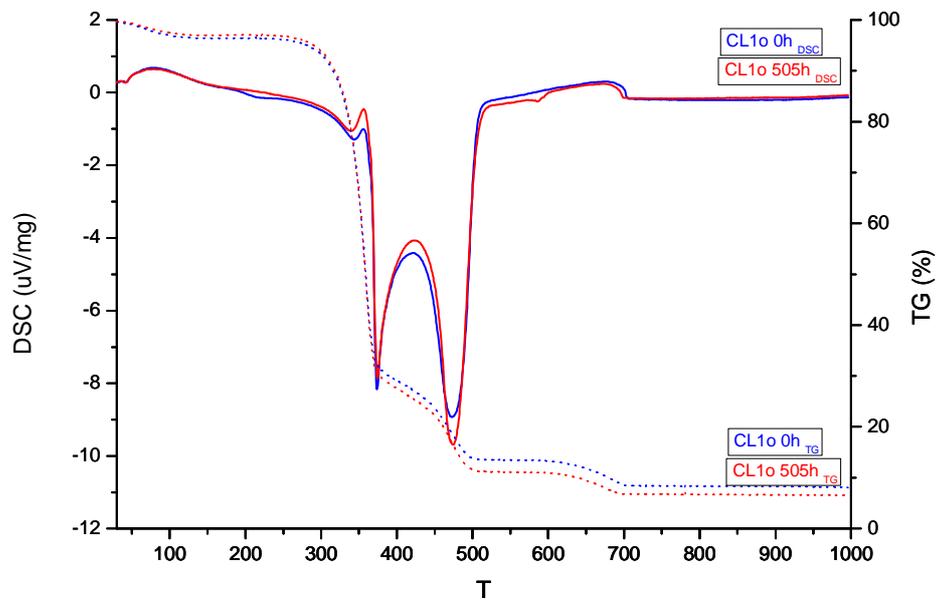


Fig.6.64. Curve TG-DSC della carta patinata con sbiancante ottico

6.6.2 Le prove meccaniche

Le prove meccaniche non sono state risolutive nel descrivere il degrado, a causa del fatto che è stato possibile fare un'unica misura per ciascun campione e dunque la probabilità di errore è piuttosto alta.

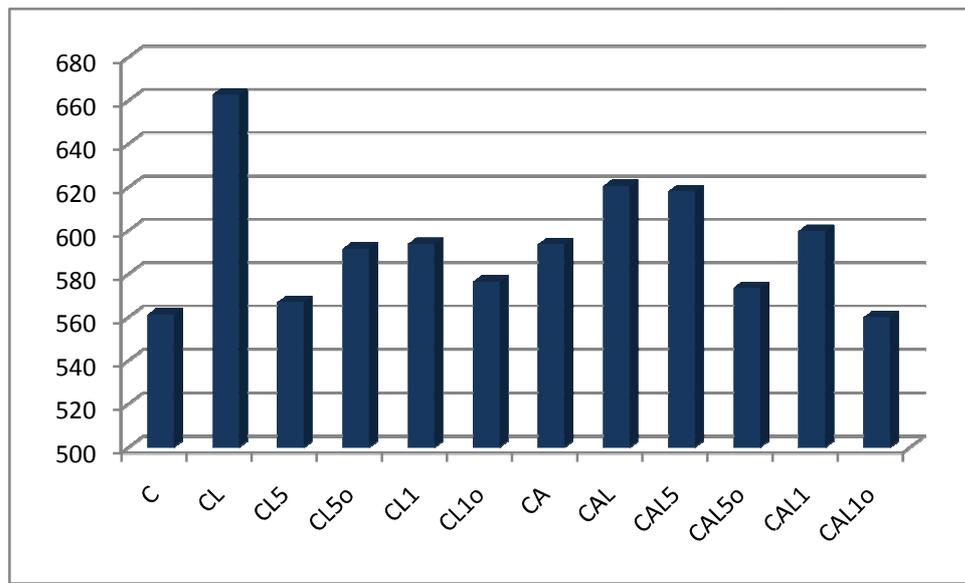


Fig.6.65 Grafico della lunghezza di rottura per i campione al tempo 0

I campioni prima dell'invecchiamento risultano più resistenti quando vi viene applicato il lattice, soprattutto nel caso di CL in cui, per assenza della collatura, lo stirene-butadiene penetra nel supporto, migliorando il contatto tra le fibre e l'adesione. La carta collata ed in generale anche le carte patinate su supporto collato hanno una lunghezza di rottura maggiore di quelle prive di AKD, dal momento che quest'ultimo ha la funzione di legare le fibre di cellulosa, rendendo il sistema più compatto e resistente. I campioni su cui è presente la patina invece hanno valori di lunghezza di rottura paragonabili a quelli della sola cellulosa. Tra questi la formulazione che mostra maggiore resistenza meccanica è quella collata con 50-50% carbonato di calcio e caolino, priva di sbiancante.

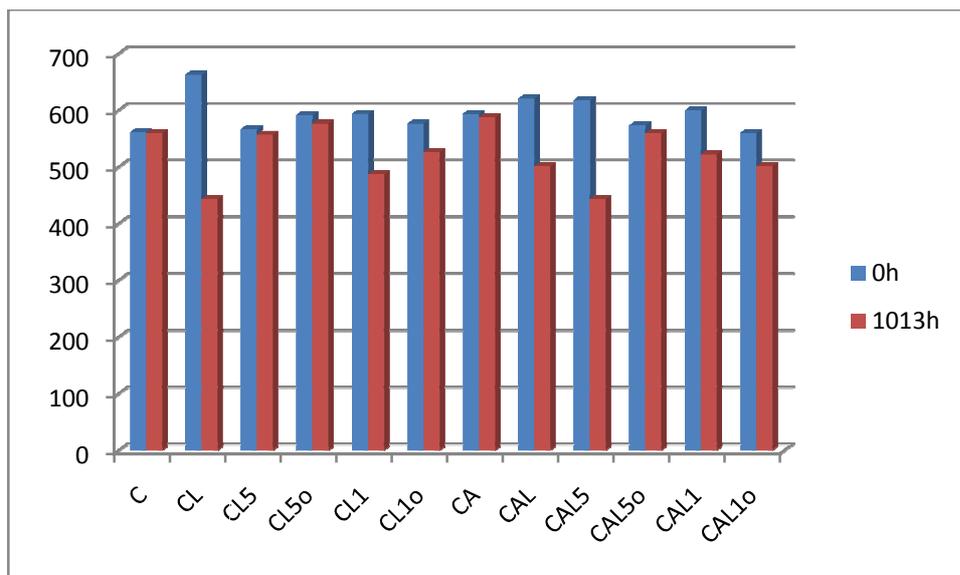


Fig.6.66. Grafico della lunghezza di rottura per ogni campione prima e dopo l'invecchiamento

In seguito a 1013 ore di invecchiamento termico (fig. 6.66) la carta non modifica la sua resistenza, il che significa che la degradazione ha intaccato molto poco la struttura del materiale. La presenza della collatura continua ad essere un elemento protettivo, anche per quanto riguarda il supporto con il lattice applicato superficialmente: infatti CL, che risulta essere il meno resistente in assoluto tra i campioni, ha valori nettamente più bassi di CAL. Nelle carte patinate l'AKD influisce leggermente sulla resistenza durante l'invecchiamento, aumentando la differenza tra la lunghezza di rottura prima e dopo il trattamento termico. I campioni che rimangono più resistenti dopo 1013 ore di invecchiamento sono la sola cellulosa e la carta collata. Si può notare anche che i valori di lunghezza di rottura al termine dell'*ageing* sono più elevati nei casi in cui sia presente lo sbiancante ottico, fatta eccezione per CAL10. Ciò potrebbe essere spiegato da un più alto contenuto di solidi (dall'*Allegato* si nota che le formulazioni con l'additivo hanno 115,17% di secco invece del 112,67% di quelle che ne sono prive). La misura di CAL10 è probabilmente falsata da errore, ma non è possibile affermarlo con certezza.

7. CONCLUSIONI

Questo lavoro di tesi ha permesso di studiare come le diverse componenti della carta patinata influenzino il prodotto finale non solo appena realizzato ma anche durante l'invecchiamento.

Grazie ad una precedente sperimentazione e alle analisi termiche sono state selezionate le condizioni di *ageing* ed i campioni hanno consentito di analizzare il contributo di una componente per volta, dal momento che sono state preparate quasi tutte le permutazioni possibili delle variabili in gioco.

Dopo una prima caratterizzazione dei prodotti, il confronto è stato fatto tra i campioni invecchiati termicamente a 120°C.

Partendo dalla sola cellulosa, che nel caso in esame era leggermente acida, si è riscontrato che essa è un materiale estremamente resistente, a tal punto che il grado di polimerizzazione dopo 56 giorni di invecchiamento termico a 120°C non ha ancora raggiunto l'LODP. L'andamento con cui le scissioni di catena, calcolate grazie alle misure viscosimetriche, aumentano nel tempo è tipico di una cinetica di primo ordine che, simulata, permette di ottenere la costante $0,0096 \text{ gg}^{-1}$, paragonabile ai dati di letteratura e che conferma il lento andamento della degradazione.

Date le condizioni dell'invecchiamento termico si è supposto che il meccanismo degradativo principale sia l'ossidazione, seppure lo *scattering* dei dati colorimetrici e viscosimetrici faccia pensare che ci siano ulteriori meccanismi (radicalici, idrolitici, ecc.).

I dati colorimetrici sono stati oggetto di *fitting* con una funzione che descrivesse questo processo di degradazione, suddiviso in due fasi: una superficiale ed una progressivamente più diffusiva verso il *bulk* del campione. Dai parametri ottenuti dalla simulazione sono state confrontate le diverse serie.

Dal punto di vista della colorimetria, durante l'invecchiamento termico la cellulosa varia lentamente e poco la sua colorazione superficiale a causa dell'ossidazione, mentre mostra una costante cinetica piuttosto alta per il processo diffusivo: ciò è stato imputato al fatto che la cellulosa abbia due facce esposte alla degradazione e quindi il raggiungimento del *bulk* sia facilitato.

La correlazione tra scissioni di catena e variazione di colore ha permesso di ricavare una relazione diretta tra i due parametri. Le misure di colore valutano principalmente la superficie, la viscosimetria l'intero *bulk*: è quindi plausibile l'interpretazione in termini di una reazione superficiale degradante con effetto rilevante sulle misure colorimetriche ma non sulla valutazione del DP, ed una all'interno, diffusiva, con effetto sulle scissioni.

La collatura, che caratterizza la serie di campioni trattati con AKD, non ha picchi identificativi mediante spettroscopia IR, nemmeno durante l'invecchiamento.

Dalle analisi condotte sul prodotto steso su vetrino si è ipotizzata una modalità di degradazione, causata dalla temperatura, che preveda l'apertura del lattone con conseguente aumento dell'acidità (confermato dall'abbassamento del pH dei campioni appartenenti a questa serie). Il fatto che il supporto sia collato influenza sia la resistenza meccanica (che è maggiore nei casi in cui sia presente l'AKD), sia la formazione di gruppi carbonilici, il cui picco risulta meno intenso dall'analisi IR, anche sul retro delle carte collate patinate o con il lattice. Anche dall'indagine colorimetrica si è osservato che le carte collate cambiano colorazione in misura minore e più lentamente rispetto a quelle che non lo sono. Si è riscontrato invece che l'AKD ha influenza soprattutto sulla luminosità, dal momento che le stesure su vetrino hanno una veloce opacizzazione.

L'applicazione del lattice sul supporto celluloso comporta chiare variazioni nello spettro IR, nel quale sono riscontrabili i picchi dello stirene-butadiene a 697 cm^{-1} , tra $740\text{-}760\text{ cm}^{-1}$, a 972 cm^{-1} , 1028 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1492 cm^{-1} , 1600 , 1702 e nella regione $2800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$. Il prodotto commerciale è stato oggetto di una caratterizzazione accurata anche a causa del fatto che, da quanto era stato ricavato dalla sperimentazione precedentemente svolta, risultava essere particolarmente rilevante nel degrado delle carte patinate. È stato quindi analizzato il suo comportamento reologico che è apparso pseudo-plastico, ovvero ottimale per le esigenze della patina, e dall'indagine NMR risulta che la sua formulazione presenta un leggero eccesso di stirene e che dunque il polimero è leggermente più resistente e rigido di uno che abbia butadiene in quantità maggiori.

Valutando con l'analisi IR l'invecchiamento termico del lattice su vetrino paragonato a quello su carta, si nota che la tendenza è la stessa: abbassamento delle bande dei monomeri ed innalzamento della regione dei carbonili, con una diminuzione del pH correlata a ciò.

Dal punto di vista colorimetrico, i campioni che presentano il solo lattice sono quelli che variano la colorazione in misura maggiore e sono preceduti come velocità del processo superficiale solo dalle carte con lo sbiancante ottico. Il lattice influenza principalmente il parametro della saturazione, come si è riscontrato grazie alle misure colorimetriche sulle stesure di solo legante su vetrino. Tuttavia, per quanto riguarda il retro cellulosico dei campioni su cui è applicato, sembra in qualche modo proteggerlo, degradando meno delle carte patinate. Probabilmente ciò è causato dal fatto che l'elemento debole del sistema, e quindi più facilmente e velocemente attaccabile, è proprio il lattice stesso.

Quando a quest'ultimo vengono aggiunti i pigmenti, il rivestimento ha tutti gli elementi essenziali della patina.

In questo lavoro di tesi sono state scelte due formulazioni: 100% carbonato di calcio e 50-50% carbonato e caolino. Tra le due sono risultate esserci differenze lievi di pH (8.26 la prima, 8.50 la seconda) e maggiori nella viscosità (pur essendo il comportamento per entrambe pseudo-plastico), con un valore più basso per la patina che presenta entrambi i pigmenti grazie alla maggiore idratibilità del caolino. L'analisi IR ha permesso di distinguere facilmente le due formulazioni, grazie alle vibrazioni caratteristiche dei pigmenti, ed ha consentito anche di ravvisare che durante l'invecchiamento i picchi sia di carbonato che di caolino tendano a diminuire. Ciò è stato interpretato come uno spolvero degli stessi in seguito alla degradazione del lattice, che non è quindi più in grado di mantenere la coesione dei componenti. Questo fenomeno è stato riscontrato anche nelle immagini al microscopio dalle quali è possibile vedere le fibre del supporto nei campioni patinati invecchiati.

Dal punto di vista colorimetrico le patine durante l'invecchiamento termico mostrano, per tutti i parametri considerati, una degradazione minore e più lenta rispetto al lattice applicato sul supporto, ma maggiore rispetto alla sola cellulosa. Le diverse formulazioni hanno valori dei parametri del *fitting* piuttosto simili tra loro, ma è

possibile notare come le patine con 50-50% carbonato e caolino abbiano una variazione colorimetrica minore rispetto a quelle con il solo caolino, probabilmente per una migliore distribuzione della granulometria che permette di ottenere una superficie più compatta e uniforme. Il retro delle carte patinate ha invece una variazione piuttosto grande a causa, verosimilmente, del fatto che la patina è resistente al degrado per i motivi sopra citati e viene quindi meno facilmente intaccata dall'ossidazione rispetto alla cellulosa.

Lo sbiancante ottico non è rilevabile con le analisi IR e non conferisce modificazioni di pH mentre aumenta di molto la viscosità. La sua presenza è riscontrabile grazie ad un picco caratteristico a 434 nm nello spettro di riflettanza. Ciò ha permesso di valutare in quanto tempo la fluorescenza prodotta dall'additivo si esaurisca, ovvero quando lo spettro dei campioni con l'ottico diventi simile a quello delle carte patinate e della cellulosa, privi di picchi riconoscibili.

Questa è un'osservazione importante proprio perché molte tecniche analitiche non riescono a dare informazioni sul passaggio della molecola del derivato dell'acido diamminostilben-solfonico dalla forma *trans* alla *cis*: l'additivo è aggiunto in percentuale troppo bassa per poter essere riconosciuto dall'analisi IR e la molecola è simmetrica quindi nemmeno le costanti di accoppiamento ricavate dall'NMR possono dare responsi.

Le carte patinate con lo sbiancante ottico hanno una tinta tendente al blu-violetto, per effetto del meccanismo d'azione dell'additivo ovvero la fluorescenza proprio in questa regione. Anche il grado di bianco risulta nettamente maggiore per i campioni che abbiano questa formulazione ed in particolare per le carte con 50-50% carbonato di calcio e caolino, collate o meno.

I campioni che presentano questo additivo in patina hanno una costante cinetica del parametro colorimetrico ΔE^* più alta di tutti gli altri: ciò è dovuto all'influenza che hanno la tinta e la luminosità, influenzati dall'azione dello sbiancante, com'è stato confermato dai confronti con l'ottico applicato su vetrino.

Il retro dei campioni patinati con lo sbiancante ha mostrato risultati interessanti: i picchi dei carbonili ricavati dall'analisi IR sono più intensi rispetto a quelli degli altri campioni. Anche l'analisi colorimetrica ha mostrato variazioni maggiori per i campioni

che abbiano sul lato opposto l'ottico. Per spiegare ciò si è ipotizzato che questo migri verso l'interfaccia patina-cellulosa, diventando un ulteriore elemento di degrado per la cellulosa stessa. D'altra parte le prove meccaniche hanno mostrato come questo additivo aumenti la resistenza del campione, anche dopo l'invecchiamento, il che probabilmente si spiega con un maggiore contenuto di solidi che conferisce quindi maggiore robustezza al foglio.

L'invecchiamento luminoso con radiazione UV, condotto solo su due campioni delle serie (CAL1 e CAL1o) è servito principalmente a confermare quanto era stato riscontrato dalla cartiera Burgo e dalla letteratura: la carta patinata con lo sbiancante degrada molto più velocemente dal punto di vista colorimetrico rispetto a quella che ne sia priva (questo è stato valutato in termini di WI). Non sono invece riscontrabili differenze sostanziali tra i campioni con e senza ottico mediante l'analisi in infrarosso. Confrontando gli effetti del trattamento termico ed UV risulta che quest'ultimo è meno invasivo del primo, a parità di tempi.

Sono molti gli spunti forniti da questo lavoro di tesi per una continuazione della sperimentazione: prima di tutto si ritiene che sarebbe opportuno completare lo studio delle singole componenti invecchiando anche le patine non supportate su carta, sebbene tenendo conto dell'influenza del supporto questo potrebbe non dare risposte risolutive. Potrebbe invece aiutare a completare le conoscenze ricavate con questo lavoro fare invecchiamenti a diverse temperature, verificando come varino non solo il colore ed i picchi caratteristici nell'analisi IR, ma soprattutto il DP. Da questo si potrebbe verificare anche la relazione tra le scissioni di catena ed il ΔE^* valutando, a seconda delle diverse variabili (pH iniziale della carta, modalità e tempi d'invecchiamento) quali siano i fattori di proporzionalità e se effettivamente queste relazioni continui ad esistere.

Uno spunto interessante potrebbe essere fornito anche dalla cromatografia-spettrometria di massa in *gel permeation* in seguito ad invecchiamento, per verificare i prodotti del degrado. Questi ultimi potrebbero così essere messi in relazione con la variazione dei parametri colorimetrici. In quest'ambito, il modello proposto in questa tesi necessita di essere validato: prima di tutto sarebbe interessante fare

invecchiamenti in cui la degradazione sia esclusivamente idrolitica acida, basica o ossidativa, per confermare che gli andamenti riscontrati dipendano principalmente se non esclusivamente dall'ossidazione. Inoltre andrebbe approfondito lo studio del processo diffusivo in un materiale eterogeneo e complesso come la cellulosa e, successivamente, allargare lo studio anche alla diffusione attraverso le patine.

Il lavoro da svolgere nel campo delle carte patinate è ancora molto lungo e ricco di sorprese.

RESTAURO DI CARTE PATINATE

8. Il restauro delle carte patinate: possibilità di utilizzo di nuovi materiali

Dal momento che questo lavoro di tesi ha analizzato la degradazione termica delle carte patinate e simulato il loro invecchiamento, una parte della sperimentazione condotta è stata riservata alle operazioni di restauro realizzate su questo materiale. È da premettere che quest'ultimo, essendo molto recente, non ha grossi problemi di conservazione. Da esperienze dirette di diversi restauratori, contattati per questa tesi, le carte patinate mostrano principalmente: carenza di resistenza meccanica, strappi, lacerazioni, ingiallimenti (anche se piuttosto lievi) ed, in qualche caso particolarmente critico ed in combinazione con l'azione dell'acqua, attacchi fungini. Non esiste ancora un protocollo per il restauro di queste carte e sono scarse anche le occasioni in cui se ne discute. Vengono dunque applicate a questo "nuovo" materiale, le conoscenze pregresse e le stesse metodologie usate con le carte antiche, senza tener conto delle enormi differenze esistenti. Queste diversità possono essere un vantaggio ed una risorsa: infatti, finora, per gli interventi di conservazione ci si è limitati a materiali tradizionali, escludendo i leganti polimerici (acrilici, vinilici, ecc.) in nome di una maggiore compatibilità e reversibilità. Tuttavia, quando si parla di carte patinate questi problemi potrebbero non sussistere più, o essere meno limitanti: queste carte infatti presentano già uno strato coprente di materiale plastico, per cui un corretto approccio di restauro, secondo le teorie di Brandi [111], riapre le porte ai leganti polimerici. Questo studio, per quanto sicuramente non esaustivo, si propone di prendere in considerazione alcuni adesivi e collanti polimerici, comunemente utilizzati nel restauro di materiali diversi dalla carta, valutando la possibilità di un loro utilizzo negli interventi conservativi.

Come punto di partenza, i leganti sono stati utilizzati in una delle operazioni più frequenti del restauro di carte: il risarcimento degli strappi. Questa operazione viene affrontata in maniere leggermente diverse a seconda dell'entità e della posizione delle discontinuità [112]. Se i margini combaciano perfettamente, una volta allineati,

si può fissare con un opportuno adesivo una striscia di supporto leggero (a freddo o a caldo), che sovrasti di qualche millimetro i bordi della lacerazione. Una volta sotto peso si elimina l'eccesso di adesivo e si appiattisce lo strappo. Nel caso in cui i margini non combacino ma ci sia una frazione di supporto mancante, si risarcisce utilizzando della carta giapponese, talvolta sormontata da velina in maniera da ottenere una grammatura paragonabile a quella del foglio su cui si interviene [113].

I margini di questo inserto vengono fissati ai bordi esistenti del foglio nella modalità precedentemente descritta. Comunemente, per il risarcimento degli strappi il supporto leggero usato è la carta velina giapponese, gialla o bianca a seconda del colore della carta da restaurare. Per quanto riguarda gli adesivi vengono usati Tylose, adesivi a base di metilcellulosa come il Glutofix, e, più raramente e soprattutto in passato, gelatina animale e Paraloid B72.

In questa sperimentazione sono stati testati leganti polimerici "moderni" affiancati a leganti tradizionali, esaminandone le caratteristiche di colore, resistenza e reversibilità, anche in seguito ad invecchiamento artificiale in stufa ventilata a 120°C per 1 mese. La scelta del tipo di legante è stata fatta sulla base di consigli dei restauratori dell'abbazia di Praglia e di riferimenti di letteratura [114, 115, 116].

8.1 Preparazione dei campioni

Per questo lavoro è stata utilizzata carta patinata lucida prodotta nel 1990 dallo stabilimento Burgo di Lugo di Vicenza, con lattice stirene-acrilico, carbonato di calcio (70%) e caolino (30%). Dai fogli a disposizione sono state ricavate strisce delle dimensioni di 3x10 cm. Lo strappo da risarcire è stato fatto a metà lunghezza ed è lungo 1 cm in tutti i casi. I prodotti usati per i risarcimenti sono riportati in tabella ..., con le relative percentuali, nei casi in cui il prodotto sia stato preparato in laboratorio. Per una descrizione esaustiva dei prodotti usati si rimanda all'*Allegato 1*.

Tabella 17. Prodotti usati nella sperimentazione

| Prodotto | Classe chimica | % solvente o disperdente |
|---------------|---------------------------|--------------------------|
| Acrilem IC 79 | Dispersione acrilica | Acqua |
| Aquazol 500 | PEOX | Acqua |
| CMC | Carbossimetilcellulosa | 4% in acqua |
| Klucel G | Idrossipropilcellulosa | 4% in acqua |
| Lascaux 4176 | Dispersione acrilica | Acqua |
| Plextol B55 | Dispersione acrilica | Acqua |
| Primal WS 24E | Dispersione acrilica | Acqua |
| Tylose | Metilidrossietilcellulosa | 4% in acqua |

L'operazione di restauro è stata fatta con i diversi lattici da soli, applicati a pennello, e stesi su carta giapponese velo bianca. Da letteratura [117] si è appreso che l'uso di solventi come white spirit, etanolo, acetone o toluene influenza le proprietà della cellulosa: provoca alterazione superficiale della carta, rottura degli impregnanti e perdita di lucentezza. Perciò sono stati esclusi a priori da questo lavoro i leganti che necessitano di solventi per essere sciolti o rimossi (ad esempio il BEVA e Regalrez che si sciolgono rispettivamente nello specifico solvente ed in white spirit).

8.2 Prove sui campioni invecchiati e non

8.2.1 Solubilità dei prodotti usati per il risarcimento

Una delle caratteristiche che deve possedere un prodotto usato per il restauro è la reversibilità: è stata quindi valutata la solubilità in acqua ed in acetone per tutti i leganti usati nei risarcimenti, invecchiati e non. I risultati sono stati i medesimi tra i prodotti prima e dopo l'invecchiamento:

Tabella 18. Prove di solubilità sui prodotti selezionati

| Prodotto | Solubilità in H ₂ O | Solubilità in Acetone | Velo + Prodotto | Solubilità in H ₂ O | Solubilità in Acetone |
|----------|--------------------------------|--|-----------------|--------------------------------|---|
| Acrilem | NO | Sì | Velo+ Acrilem | NO | Forma un film appiccicoso, difficilmente rimovibile |
| Aquazol | Sì | - | Velo+ Aquazol | Sì | - |
| CMC | Sì | - | Velo+ CMC | Sì | - |
| Klucel | Sì | - | Velo+ Klucel | Sì | - |
| Lascaux | NO | Non è completamente rimovibile | Velo+ Lascaux | NO | Sì |
| Plextol | NO | Solo se si agisce anche meccanicamente | Velo+ Plextol | NO | Forma una pellicola, facilmente rimovibile con azione meccanica |
| Primal | NO | Sì | Velo+ Primal | NO | Sì |
| Tylose | Sì | - | Velo+Tylose | Sì | - |

Risulta che i derivati cellulosici si rimuovono sempre molto facilmente, l'Aquazol è solubile in acqua, mentre per gli acrilici è necessario l'utilizzo di acetone ed anche in questi casi l'operazione di rimozione non è sempre facile (lo è maggiormente nel caso in cui sia presente il velo perché questo facilita la rimozione in quanto fortemente indebolito dall'acetone).

8.2.2 ATR-IR

Le misure ATR-IR sono state fatte sui campioni prima e dopo l'invecchiamento e si è evidenziato che non ci sono grandi modificazioni degli spettri nella regione dello strappo risarcito. Per quanto riguarda i prodotti stesi direttamente sullo strappo, si nota un leggero innalzamento dei picchi tra 1650 e 1800 cm^{-1} , indicativi dei gruppi carbonilici, per l'Aquazol ed i derivati cellulosici mentre è presente in misura molto minore per gli acrilici, anche a causa del picco caratteristico dei C=O che è predominante nella stessa area.

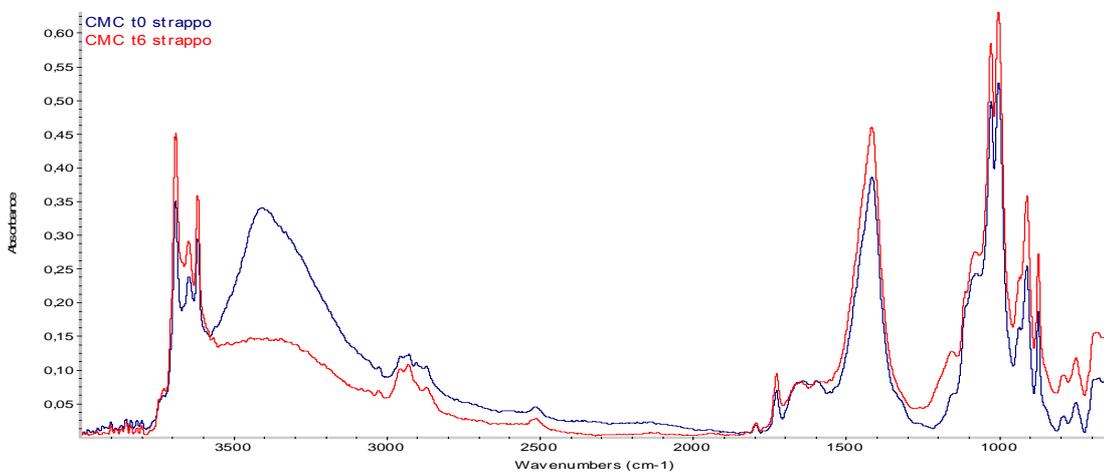


Figura 8.1 Spettro IR dello strappo risarcito con CMC, al tempo 0 (in viola) e dopo 1 mese (t6, in rosso)

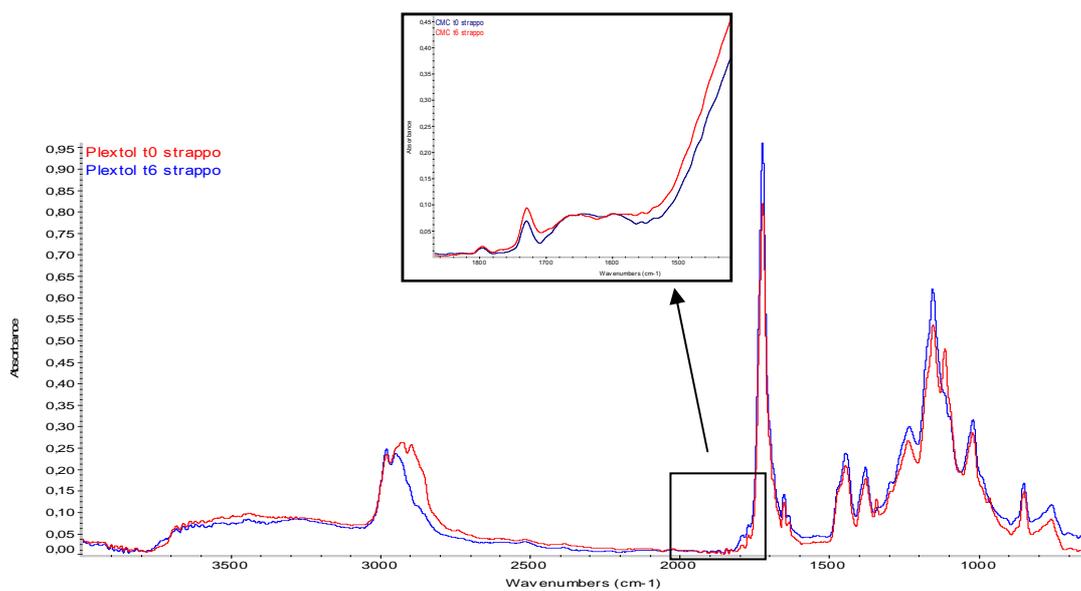


Figura 8.2. Spettro IR dello strappo risarcito con Plextol, al tempo 0 (in rosso) e dopo 1 mese (t6, in blu)

Nei casi in cui il legante sia steso su carta giapponese, l'innalzamento della banda dei C=O è più pronunciato anche negli acrilici ma questo si ritiene dovuto al contributo al degrado della carta giapponese (fig. 8.3 e 8.4).

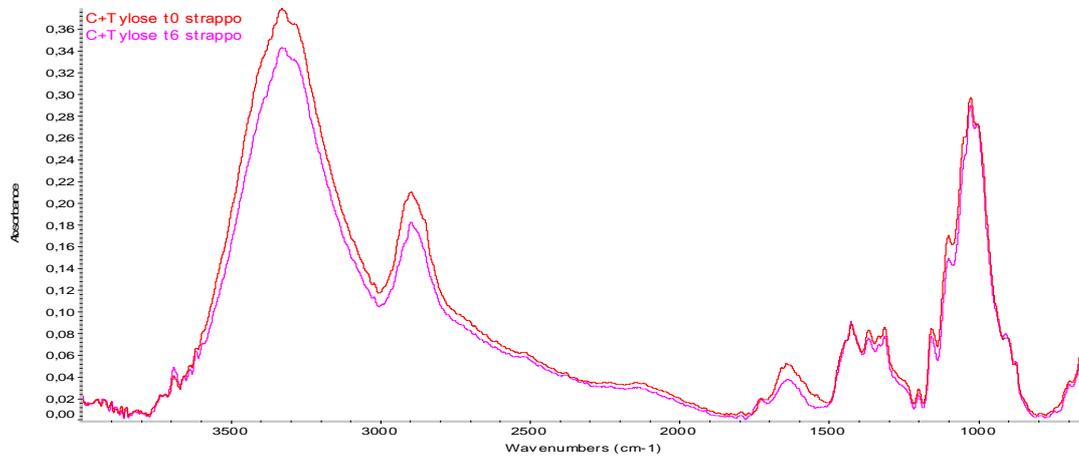


Figura 8.3. Spettro IR dello strappo risarcito con carta velo e Tylose, al tempo 0 (in rosso) e dopo 1 mese (t6, in rosa)

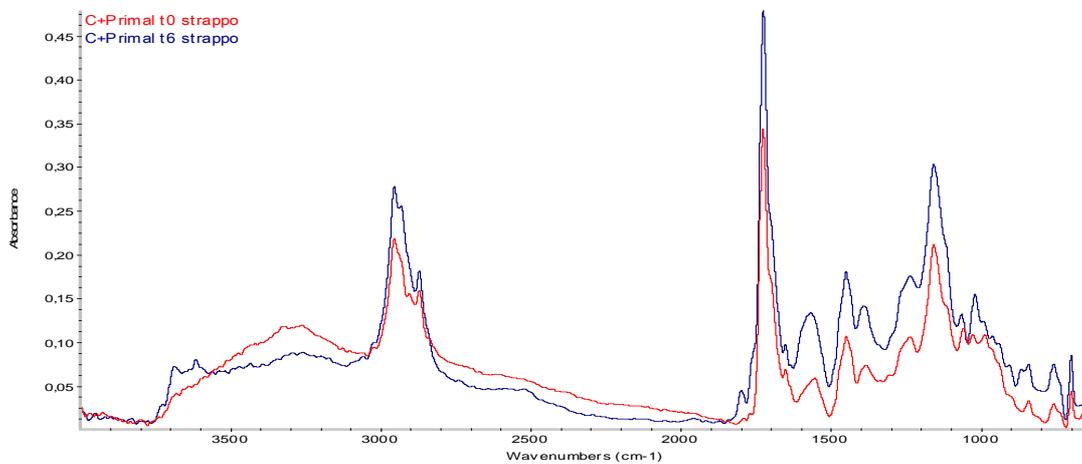


Figura 8.4. Spettro IR dello strappo risarcito con carta velo e Primal, al tempo 0 (in rosso) e dopo 1 mese (t6, in blu)

Riassumendo, l'Aquazol si comporta in maniera più simile a Tylose, CMC e Klucel piuttosto che agli acrilici. Questi ultimi sembrano formare in misura maggiore gruppi cromofori in presenza di carta velo giapponese, mentre i derivati di cellulosa sembrano essere stabilizzati dal contatto con quest'ultima.

8.2.3 Indagine colorimetrica

Dal punto di vista colorimetrico l'utilizzo del velo giapponese come supporto al legante si traduce in un aumento della variazione cromatica tra il supporto originale e la regione del risarcimento, sia prima che durante l'invecchiamento, come dimostrato da alcuni esempi in figura 8.5.

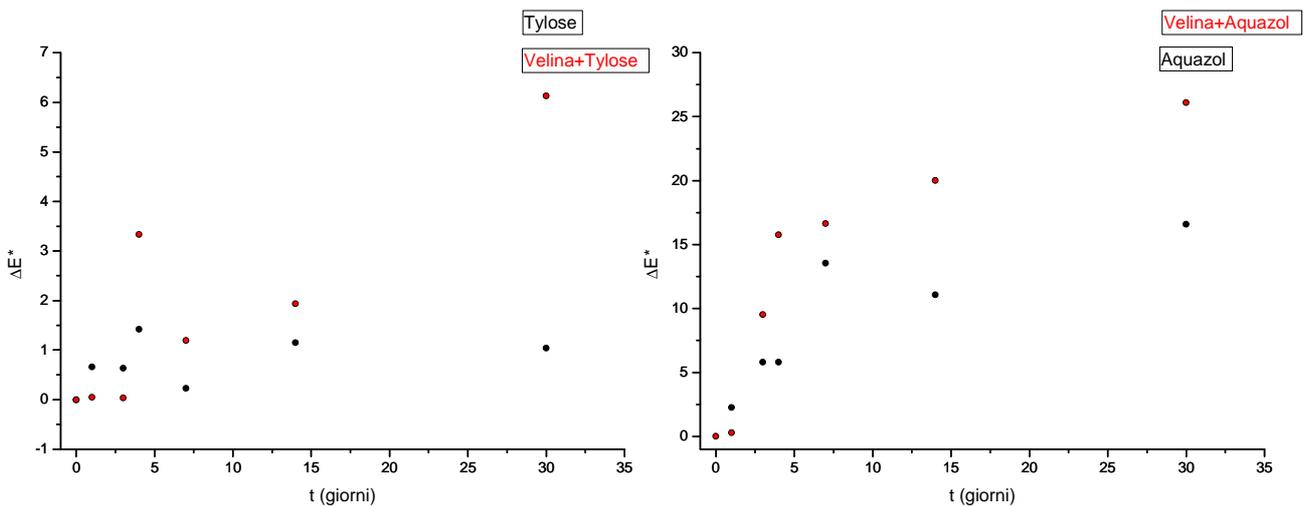


Figura 8.5. Grafici del parametro ΔE^* in funzione del tempo, per Tylose (in nero) e carta velo+Tylose (in rosso) nel grafico a sinistra; per Aquazol (in nero) e carta velo+Aquazol (in rosso) nel grafico a destra

Una prima valutazione è stata fatta sui campioni a tempo 0 ed in seguito all'invecchiamento di 1 mese, per evidenziare quali prodotti dessero una percezione visiva di maggior distacco dal colore della carta da risarcire. Si è perciò valutato il parametro ΔE^* tra il supporto e lo strappo risarcito, al fine di avere una misura relativa della variazione indotta dal legante nei confronti della carta. Infatti, dal momento che si tratta di una carta già invecchiata naturalmente, essendo stata prodotta più di 20 anni fa, fare una misura assoluta della variazione del colore del solo strappo avrebbe potuto dare risultati non corretti o completi, per l'eterogeneità del degrado. Inoltre un'operazione di risarcimento, secondo i principi del restauro, deve tentare di simulare il supporto per il "recupero dell'unità potenziale dell'opera" [111], pur rimanendo un intervento riconoscibile.

L'occhio umano percepisce la variazione di colore quando il valore di ΔE^* è maggiore o uguale a 5 [118] quindi tutte le variazioni al di sotto di questo sono in realtà minime e non distinguibili ad occhio nudo.

Tabella 19. Valori di ΔE^* tra supporto e strappo in seguito al risarcimento

| ΔE^* carta-strappo a t0 SOLO PRODOTTO | | ΔE^* carta-strappo a t0 con velo giapponese | |
|--|----------|--|----------|
| Acrilem | 1,77962 | Velo+Acrilem | 1,08062 |
| Aquazol | 3,0206 | Velo +Aquazol | 3,69395 |
| CMC | 1,19601 | Velo +CMC | 1,62752 |
| Klucel | 2,00353 | Velo +Klucel | 2,02056 |
| Lascaux | 1,59863 | Velo +Lascaux | 2,77062 |
| Plextol | 0,83147 | Velo +Plextol | 1,75856 |
| Primal | 1,14318 | Velo +Primal | 2,40004 |
| Tylose | 1,86945 | Velo +Tylose | 1,26887 |
| ΔE^* carta-strappo SOLO PRODOTTO a fine invecchiamento | | ΔE^* carta+strappo con velo giapponese a fine invecchiamento | |
| Acrilem | 11,21172 | Velo +Acrilem | 21,54261 |
| Aquazol | 19,60128 | Velo +Aquazol | 29,79143 |
| CMC | 0,96596 | Velo +CMC | 4,59823 |
| Klucel | 1,80104 | Velo +Klucel | 4,31088 |
| Lascaux | 1,90162 | Velo +Lascaux | 6,96791 |
| Plextol | 10,4885 | Velo +Plextol | 27,2139 |
| Primal | 4,0448 | Velo +Primal | 25,48057 |
| Tylose | 0,83162 | Velo +Tylose | 7,39444 |

Dalla tabella 19 si può vedere che al tempo 0 il prodotto che più si distacca dal colore originario della carta è l'Aquazol, con e senza velo giapponese, mentre gli acrilici (Acrilem, Lascaux, Plextol e Primal) tendono ad essere abbastanza simili al supporto, anche più dei derivati di cellulosa (CMC, Tylose, Klucel). Questo potrebbe essere dovuto al fatto che la carta patinata ha una caratteristica lucidità che i polimeri acrilici riescono ad imitare mentre i derivati cellulosici sono per natura opachi.

I risultati tuttavia sono diversi con l'invecchiamento: mentre Klucel, CMC e Tylose mantengono una certa trasparenza e non ingialliscono molto, rimanendo quindi cromaticamente vicini a quello della carta su cui sono applicati, le dispersioni acriliche hanno un degrado piuttosto veloce e si discostano molto dal supporto, soprattutto nel caso del prodotto su carta velo giapponese. L'unica eccezione è rappresentata dal prodotto Lascaux che, pur essendo un'emulsione acrilica, non ingiallisce tanto quanto le altre e si mantiene su valori di ΔE^* paragonabili a quelli dei derivati celluloseici. Gli stessi risultati si ricavano dalle cinetiche di invecchiamento, pur non mostrando un andamento regolare e modellabile (fig. 8.6 e 8.7).

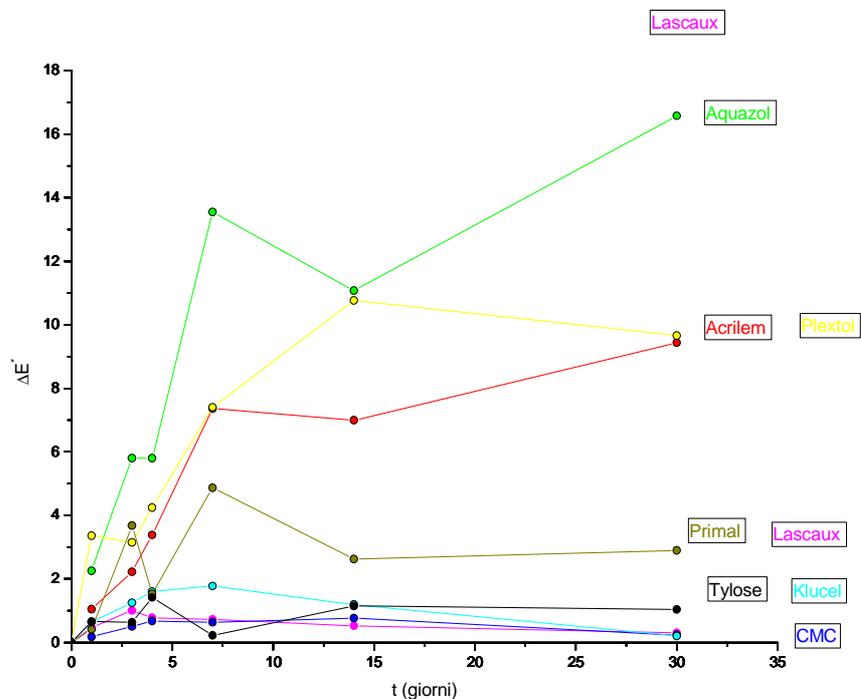


Figura 8.6. Grafico colorimetrico ΔE^* vs t dei campioni con adesivo

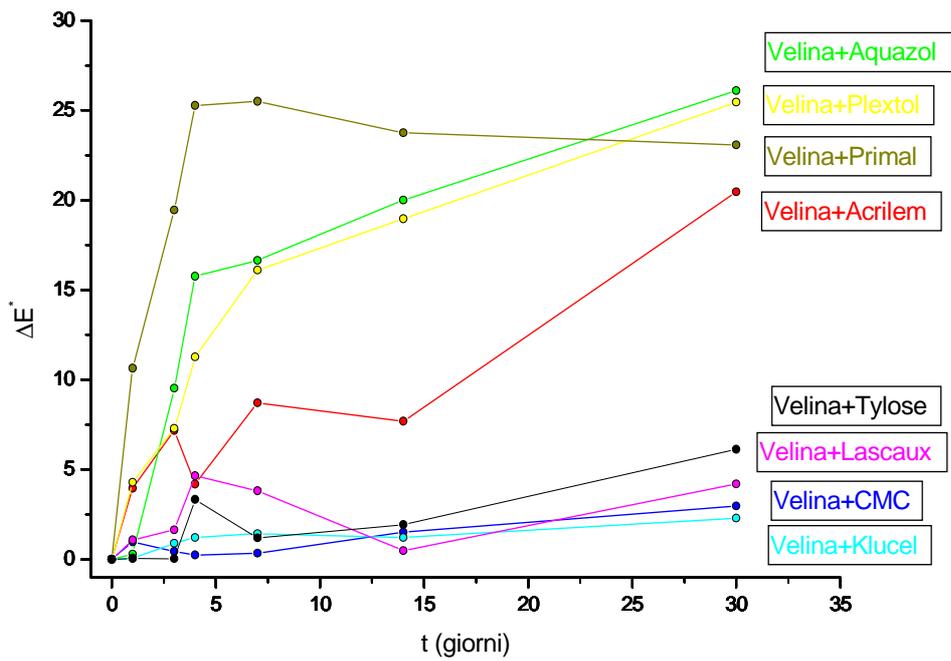


Figura 8.7. Grafico ΔE^* vs t dei campioni con velina giapponese+adesivo

8.2.4 Prove meccaniche

Le prove di lacerazione hanno avuto lo scopo di testare la resistenza meccanica dei campioni in seguito al risarcimento dello strappo, prima e dopo l'invecchiamento.

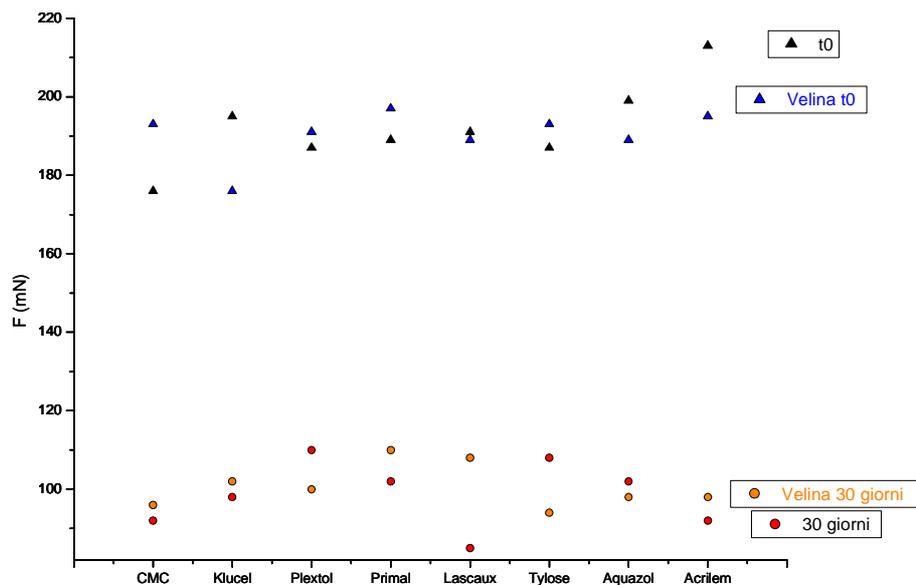


Figura 8.8. Grafico dei valori ottenuti dalle prove meccaniche per i campioni risarciti con i soli prodotti, al tempo 0 (in nero) e dopo 1 mese (in rosso) e per i campioni reintegrati con velina al tempo 0 (in blu) e a fine trattamento termico (in arancione)

Dal grafico in figura 8.8 si può osservare come le carte risarcite abbiano una resistenza maggiore prima dell'invecchiamento, dal momento che la forza necessaria per lacerarle è praticamente il doppio di quella che serve per i campioni invecchiati. Questo vale sia in presenza della carta velina giapponese che in sua assenza, il che evidenzia che, al contrario di quanto si possa pensare, la presenza di un supporto che faccia da aggrappante non modifica significativamente le proprietà meccaniche del prodotto usato per risarcire.

Al tempo zero il prodotto che conferisce maggiore resistenza al supporto è Acrilem se applicato senza supporto oppure Primal se è presente il velo. Gli altri acrilici hanno valori simili tra loro e ad Aquazol e Tylose. Klucel in presenza di velo giapponese ha bassa resistenza alla lacerazione, che invece migliora quando non è supportato. Per quanto riguarda infine la CarbossiMetilCellulosa essa è poco resistente se applicata direttamente sul supporto da risarcire, ma se viene utilizzata su velina giapponese migliora nettamente le sue prestazioni, ottenendo valori di F paragonabili agli acrilici. A causa dell'invecchiamento gli acrilici in particolare hanno un calo di resistenza notevole fatta eccezione per Primal e Plextol che mantengono migliori proprietà meccaniche. Tylose e CMC variano in misura minore rispetto a tutti gli altri prodotti e Klucel varia poco se supportato su velina giapponese e maggiormente se applicato senza. Aquazol mostra valori di forza di lacerazione paragonabili a quelli della CMC, variando però molto più di questa rispetto al valore iniziale.

8.3 Valutazioni e commenti

Questa sperimentazione ha permesso di confrontare alcuni prodotti tradizionali e moderni usati per l'operazione di risarcimento degli strappi. Una volta valutati da diversi punti di vista i prodotti, supportati su carta velina giapponese e applicati singolarmente, si cerca ora di trarre qualche conclusione al fine di suggerire o meno l'utilizzo degli adesivi testati.

Per quanto riguarda la solubilità, si sconsiglia l'utilizzo nel restauro dei prodotti che si rimuovano con acetone dal momento che, come già riportato, può provocare danni alla patina. Da ciò consegue che bisognerebbe prendere in considerazione solo i derivati cellulosici ed Aquazol ed escludere tutti gli acrilici. Tra questi ultimi, in ogni caso, il migliore risulta Primal che è facilmente rimovibile con acetone.

L'analisi infrarossa mostra d'altra parte che gli acrilici con l'invecchiamento formano meno gruppi carbonilici rispetto a CMC, Tyloce e Klucel, soprattutto se non supportati su carta velina giapponese. Considerando tuttavia il significativo calo della solubilità dopo 1 mese di *ageing*, si suppone che il tipo di degradazione sia diverso: mentre i derivati di cellulosa vanno incontro a scissioni di catena e formazione di carbonili, gli acrilici degradano principalmente iper-reticolando.

La colorimetria permette di valutare due parametri diversi: la compatibilità visiva del prodotto e la sua stabilità colorimetrica all'invecchiamento. Per quanto riguarda il primo aspetto, gli acrilici sembrano imitare in maniera migliore la lucentezza e la tinta della carta patinata, mentre i derivati cellulosici sono di natura più opachi e non conferiscono le medesime proprietà. Aquazol non è in grado di simulare il colore della carta su cui è applicato e la situazione peggiora durante l'invecchiamento. D'altra parte invece rimangono piuttosto stabili, anche dopo un mese di trattamento termico, CMC, Tylose, Klucel, seguiti dagli acrilici tra cui i migliori sono Primal e Lascaux. La presenza della carta velo giapponese peggiora le caratteristiche colorimetriche, sia nel caso dei prodotti acrilici che cellulosici.

Traendo conclusioni dalle prove meccaniche si evince che in un primo momento gli acrilici danno migliori qualità di resistenza, ma con l'invecchiamento tendono a peggiorare considerevolmente. D'altra parte i derivati della cellulosa hanno prestazioni inizialmente peggiori ma le mantengono più costanti nel tempo. Tra gli

acrilici il migliore, dal punto di vista della resistenza, risulta essere Primal mentre Tylose è il derivato cellulosico che permette i risultati migliori. Aquazol, l'unico prodotto che non è incluso in nessuna delle categorie precedenti, mostra valori intermedi tra acrilici e derivati di cellulosa. La presenza della carta velina giapponese non influisce in maniera rilevante sulle proprietà meccaniche delle carte su cui siano fatti i risarcimenti. Questo avviene probabilmente perché su carta patinata non si ottiene lo stesso ancoraggio che si verifica sulla cellulosa grazie ai legami con le fibre ma, a parere dei restauratori, la velina garantisce comunque un intervento più duraturo rispetto al solo adesivo.

Concludendo, da quanto si evince da questo lavoro, i derivati cellulosici come CMC, Tylose e Klucel, che sono comunemente utilizzati nel restauro delle carte antiche, possono essere impiegati con ottimi risultati anche su carte patinate. D'altra parte gli adesivi moderni sono sconsigliati principalmente dal punto di vista della reversibilità. Tra questi l'unico che potrebbe essere usato, pur con problemi di scarsa solubilità, è il Primal, che presenta proprietà meccaniche e colorimetriche buone e paragonabili ai derivati di cellulosa.

BIBLIOGRAFIA e SITOGRAFIA

- [1] R. CHIGGIATO, *Appunti del corso di Conservazione dei Materiali Cartacei*, Università Ca' Foscari, Venezia, Anno Accademico 2009-2010
- [2] P. F. CALVINI, *Dispense del corso di Chimica dei Supporti Cartacei*, Università Ca' Foscari, Venezia, Anno Accademico 2009-2010, www.paolocalvini.it
- [3] A. MICHELIZ, *Indagine e conservazione di varie tipologie di carte dell'archivio storico del circolo svizzero in Firenze*, tesi di laurea in STCCR, Università Ca' Foscari, Venezia, 2004-2005
- [4] Conversazione privata col dott. Zulpo, cartiera Burgo Group spa di Lugo di Vicenza
- [5] T. GIANNITTI, *Patinatura a lama metallica con teste patinanti combiblade*, Scuola Interregionale di tecnologia per tecnici Cartari, XI corso di tecnologia per tecnici cartari, edizione 2003/2004
- [6] http://www.apat.gov.it/site/Files/Carta_e_Ambiente/Capitolo2.pdf
- [7] P. CREMONESI, *Composizione, Struttura e Proprietà della Cellulosa e di altri materiali presenti nella carta*, in "Nuove metodologie nel restauro del materiale cartaceo", Collana i Talenti, Ed. Il Prato, 2003
- [8] K. ÖQVIST, *Microbial life and deposits in paper machine circuits*, in "Dissertationes Bioscientiarum molecularium Universitatis Helsingiensis in Viiki", 2008
- [9] P. F. CALVINI, A. GORASSINI, A. L. MERLANI, *On the kinetics of cellulose degradation: looking beyond the pseudo zero order rate equation*, in "Cellulose" 15, 2008, pp. 193-203
- [10] <http://www.treccani.it/enciclopedia/legno/>
- [11] L. CAMPANELLA, A. CASOLI, M. P. COLOMBINI et al., *Chimica per l'arte*, Zanichelli (BO) 2007, pp. 412-415
- [12] O. DE LUCCHI, *Dispense del corso di Chimica delle Sostanze Organiche Naturali*, Università Ca' Foscari, Venezia, Anno Accademico 2008-2009.
- [13] R. SEPPANEN, *On the internal sizing mechanisms of paper with AKD and ASA related to surface chemistry, wettability and friction*, KTH YKI, Stockholm 2007
- [14] J. C. ROBERTS, *Neural and alkaline sizing*, in "Paper Chemistry" Roberts J. C. (ed.), Glasgow, Blackie Academic & Professional, 1996, pp. 140-160

- [15] J. LIDÉN, M. TOLLANDER, *Extractives in totally chlorine free bleached birch pulp and their effect on alkylketene dimers and alkenyl succinic anhydrides sizes*, in "Nord. Pulp Pap. Res. J." 19(4), pp. 466-469
- [16] J.W. DAVIS, W. ROBERTSON, C.A. WEISGERGER, *A new sizing agent for paper – alkylketene dimers*, in "Tappi J.", 39(1), 21
- [17] J.C. ROBERTS, D.N. GARNER, *The mechanism of alkyl ketene dimer sizing of paper. Part 1*, in "Tappi J." 68(4) 118, 1985,
- [18] T. LINDSTRÖM, H. O'BRIAN, *On the mechanism of sizing with alkylketene dimers, Part 2. The kinetics of reaction between alkylketene dimer required for sizing different pulps*, in "Nord. Pulp Pap. Res. J.", 1(1) 34, 1986
- [19] M.A. HUBBE, *Paper's resistance to wetting - A review of internal sizing chemicals and their effects*, in "BioResources", 2(1), 106, 2006
- [20] H. JIANG, Y. DENG, *The effects of inorganic salts and precipitated calcium carbonate filler on the hydrolysis kinetics of alkylketene dimer*, in "J. Pulp Paper Sci." 26(6), 208, 2000
- [21] T. LINDSTRÖM, G. SÖDERBERG, *On the Mechanism of Sizing with Alkylketene Dimers. Part 1. Studies on the Amount of Alkylketene Dimer Required for Sizing Different Pulps*, in Nord. Pulp Pap. Res. J., 1(1), 26, 1986.
- [22] B. HUTTON, W. SHEN, *Sizing effects via AKD vaporisation*, in "Appita J." 58(5), 367, 2005
- [23] R. B. WASSER, *Reactivity of Alkenyl Succinic Anhydride: its Pertinence with Respect to Alkaline Sizing*, in "J. Pulp Paper Sci.", 13(1), 29, 1987
- [24] T. SATO, A. ISOGAI, F. ONABE, *Autoxidation: Predominant mechanism of size reversion for ASA-sized paper*, in "Nord. Pulp Pap. Res. J.", 15(3), 176, 2000
- [25] W.R. MCCARTHY, R.A. STRATTON, *Effects of Drying on Alkenyl Succinic Anhydride Esterification and Sizing*, in Tappi J., 70(12), 117, 1987
- [26] R. B. WASSER, J. S. BRINEN, *Effect of hydrolyzed ASA on sizing in calcium carbonate filled paper*, in "Tappi J.", 81(7), 139, 1998
- [27] N. N. GREENWOOD, A. EARNSHAW, *Chemistry of the Elements*, 2nd Ed., Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997
- [28] D. CANCLINI, *La patinatura*, Scuola Interregionale di tecnologia per tecnici Cartari, XVI corso di Tecnologia per Tecnici Cartari edizione 2008/2009

- [29] E. RUSTIONI, *La patinatura della carta*, Scuola Interregionale di tecnologia per tecnici Cartari, IX Corso di Tecnologia per Tecnici Cartai edizione 2001/2002
- [30] J.P. CASEY, *Pulp And Paper, Chemistry And Chemical Technology*, Volume 2, 3rd Edition
- [31] F. PRESS, R. SIEVER, J. GROTZINGER, T.H. JORDAN, *Capire la Terra*, Zanichelli (BO), 2006
- [32] I. BENINI, *Influenza dei pigmenti sulle patine*, Scuola Interregionale di tecnologia per tecnici Cartari, XVII corso di Tecnologia per Tecnici Cartari edizione 2009/2010
- [33] G. CANEVA, M.P. NUGARI, O. SALVADORI, *La biologia vegetale per i beni culturali*, Vol I, NARDINI EDITORE, Firenze 2007
- [34] J. BRINKHUIS, T.A. PAYENS, *The influence of temperature on the flocculation rate of renneted casein micelles*, in "Biophys. Chem.", 19(1), 1984, pp. 775-81
- [35] V. VILLAVECCHIA, G. EIGENMANN, I. UBALDINI, *Nuovo dizionario di merceologia e chimica applicata*, Hoepli Milano, 1983
- [36] M. GUDMUNDSSON, *Retrogradation of starch and the role of its components*, in "Termochimica Acta" Volume 246, Issue 2, ELSEVIER, 15, 1994, pp. 329–341
- [37] T. COLLINGS, D. MILNER, *A New Chronology of Papermaking Technology*, in "The Paper Conservator", Vol. 14, 1990, pp. 58-59.
- [38] L. CASTELLANI, A.LONGO, F. PASQUALI, *Polimeri stirenici termoplastici*, in "Raffinazione e Petrochimica", Volume 2, Treccani, 2006
- [39] A.A. TRACTON, *Coatings technology handbook*, 3rd edition, chap. 48, 2005
- [40] W. HELLERICH, G. HARSH, S. HAENLE, *Prontuario delle materie plastiche*, 2^a edizione, EVC, Milano, 1987
- [41] http://www.asmchemical.com/Product/caustic_soda.htm
- [42] Scheda tecnica fornita da Igcar alla cartiera Burgo Group spa
- [43] F. CRISTIANO, *Candeggianti ottici in carte patinate ad elevato grado di bianco*, Scuola Interregionale di Tecnologia per Tecnici Cartai, XI Corso di Tecnologia per Tecnici Cartai edizione 2001/2002
- [44] J. GESSNER, *Practical application of fluorescent white dyes to paper and board*, in "Paper Trade Journal" 140:26-7, 1956

- [45] S.A. CONNORS-ROWE, P.M. WHITMORE, H.R. MORRIS, *Optical brighteners in black-and-white photographic paper: appearance and degradation*, in "Journal of the American Institute for Conservation" , Vol. 46, No. 3, 2007, pp. 199-213
- [46] N.L. GILBERT, T.T. MAGEL, D. LIPKIN, *The Absorption and Re-emission of Light by cis- and trans-Stilbenes and the Efficiency of their Photochemical Isomerization*, in "J. Am. Chem. Soc.", Vol. 62 (11), 1940, pp.2973-2980
- [47] J.R. FERRARO, *The Sadtler Infrared Spectra Handbook of Minerals and Clays*, Sadtler Research Laboratories, John Ferraro ed., (1982)
- [48] E. GRANDIS, *Prove merceologiche sulle materie fibrose, sulla carta e sul cartone*, Aticelca 1989
- [49] *Hydrogen Ion Concentration (pH) of Paper Extracts (Hot Extraction Method)* Normativa TAPPI T435 om-96 (revised 1996); TAPPI T509 om-96 (revised 1996), *Hydrogen Ion Concentration (pH) of Paper Extracts (Cold Extraction Method)*
- [50] *Surface pH Measurement of Paper*, TAPPI T529 om-04 (revised 2004)
- [51] A. BENEDETTI, *Appunti del corso Superfici, Interfasi e Collodi*, Università Ca' Foscari, Venezia, Anno Accademico 2011-2012
- [52] A. FROVA, *Luce. Colore, Visione*, 3° Ed., BUR Editore, Milano, 2004
- [53] C. OLEARI, *Misurare il colore, Spettrofotometria, fotometria e colorimetria. Fisiologia e percezione*, Ed. SIOF, HOEPLI, Milano, 1998
- [54] M. MASOERO, *Appunti del corso di Acustica ed Illuminotecnica*, Politecnico di Torino
- [55] E.F. ORSEGA, *Appunti di lezione del corso di colorimetria*, Università Ca' Foscari, Venezia, Anno Accademico 2010-2011
- [56] <http://knowledgebase.datacolor.com/admin/attachments/bianco.pdf>
- [57] A. BALDIN, A. GORASSINI, E. PRINCI et al., *Effects of Artificial Weathering on the Mechanical Properties of Paper-Based Materials Consolidated with Polymeric Materials*, in "Journal of Applied Polymer Science", Vol. 112, Issue 6, 2009, pp. 359-3536
- [58] G.A. MAZZOCHIN, *Dispensa del corso di Archeometria*, Università Ca' Foscari, Venezia, Anno Accademico 2008-2009
- [59] http://www.paperwebstore.com/det_resistenza1.asp

- [60] T. LOJEWSKI, P. LUBANSKA, M. MOLENDNA et al., *Artificial versus natural ageing of paper-role of water in accelerated ageing*, in "Applied Physics A." , 2010
- [61] V. MOSINI, P.F. CALVINI, G. MATTOGNO, G. RIGHINI, *Derivative infrared spectroscopy and electron spectroscopy for chemical analysis of ancient paper documents*, in "Cellulose Chem. Technol." 24, 1990, pp.263-272
- [62] A. ISOGAI, F. HAYAKA, T. SAITO, Y. OKITA, *Thermal stabilization of TEMPO-oxidized cellulose*, in "Polymer Degradation and Stability" 95, 2010, pp. 1502-1508
- [63] D.F. ARSENAU, *Competitive Reactions in the Thermal Decomposition of Cellulose*, in "Canadian Journal of Chemistry", 49, 632, 1971
- [64] S. BERTINI, *Variazioni strutturali della cellulosa sottoposta a trattamento termico*, Istituto di Ricerche Chimiche e Biochimiche "G. Ronzoni", <http://users.unimi.it/schiri/Scuolacamogli/document/matdid/Bertini.pdf>
- [65] S. BOURBIGOT, S. CHLEBICKI, V. MAMLEEV, *Thermal degradation of cotton under linear heating*, in "Polymer Degradation and Stability" 78, 2002, pp. 57–62
- [66] G. CAMINO, S. SOARES, S. LEVCHICK, *Comparative study of the thermal decomposition of pure cellulose and pulp paper*, *Polymer Degradation and Stability* 49 (1995) 275-283
- [67] C. CAMINO, J. SCHEIRS, W. TUMIATTI, *Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose*, *European Polymer Journal*, 37, 2001, pp. 933-942
- [68] A.A. CURVELO, L.V.A. GURGEL, K. MARABEZI, L.A. RAMOS, *Characterization of depolymerized residues from extremely low acid hydrolysis of sugarcane bagasse cellulose-Effects on thermal decomposition*, in "Industrial Crops and Products" 36, 2012, pp. 560–571
- [69] K.P. DASAN, A. SONIA, *Chemical, morphology and thermal evaluation of cellulose microfibrils obtained from Hibiscus sabdariffa*, in *Carbohydrate Polymers* 92 (2013) 668– 674
- [70] D. DOLLIMORE, P. AGGARWAL, *The combustion of starch, cellulose and cationically modified products of these compounds investigated using thermal analysis*, in "Thermochimica Acta" 291, 1997, pp. 65-72
- [71] S. GU, D.K. SHEN, A.V. BRIDGWATER, *The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood- Cellulose and hemicelluloses*, in "Carbohydrate Polymers" 82, 2010, pp. 39–45
- [72] F. HEATLEY, S. SOARES, N.M.P.S. RICÀRDO, *High temperature thermal degradation of cellulose in air studied using FTIR and ¹H and ¹³C solid-state NMR*, in "European Polymer Journal" 37, 2001, pp. 737-745

- [73] S. ARORA, S. LALA, S. KUMARA et al., *Comparative degradation kinetic studies of three biopolymers: Chitin, chitosan and cellulose*, in "Scholars Research Library", 2011, 3 (3), pp.188-201
- [74] S.B. MUNTEANU., C. VASILE, *Spectral and thermal characterization of styrenebutadiene copolymers with different architectures*, in "Journal of Optoelectronics and Advanced Materials", Vol. 7, No. 6, December 2005, pp. 3135 – 3148
- [75] Scheda tecnica fornita da BASF SE alla cartiera Burgo Group spa
- [76] A. LATTANZIO, *Modificatori di reologia e ritenzione all'acqua e patinatura a film-press*, Scuola Interregionale di Tecnologia per Tecnici Cartai IX Corso di Tecnologia per Tecnici Cartari edizione 2001/2002
- [77] N.S. ALLEN, A. BARCELONA, M. EDGE et al., *Aspects of the thermal and photostabilisation of high styrene-butadiene copolymer (SBC)*, in "Polymer Degradation and Stability" 91, 2006, pp. 1395-1416
- [78] N.S. ALLEN, A. BARCELONA, M. EDGE et al., *Thermal and photooxidation of high styrene-butadiene copolymer (SBC)*, in "Polymer Degradation and Stability" 86, 2004, pp. 11-23
- [79] M.J. CASTALDI, E. KWON, *Thermo-gravimetric analysis (TGA) of combustion and gasification of styrene-butadiene copolymer (SBR)*, 13th North American Waste to Energy Conference May 23-25, 2005, Orlando, Florida USA
- [80] J.E. KENNEDY, C.L. HIGGINBOTHAM, *Synthesis and Characterisation of Styrene-Butadiene-Styrene Based Grafted Copolymers for Use in Potential Biomedical Applications*, www.intechopen.com
- [81] A. CERNÀ, Z. CIBULKOVÀ, P. SIMON et al., *DSC study of selected antioxidants and their binary mixtures of styrene-butadiene rubber*, in "Polymer Degradation and Stability" 97, 2012, pp. 1724-1729
- [82] HUANG, ZHENG, *Thermal ageing behavior of styrene-butadiene random copolymer- A study on the ageing mechanism and relaxation properties*
- [83] C. PAGELLA, D.M. DE FAVERI, *DSC evaluation of binder content in latex paints*, in "Progress in Organic Coatings" 33, 1998, pp. 211–217
- [84] C. VASILE, MUNTEANU S.B., BREBU M., *Thermal and thermo-oxidative behaviour of butadiene-styrene copolymers with different architectures*, in "Polymer Degradation and Stability" 89, 2005, pp. 501-512

- [85] C. WANG, X. HUANG, J. YANG, *Cationic cyclization of styrene–butadiene rubber*, in “European Polymer Journal” 37, 2001, pp. 1895-1899
- [86] F. CHEN, X. SONG et al., *Study on the reaction of AKD on cellulose fiber*, in “BioResources” 7(1), pp.652-662
- [87] K.R. SAWYER, J.F. CAHOON, J.E. SHANOSKI, *Time-resolved IR Studies on the Mechanism for the Functionalization of Primary C-H Bonds by Photoactivated Cp*W(CO)3(Bpin)*, in “JACS Articles”, Published on Web 01/25/2010
- [88] H. JIANG, Y. DENG, *The Effects of Inorganic Salts and Precipitated Calcium Carbonate Filler on the Hydrolysis Kinetics of Alkylketene Dimer*, in “Journal of Pulp and Paper Science”, 1999
- [89] C.H. Wu, C.J. Chang et al., *Thermal treatment of coated printing, writing paper-pyrolysis*, in “Fuel” Vol. 76, No. 12, 1997, pp. 1151-1157
- [90] SHEN, *An experimental investigation of the redistribution behaviour of alkyl ketene dimers and their corresponding ketones*, in “Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects” 212, 2003, pp. 197-209
- [91] C. AINSWORTH, F. CHEN, *AKD acetals-synthesis, pyrolysis, NMR*, in “Journal of Organometallic Chemistry”, 1972
- [92] A. HAINZL, *Sintesi dei lattici: applicazioni nell'industria cartaria*, Scuola Interregionale di tecnologia per tecnici Cartari, XVIII corso di Tecnologia per Tecnici Cartari edizione 2010/2011
- [93] O.Y. MANSOUR, M.Z. SEFAIN, M.M. IBRAHIM et al., *Paper Coating Mixture: Preparation, Application, and Study of Their Rheological Properties*, in “J. Appl. Polym. Sci.” 77, 2000, pp. 1666–1678
- [94] M. GILBERT, I. SUTHERLAND, A. GUEST, *Characterization of coated particulate fillers*, in “Journal of Materials Science” 35, 2000, pp. 391–397
- [95] N. DUPUY, C. RUCKEBUSH, L. DUPONCHEL et al., *Quantitative determination of polymer and mineral content in paper coatings by infrared spectroscopy. Improvements by non-linear treatments*, in “Analytica Chimica Acta” 335, 1996, pp. 79-85
- [96] J.P. SANDERS, P.K. GALLAGHER., *Kinetic analyses using simultaneous TG/DSC measurements Part I: decomposition of calcium carbonate in argon*, in “Thermochimica Acta” 388, 2002, pp. 115-128
- [97] X. ZOU, T. UESAKA, N. GURNAGUL, *Prediction of paper permanence by accelerated aging II. Comparison of the predictions with natural aging results*, in “Cellulose” 3:269-279, 1996

- [98] T. ŁOJEWSKI, P. MI'SKOWIEC, M. MOLENDNA et al., *Artificial versus natural ageing of paper. Water role in degradation mechanisms*, in "Appl Phys", 2010
- [99] C. FELLERS, T. IVERSEN, T. LINDSTRÖM, et al., *Ageing/Degradation of Paper, A literature survey*, Stockholm, 1989
- [100] G. PIANTANIDA, M. BICCHERI, C. COLUZZA, *Atomic force microscopy characterization of the ageing of pure cellulose paper*, in "Polymer" 46, ELSEVIER 2005, pp. 12313-12321
- [101] M. JABLONSKÝ, S. KATUŠČÁK, F. KAČIK, D. KAČIKOVÁ, *Changes in newsprint paper during accelerated ageing*, in "Cellulose Chemistry and Technology", 2011
- [102] H.J. PORCK, *Rate of Paper Degradation, The Predictive Value of Artificial Aging Tests*, European Commission on Preservation and Access, Amsterdam 2000
- [103] C. L. BEYLER, M.M. HIRSCHLER, *Thermal degradation of polymers*, chap.7 in SFPE Handbook of Fire Protection Engineering (3rd Edn)", Editor-in-chief P.J. Di Nenzo, NFPA, Quincy, MA, 2001
- [104] R. L. FELLER, *Accelerated Aging*, The Getty Conservation Institute, 1994
- [105] G. GEUSKENS, D. BAEYENS-VOLANT, G. DELAUNOIS et al., *Photo-oxidation of polymers II. The sensitized decomposition of hydroperoxides as the main path for initiation of the photo-oxidation of polystyrene irradiated at 253.7 nm*, in "European Polymer Journal" 14, 1987, pp. 299–303
- [106] J. F. RABEK, *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics*, Parts 1 and 2. New York, JohnWiley & Sons, 1982
- [107] [http://www.treccani.it/enciclopedia/legge-di-fick_\(Enciclopedia della Scienza e della Tecnica\)/](http://www.treccani.it/enciclopedia/legge-di-fick_(Enciclopedia_della_Scienza_e_della_Tecnica)/)
- [108] P. KAINRADL, *Il processo di patinatura*, Scuola Interregionale di tecnologia per tecnici Cartari, X corso di Tecnologia per Tecnici Cartari edizione 2002/2003
- [109] S.A. CONNORS-ROWE, P.M. WHITMORE, H.R. MORRIS, *Optical Brighteners in Black-and-White Photographic Paper: Appearance and Degradation*, in "Journal of the American Institute for Conservation, Vol. 46, No. 3 (Fall - Winter,2007), pp. 199-213
- [110] A.M. EMSLEY, R.J. HEYWOOD, M. ALI, C.M. ELEY, *On the kinetics of degradation of cellulose*, in "Cellulose" 4:1–5, 1997
- [111] C. BRANDI, *Teoria del restauro*, Piccola Biblioteca Einaudi, 1963

[112] C. FEDERICI, L. ROSSI, *Manuale di conservazione e restauro del libro*, Carocci Editore, 2004

[113] Conversazione privata con Massetti Pierangelo e Benato Alberto, esperienza diretta di restauro all'abbazia di Praglia

[114] L. BOTTI, O. MANTOVANI, G. RAVA, D. RUGGIERO, *L'utilizzo del Klucel G nelle più comuni operazioni di restauro*, Rassegna degli archivi di stato, Nuova serie anno I- n.1-2, Roma, gen.-ago. 2005, pp. 282-289

[115] http://cool.conservationus.org/coolaic/sg/bpg/exec/meetings/2009/ACDG_2009_AndersonReidell.pdf

[116] F. BOTTI, F. PASCALICCHIO, *Resine acriliche nel restauro di libri e documenti*, <http://www.icpal.beniculturali.it/allegati/Resine.pdf>

[117] <http://cool.conservation-us.org/jaic/articles/jaic31-01-014.html>

[118] http://www.gruppodelcolore.it/Docs/Atti_full_02.pdf

[119] Scheda tecnica fornita da MARE SpA alla cartiera Burgo di Chiampo (VI)

[120] Scheda tecnica fornita da Omya SpA alla cartiera Burgo di Lugo di Vicenza

[121] Scheda tecnica fornita da CapimTM NP alla cartiera Burgo di Lugo di Vicenza

[122] <http://www.gicap.com.tw/Acrilem.html>

[123] <http://www.icapsira.com/IT/Mercati/Coating/Decorativo.aspx>

[124] L. BORGIOLO, P. CREMONESI, *Le resine sintetiche usate nel trattamento di opere policrome*, il Prato, Padova, collana *I talenti*, 2005

[125] <http://www.ctseurope.com>

[126] R.C. WOLBERS, M. MCGYNN, D. DUERBECK, *Poly(2-Ethyl-2-Oxazoline): a new conservation consolidant*, in "Painted Wood: History and Conservation", Proceedings of the Symposium in Williamsburg, 1994

[127] www.antichitabelsito.it

[128] <http://www.brescianisrl.it/newsite/ita/xprodotto.php?id=635&hash=e76a97cc0195e237e00b4e42731a4a12>

[129]<http://kremerpigments.com/shopus/index.php?cat=0703&lang=ENG&product=81012>

ALLEGATO 1: i prodotti usati

DYMAR® 700 F [119]

Collante sintetico in emulsione acquosa a base di alchilchetene dimero. Usato nella tintura, finitura e impregnazione di carta e cartone. Il particolare grado di cationicità del collante permette di ottenere migliore ritenzione sulle fibre, più elevata capacità reattiva con le stesse, migliori rese di collatura con apprezzabili vantaggi economici. Sviluppato per operare in ambiente neutro-alcantino. Il suo impiego è particolarmente vantaggioso in impasti contenenti calcio carbonato.

Caratteristiche chimico-fisiche:

Stato fisico: liquido

Solidi totali: 17.0% ±1.0

pH: 3.0 ±0.5

Ionicità: cationico

Densità a 20°C: 1.007±0.005 g/ml

Colore: bianco latte

Solubilità in H₂O: diluibile in ogni rapporto

Viscosità a 25°: <50 cPs

Non infiammabile, non ossidante, non esplosivo. Stabile chimicamente.

Modalità di impiego: in continuo mediante pompa dosatrice, in tina di macchina o cassetta di livello costante. Idoneo anche per trattamenti superficiali (size press). Il dosaggio consigliato è compreso tra 0,2%-1% t.q. sulla fibra in relazione al grado di collatura richiesto e alle caratteristiche dell'impasto.

Fornito da MARE spa.

Altre indicazioni sulla composizione sono sottoposte a brevetto industriale.

HYDROCARB® 90-AV 78% [120]

Carbonato di calcio in dispersione acquosa, costituito da marmo microcristallino i elevata bianchezza ricavato dal bacino estrattivo di Carrara.

Caratteristiche chimico-fisiche:

Composizione chimica della materia prima:

CaCO₃: 97.5%

MgCO₃: 2.0%

Fe₂O₃: 0.03%

Insolubile in HCl 0.3%

Durezza (scala Mohs): 3

Peso specifico (ISO 787/10): 2.7

Indice di rifrazione : 1.59

Bianchezza: Tappi (R457,ISO 2569): 94%

Index (DIN 6167): 1.2

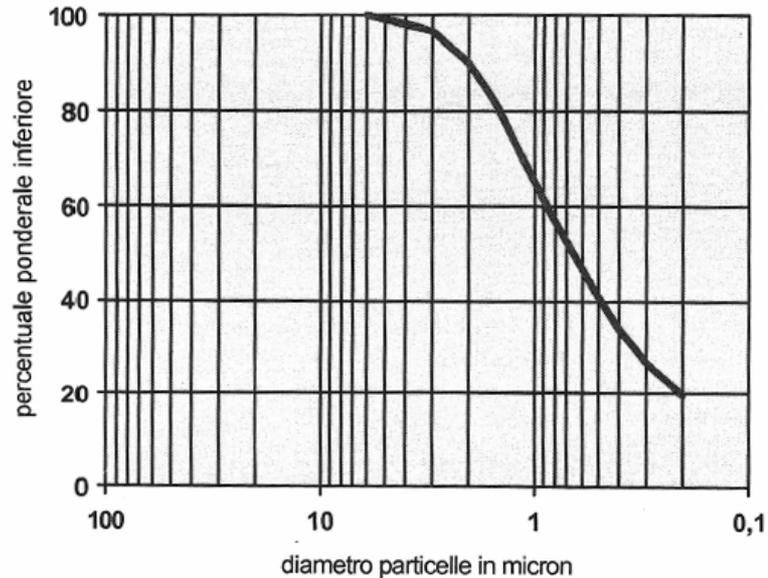
Concentrazione: 78%

Peso specifico della dispersione acquosa: 1965 kg/m³

pH (ISO 787/9): 9

Viscosità: 600 mPas

Distribuzione granulometrica (sedigrafo 5100):



CAPIM™ NP KAOLIN [121]

Caolino con ottime proprietà reologiche, adatto all'applicazione come pigmento per patina perché copre bene le fibre anche in piccole quantità; ha alta brillantezza e la distribuzione dimensionale delle particelle, molto compatta, garantisce buona stampabilità e ottime proprietà ottiche.

Caratteristiche chimico-fisiche:

Luminosità (ISO): 89.9 ± 0.8

pH (ISO 787/9): 6.8 ± 1.5

Viscosità: 500 mPas max

Distribuzione granulometrica: 300 ppm max > 45µm; 80% ± 3 della massa < 2 µm

Il prodotto è venduto solido al 95%, viene disperso in acqua in cartiera al 67%.

STYRONAL® PR 8825 X [75]

Dispersione acquosa, anionica, di copolimero stirene-butadiene. Non contiene plastificanti né solventi. È usato come legante nelle patine per carta e BOARD. Dev'essere aggiunto ad una soluzione contenente pigmenti che abbia pH neutro-basico; evitare l'intrappolamento di bolle d'aria; non resiste al congelamento.

Caratteristiche chimico-fisiche:

Contenuto di solidi: 49-51%

pH: 6-7

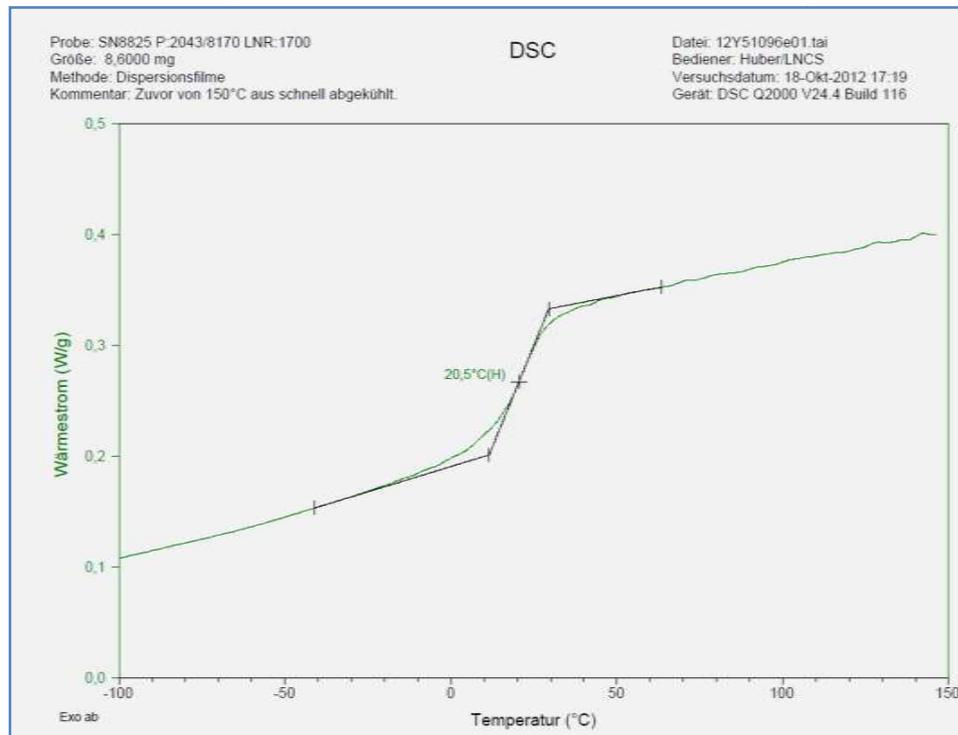
Viscosità: 300-900 mPas

Dimensioni particelle: 0.10 µm circa

MFFT: 15°C

Densità: 1.02 g/cm³

Analisi DSC:



Altre indicazioni sulla composizione sono sottoposte a brevetto industriale.

NEUCOBLANC PRS liquid [42]

Sbiancante ottico esa-solfonico, contenente carrier, privo di urea. Permette di ottenere alti gradi di bianco; da non usare in massa ma su rivestimenti superficiali.

Caratteristiche chimico-fisiche:

Stato fisico: liquido color ambrato

Composizione chimica: derivato dell'acido 4,4diamminostilben2,2 disolfonico

Carattere ionico: anionico

pH in soluzione 1/10: 8.75 ± 0.50

Densità: 1.14 ± 0.05

Solubilità: diluibile in acqua in tutte le proporzioni

Condizioni di conservazione: a 0°C stabile per 12 mesi

Stabilità: buona nei confronti di acidi, basi, solfato d'alluminio.

ALLEGATO 2: formulazioni delle patine

Modalità di preparazione: la sospensione acquosa di CaCO₃ (o CaCO₃ e caolino) viene tenuta sotto agitazione mentre il lattice viene aggiunto lentamente. La soda viene addizionata goccia a goccia. Lo sbiancante ottico è l'ultimo prodotto che viene aggiunto, goccia a goccia e sotto costante agitazione.

1. Patina 100% carbonato di calcio

| | |
|---------------|----------|
| Hydrocarb 90 | 1,3 kg |
| Styronal 8825 | 0,25 kg |
| NaOH 50% | 15 gocce |

Contenuto di solidi: 112,67%

2. Patina 100% carbonato di calcio + sbiancante ottico

| | |
|---------------|----------|
| Hydrocarb 90 | 1,3 kg |
| Styronal 8825 | 0,25 kg |
| NaOH 50% | 15 gocce |
| Neucoblanck | 0,025 kg |

Contenuto di solidi: 115,17%

3. Patina 50% carbonato di calcio- 50% caolino

| | |
|---------------|----------|
| Hydrocarb 90 | 0,65 kg |
| Capim NP | 0,75 kg |
| Styronal 8825 | 0,25 kg |
| NaOH 50% | 15 gocce |

Contenuto di solidi: 112,67%

4. Patina 50% carbonato di calcio- 50% caolino+ sbiancante ottico

| | |
|---------------|----------|
| Hydrocarb 90 | 0,65 kg |
| Capim NP | 0,75 kg |
| Styronal 8825 | 0,25 kg |
| NaOH 50% | 15 gocce |
| Neucoblanck | 0,025 kg |

Contenuto di solidi: 115,17%

ALLEGATO 3. I prodotti per il restauro

ACRILEM IC 79 [122, 123]

Dispersione acquosa di copolimero da acido metacrilico ed esteri acrilici, usata come legante ed adesivo.

Caratteristiche chimico-fisiche:

Aspetto: liquido

Odore: ammoniacale

pH: 9.5 (25°C)

Punti di fusione/congelamento: ca 0°C

Punto di ebollizione: 100°C

Densità relativa: 1 kg/l

Solubilità: miscibile in acqua

Viscosità: 2500-5000 mPas

Fornito da PROTEC.

AQUAZOL [124,125]

L'Aquazol, proposto da Wolbers nel 1994 [126] come potenziale consolidante, è una resina poliammidica, a base di una poliammide terziaria alifatica, la poli(2-Etil-2-Ossazolina) - nota anche come PEOX; e commercializzato in quattro diversi tipi: Aquazol 5, 50, 200, 500, numeri che moltiplicati per mille indicano il peso molecolare medio, che va quindi da 5.000 a 500.000).

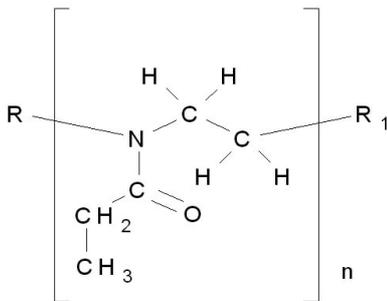


Fig. 2-etil-2-ossazolina

Caratteristiche chimico-fisiche:

Aspetto: grani giallastri

pH di una soluzione acquosa: neutro (6-7)

Solubilità: in acqua, solventi organici polari dal metanolo all'acetone fino ai clorurati e parzialmente in alcuni idrocarburi.

Tg: 70°C

Termoplastico, stabile termicamente, atossico e biodegradabile. Reversibile, invecchiando depolimerizza senza reticolare, non ingiallisce, non irrigidisce né sviluppa acidità e rimane sostanzialmente solubile negli stessi solventi.

Modalità di impiego: nelle diverse formulazioni e diluizioni può essere usato come consolidante, adesivo, medium da ritocco e da stucco.

Fornito da CTS.

CMC [125]

Utilizzata generalmente per impacchi di pulitura e dotata di scarse proprietà adesive, è un sale sodico dell'acido glicolico della cellulosa.

Caratteristiche chimico-fisiche:

Aspetto: polvere bianca, fine

Peso specifico: 0.6 ± 0.1 kg/l a 20°C

Densità apparente: 350-450 kg/m³

pH: 6.5-8 in soluzione acquosa al 2%

Viscosità al 5% in acqua: 6000 - 8000 mPas (a 20°C)

Granulometria: < 0.18 mm (97% min.)

Solubilità: in acqua e non nei solventi organici

Modalità di utilizzo: può essere sciolta in acqua in concentrazioni del circa 2-5%.

Aumentando la quantità di polvere si ottiene una pasta con proprietà addensanti e tixotropiche.

Fornito da PROTEC.

KLUCEL G [125]

Idrossipropilcellulosa, etere di cellulosa non ionico, molto versatile.

Caratteristiche chimico-fisiche:

Solubilità: in molti solventi organici polari ed in acqua al di sotto dei 38°C.

Elevate proprietà tensioattive. Ampiamente compatibile con dispersioni e colloidali sintetici e naturali.

Viscosità: disponibile in un'ampia gamma di viscosità.

È un prodotto termoplastico, flessibile senza plastificanti e non coloso ad umidità elevata

Fornito da Bresciani.

PLEXTOL B 500 [125, 127]

Resina acrilica pura termoplastica in dispersione acquosa, costituita al 60% da EA e al 40% da MMA.

Caratteristiche chimico-fisiche:

Aspetto: liquido lattiginoso bianco

Residuo secco: $50 \pm 1\%$

Viscosità: 1100 - 4500 mPas a 20°C

pH: 9,5

Solubilità: nella maggior parte dei solventi organici

TMF: 7° - 8°C

Ionicità: non ionico

Resistente agli agenti atmosferici, stabile chimicamente.

Modalità di impegno: usato come consolidante e adesivo, anche nelle foderature di dipinti, può essere diluito in acqua ed usato anche a caldo.

Fornito da PROTEC.

PRIMAL WS 24 E [128]

Microemulsione di polimero acrilico in acqua.

Buon potere legante; usato su materiali lapidei naturali e sintetici. Buona penetrazione

Caratteristiche chimico-fisiche:

Stato e colore: liquido lattiginoso bianco/traslucido

Contenuto di solidi: 36%

Peso Specifico: 1,04 Kg/L a 20°C

pH: 7

T_g: 46°C

TMF: <10°C

Fornito da Bresciani.

TYLOSE [128]

Collante a base di Metilidrossietilcellulosa, addensante ad alta viscosità in soluzioni acquose..

Caratteristiche chimico-fisiche:

Aspetto: polvere

Solubilità: solubile in acqua

Ionicità: non-ionico

Contenuto attivo: min 91,5 %

Umidità: max 7%

Contenuto NaCl: max 1,5%

Granulometria <0,180: min 90%

<0,100: min 25%

Viscosità Hoeppler: 270-350 mPa s

Modalità di impiego: in diverse diluizioni viene usato come collante e adesivo debole o forte (2-4%) [113].

Fornito da Bresciani.

LASCAUX 4176 MEDIUM FOR CONSOLIDATION [129]

Copolimero acrilico in dispersione acquosa che asciuga formando un film flessibile, resistente alla luce, con eccellente potere penetrante.

Caratteristiche chimiche-fisiche:

MFT (Minimum film formation temperatur): circa 4°C

pH: circa 8.5

Solubilità: in esteri, composti aromatici, acetone, ethyl methyl ketone. Diluibile in acqua.

Modalità di impiego: usato come adesivo e consolidante del film pittorico delle pitture su tavola, possibilità d'uso come medium da ritocco.