

XIV corso di Tecnologia per Tecnici Cartari  
edizione 2006/2007

# Lo stabilimento delle cartiere Milani di Pioraco

*di Mancini Fabio*

Scuola Interregionale di Tecnologia per Tecnici Cartari

*Il corso è realizzato grazie al contributo di:*

**BANCA POPOLARE  
DI VERONA**

**GRUPPO BANCO POPOLARE  
DI VERONA E NOVARA**



*Camera di Commercio, Industria,  
Artigianato e Agricoltura di Verona.*



# INDICE

## **1. Lo stabilimento di Pioraco**

- Struttura dello stabilimento
- Descrizione delle due linee di produzione e tipi di carta
- Cicli di testa macchina
- Particolarità tecnologiche presenti nelle macchine
- Allestimento e deposito
- Impianto di trattamento reflui
- Centrale termoelettrica

## **2. Tipologie di carte colorate prodotte a Pioraco e classi di coloranti impiegati.**

- Carte colorate prodotte a Pioraco
- I coloranti diretti
- Pregi dei coloranti diretti
- Difetti dei coloranti diretti
- Settori merceologici di applicazione
- I pigmenti
- Pregi dei pigmenti
- Difetti dei pigmenti
- Settori merceologici di applicazione

## **3. Colorazione della carta attraverso il Sistema continuo e discontinuo.**

- Colorazione in discontinuo
- Colorazione in continuo
- Vantaggi e svantaggi della colorazione in discontinuo
- Vantaggi e svantaggi della colorazione in continuo

## **4. Studio del circuito per stabilire i luoghi di aggiunta del colorante e degli additivi e determinazione dei tempi di contatto**

## **5. Metodo di colorazione in continuo e discontinuo usato in laboratorio, formazione del foglio, raccolta delle acque sottotela**

- Metodologia applicativa per la colorazione e formazione del foglio.

## **6. Valutazione strumentale delle rese tintoriali e comparazione visiva delle acque sottotela**

# BREVI CENNI SULLO STABILIMENTO DELLE CARTIERE MILIANI DI PIORACO

La manifattura della carta a Pioraco vanta origini assai antiche: essa risale infatti al 1360. Nei primi anni dell'800 si concretizza l'interesse della famiglia Miliani con l'acquisto delle cartiere già esistenti.

Nel 1912 le Cartiere Miliani di Fabriano acquistano totalmente gli stabilimenti di Pioraco, che vantano una tradizione storica nella produzione di carte di qualità destinate ad uso artistico, scrittura, stampa e di sicurezza.

Dal 2002 le Cartiere Miliani sono entrate a far parte del Gruppo Fedrigoni.

L'unità produttiva comprende due macchine piane:

- la macchina continua 1 (Mp1), risalente agli inizi del '900, ha un formato di 145cm circa e nel corso degli anni ha subito diversi interventi di rimodernamento, alcuni anche molto recenti, per poter restare al passo con i tempi. Attualmente produce carte da disegno per usi artistici e professionali;

- la macchina continua 2 (Mp2), venne installata nel 1972 e poi completamente ristrutturata nel 1984, ha una larghezza utile di 210cm e viene utilizzata per produrre carte filigranate per titoli e assegni e altre carte di sicurezza, oltre a numerosi tipi di carta per ufficio come il copy 2.



# 1. LO STABILIMENTO DI PIORACO

## 1.1 STRUTTURA DELLO STABILIMENTO

La cartiera di Pioraco è situata nell'omonima cittadina in provincia di Macerata. Lo stabilimento si sviluppa nel fondo valle tra due pendici, dove scorre il fiume Potenza da cui attinge l'acqua necessaria alla produzione, caratterizzata da un elevato numero e qualità di prodotti finiti. La parte alta del fiume digrada rapidamente per cui è possibile sfruttare il salto di una colonna d'acqua per l'alimentazione di due turbine e della centrale elettrica S. Sebastiano. Lo Stabilimento di Pioraco produce carte pregiate ad alto valore aggiunto per mezzo di due macchine che lavorano in ciclo continuo sette giorni su sette.

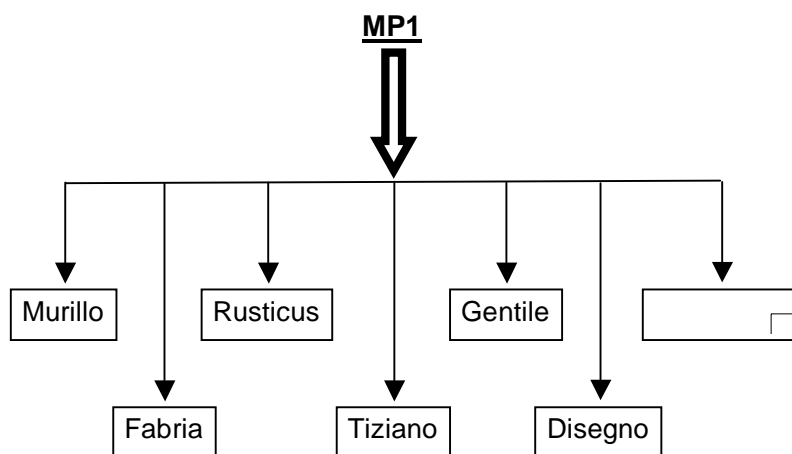
## 1.2 DESCRIZIONE DELLE DUE LINEE DI PRODUZIONE E TIPI DI CARTA

Le due macchine continue sono denominate: M.P.1 e M.P.2 con le seguenti caratteristiche:

	<b>MP1</b>	<b>MP2</b>
Produzione	25 q/h	40q/h
Velocità max	250 m/min	400 m/min
Gammatura min	90g/m <sup>2</sup>	40 g/m <sup>2</sup>
Grammatura max	400 g/m <sup>2</sup>	250 g/m <sup>2</sup>
Formato utile	155cm	222cm

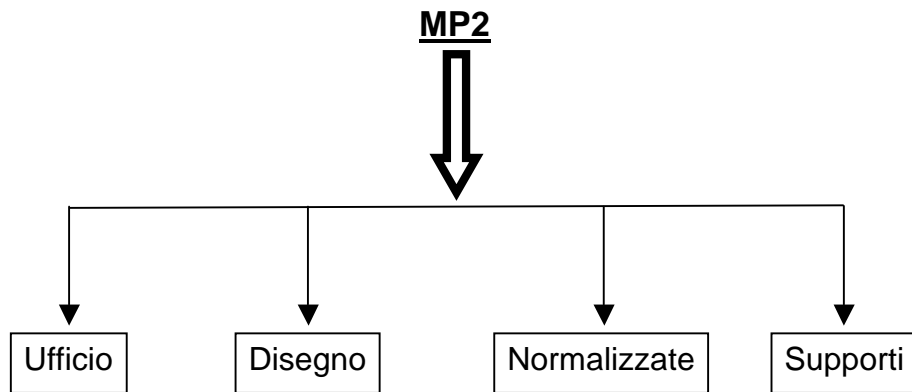
La macchina MP1 produce una gamma di carte con caratteristiche tecniche ed estetiche adatte per le varie tecniche pittoriche (tempera, olio, ecc.) e di rilevante qualità per i vari tipi di disegno.

Le carte prodotte sono classificate con nomi commerciali riportati qui di seguito:



Nella MP2, macchina più versatile della prima, si produce carta con grammature più basse e con impieghi più specifici (sensibilizzate). Data la produzione più elevata, il mercato della MP2 sarà più ampio.

Le carte prodotte sono qui di seguito riportate:



La carta prodotta varia nella grammatura, nel colore e nel formato e perciò la cartiera può vantare una gamma di prodotti che si aggira intorno ai 1200 tipi.

La produzione, di uno dei vari tipi di carta possibili, viene individuata nel momento in cui si immette la materia prima nei pulper. Qui si definisce la miscela delle varie cellulose per formare l'impasto che darà vita al prodotto finito con le caratteristiche richieste.

I pulper sono tre con funzionamento a batch:

- uno per la MP1
- uno per la MP2
- uno per i fogliacci

La scelta della quantità e della qualità della materia prima è legata al funzionamento discontinuo ed al tipo di carta da produrre. Le cariche minerali, quando necessarie, quali talco o biossido di titanio sono aggiunte nei pulper per migliorare l'omogeneità dell'impasto e per contenere i consumi. E' noto che le cariche migliorano l'opacità, il grado di bianco e in parte le resistenze meccaniche. L'azione abrasiva che può essere provocata da certe cariche, ne esclude l'uso nei pulper.

La concentrazione degli impasti nei pulper delle due macchine è del 5% mentre quello del fogliacci, quando entra in funzione, lavora al 4%.

L'iter dei **fogliacci** è il seguente:

- pulper con funzionamento a batch;
- tina dello spappolato a cui seguono due depastigliatori;
- tina del “depastigliato”.

L'impasto “depastigliato” alimenta la tina di miscelazione della linea MP1 o MP2 secondo le esigenze della produzione che si deve effettuare. Il dosaggio dell'impasto depastigliato è facilitato da un misuratore di portata il quale ci permette di compiere le operazioni di dosaggio con maggior precisione.

### **Linea MP1**

- Pulper dalla capacità di 0.6 tonnellate.
- Tina spappolato con una consistenza del 5%.
- Epuratore per pasta densa.
- Due raffinatori conici grande angolo
- Un raffinatore doppio disco.
- Tina del raffinato.
- Tina di miscelazione dove c'è consistenza di circa 4,5%. In questa tina ritorna, dopo un'opportuna diluizione, l'impasto del pulper di macchina posto in fine seccheria dove vanno le rotture, i raffili, i campioni, coloranti e fissativi.
- Tina intermedia con consistenza del 4%, ha lo scopo fondamentale di mantenere costante il livello della tina di macchina. Nella tina polmone arriva anche l'accettato del recuperatore di fibra.
- Tina di macchina con consistenza del 3.5%. In questo punto si effettuano altri trattamenti come la collatura in massa.

### **Linea MP2** (utilizzata anche per carte di sicurezza):

- Pulper dalla capacità di 1 tonnellata
- Tina spappolato con consistenza 5%
- Epuratore per pasta densa
- Quattro raffinatori a dischi
- Tina del raffinato con consistenza 4,5%
- Tina di miscelazione
- Tina intermedia dove, oltre all'accettato del recuperatore di fibra, entra anche quello dei due recuperatori a flottazione
- Tina di macchina con consistenza 3.5%. In questo punto, come per la macchina uno, avviene l'aggiunta di collante

### 1.3 CICLI DI TESTA MACCHINA

Dopo la tina di macchina si passa al **ciclo di testa macchina** nel quale l'impasto viene mandato, dopo l'epurazione, al pozzo delle acque prime passando per la stuff box o vaschino costante posto a cinque metri sopra il silo delle acque bianche.

La fase successiva è l'epurazione tramite cleaners costituita da tre stadi per la MP1 e quattro per la MP2. L'accettato è fatto passare attraverso uno screen dove sono dosate in continuo le varie cariche: caolino, carbonato, ritentivo e amido cationico. Per la MP2 l'accettato dei cleaners, prima di essere fatto passare nello screen, attraversa un deareatore. L'impasto arriva così alla cassa d'afflusso che in entrambe le macchine sono chiuse ed in pressione. La cassa d'afflusso versa la sospensione di pasta sulla tela, distribuendola uniformemente su tutta la larghezza ad una velocità pressoché uguale a quella della tela, così da ottenere sia una buona formazione del foglio che le caratteristiche di resistenza desiderate.

### 1.4 PARTICOLARITÀ TECNOLOGICHE PRESENTI NELLE MACCHINE CONTINUE

La macchina MP1 è caratterizzata principalmente da alcuni strumenti per aumentare la produttività:

#### **Radiatore a raggi infrarossi**

Al fine di aumentare la produttività della macchina MP1 con l'ottenimento di un maggior quantitativo e di una migliore qualità di carta è stato installato un impianto di asciugamento rapido e più precisamente vengono utilizzati i raggi infrarossi. Attualmente la macchina è munita di due blocchi IR: uno posto ad inizio seccheria, e l'altro subito dopo la size-press. Il principio di funzionamento è il seguente: la carta, contenente un elevato grado di umidità, è fatta passare tra due radiatori a raggi infrarossi, di cui uno è reso mobile per garantire il passaggio della carta in fase di avviamento, nonché la pulizia ed i controlli delle apparecchiature. Il gas e l'aria comburente vengono convogliati separatamente ad ogni singolo emettitore attraverso il tubo di adduzione della miscela combustibile che si accende in 54 piccoli fori contro un'apposita lamiera. Tale lamiera diventa incandescente e genera radiazioni infrarosse.

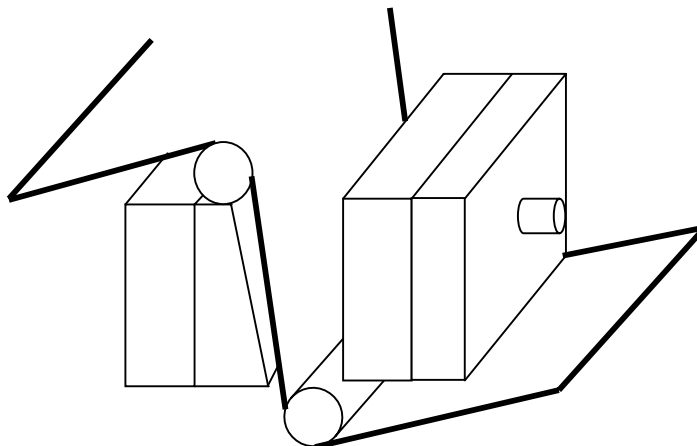


Fig. Radiatori a raggi

## **1.5 ALLESTIMENTO E DEPOSITO**

La carta prodotta dalla macchina passa, quando è necessario, all'allestimento o va direttamente al deposito carta.

Entrambe le macchine producono esclusivamente carta in bobina. Quando è necessario le bobine vanno alla bobinatrice che conferisce ad esse le dimensioni richieste.

La carta, così allestita, può essere mandata in deposito oppure, se il cliente richiede formati diversi, si prosegue con le fasi successive di allestimento.

Queste fasi sono effettuate dalle macchine presenti:

- tre taglierine
- una ghigliottina
- macchine per l'imballo

Una volta raggiunte le dimensioni desiderate la carta, già pronta per la spedizione, viene depositata nel magazzino prodotti finiti.

## **1.6 IMPIANTO DI TRATTAMENTO REFLUI**

Le macchine continue come tutti i processi produttivi che usano l'acqua come mezzo di trasporto e di formazione, producono una notevole quantità di acqua contenente sostanze provenienti dalla produzione.

Queste sostanze disperse o sciolte nell'acqua, danno ad essa proprietà diversa da quelle originarie.

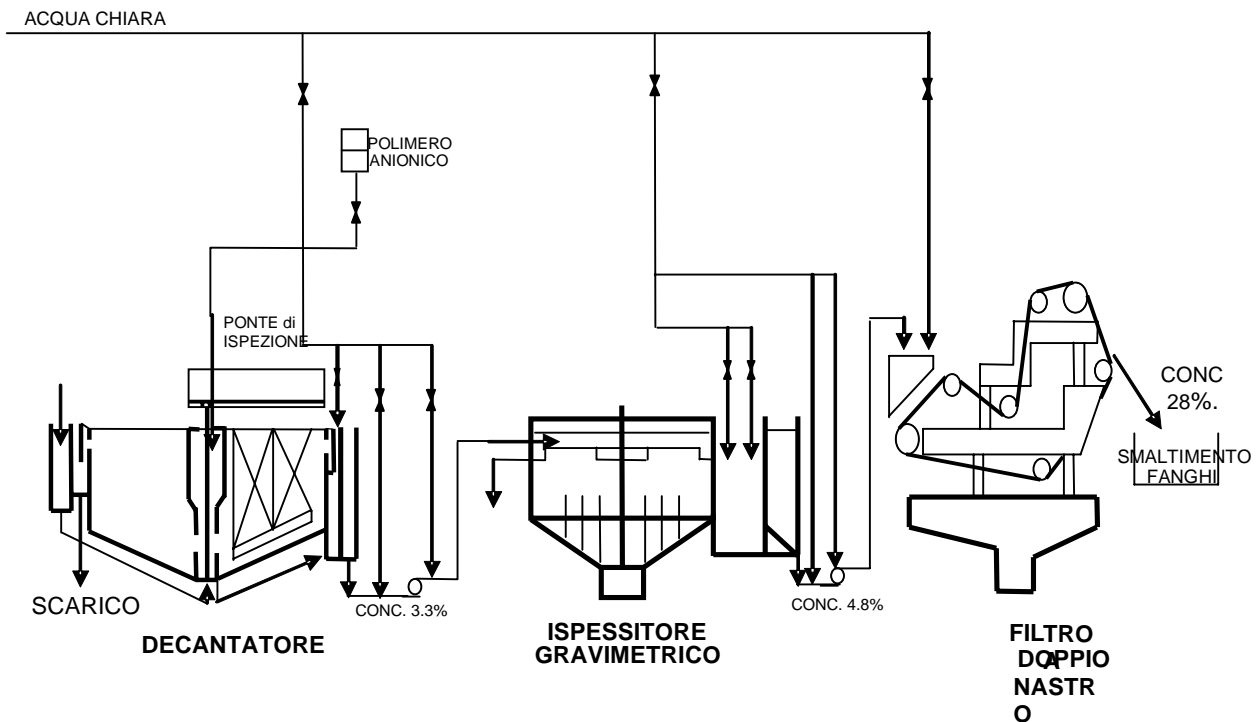
Tali qualità fanno identificare tali acque con il concetto unico di "acque inquinate" e perciò da depurare prima che siano immesse nelle acque superficiali.

Una cartiera che produce carte colorate ha un elevato potenziale di inquinamento dovuto all'utilizzo di coloranti.

L'impianto utilizzato nella cartiera di Pioraco, per la depurazione dei reflui, è di tipo chimico-fisico perché, essendo le materie prime impiegate di alta qualità, esse non contengono sostanze solubili particolarmente inquinanti. L'acqua in uscita dallo stabilimento viene trattata seguendo l'impianto descritto qui di seguito:

- **griglia**
- **vasca d'omogenizzazione**
- **decantatore**
- **ispessitore**
- **pressafanghi**

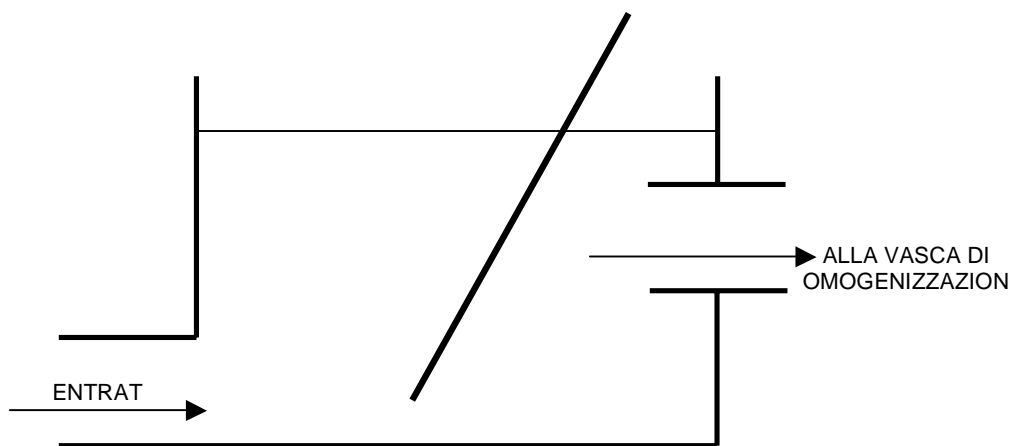
Nella figura di seguito troviamo uno schema dell'impianto.



**Schema impianto di depurazione**

La **griglia** effettua la prima grossolana depurazione. E' installata lungo il canale che va alla vasca di omogeneizzazione ed è inclinata per aver un maggior effetto pulente.

La rimozione delle parti filtrate avviene automaticamente con un apposito dispositivo (sgrigliatore) il quale ripone le impurità in un nastro trasportatore che le scarica in un apposito contenitore. L'azione dello strigliatore è temporizzata.



**Fig. GRIGLIA**

La **vasca di omogenizzazione** si trova in fondo al canale di entrata dell'impianto di depurazione ed ha lo scopo di egualizzare i reflui, cioè di renderli omogenei in modo che il decantatore sia alimentato da un flusso costante.

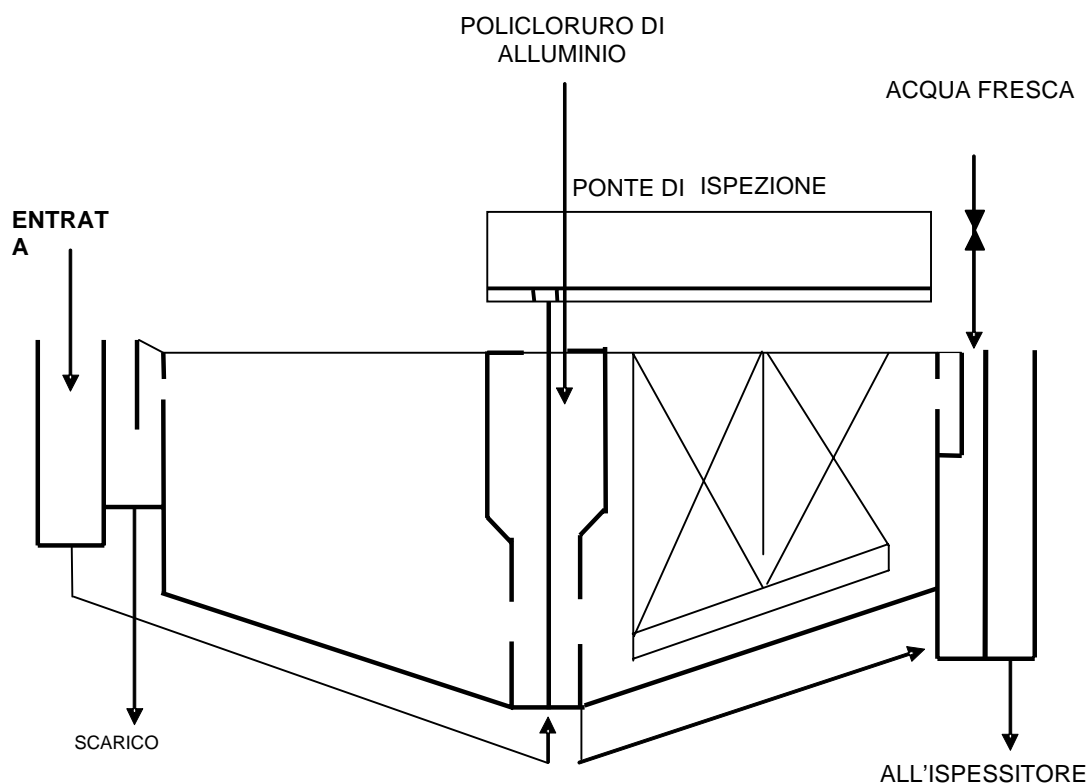
Al fine di aumentare l'efficienza della successiva sedimentazione vengono aggiunte nella vasca di omogenizzazione le seguenti sostanze:

- policloruro di alluminio (trascina i solidi sospesi)
- acido cloridrico (per correzione pH)
- ipoclorito di sodio (disinfezione dell'impianto)

Il **decantatore** è una grossa vasca circolare nella quale avviene la sedimentazione delle sostanze in sospensione. Il suo funzionamento porta all'accumulo di fanghi sul fondo della vasca i quali sono poi inviati ad un trattamento di disidratazione, per consentire uno smaltimento più facile e con minori costi.

Il decantatore ha un diametro di c. a. 19 m ; il suo volume è di c.a. 1000 m<sup>3</sup>.

Una raschia sul fondo della vasca ruota a velocità costante in modo tale da convogliare i fanghi in un pozzetto di raccolta. I fanghi raccolti sono inviati, per mezzo di pompe, ad un pozzo di stoccaggio che alimenta lo ispessitore.

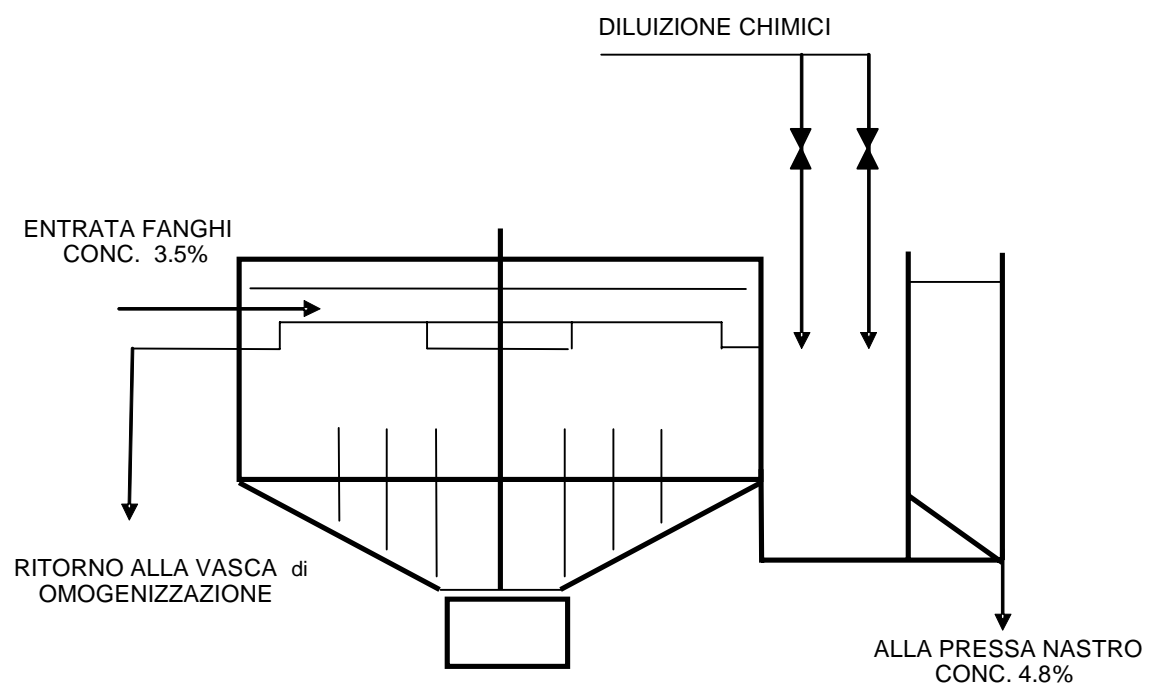


**Fig. Vasca di omogenizzazione**

L'**ispessitore gravimetrico** ha la funzione di aumentare la consistenza dei fanghi, che entrano con una concentrazione di circa il 3% ed escono al 7.8% circa.

Questo processo si rende necessario per diminuire il volume dei fanghi e quindi per un più facile smaltimento, evitando, tra l'altro, un inutile ritorno dell'acqua alla vasca di omogeneizzazione.

Il principio fisico su cui si basa il processo si rifà alla legge di Stokes secondo cui l'accumulo dei fanghi sul fondo è dovuto solo alla forza di gravità esercitata sulle particelle presenti in fiocchi. Anche questa vasca è circolare con ma con diametro di circa 5m. Una raschia sul fondo, provvista di picchetti triangolari che permettono l'eliminazione delle bolle d'aria intrappolate nel fango, gira alla velocità di 4-5 giri l'ora.



**Fig. Ispessitore gravimetrico**

La **pressa a doppio nastro** fa parte dell'ultimo stadio di disidratazione dei fanghi.

I fanghi sono pompati sulle due tele della macchina che pressano il fango portandolo alla concentrazione del 30%.

Il fango disidratato viene mandato in continuo con un nastro trasportatore ad un cassone di raccolta pronto al trasporto per lo smaltimento.

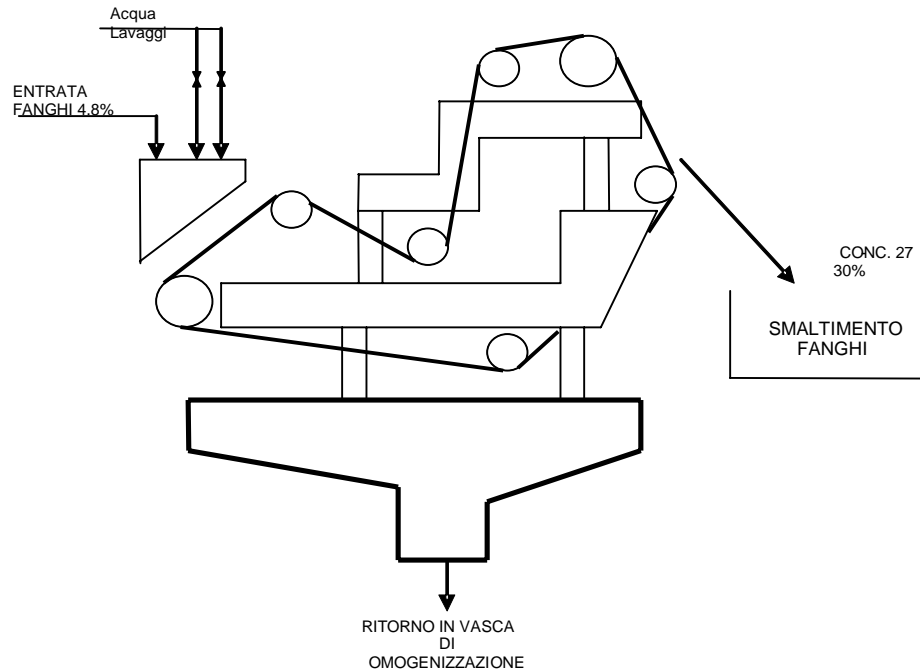


Fig. Filtro pressa a doppio

## 1.7 CENTRALE TERMOELETTRICA

La centrale termica è strutturata su due piani.

Al piano superiore è situato il generatore di vapore, le pompe che alimentano la caldaia, il degasatore, la turbina e l'impianto di demineralizzazione dell'acqua.

Al piano inferiore si trovano i serbatoi di raccolta condense, nafta e impianto di demineralizzazione. Il funzionamento della centrale termoelettrica è il seguente:

le condense di stabilimento e della centrale termica recuperabili vengono raccolte in un apposito serbatoio il cui livello è integrato, in caso di necessità, mediante acqua demineralizzata. L'acqua viene spinta da due elettropompe attraverso un filtro atto ad eliminare eventuali impurezze per poi passare al degasatore.

La portata costante è garantita da un sistema di ricircolo di sicurezza computerizzato.

Vengono così eliminate dall'acqua l'anidride carbonica e l'ossigeno che la renderebbero chimicamente aggressiva.

Dal degasatore l'acqua viene prelevata e spinta nel generatore di vapore dopo un opportuno preriscaldamento.

Il vapore surriscaldato, generato dalla caldaia, è fatto spandere nella turbina e dopo il desurriscaldamento va al collettore di distribuzione. La temperatura della caldaia è di 500°C con la pressione di oltre 50 bar. Da qui si dipartono le linee per l'utilizzo del vapore in stabilimento e nella centrale termica.

Il generatore riesce a garantire una produzione di massimo 18000 kg/h di vapore, lavorando con acque a pH 11.

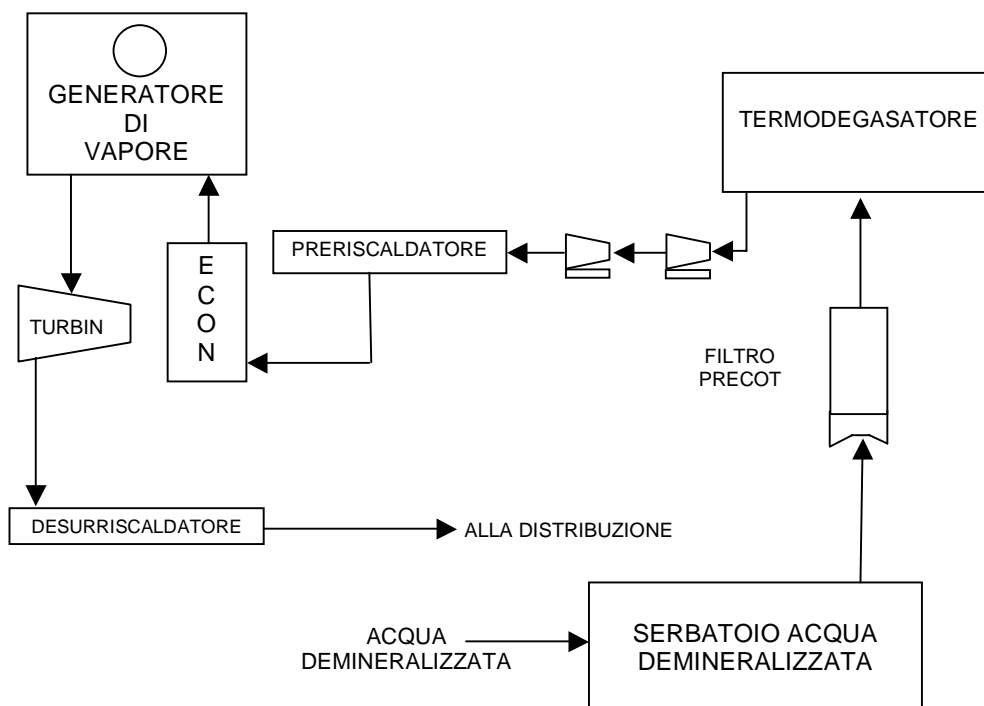


Fig. Centrale Termoelettrica

## 2. TIPOLOGIE DI CARTE COLORATE PRODOTTE A PIORACO E CLASSI DI COLORANTI IMPIEGATI

### 2.1 CARTE COLORATE PRODOTTE A PIORACO

A Pioraco vengono prodotte le seguenti carte colorate:

**Fabriano Colore**, trattasi di un campionario di carta destinato per la sua ampia gamma di colori a per la superficie naturale, a molteplici utilizzi: disegno, uso scolastico, cartellonistica, ecc. Le colorazioni vengono effettuate con la tecnica in massa più in size-press.

Grazie all'impiego della colorazione in size il costo dell'operazione è ridotto in quanto alla coloritura, è interessata solo la superficie del foglio. Ovviamente questo tipo di colorazione presenta delle disomogeneità e le caratteristiche del foglio non sono delle migliori;

**Murillo**, fabbricato con pura cellulosa ECF e caratterizzato da una particolare grana che ne costituisce la superficie, può essere utilizzato per stampe d'arte, inserti pieghevoli, calendari, edizioni pregiate e disegno, vista anche l'elevata resistenza del colore alla luce del sole;

**Fabriano Elle Erre**, sono una serie di cartoncini colorati, fabbricati con pura cellulosa ECF, caratterizzata da un'ampia gamma e vivacità di colori e dalla superficie marcata sul retro e naturale sul verso che, per le sue caratteristiche, è destinata a scuole, designer e per tutti gli usi grafici e cartotecnici;

**Tiziano**, è una carta fabbricata con un alto contenuto di colore e con pura cellulosa ECF. Le tinte sono particolarmente resistenti alla luce, la sua omogenea marcatura e la buona collatura rendono questa carta adatta per pastello, matita, acquerello, carboncino.

La Tiziano può essere utilizzata anche per stampe d'arte, nella serigrafia e nella litografia.

**Copy tinta**, prodotta con pura cellulosa ECF è una carta naturale colorata in massa e in superficie che, viste le elevate prestazioni in copia ed in stampa e l'ottima resistenza dei colori alla luce, è ideale per fotocopie, inkjet, stampa laser e per tutte le applicazioni che richiedono l'impiego di carta colorata.

I coloranti impiegati per questi tipi di carta sono per il 95% coloranti diretti e per il 5% pigmenti predispersi.

### 2.2 I COLORANTI DIRETTI

I coloranti diretti sono solitamente coloranti anionici che possiedono una sostantività propria che permette il loro fissaggio alla fibra senza l'aggiunta di fissativi.

La sostantività dei coloranti va ricercata nella loro particolare struttura molecolare.

La molecola è ricca di gruppi amminici e ossidrilici che possono dar luogo a ponti idrogeno, ha la struttura lunga con poche diramazioni e presenta, insieme agli anelli benzenici in essa contenuti, una struttura planare che riduce quegli effetti sterici che nei coloranti acidi

impediscono il formarsi del legame idrogeno. In questo caso la molecola planare può adagiarsi sulla molecola cellulosica permettendo ai gruppi amminici e ossidrilici di avvicinarsi sufficientemente ai-OH della cellulosa permettendo la formazione del legame idrogeno.

Si può affermare che il fissaggio del colorante diretto sulla fibra è influenzato da vari fattori:

- dalle condizioni preesistenti sulla fibra, ovvero dalla prevalenza di zone amorfe rispetto a quelle cristalline e soprattutto l'affacciarsi più o meno accentuato di quest' ultime alla superficie (cellulosa più o meno raffinata).
- dalla qualità del colorante diretto, in particolare al suo modo di andare in soluzione;
- dall'acqua impiegata con il relativo pH e durezza;
- dalla presenza di sali;
- dalla temperatura;
- dalla durata della tintura.

Le porte di accesso, più o meno libere sulla superficie della fibra, costituite dalle zone amorfe di cui al punto 1, spiegano perché in genere i coloranti diretti si legano bene su cellulose bianchite e meno bene su quelle lignificate: le sostanze della lignina rendono infatti le fibre meno idrofile (occludono le zone amorfe) e, mentre ciò non impedisce il fissarsi del colorante basico, nel caso dei diretti si riduce la possibilità di penetrazione e di fissaggio alle zone amorfe interne.

Per quanto riguarda tutti gli altri punti, questi rivestono un'importanza maggiore o minore a seconda delle caratteristiche del colorante impiegato.

In genere possiamo dire che la presenza di sali nell'acqua di tintura favorisce l'adsorbimento del colorante e ne migliora la solidità all'acqua.

Per alcuni coloranti molto solubili l'aggiunta di sale nel corso della tintura, ne frena la dissociazione favorendone l'ancoraggio alla fibra anziché il ritorno in forma ionica nella soluzione acquosa. La temperatura inoltre è correlata con la durata della tintura: se l'impasto o la soluzione del colorante sono calde il colore monta più rapidamente sulla fibra.

## **2.3 PREGI DEI COLORANTI DIRETTI**

I coloranti diretti sono sostantivi per la cellulosa bianchita ed hanno una discreta affinità anche per la semibianchita.

Sono facilmente solubili e alcuni di essi possono essere dosati, in tina o in pulper, direttamente in polvere. Sciolti in acqua demineralizzata all'ebollizione danno luogo a soluzioni sufficientemente stabili.

Esistono anche molte marche liquide particolarmente indicate nel dosaggio con sistemi automatici. La solidità alla luce è buona e per alcuni di essi è ottima. Le tinture sono abbastanza solide all'acqua e agli agenti chimici.

Molti coloranti diretti danno acque del sottotela poco colorate e alcuni di essi richiedono un tempo di fissaggio tanto breve da permettere la tintura in continuo.

## **2.4 DIFETTI DEI COLORANTI DIRETTI**

Questi tipi di coloranti sono poco sostantivi per le cellulose gregge e, solitamente, negli impasti misti con le tinte intense si vedono le schegge incolori della pasta legno.

Alcuni di essi hanno la tendenza a dare la concettatura se non usati opportunamente.

Non sono brillanti come gli acidi e i basici e la loro resa tintoriale è inferiore.

Il costo è in genere più elevato.

## **2.5 SETTORI MERCEOLOGICI DI APPLICAZIONE**

Questi coloranti trovano ottimo impiego nella produzione di carta tissue perché colorano direttamente la cellulosa e il colorante non viene lavato via dall'elevata diluizione che si ha nel corso della formazione della carta su tela.

Con l'ausilio del fissativo soddisfano le esigenze di solidità delle carte destinate a venire a contatto con gli alimenti.

Per la buona solidità alla luce essi vengono usati anche nella produzione di carte di qualità, di carte per cartotecnica, per astucci, per album e per uso artistico.

Sempre per la loro buona solidità alla luce i coloranti diretti vengono preferiti agli acidi e ai basici nella colorazione in size-press.

## **2.6 I PIGMENTI**

I coloranti pigmenti sono delle particelle colorate insolubili in acqua capaci di coprire, grazie alla loro finissima suddivisione, le superfici con cui vengono a contatto e di conferire un aspetto colorato alle sostanze che ricoprono.

Tra i coloranti, dai quali per precipitazione o altri fenomeni fisici si possono ottenere i pigmenti, si scelgono solitamente quelli che sono più solidi alla luce e se sono meno costosi il loro potere tintoriale è relativamente basso, pertanto la richiesta di pigmento necessario per ottenere una tinta intensa è molto alta e quindi poco conveniente.

I precipitati così ottenuti vengono lavorati in modo tale che il pigmento sia finemente suddiviso (diametro intorno al millesimo di millimetro).

Tanto più il pigmento è finemente suddiviso tanto più grande è lo sviluppo della superficie rispetto al peso.

Ne deriva di conseguenza una maggior facilità di aderenza ai corpi estranei (nel nostro caso le fibre) e un maggior potere tintoriale dovuto appunto ad una maggiore superficie specifica, che equivale ad un maggiore potere coprente.

I pigmenti possono essere di due tipi:

**1. inorganici**, ovvero i solfuri e i selenuri di cadmio con cui si ottengono i pigmenti giallo rosso, arancio e violetto (molto solidi alla luce), gli ossidi di ferro che danno pigmenti gialli

bruni e neri, l'ossido di cromo verde e il nero fumo, di elevato potere coprente, ottenuto dalla combustione fuliginosa del catrame (oggi sono molto importanti gli ossidi di ferro e il nero fumo mentre i pigmenti di cromo e cadmio sono stati pressoché abbandonati per problemi ecoambientali legati all'uso di metalli pesanti);

**2. organici**, più numerosi dei precedenti, tra di essi i più utilizzati sono:

- *azocomposti*, ottenuti in fase di fabbricazione come pigmenti insolubili. La loro solidità alla luce può variare da mediocre ad eccellente;
- *pigmenti al tino*, molti sono a base di tioingoidi alogenati e presentano brillantezza di colore e ottima solidità alla luce;
- *chelati metallici*, il rappresentante più importante è il bleu di ftalocianina, ottenuta per introduzione di un atomo di rame nella molecola di tetrabenzoporfirazina.

Queste sostanze insolubili colorate per potersi fissare in modo ottimale sulla fibra hanno bisogno di alcuni accorgimenti. I fenomeni per cui avviene il fissaggio sono soprattutto fenomeni fisici quali filtrazione, adsorbimento, ed elettrocoagulazione, occlusione, flocculazione:

- la filtrazione è quel fenomeno per cui l'intreccio delle fibre in fase di formazione del foglio fa da elemento filtrante che trattiene le particelle di pigmento. Questo fenomeno può essere favorito dalla raffinazione della pasta (la maggiore chiusura del foglio favorisce il trattenimento), dalla concentrazione dell'impasto in cassa d'afflusso (maggiore è la concentrazione minore è l'effetto di lavaggio nel corso della formazione sulla tavola piana), dalla forma e dalle dimensioni delle particelle (più sono grandi e più si trattengono) e quindi dal formarsi o meno in fase di colorazione di agglomerati di più particelle che meno sfuggono all'intreccio fibroso;
- l'*adsorbimento* e l'*elettrocoagulazione* sono fenomeni spiegabili con la chimica dei colloidali per cui certi corpi ne fissano altri alla loro superficie per effetto di particolari forze di attrazione. Nella colorazione con pigmenti predispersi allora accade che le particelle colorate si adagiano alla superficie della fibra e vengono adsorbite, cioè trattenute su di essa dalle forze adesive di Van der Waals. L'adsorbimento è maggiore quanto più grande è la superficie della particella rispetto alla sua massa ovvero quanto più elevata è la superficie specifica del pigmento (dovuta ad una macinazione più spinta) e della fibra (maggiore raffinazione). Quando aggiungiamo un pigmento predisperso nell'impasto è come se unissimo insieme due dispersioni colloidali: una costituita dal pigmento, l'altra dalla dispersione fibrosa. Nella miscelazione tra colloidali l'adsorbimento si manifesta soprattutto tra sostanze di segno opposto, che vengono a trovarsi nella stessa dispersione e in condizioni di sufficiente differenza di potenziale. Si può verificare anche un processo di elettrocoagulazione delle particelle con conseguenti precipitazioni di quelle più fini su quelle più grandi. Nel nostro caso i pigmenti a causa

del potenziale possiedono in dispersione acquosa una carica zeta negativa e vengono perciò respinti dalla fibra anch'essa negativa (potenziale Z negativo). In questo caso l'adsorbimento è scarso e le acque sottotela sono colorate. L'aggiunta di solfato di alluminio o di un altro fissativo cationico, messo preferibilmente prima del pigmento, provoca una cationizzazione della fibra: il pigmento è allora attratto e adsorbito dalla fibra e la riveste omogeneamente. Quando il dosaggio del pigmento è elevato, solamente una parte di esso può essere adsorbito. Accade allora che, se il dosaggio del cationizzante è sufficientemente elevato, il pigmento non adsorbito e non trattenuto dalle forze di Van der Waals in parte elettrocoagula in agglomerati di particelle sulla fibra, e viene trattenuto su di essa per le caratteristiche adesive dei cationizzanti stessi. Per il fissaggio del pigmento è importante allora che esso sia finemente macinato perché più è fine, maggiori sono le forze adesive che agiscono sulla particella nell'adsorbimento, ma è altrettanto importante che la dispersione del pigmento sia facilmente destabilizzabile, ovvero elettrocoaguli con i polielettroliti sulla fibra per essere meglio trattenuto. Quando il dosaggio di pigmento è elevato, è necessario accertarsi che vi sia una totale elettrocoagulazione per avere una colorazione omogenea con minor doppio viso e acque sottotela pulite. Il quantitativo di polielettrolita necessario per avere una completa elettrocoagulazione può essere determinato mediante controllo visivo o strumentale. Nel controllo visivo l'elettrocoagulazione è completa quando, lasciando decantare la pasta, l'acqua che la sovrasta non contiene il pigmento. Nel controllo strumentale l'elettrocoagulazione è completa quando il potenziale Z, reso fortemente negativo dal pigmento anionico, ritorna sui valori prossimi alla neutralità. Bisogna però fare attenzione a non eccedere nel dosaggio del polielettrolita, perché un'eccessiva cationizzazione può provocare una ridispersione delle particelle di pigmento sotto forma di dispersione cationica con conseguente perdita nelle acque. Per determinare il giusto quantitativo di cationizzante e avere nello stesso tempo un buon adsorbimento è consigliabile aggiungerne la maggior parte prima del pigmento e completarne il dosaggio dopo, fino a completa elettrocoagulazione.

- l'*occlusione* è quel fenomeno per cui tutte le sostanze colloidali derivanti dalla preparazione dell'impasto inglobano su di loro il pigmento e, avendo poi affinità per la fibra, lo fissano indirettamente su di essa. Queste sostanze sono: i colloidali derivanti dalla lavorazione della pasta, l'idrato di alluminio derivante dalla dissociazione del solfato di alluminio, l'alluminio di colofonia che si forma in fase di collatura acida;

- la *flocculazione* è quel fenomeno derivante dall'impiego di macromolecole chiamate ritentivi. I ritentivi hanno la proprietà di ritenere sulla carta le particelle fini che altrimenti passerebbero nel sottotela. Queste sostanze sono dei polimeri a lunga catena molecolare come le poliacrilammidi e l'amido cationico. Le macromolecole agiscono sulle fibre che tramite i cationizzanti hanno perso la loro forza repulsiva e sulle particelle di pigmento elettrocoagulate, creando un mosaico: questo fenomeno si manifesta

visivamente con la formazione di microflocchi. Le particelle più fini e il pigmento elettocoagulato restano inglobate nel fiocco e non possono sfuggire attraverso le maglie della tela. La flocculazione è fondamentale quando la tinta è intensa, infatti a causa del dosaggio elevato vi sarà del pigmento coagulato ma non adsorbito dalla fibra che dovrà essere trattenuto sul foglio dal ritentivo.

La filtrazione, l'adsorbimento, l'elettrocoagulazione, la flocculazione sono tutti elementi importanti per il fissaggio del pigmento.

Poiché in fase di raffinazione, l'impasto di fibra bianchita assume delle caratteristiche più colloidali rispetto ad un impasto di fibre gregge e pasta legno, su di esso i fenomeni suddetti sono più marcati; la conseguenza è che il colorante si fissa meglio sulla fibra bianchita rispetto a quella lignificata.

## **2.7 PREGI DEI PIGMENTI**

Le colorazioni ottenute con i pigmenti sono quasi sempre molto solide alla luce e agli agenti chimici. I pigmenti possiedono un elevato potere coprente e sono poco trasparenti.

La carta che si ottiene presenta una buona opacità e una superficie colorata molto omogenea dove la fibra è poco visibile.

## **2.8 DIFETTI DEI PIGMENTI**

Il pigmento possiede un debole potere tintoriale pertanto il quantitativo necessario per ottenere delle tinte intense è molto elevato. Le resistenze meccaniche della carta con colorazioni molto intense possono diminuire, come accade quando aggiungiamo del materiale di carica. Il fissaggio del pigmento è soprattutto un processo fisico e di conseguenza c'è bisogno di un additivo quale solfato di alluminio o fissativo affinché esso avvenga e, in ogni caso, il fissaggio è scarso su impasti con pasta legno. In fase di formazione del foglio si ha doppio viso di colore perché il pigmento, soprattutto quando la tinta è intensa, viene lavato via nel lato tela. Le dispersioni, specie se diluite, tendono a decantare e pertanto debbono essere mantenute sotto costante agitazione.

## **2.9 SETTORI MERCEOLOGICI DI APPLICAZIONE**

I pigmenti sono utilizzati principalmente nelle carte speciali: carte decorative per laminati plastici dove è richiesta alta solidità alla luce, carte per uso tecnico nelle quali il colorante deve resistere ai trattamenti chimici, carte di tono pastello con particolari solidità alla luce destinate ad uso artistico.

Alcuni pigmenti si caratterizzano per determinate applicazioni: il bleu di ftalocianina, in combinazione con il violetto, viene usato nella nuanzatura delle patine; il giallo ossido di ferro si usa nella nuanzatura della carta bibbia e nella colorazione delle carte per filtro di sigarette; il carbon black viene impiegato nella produzione di cartoncini neri da disegno e per album fotografici.

### **3. COLORAZIONE DELLA CARTA ATTRAVERSO IL SISTEMA CONTINUO E DISCONTINUO**

La cartiera Miliani di Pioraco effettua la colorazione della carta sia in massa che in size-press. Nella colorazione in size-press si ha una debolissima colorazione in massa mentre il restante colore viene applicato per impregnazione direttamente in superficie.

Con questo metodo vengono prodotte le carte del campionario “Fa colore”.

Il metodo è, dal punto di vista economico, vantaggioso perché consente un notevole risparmio di colorante. Per un cartoncino di un discreto spessore come il “Fa colore” si impregna di soluzione colorata solo lo strato superficiale del foglio. Si può così ottenere una riduzione nel consumo di colorante anche del 70% rispetto alla corrispondente colorazione in massa. Questo metodo inoltre, poiché la colorazione in massa è effettuata in quantità limitata, non dà luogo ad inquinamento impiantistico e riduce il trattamento sulle acque in uscita.

La colorazione in size-press, per contro, non dà luogo a tinte molto omogenee e fuse come la colorazione in massa e anche le caratteristiche di solidità sono scarse in quanto il colorante è solo depositato e non legato chimicamente alla fibra.

Questo sistema di colorazione è molto indicato per le carte destinate a settori merceologici i cui soggetti non sono molto esigenti e richiedono un prodotto a basso costo. Tali sono le carte del “Fa colore” destinate ad uso scolastico per lavori di collage ove l’unica esigenza è quella di avere le tinte intense e brillanti.

Viene definita colorazione in massa della carta su macchina continua invece, quella ottenuta immettendo il colorante nell’impasto, costituito da cellulosa, acqua e vari additivi, prima che esso giunga in cassa d’afflusso. Questo tipo di colorazione, a seconda del modo in cui il colorante viene aggiunto all’impasto cartario, si distingue in colorazione in “discontinuo” e colorazione in “continuo”.

#### **3.1 COLORAZIONE IN DISCONTINUO**

Colorare in discontinuo vuol dire inserire il colorante in un contenitore all’interno del quale è presente un determinato quantitativo di impasto. Questi contenitori possono essere i pulper o le tine di miscelazione. Nel caso di colorazione con differenti tipi di coloranti, per i quali sono richiesti differenti tempi di aggiunta, come ad esempio nel caso dei coloranti cationici e anionici, i primi potranno essere aggiunti in pulper, i secondi in tina di miscelazione. I motivi per i quali la colorazione viene effettuata nel pulper o nella tina sono i seguenti: contengono una prestabilita quantità di impasto, cosa importantissima per rispettare i rapporti di quantità tra impasto e colorante, sono fornite di potenti giranti che assicurano un’adeguata miscelazione, garantendo così una colorazione uniforme dell’impasto e quindi della carta. L’aggiunta dei coadiuvanti della colorazione, che possono rendersi necessari per aumentare il fissaggio del colorante, viene effettuata prima o dopo la fase di colorazione, a

seconda del tipo di coadiuvante e del tipo di colorante. A colorazione ultimata l'impasto colorato verrà inviato alle successive fasi di lavorazione, e la tina verrà nuovamente riempita con l'impasto non colorato e l'operazione verrà ripetuta.

### **3.2 COLORAZIONE IN CONTINUO**

Nella colorazione in continuo la soluzione del colorante viene immessa nell'impasto, attraverso l'utilizzo di pompe dosatrici in modo continuo, in un punto dove ci sia buona agitazione dell'impasto, ad esempio prima di una pompa o di un raffinatore. In teoria l'aggiunta del colorante può essere fatta in qualsiasi punto del percorso della pasta verso la tela purché nel punto prescelto il flusso sia costante. Per una maggiore precisione le portate delle pompe dosatrici possono essere asservite alla velocità della macchina continua. L'ubicazione migliore dell'aggiunta del colorante si determina allora con uno studio approfondito dell'impianto e del circuito della pasta, del tipo di carta da fabbricare, degli altri additivi da aggiungere, dell'intensità della tinta e quindi dell'effetto che la densità della pasta e il tempo di contatto hanno sul fissaggio dei coloranti impiegati.

### **3.3 VANTAGGI E SVANTAGGI DELLA COLORAZIONE IN DISCONTINUO E CONTINUO**

Il vantaggio della colorazione in discontinuo sta soprattutto nei lunghi tempi di contatto tra il colorante e la fibra. Questo permette un miglior esaurimento del bagno di tintura e quindi si possono effettuare colorazioni intense con buona resa dei coloranti e acque sottotela pulite. Per lo stesso motivo si possono usare coloranti con minore sostantività e quindi spesso meno costosi come anche possono essere usati coloranti in polvere senza essere preventivamente solubilizzati. La colorazione viene fatta a monte del circuito e quindi vi sono ampi spazi per l'aggiunta di additivi che possono quindi essere immessi nei punti di miglior efficacia o dove riducono al minimo i difetti di colorazione. Gli svantaggi di questo sistema di colorazione derivano dal fatto che l'aggiunta del colorante all'inizio della preparazione dell'impasto contamina di pasta colorata l'impianto che deve essere perciò pulito ad ogni cambio di tinta. In genere nella tintura in discontinuo si dispone di un discreto quantitativo di pasta colorata ed allora può accadere che la pasta, qualora si verificano inconvenienti nella produzione con conseguente fermata, resti in contatto con il colorante e con altri additivi per tempi sufficientemente lunghi che possono causare variazioni di tinta. La pasta già colorata, additivata e messa in tina di macchina ben raramente presenta all'uscita della seccheria l'esatta tonalità voluta e deve perciò essere nuovamente corretta. Questa operazione può dar luogo a dei difetti, come la concettatura, dovuta alla scarsa agitazione e il doppio viso dovuto alla presenza di eventuali fissativi.

Tutte le operazioni suddette rallentano la velocità di produzione. Poiché quasi sempre i lotti di carta colorata sono di breve durata, le continue che producono carta colorata sono di

bassa produzione. Su queste macchine un eventuale calo di produzione dovuto al cambio tinta, è economicamente meno rilevante che non sulle macchine veloci con alta produzione. La colorazione in continuo è vantaggiosa soprattutto quando si vogliono produrre piccole partite di carta colorata su macchine moderne ad alta produzione. Nella colorazione in continuo, infatti, quando il colorante viene aggiunto vicino alla cassa d'afflusso, diminuisce il tempo di fermo macchina per il lavaggio dell'impianto durante i cambi di colorazione. Le correzioni effettuate sono visibili all'arrotolatore dopo pochissimi minuti e si ha quindi meno scarto per fuori tinta e maggiore produttività. Inoltre non si hanno problemi di concettatura grazie ad una buona agitazione della pasta nei punti di aggiunta del colorante. Gli svantaggi di questo sistema di colorazione derivano soprattutto dal limitato tempo di contatto tra il colorante e la fibra, prima della formazione del foglio. Per questo motivo non è generalmente economico o non è possibile ottenere tinte molto intense a causa delle acque reflue colorate.

Non tutti i coloranti, anche nelle tinte tenui, sono idonei per questo metodo di colorazione; solamente quelli altamente sostantivi danno una buona resa con acque sottotela pulite. Nel limitato tempo di contatto, il colorante non ben fissato va nelle prime acque, si fissa ai fini di cui queste sono ricche con conseguente tendenza ad accentuare la colorazione del lato feltro. Quando si effettua la colorazione in continuo, non solo i coloranti dovranno essere aggiunti con pompe dosatrici ma dovranno essere dosati in continuo anche gli eventuali altri additivi quali il fissativo, le resine umido resistenti, la colla, il solfato di alluminio e le cariche. Poiché ogni sistema ha i suoi vantaggi e svantaggi, in molte cartiere si sta sviluppando un sistema di colorazione misto dove si effettua la colorazione in continuo per le tinte tenui mentre per le tinte intense la quasi totalità del colorante è dosato in discontinuo e ci si limita all'aggiunta in continuo del solo colorante necessario alle correzioni.

Questo sistema accomuna i vantaggi dei due metodi di colorazione: si possono ottenere colorazioni intense con coloranti tradizionali e si possono usare coloranti ad alta sostantività per la sola correzione in continuo e per le tinte tenui.

I tempi di correzione vengono così ridotti, la tinta è più facilmente gestibile perché si può intervenire immediatamente se la casualità o l'errore umano nel corso della produzione la fanno variare. Attualmente la cartiera di Pioraco colora in massa con il procedimento in discontinuo.

Con tale sistema vengono infatti prodotte le carte di alta qualità, campionari "Maurillo e Tiziano", destinate ad uso cartotecnico e artistico oltre alla base colorata del "Fa colore", la cui tinta viene poi completata in size-press.

In continuo viene effettuata solo la nuanzatura del bianco e l'aggiunta di vari additivi chimici.

## **4. STUDIO DEL CIRCUITO PER STABILIRE I LUOGHI D'AGGIUNTA DEL COLORANTE E DEGLI ADDITIVI E DETERMINAZIONE DEI TEMPI DI CONTATTO**

Prima di effettuare una colorazione, sia a livello industriale che come prove di laboratorio, dobbiamo porci alcune domande: dove effettuiamo l'aggiunta del colorante in continuo? Quali coloranti sono adatti allo scopo? Qual è la perdita in resa e l'inquinamento ambientale causati dai ridotti tempi di contatto?

In questo paragrafo descriviamo il lavoro svolto per rispondere alla prima domanda ovvero per trovare il punto migliore per l'aggiunta del colorante.

Per fare ciò il primo passo è stato quello di studiare l'impianto preparazione impasti e individuare quali potrebbero essere i punti di iniezione del colorante. Ovviamente, gli ipotetici punti di aggiunta del colorante sono quelli nei quali il flusso d'impasto è continuo e costante.

Questo permette non solo di avere un dosaggio di colorante in percentuale costante sulla pasta, ma anche di poter asservire le pompe di dosaggio alla velocità della macchina continua. Questi punti devono inoltre tener conto di altri eventuali additivi che sono aggiunti in continuo e che devono essere dosati dopo i coloranti perché altrimenti potrebbero interferire con i coloranti stessi, ad esempio: fissativi, l'amido cationico, i ritentivi.

Il secondo passo è stato quello di calcolare il tempo di contatto tra il colorante e la pasta dal punto di aggiunta alla cassa d'afflusso.

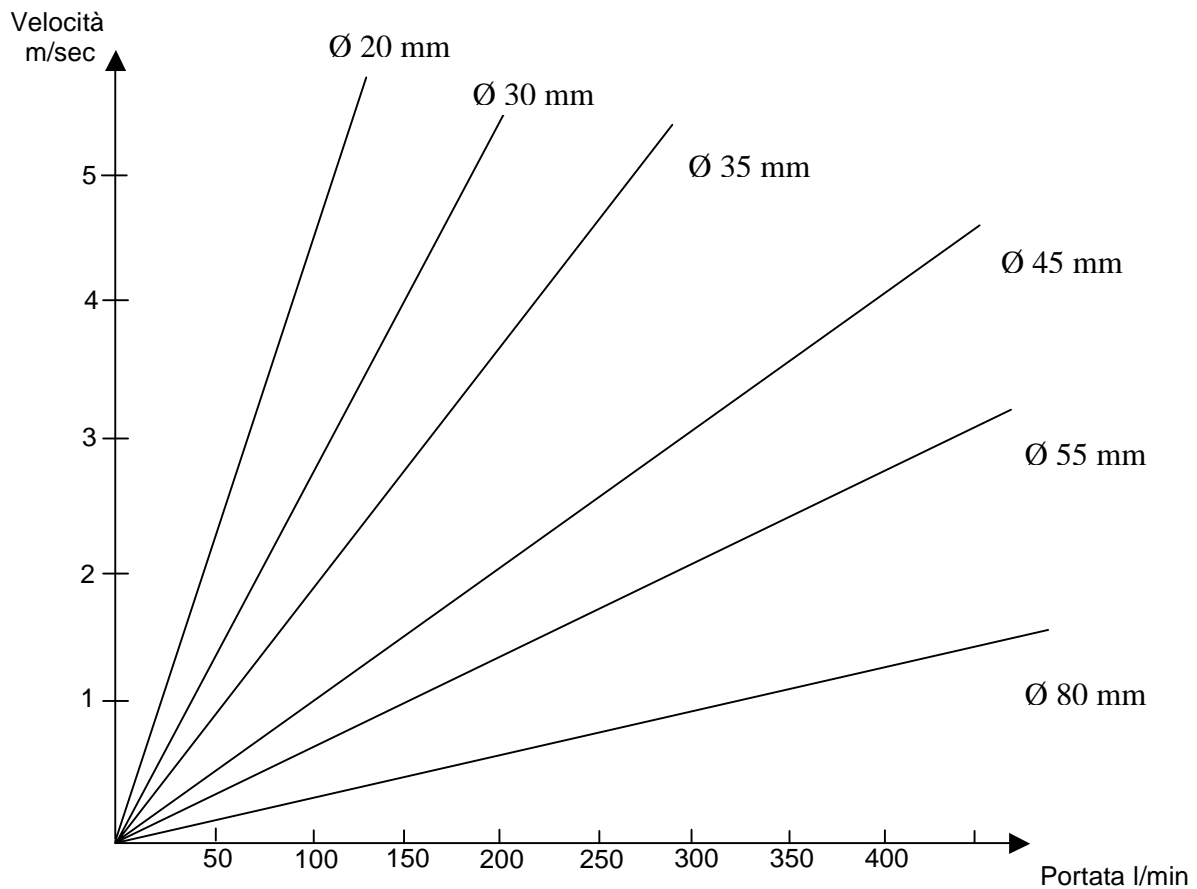
Nel caso del colorante diretto, il tempo di contatto con la cellulosa è molto importante perché il colorante ha bisogno di un determinato tempo di contatto per legarsi alla fibra. Se il tempo è sufficiente, la resa tintoriale è buona e le acque del sottotela risulteranno pulite.

Il tempo di contatto tra il colorante e la pasta in un tratto della tubazione è dato dal rapporto tra la lunghezza della tubazione e la velocità del flusso.

Per conoscere il tempo di contatto si sono dovute allora calcolare la velocità con cui l'impasto viaggia attraverso le tubazioni, dalla tina intermedia fino alla cassa d'afflusso.

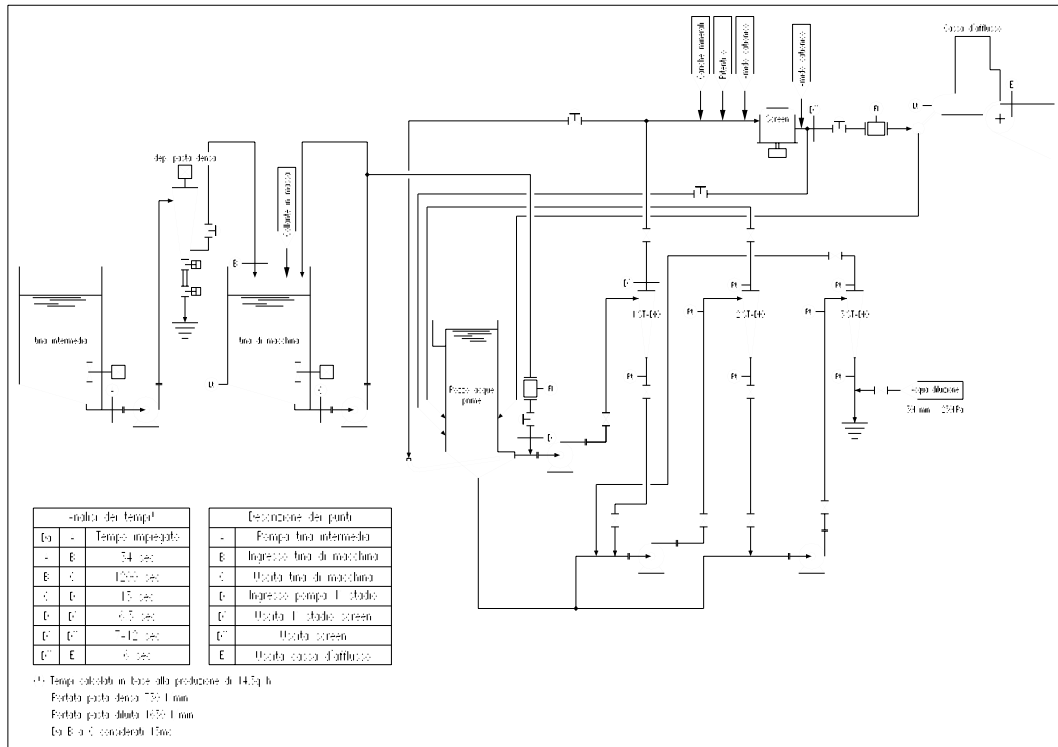
Si sono pertanto calcolate le portate ed il diametro delle tubazioni, quindi attraverso l'ausilio di tabelle come quella qua sotto riportata, si è individuato la velocità con cui l'impasto si muove da un punto all'altro dell'impianto.

## Sezione delle tubazioni



Il disegno è un flow-sheet dell'impianto di Pioraco, nel quale sono individuati, con le lettere A-B-C-D-D'-D''-E tutti i punti nei quali il flusso d'impasto è costante. Sono anche riportati i tempi necessari all'impasto per passare da un punto all'altro.

Bisogna però considerare che non tutti i punti individuati sono idonei per l'iniezione del colorante, infatti, in alcuni punti abbiamo la presenza di ricicli, che riportano l'impasto nelle tine, al fine di mantenere la portata costante nel circuito. Un esempio di luogo non adatto alla colorazione è il punto C. In questo punto infatti non è possibile effettuare la colorazione in continuo, perché si ha un ritorno di impasto colorato nella tina di macchina che contiene pasta bianca. Il ricircolo di pasta colorata renderebbe impossibile il mantenimento della tinta perché essa aumenterebbe nel tempo per una variabile indipendente dal dosaggio delle pompe.



Solamente se tutta la pasta che noi coloriamo va sulla tavola piana la tinta è gestibile mediante pompe dosatrici. I punti adatti dunque all'iniezione in continuo del colorante sono quelli che vanno dal punto D al punto D". Poiché, i tempi di contatto, partendo dal punto D, in direzione della cassa d'afflusso, diventano sempre più brevi, si è scelto il punto D per l'immissione del colorante. Questo punto è ottimale perché non presenta ricicli ed è il più distante dalla cassa d'afflusso: (tempo di contatto colore pasta, dall'immissione alla cassa: 20 sec.; tempo di contatto prima dell'aggiunta del ritentivo e dell'amido cationico: 14 sec.). La posizione D si trova subito prima di una pompa di mandata e questo è molto importante perché assicura una veloce miscelazione del colore alla pasta con conseguenti colorazioni omogenee esenti da concettature.

## 5. METODO DI COLORAZIONE IN CONTINUO E DISCONTINUO USATO IN LABORATORIO, FORMAZIONE DEL FOGLIO, RACCOLTA DELLE ACQUE SOTTOTELA

Conoscendo il tempo di contatto del colorante con la pasta dal momento della colorazione fino alla formazione del foglio sulla tavola piana e considerando la sequenza di aggiunta degli additivi e dei dosaggi, possiamo effettuare in laboratorio la colorazione.

### Materiali impiegati:

- **Impasto.** Le prove sono state effettuate sull'impasto Murillo avente la seguente composizione:

90% fibra corta al solfato

10% fibra lunga al solfato                      raffinazione 35° SR

Non sono state impiegate le cariche perché ininfluenti sul fissaggio del colorante anche se, aumentando il coefficiente di dispersione della luce, causano una riduzione dell'intensità della tinta. Tale effetto dipende dalla loro ritenzione sul foglio di carta. In laboratorio è difficile, sui provini di carta fatta a mano, avere una ritenzione di cariche costante e pertanto si è ritenuto opportuno non aggiungere tali sostanze che avrebbero potuto falsare il risultato di resa tintoriale.

- **Coloranti.** Sono stati impiegati:

tre coloranti diretti anionici:

Blu Cartasol GDFN liq

Rosso Cartasol 3BFN liq

Giallo Cartasol 3GSFN liq alle seguenti

Percentuali d'impiego riferite alla cellulosa secca: 0.2% - 0.4% - 0.8% - 1.0% - 2.0%.

Tre coloranti sostantivi cationici:

Blu Cartasol KRL liq

Rosso Cartasol K3B liq

Giallo Cartasol KGL liq alle seguenti

concentrazioni d'impiego riferite alla cellulosa secca: 0.4% - 0.8% - 1.6% - 2.0%  
4.0%.

### 5.1 METODOLOGIA APPLICATIVA PER LA COLORAZIONE E FORMAZIONE DEL FOGLIO

Per la colorazione in continuo e quella in discontinuo il metodo di colorazione, di formazione del foglio e raccolta delle acque sottotela è lo stesso, cambiano i tempi di contatto tra il colore e la fibra.

Il metodo adottato è il seguente: 200 cc di pasta alla densità del 2.5%, che corrisponde a 5 gr di pasta secca, sono messi in un becher. La pasta è tenuta in agitazione per mezzo di un agitatore meccanico che crea una buona turbolenza.

Si aggiungono il colorante e gli additivi nella sequenza e con i tempi riportati in tabella per i due sistemi di colorazione.

		<b>Tintura in discontinuo</b>		
	% prodotto aggiunto alla pasta sotto agitazione	Tempo di contatto	Corrispondente al luogo d'aggiunta	note
1	X% colorante	5 min.	Tina di miscela	In pratica i tempi di contatto sono più lunghi, ma oltre i 5 minuti il risultato non cambia.
2	0.5% colle (AKD)	29 sec.	Punto C	
3	0.05 % ritentivo cationico	1 sec.	Punto D"	L'amido e il ritentivo entrano vicini tra loro, in prossimità del settore; per questo indichiamo lo stesso punto.
4	0.5 % amido cationico	5 sec.	Punto D"	

Nella tabella, i tempi di contatto sono quelli che intercorrono tra l'aggiunta di un prodotto e il successivo. 5 secondi dopo l'amido cationico, è il tempo che intercorre tra la sua aggiunta, la diluizione che avviene appena prima della cassa d'afflusso e l'uscita dalla cassa stessa. In sintesi è il tempo che passa tra l'ultimo prodotto aggiunto e la formazione del foglio.

In laboratorio sono state preparate delle soluzioni opportunamente diluite dei coloranti e prodotti chimici che potevano così essere dosati con siringhe a stantuffo, così da avere uno svuotamento rapido. Le siringhe erano riempite con il giusto dosaggio prima della prova, in questo modo è stato possibile rispettare i brevi tempi di contatto riportati in tabella.

Trascorsi 5 minuti dall'aggiunta dell'amido cationico si aggiungono 800 cc d'acqua (pasta diluita allo 0.5%) e si effettua subito il foglio con una formetta a mano. Si raccolgono i primi 500 cc d'acque che scolano dalla formetta (acque sottotela). Le acque sono poi filtrate su filtro meraklon, che non assorbe colore, per eliminare i fini e le mucillaggini che nella pratica industriale sono separati dal recuperatore. Il foglietto colorato avente la grammatura di 150 gr viene posto tra due feltri, pressato ed asciugato.

Al termine delle prove abbiamo ottenuto 30 provini di cartoncino colorato per la valutazione spettrofotometrica della resa tintoriale e 30 provini di acque sottotela per la valutazione visiva d'accettabilità secondo il D. Lgs 152/99.

		<b>Tintura in continuo</b>		
	% prodotto aggiunto alla pasta sotto agitazione	Tempo di contatto	Corrispondente al luogo d'aggiunta	note
1	0.5% colla (AKD)	15 sec	Punto C	Nel caso della colorazione in continuo la AKD è messa prima del colorante me ciò è ininfluyente sulla colorazione. Per il suo basso dosaggio e la debole cationicità essa è compatibile anche con i coloranti diretti anionici
2	X % colorante	14 sec.	Punto D	
3	0.05 % Ritentivo cationico	1 sec.	Punto D''	
4	0.5 % Amido cationico	5 sec.	Punto D''	

## 6 VALUTAZIONE STRUMENTALE DELLE RESE TINTORIALI E COMPARAZIONE VISIVA DELLE ACQUE SOTTOTELA

La valutazione visiva dei provini ottenuti, è stata effettuata utilizzando lo spettrofotometro Gretag Macbeth. Questo tipo di strumento, utilizza lo spazio colorimetrico  $L^*a^*b^*$ . Questo spazio colorimetrico (chiamato anche CIELAB) è attualmente uno dei più conosciuti per la misurazione del colore di un oggetto. È stato definito nel 1976 dalla CIE (Commission Internazionale d'Eclairage), allo scopo di ridurre uno dei più grandi problemi dell'originale spazio colorimetrico  $Y x z$ , il quale non era uniforme. Nello spazio CIELAB  $L^*$  indica la luminosità, mentre  $a^*$  e  $b^*$  sono le coordinate di cromaticità.

Lo spettrofotometro utilizzato è fornito di sensori in grado di misurare la riflettanza spettrale dell'oggetto al variare della lunghezza d'onda tra 400 e 700 nm. Il microcomputer dello strumento calcola i valori tristimolo. Con quest'ultimi si ottengono, mediante calcolo, le coordinate che individuano il punto esatto in cui il colore si trova sul grafico CIELAB.

La  $L$ , indica l'intensità della tinta,  $a$ , la coordinata rosso-verde e  $b$  la coordinata giallo-blu.

Il valore  $L$  potrebbe dipendere da tanti fattori, non solo dal colorante: cellulosa più o meno bianca, opacità della carta ecc.

Per calcolare l'effettiva misura della resa di un colorante, un sistema più accurato e preciso, è quello del calcolo del rapporto  $k/S$ . Esso è il rapporto tra il coefficiente di assorbimento  $k$  e il coefficiente di scattering.

Per capire meglio questo rapporto, bisogna esaminare quali sono i principi fisici per i quali un oggetto appare colorato.

La luce del giorno, che noi vediamo incolore, è fisicamente un insieme di radiazioni colorate aventi differenti lunghezze d'onda. L'esperimento che Newton effettuò nel 1704 dimostra che facendo passare un fascio di luce attraverso un prisma esso si suddivide in una sequenza di raggi monocromatici i cui colori vanno dal violetto al rosso. Questa sequenza colorata, provoca sull'occhio umano uno stimolo di colore e per questo motivo è detta spettro del visibile.

Lo spettro del visibile può essere identificato sia come onde elettromagnetiche specifiche che gli esseri umani percepiscono come colori, sia come l'insieme di onde elettromagnetiche la cui lunghezza va dai 400 ai 700 nm.

Esso infatti è solo una parte delle radiazioni esistenti e il fenomeno dimostrato da Newton si chiama rifrazione.

Per capire quindi perché un oggetto appare colorato bisogna analizzare cosa succede quando un fascio di luce colpisce un oggetto.

Se un raggio policromatico colpisce la superficie di un cartoncino nero, esso viene quasi totalmente assorbito. Il nostro occhio non riceve alcuno stimolo di colore ed ha la

percezione del nero. Al contrario se colpisce la superficie di un cartoncino di cellulosa bianchita, la gran parte del raggio cromatico viene riflessa e il nostro occhio ha la percezione del bianco.

Abbiamo visto cosa succede se la superficie colpita dal raggio policromatico è bianca o nera. Nel caso in cui la carta è colorata, ad esempio di verde, si ha un elevato assorbimento di tutte le radiazioni, tranne quelle del verde che vengono riflesse. Il nostro occhio in questo caso percepisce il colore verde della carta.

Se mettiamo in ascisse le lunghezze d'onda dello spettro visibile ed in ordinate la luce riflessa, espressa come riflettanza %, otteniamo il grafico di riflettanza spettrale della superficie.

Il grafico spettrale definisce quindi il colore di un oggetto e due carte sono dello stesso colore se i loro grafici sono sovrapponibili.

Possiamo quindi definire l'effetto colore come risultato dell'assorbimento selettivo della luce.

L'intensità di un colore è quindi il rapporto

$$k/S = (1-R)^2/2R$$

il valore di R viene preso nel punto di minima riflettanza che coincide con la lunghezza d'onda di massimo assorbimento di un grafico spettrale. Poiché S dipende solo dai materiali presenti nella carta e per le nostre prove è una costante, k/S varia solo al variare di k che rappresenta la luce assorbita ovvero l'intensità del colore.