

XXVII corso di Tecnologia per Tecnici Cartari
edizione 2021/2022

La colorazione della carta

di Piermartini Roberto



**Scuola Interregionale
di tecnologia per tecnici Cartari**

Istituto Salesiano «San Zeno» - Via Don Minzoni, 50 - 37138 Verona
www.sanzeno.org - scuolacartaria@sanzeno.org

INDICE

1 - INTRODUZIONE

- 1.1 - La percezione del colore

2 - TEORIA DELLA TINTURA

- 2.1 – Generalità sulla tintura
- 2.2 – Teoria dei coloranti

3 - LE MATERIE COLORANTI

- 3.1 - Coloranti inorganici naturali
- 3.2 - Coloranti inorganici sintetici
- 3.3 - Coloranti organici naturali
- 3.4 – Coloranti organici sintetici
 - 3.4.1 – Coloranti acidi
 - 3.4.2 – Coloranti basici
 - 3.4.3 – Coloranti diretti
 - 3.4.3.1 – Coloranti diretti cationici
 - 3.4.4 – Pigmenti coloranti
- 3.5 – Il candeggio ottico

4 - METODI DI COLORAZIONE

- 4.1 - Colorazione in discontinuo
- 4.2 - Colorazione in continuo

5 - FATTORI CHE INFLUENZANO LA COLORAZIONE

5.1 – Raffinazione

5.2 – Cariche

5.3 – Collatura

5.4 – Tipologia di fibre

6 - IL DOPPIO VISO

7 - LA CONCETTATURA

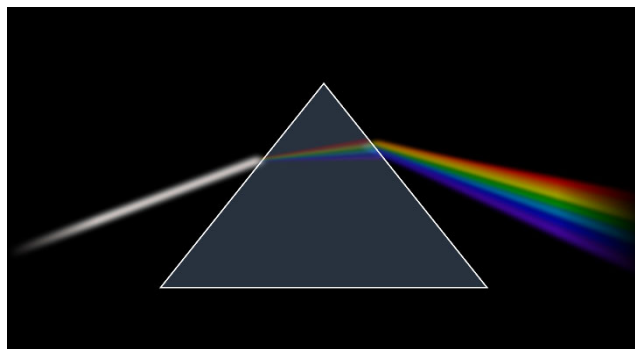
8 - CONCLUSIONI

9 - BIBLIOGRAFIA

1. INTRODUZIONE

1.1 LA PERCEZIONE DEL COLORE

Esiste un rapporto fra colore e luce, dato che esso non esiste in assenza di luce. Lo stimolo, tramite il quale il nostro occhio recepisce il colore, è dovuto alla luce riflessa dall'oggetto che stiamo osservando. È fondamentale allora che esista una sorgente di luce affinché ciò accada, la sorgente di luce per eccellenza è la luce solare. La luce che noi vediamo incolore è in realtà un insieme di radiazioni colorate (fu Newton a dimostrarlo nel 1704) con il famoso esperimento del raggio luminoso, che fatto passare attraverso un prisma si decomponeva in una sequenza di raggi monocromatici i cui colori andavano dal violetto al rosso.



Fu però possibile spiegare questo fenomeno solo due secoli dopo quando venne attribuita alla luce una doppia natura; corpuscolare ed ondulatoria, in particolar modo, a generare questo fenomeno è proprio la natura ondulatoria della luce: il fascio di luce incidente è composto da radiazioni di varie lunghezze d'onda che sono deviate dal prisma in maniera differente in funzione proprio delle varie lunghezze d'onda secondo la formula:

$$\alpha = f(n)$$

Dove α è l'angolo di deviazione,

l'indice n è a sua volta funzione della lunghezza d'onda λ del raggio incidente, secondo la relazione; $n = \frac{A+B}{\lambda}$ con A e B che sono due costanti che dipendono dal materiale costituente il prisma.

Perciò se inviamo sul prisma raggi luminosi aventi lo stesso angolo di incidenza ma differente lunghezza d'onda si avranno diversi angoli di diffrazione per i diversi raggi, cioè nel passaggio attraverso il prisma, un raggio policromatico si divide in tanti raggi monocromatici corrispondenti alle differenti lunghezze d'onda. Oltre ai colori dello spettro, la natura ci offre molti altri colori in una gamma praticamente infinita. Infatti la maggior parte dei corpi, quando è illuminata dalla luce, assorbe selettivamente una parte delle radiazioni che riceve e riflette le altre; la miscela delle radiazioni riflesse produce nell'occhio una sensazione colorata unica, che dipende appunto dalla composizione di tale luce. Un caso limite si ha con una superficie che riflette tutta la luce incidente, questo corpo non esiste in natura, ma ha notevole importanza teorica ed è denominato “diffusore perfetto”. Tutti i corpi esistenti in natura assorbono sempre una certa frazione delle radiazioni incidenti. Il diffusore perfetto, illuminato con luce bianca, potrebbe essere considerato come il bianco ideale; vi sono alcuni pigmenti, come l'ossido di magnesio, il solfato di bario, l'idrossido di alluminio e pochi altri, che riflettono quasi tutta la luce che ricevono (circa il 98%) e possono quindi essere considerati buone approssimazioni pratiche del diffusore perfetto. A mano a mano che diminuisce la frazione di luce riflessa rispetto a quella incidente, sempre che la luce sia assorbita in uguale misura per le varie lunghezze d'onda, si va dal bianco (la maggior parte della luce è riflessa) al nero (non vi è praticamente luce riflessa), passando attraverso a tutta la gamma dei grigi (parte della luce è assorbita e parte riflessa). Su altri corpi invece come già detto può verificarsi un assorbimento selettivo delle radiazioni incidenti, quindi questo oggetto rifletterà una luce con una distribuzione spettrale diversa da quella del fascio incidente, assumendo così proprio la colorazione della miscela delle radiazioni riflesse e l'oggetto ci apparirà quindi colorato. L'effetto visivo del colore per quanto detto è dunque il risultato di quattro elementi fondamentali; l'oggetto colorato che assorbe in maniera selettiva la luce che lo colpisce, una sorgente luminosa, l'occhio che recepisce lo stimolo del colore e il cervello che riconosce ed è in grado di giudicare il colore. La valutazione visiva è dunque una valutazione soggettiva e

momentanea; infatti, noi siamo in grado di valutare due colorazioni per confronto diretto e percepire anche una piccola sfumatura di tinta invece risulta molto difficile dire se la tinta che vediamo in questo momento sia differente da quella vista qualche tempo prima, “a meno che la differenza non sia enorme”. Esistono tre fattori che determinano e descrivono il colore e sono:

- *Tinta*: è il tipo di colore; rosso, blu, giallo ecc....
- *Saturazione*: è l'intensità della colorazione azzurro chiaro, blu reale ecc... fino a diventare satura
- *Luminosità*: è la quantità di luce riflessa.

Ciononostante non siamo in grado di comunicare agli altri il valore di quella tinta: è rossa! Ma quanto è rossa? È un rosso tendente al giallo arancio oppure al blu viola? E quanto è luminoso? Quanto è scuro?

Per avere queste risposte è necessario avere degli strumenti che valutino il colore in maniera univoca e uguale per tutti, questi strumenti sono il colorimetro e ancor meglio lo spettrofotometro, strumenti indispensabili per la riproduzione di una tinta, per la comunicazione del colore tra le persone e nel tempo. Tuttavia eviteremo di approfondire di questi strumenti perché non rientrano nello scopo di questa trattazione.

2. TEORIA DELLA TINTURA

2.1 GENERALITÀ SULLA TINTURA

Quando coloriamo la carta “o un oggetto in generale” noi lo rendiamo meno luminoso, infatti l’aggiunta di sostanze coloranti porta sempre ad una riduzione della riflettanza spettrale rispetto alla riflettanza spettrale della carta bianca e tale riduzione è tanto più elevata quanto più intensa è la colorazione. Questo sistema di colorazione della carta si chiama miscela sottrattiva di colore perché più coloranti aggiungiamo nell’impasto più luce riflessa sottraiamo alla carta, quindi la rendiamo meno luminosa. I coloranti nel bagno di tintura possono trovarsi come una soluzione, come soluzione di un elettrolita colloidale o come un sistema polidisperso, cioè costituito da aggregati di molecole aventi varia grandezza “quest’ultimo caso riguarda principalmente i pigmenti”. Quando un colorante viene sciolto in acqua abbiamo per lo più molecole libere o aggregati di queste, che sono rimaste tali o che si sono formate nella fase di solubilizzazione, sono proprio queste molecole libere che riescono a penetrare in maniera più efficace all’interno della fibra. Le fibre cellulosiche non hanno una struttura omogenea, sono infatti costituite da delle zone dette cristalline dove le lunghe catene polimeriche sono assestate regolarmente e costituiscono una zona più ordinata simile appunto alla struttura di un cristallo, e da zone dove le lunghe catene polimeriche sono disposte in maniera per lo più casuale e queste zone vengono chiamate zone amorfe. È proprio in queste zone amorfe (dove le distanze tra le varie catene di cellulosa è maggiore) che le molecole libere del colorante riescono ad entrare e poi diffondersi all’interno della fibra. Lo sfibrillamento e il rigonfiamento della fibra nel corso della raffinazione aumenta il numero delle zone amorfe e questo spiega, come vedremo più avanti, perché le cellulose più raffinate sono più recettive per il colore rispetto alle stesse fibre cellulosiche non raffinate. Le molecole di colorante non vengono attratte (a meno che non si stia utilizzando un colorante cationico) ma la loro introduzione all’interno della fibra è solo casuale, il tintore può solo aumentare le probabilità che questo accada andando ad agire su vari fattori come agitazione della fibra,

concentrazione del bagno di tintura, temperatura, pH ecc.... Naturalmente il colorante per potersi introdurre all'interno della fibra deve avere le dimensioni adeguate a poter attraversare le zone amorfe presenti sulle fibre cellulosiche, altrimenti avremmo solamente una colorazione superficiale che risulterebbe poco solida agli agenti fisici (luce, temperatura, acqua ecc...). Una volta penetrato nella fibra il colorante può interagire e fissarsi ad essa in vari modi, formando ad esempio legami covalenti, legami ionici, ponti ad idrogeno o con forze attrattive di Van der Waals, queste interazioni sono condizionate essenzialmente dal tipo di colorante che si utilizza, dal tipo di fibra che si sta cercando di colorare e dalla tecnologia di tintura (mordenzatura, fissativi, collatura ecc...).

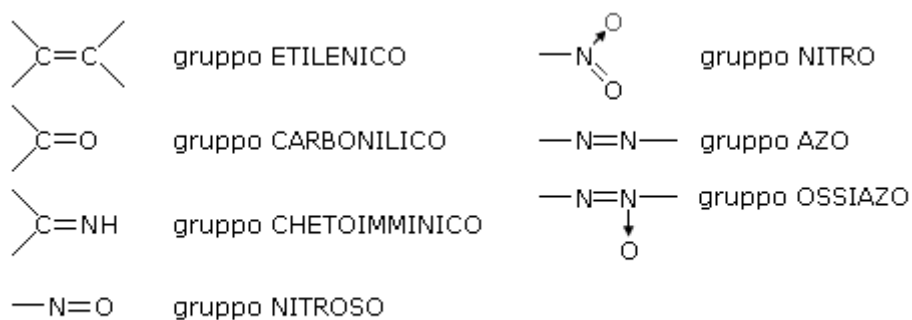
2.2 – TEORIA DEI COLORANTI

I coloranti sono sostanze che in base alla loro costituzione chimica possono colorare i materiali con i quali vengono a contatto. Per Witt un colorante per essere considerato tale deve avere particolari gruppi nella molecola che possono essere divisi in due categorie: gruppi cromofori e gruppi auxocromi.

Gruppi cromofori:

Sono i gruppi che conferiscono il colore alla molecola del colorante, grazie alla presenza di gruppi insaturi che contengono dei doppi legami, dove, il legame π per la sua instabilità è facilmente eccitabile sotto l'azione delle radiazioni elettromagnetiche (luce incidente). Per intenderci è appunto la presenza di questi doppi legami che è in grado di assorbire selettivamente alcune radiazioni della luce incidente e riflettere le altre generando così nel nostro cervello la sensazione del colore.

I gruppi cromofori più importanti individuati da Witt sono:



È giusto portare a conoscenza il lettore che ad oggi esistono teorie molto più avanzate e complesse di quella di Witt “formulata nel 1876” che spiegano il comportamento cromoforo anche di altre molecole, giusto per citarne alcune abbiamo la teoria di Diltthey-Wizinger e la teoria dei chinoidi

Gruppi auxocromi:

L'auxocromo è il gruppo che legherà la molecola al substrato da tingere e in genere è anche il responsabile della solubilità della molecola del colorante. Gli auxocromi oltre a permettere la fissazione della molecola a volte sono in grado di aumentare il valore della lunghezza d'onda della radiazione assorbita (effetto batocromo) in modo da portare nel campo del visibile una molecola che prima assorbiva nel campo dell'UV, e per questo non appariva colorata, oppure di aumentare l'intensità di colore. I principali gruppi auxocromi sono:

il gruppo ossidrilico -OH e i suoi derivati come -OR

il gruppo amminico -NH₂ e suoi derivati come -NHR -NR₂

il gruppo solfonico -SO₃H

il gruppo carbossilico -COOH.

Riassumendo e semplificando quanto detto; i gruppi cromofori conferiscono la colorazione alla molecola mentre i gruppi auxocromi permettono alla molecola di legarsi chimicamente al substrato, la contemporanea presenza dei due gruppi consente a una molecola di essere colorata e di agire da colorante.

3. LE MATERIE COLORANTI

Le materie coloranti usate per l'industria cartaria devono soddisfare numerose esigenze, per esempio:

- completare l'assorbimento sulla fibra in brevissimo tempo (da 2 sec a 2 min);
- essere accettate dalle leggi ecologiche vigenti;
- essere stabili nell'intervallo di pH usato nell'industria cartaria (da pH 4,5 a pH 9,0);
- avere una buona solidità alla luce, all'acqua, ai grassi, all'alcool, e verso altri reattivi;
- avere una buona solidità al calore (per le temperature della seccheria);
- non dar luogo, o il meno possibile, al doppio viso;
- avere una buona sbiancabilità, ovvero essere eliminabili con agenti ossidanti o riducenti durante il processo di ottenimento di fibre secondarie da cartaccia.

Le categorie di coloranti che si usano in cartiera sono principalmente due; coloranti inorganici e coloranti organici. I coloranti inorganici possono essere naturali o sintetici ed analogamente i coloranti organici possono essere a loro volta naturali o sintetici. Praticamente possiamo dire che attualmente le sostanze coloranti più adoperate nella fabbricazione della carta sono quelle organiche sintetiche. Pertanto, mentre descriveremo piuttosto rapidamente gli altri gruppi coloranti ci soffermeremo in particolare sulle sostanze organiche sintetiche.

3.1 COLORANTI INORGANICI NATURALI

Sono generalmente pigmenti colorati, praticamente delle terre. Queste presentano il grande vantaggio di essere solide alla luce e hanno generalmente un basso costo, venivano utilizzate perlopiù per la produzione di carte economiche. In compenso però i loro difetti sono numerosi, infatti come terre si comportano analogamente alle sostanze di carica, hanno un basso potere tintorio, risulta difficile disperderle in acqua e hanno una bassa adesione sulle fibre di cellulosa. Per questi motivi vengo utilizzate sempre meno frequentemente nell'industria cartaria.

3.2 COLORANTI INORGANICI SINTETICI

Sono pigmenti naturali minerali, come le terre, hanno un'ottima solidità alla luce, agli agenti chimici ma hanno un potere tintorio leggermente superiore. I più importanti sono: gli ossidi di ferro nelle tonalità giallo, rosso, bruno e nero; ossido di cromo della tonalità verde; solfuro di cadmio tonalità giallo, e il nero fumo; il nero fumo si presenta come una polvere impalpabile, vellutata e leggera, che contiene fino al 95-99% di carbonio. Il nero fumo migliore è quello che si ricava dalla combustione incompleta dei gas naturali (carbon black). L'utilizzo di questi coloranti è scarso per il modesto potere tintorio e per la difficile ritenzione sulla fibra, per cui sono utilizzati solamente per la produzione di carte pregiate che richiedono un'elevata solidità alla luce.

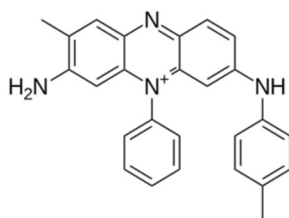
3.3 COLORANTI ORGANICI NATURALI

Sono coloranti estratti da vegetali o da animali come ad esempio; l'indaco estratto da foglie di alcune leguminose indiane o il rosso cocciniglia estratto dall'omonimo insetto. Attualmente non vengono più utilizzati nell'industria cartaria e nell'industria in generale a causa del loro

costo elevato e alla scarsa sostenibilità ambientale; da tempo questi coloranti sono stati soppiantati dai coloranti organici sintetici.

3.4 COLORANTI ORGANICI SINTETICI

Sono ottenuti in laboratorio per via sintetica e sono ormai i coloranti più utilizzati in cartiera, poiché i coloranti di origine naturale spesso non sono così brillanti come quelli di sintesi, non possono essere disponibili nelle stesse quantità degli analoghi sintetici e sicuramente hanno costi più elevati. Basti pensare che molti coloranti di sintesi prevedono, come materiali di partenza, sottoprodotti della raffinazione del petrolio, disponibili quindi a buon mercato. La maggior parte dei coloranti organici contiene il carbonio sotto forma di anelli benzenici, gli altri elementi che sono contenuti in questi composti sono l'azoto, lo zolfo, l'ossigeno, gli alogeni e i metalli come il rame, l'alluminio ecc.... Nel 1856 Perkin scoprì la mauveina (detta anche porpora di anilina) il primo colorante di sintesi ottenuto dal carbon fossile.

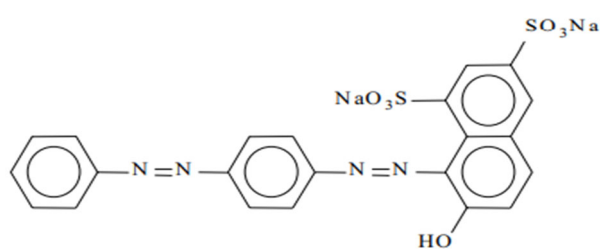


Mauveina o porpora di anilina

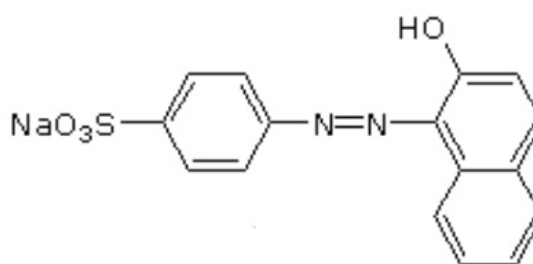
Esistono molte classificazioni di queste molecole da un punto di vista chimico, ma in cartiera è consuetudine suddividere questi coloranti in base al loro comportamento, precisamente vengono classificati in: *coloranti acidi*, *coloranti basici*, *coloranti diretti* e *pigmenti*.

3.4.1 COLORANTI ACIDI

Vengono comunemente chiamati anche coloranti anionici perché sono generalmente dei sali di sodio di acidi solfonici colorati o nitroderivati ed appartengono a diverse classi chimiche. Alcuni esempi di molecole di colorante acido:



Acid Red 73



Arancio II

I coloranti acidi per le loro caratteristiche chimiche tingono molto bene le fibre poliammidiche come la lana ma non sono per nulla sostantivi sulle fibre cellulosiche, infatti non si legano né alla cellulosa bianchita né sulle fibre lignificate; sulla cellulosa bianchita a causa della loro struttura molecolare non riescono a dar luogo a legami di tipo ponte idrogeno, questo perché le molecole dei coloranti acidi non sono planari, vi è quindi un impedimento di tipo sterico alla formazione dei legami idrogeno, in poche parole le molecole del colorante a causa della loro forma tridimensionale non riescono ad avvicinarsi alle fibre da tingere quanto basta perché si instauri il suddetto legame. Sulle cellulose greggie invece vi è addirittura una repulsione tra le molecole del colorante e i gruppi acidi presenti sulla lignina, perché entrambi i gruppi sono anionici. Per questi motivi per poter colorare con un colorante acido il cartaro deve adottare degli opportuni accorgimenti; come ad esempio l'utilizzo di fissativi cationici che si legano alla cellulosa. Il fissativo cationico che si utilizza è generalmente una macromolecola di una poliammina quaternaria; alcuni gruppi della poliammina si legano dunque alla fibra cellulosica cationizzandola, mentre i gruppi ammoniacali che sono rimasti liberi nel processo di cationizzazione legano il colorante, reagendo con i gruppi solfonici dello stesso. In tal modo queste macromolecole legano indirettamente il colorante alla fibra

formando delle lacche. Queste lacche così formatesi sono poco solubili in acqua, ne consegue che utilizzando questa strategia tintoriale si riesce a migliorare anche la solidità all'acqua. La quantità di fissativo cationico da usare deriva da uno studio di ottimizzazione di laboratorio che tiene conto dell'anionicità dell'impasto (pZ), dell'intensità di tinta e quindi del risultato delle acque del sottotela. Ovviamente perché questa strategia tintoriale funzioni il fissativo cationico deve per forza di cose essere dosato prima del colorante in modo tale da far avvenire la reazione di precipitazione del colore direttamente sulla fibra e non nel veicolo acquoso diminuendo così anche la colorazione delle acque del sottotela.

Vantaggi del colorante acido:

Questi coloranti sono facilmente solubili in acqua e possono essere aggiunti in polvere nell'impasto in pulper o in tina. Sono coloranti brillanti e danno tinture esenti da difetti di concettatura. La solidità alla luce è in genere leggermente superiore a quella dei coloranti basici. Nell'applicazione superficiale in size-press danno delle tinte molto omogenee, perché essendo delle molecole piccole e non sostantive per le fibre riescono a penetrare molto bene nel foglio di carta anche se la carta è poco assorbente. Per questo motivo e per la loro brillantezza sono molto utilizzati nella colorazione per impregnazione. Se il ciclo delle acque è sufficientemente chiuso possono essere utilizzati in di o tricromia con i coloranti basici. Nell'ordine d'introduzione il colorante basico precede il colorante acido e sostituisce il fissativo cationico agendo lui stesso da cationizzante per la fibra.

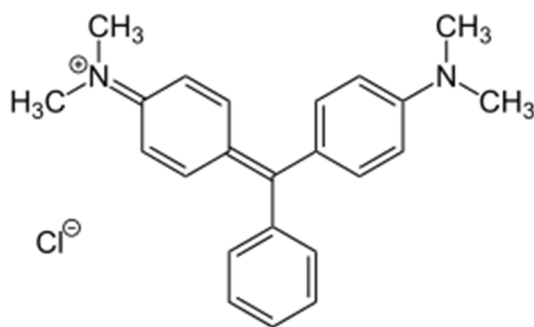
Svantaggi del colorante acido:

Come già detto questo tipo di colorante non è sostantivo per le fibre, possono essere utilizzati solo con l'ausilio di un fissativo e ciononostante le acque del sottotela sono sempre colorate. Le tinture che si ottengono anche con l'utilizzo del fissativo "che nonostante migliori la solidità all'acqua" sono comunque poco solide all'acqua. Il colorante è sensibile al pH, questo va quindi sempre tenuto sotto controllo durante tutto il processo per evitare viraggi di colore. Il colore essendo molto sostantivo per le fibre poliammidiche si fissa sui feltri umidi della

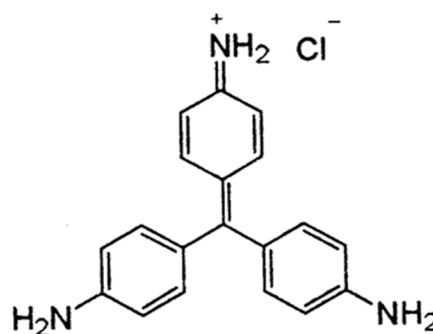
continua che non possono essere più puliti. Data la sua grande solubilità del colorante in acqua può dar luogo sui cilindri essiccatori al doppio viso per trascinamento del colore da parte del vapore acqueo “il difetto può essere limitato mantenendo una temperatura progressiva sui cilindri della seccheria”. Un altro effetto della grande solubilità del colore in acqua è il doppio viso tra lato feltro e lato tela che risulterà sempre più scarico di colore. Inoltre i coloranti acidi sono termolabili cioè iniziano a decomporsi con le alte temperature alcuni di essi si decompongono già a 110 °C, quindi in seccheria non può essere oltrepassata questa temperatura.

3.4.2 COLORANTI BASICI

Vengono comunemente chiamati anche coloranti cationici, perché sono costituiti da sali di cloro di basi coloranti. Queste basi sono tali per la presenza nella molecola di gruppi amminici, alchilamminici o ammonici. Alcuni esempi di molecole di colorante basico sono:



Verde malachite



Basic Red 9

La presenza della carica positiva fa sì che i coloranti basici non hanno impedimenti potenziometrici, purtroppo però anche in questo caso la struttura tridimensionale della molecola del colorante dà luogo ad un impedimento di tipo sterico che non permette a questi

coloranti di fissarsi bene sulle cellulose bianchite con dei legami a ponte idrogeno. Tutt'altro discorso vale invece per le fibre lignificate (pasta legno o CTMP), sulla lignina infatti sono presenti molti gruppi con carica negativa come gruppi carbossilici, fenolici, ossidrilici ecc... grazie appunto a queste cariche negative il colorante cationico che va sulla fibra reagisce con esse formando per salificazione delle lacche stabili e insolubili in acqua.

Vantaggi del colorante basico:

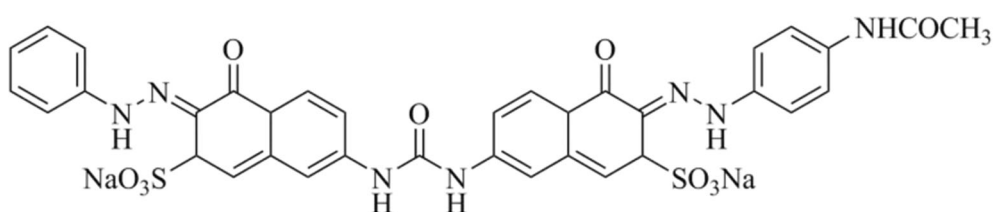
Questi coloranti sono molto brillanti e possiedono un elevato potere tintoriale, hanno un'ottima sostantività per le fibre lignificate con le quali danno colorazioni molto solide all'acqua. Pur non essendo un colorante sostantivo per le cellulose bianchite mediante l'utilizzo di un mordente (naftalen solfonato, il quale reagisce con il colorante non legato alla fibra e forma una lacca che viene poi ritenuta sulla fibra) possono essere utilizzati anche su carte di cellulosa bianchita che non richiedono particolari solidità come ad esempio le carte scolastiche. Per il loro basso costo sono spesso utilizzati nella produzione di test-liner o per carte destinate all'imballaggio di frutta e verdura.

Svantaggi del colorante basico:

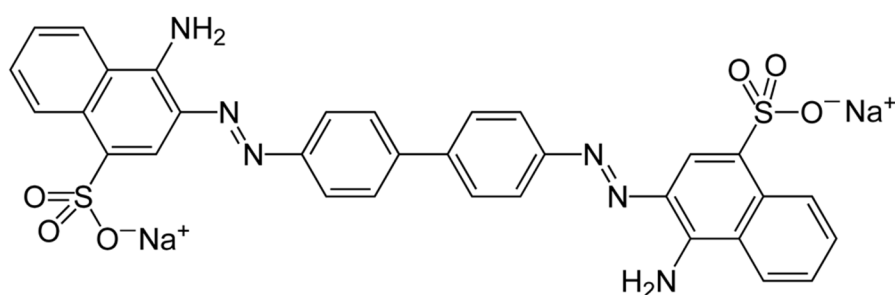
Come già detto non sono sostantivi per le cellulose bianchite e per essere utilizzati con questa tipologia di impasti richiedono l'utilizzo di un mordente (il quantitativo di naftalen solfonato da utilizzare va di volta in volta studiato ed ottimizzato in laboratorio), danno solitamente delle colorazioni che non sono solide alla luce, su impasti non completamente lignificati danno luogo al fenomeno della concettatura. Il colorante basico inoltre è sostantivo per le cariche si rischia quindi di ottenere doppio viso con il lato feltro solitamente più colorato del lato tela. Non sono stabili a pH basico, per questo motivo sono stati sostituiti dai pigmenti colorati nella nuanzatura delle patine.

3.4.3 COLORANTI DIRETTI

I coloranti diretti (anche chiamati coloranti sostantivi) sono solitamente dei coloranti anionici che si prestano alla tintura diretta della fibra di cellulosa, sono generalmente degli azocomposti che si ricavano dalla reazione tra basi azotate e acidi ammino naftalensolfonici. Alcuni esempi di molecole di colorante diretto sono:



C.I. Direct Red 23



C.I. Rosso Congo

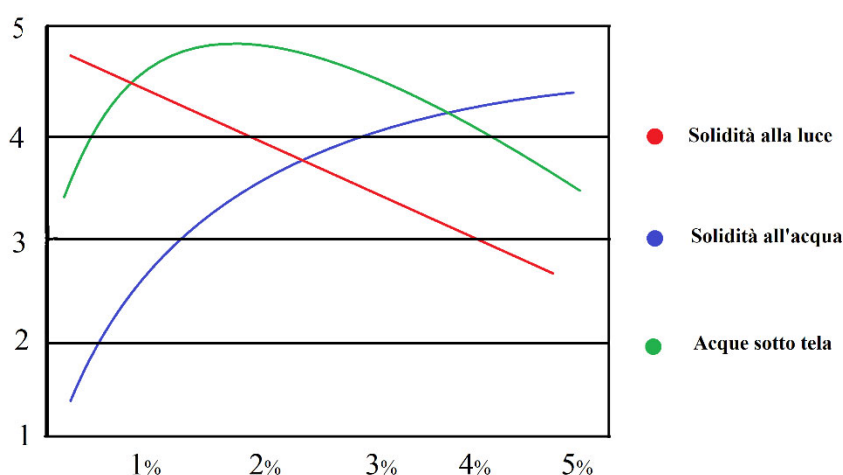
Il colorante diretto è così denominato perché ha la proprietà di fissarsi direttamente sulla fibra senza l'ausilio di mordenti o fissativi. Nel bagno di tintura le molecole libere di colorante superata la barriera elettrostatica “causata dalla carica del colorante e dal potenziale della fibra” penetrano nelle strutture amorfe delle fibre e danno luogo a legami idrogeno che ne permettono il fissaggio alla fibra. A volte la sola differenza che c'è tra un colorante diretto e un colorante acido è da ricercarsi nella forma della molecola; infatti i coloranti diretti hanno una struttura planare e allungata che riduce al minimo quegli effetti sterici che impediscono

l'instaurarsi del legame a ponte idrogeno tra la cellulosa e i coloranti acidi. Per evitare un dilavaggio con le acque di sottotela e migliorare la solidità all'acqua i gruppi anionici presenti sulla molecola del colorante sono in numero strettamente indispensabile per renderlo solubile in acqua. Di solito i coloranti diretti colorano meglio le cellulose bianchite piuttosto che quelle lignificate, questo perché le sostanze incrostanti della lignina ricoprono le zone amorse della fibra impedendo così l'ingresso del colorante nelle fibre. In soluzione acquosa i coloranti diretti possono formare degli aggregati di molecole di colore più o meno grandi che a causa della loro dimensione trovano difficoltà a penetrare all'interno della fibra, tuttavia data la planarità delle molecole possono comunque adagiarsi parallelamente alle fibre dando ugualmente dei saldi legami, per quanto detto "basso numero di gruppi anionici quindi bassa solubilità e capacità degli agglomerati molecolari di fissarsi alle fibre" con questa tipologia di coloranti si ottengono solitamente delle tinte molto solide all'acqua. Altri fattori che possono influenzare la sostantività di questi coloranti sono:

- Raffinazione: la raffinazione influenza positivamente l'azione di questi coloranti, perché all'aumentare del grado di raffinazione aumentano le zone amorse sulla superficie della fibra, aumentando così la probabilità che le molecole libere di colorante penetrino all'interno della fibra.
- pH e durezza dell'acqua impiegata: gli ioni già presenti nell'acqua del ciclo di testa macchina per la legge delle azioni di massa riducono la dissociazione delle molecole di colorante favorendo così l'ancoraggio alla fibra anziché il ritorno in forma ionica nelle acque di sottotela.
- Tempo di tintura: all'aumentare del tempo di tintura aumentano le probabilità che il colorante incontri le zone amorse delle fibre.
- Temperatura: all'aumentare della temperatura aumentano i moti browniani ovvero aumenta la mobilità delle molecole quindi anche in questo caso si aumenta la probabilità che le molecole di colorante incontrino le zone amorse delle fibre.

Le tinte tenui non sono influenzate dalla collatura o dall'utilizzo di un fissativo cationico, nelle tinte intense invece l'utilizzo di un fissativo cationico permette di far precipitare sulle

fibre quelle molecole di colorante che erano rimaste in soluzione, migliorando così le acque di scarico. Anche in questo caso la quantità di fissativo da utilizzare va ottimizzata con uno studio di laboratorio in base alle acque di sottotela, alla solidità alla luce e alla solidità all'acqua. Bisogna infatti fare attenzione alla quantità di fissativo da aggiungere perché questo pregiudica la solidità alla luce; in effetti tra i vari fattori che influenzano la solidità alla luce vi è anche il modo in cui il colorante è fissato alla fibra. L'azione fotochimica di distruzione del colorante colpisce in particolar modo quelle molecole o quei agglomerati di colorante che si trovano sulla superficie esterna della fibra, quindi ogni trattamento che fa variare il rapporto tra colorante disperso all'interno nella fibra e quello agglomerato in superficie fa variare la solidità alla luce. Ciò spiega perché una carta collata (collatura acida) è meno solida alla luce di una carta non collata, così pure se trattata con fissativi. Nel grafico seguente è stato riassunto come variano alcuni parametri come solidità alla luce, solidità all'acqua e acque di scarico per un generico colorante diretto in funzione della quantità di fissativo aggiunto.



La curva delle acque di sottotela è possibile spiegarla nel seguente modo: a bassi dosaggi di fissativo (1-2%) le acque di sottotela migliorano, perché il fissativo fa precipitare sulla superficie delle fibre tutte quelle molecole di colorante in eccesso che non si sono legate alle fibre e che quindi in fase di formazione del foglio sarebbero finite nelle acque di sottotela, man mano invece che si sale con la quantità di fissativo cationico si nota un peggioramento delle acque di sottotela, questo perché il colorante diretto già legato alla fibra con un “debole ponte a idrogeno” si stacca per formare un “forte legame polare” con il fissativo cationico in

eccesso e non essendo questo composto ancorato alla fibra viene lavato via in fase di formazione del foglio. Per lo stesso motivo appena citato per la solidità all'acqua invece si nota un continuo aumento man mano che si aumenta la quantità di fissativo aggiunto, rimane da spiegare come anche i bassi dosaggi di fissativo migliorino la solidità all'acqua; la ragione va ricercata nel fatto che l'aggiunta di fissativo cationico porta alla formazione di agglomerati di più molecole di colorante che essendo più grandi delle singole molecole libere sono per forza di cose anche meno solubili in acqua.

Vantaggi del colorante diretto:

I coloranti diretti sono sostantivi per le cellulose bianchite e hanno una buona affinità anche con le cellulose semi bianchite "CTMP". Si trovano in commercio sia in soluzione che in polvere e possono essere dosati nel pulper, in tina o in continuo perché il tempo di fissaggio sulla cellulosa è breve. Hanno una buona solidità alla luce e un'ottima solidità all'acqua se dosati insieme a del fissativo cationico, infatti trovano un grande impiego nel comparto alimentare, perché questi manufatti per essere idonei al contatto con alimenti non devono cedere il colorante all'acqua. Per la buona solidità alla luce vengono utilizzati nella produzione di carte di qualità per cartotecnica e per uso artistico. Sempre per le migliori solidità all'acqua e alla luce sono preferiti ai coloranti acidi e basici nelle colorazioni in superficie con size-press.

Svantaggi del colorante diretto:

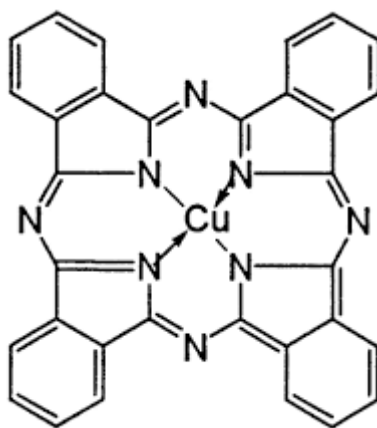
Sono poco sostantivi per le cellulose gregge e solitamente negli impasti misti con tinte intense si notano le schegge incolori della pasta legno. Non sono brillanti come gli acidi e i basici e anche la resa tintoriale è più bassa dei suddetti coloranti e il costo è generalmente più elevato.

3.4.3.1 COLORANTI DIRETTI CATIONICI

Questo tipo di coloranti sono stati appositamente studiati per l'industria cartaria e rappresentano la più recente evoluzione nel campo dei coloranti per carta. Nel Color Index a causa della loro carica positiva vengono classificati come coloranti basici anche se la loro struttura molecolare è tale da renderli sostantivi per la cellulosa e quindi assimilabili ai coloranti diretti. La loro cationicità fa sì che questi coloranti non sono sfavoriti dal potenziale Z negativo della cellulosa, ovvero il loro impatto con la fibra non è casuale come per i coloranti diretti anionici ma esiste una certa attrazione elettrostatica tra la fibra e il colorante stesso. Questa attrazione genera molteplici vantaggi come ad esempio: una tintura che non è influenzata né dal tempo di tintura né dalla concentrazione dell'impasto, la tintura non è influenzata dalla durezza dell'acqua utilizzata (cioè dall'effetto che i sali hanno sul pZ), non vi è una influenza negativa dovuta all'effetto precipitante dei prodotti cationici già presenti all'atto della colorazione, questo fattore diventa sempre più determinante in questo momento poiché a causa dei cicli delle acque sempre più chiusi abbiamo a che fare con acque sempre più cariche di sostanze cationiche come ritentivi, PAC, amido cationico ecc.... inoltre hanno reso possibile una strategia tintoria che permette di fissare il colore con il colore, ossia si effettua una colorazione con un colorante diretto cationico e successivamente viene aggiunta una piccola quantità di colorante diretto anionico che andrà per l'appunto a fissarsi sul colorante cationico a sua volta fissato sulla fibra. Questa strategia tintoria viene spesso utilizzata quando si effettuano delle colorazioni molto intense e quindi si avrebbero acque del sottotela molto colorate con il solo utilizzo di coloranti diretti anionici. Per contro questo tipo di coloranti presentano anche degli svantaggi come una solidità alla luce più bassa rispetto agli anionici, non esistono fissativi in grado di aumentare ulteriormente la solidità all'acqua quando il miglioramento dato dalla combinazione con il colorante anionico non è sufficiente, tendono a colorare le cariche e quindi danno origine al fenomeno del doppio viso con il lato feltro più colorato del lato tela e sono difficilmente eliminabili dalle acque reflue perché i comuni prodotti utilizzati per il trattamento acque non sono in grado di precipitarli, vanno quindi dosati con la massima precisione e questo richiede per forza di cose una fase di studio e ottimizzazione in laboratorio prima di andare in produzione.

3.4.4 PIGMENTI COLORATI

I pigmenti sono particelle colorate insolubili in acqua, capaci di coprire grazie alla loro finissima suddivisione le superfici con cui vengono a contatto; in questo modo essi conferiscono un aspetto colorato alle sostanze che ricoprono. Tanto più il pigmento è finemente suddiviso e tanto è più grande lo sviluppo della superficie rispetto al peso (maggior superficie specifica, maggior potere coprente). In commercio si trovano molto spesso già dispersi in acqua in soluzioni colloidali “la dimensioni delle particelle è compresa tra 1 e 100 nm), dato che le particelle dei pigmenti sono generalmente insolubili in acqua per mantenere stabile la soluzione colloidale vengono aggiunti degli stabilizzanti come il naftalen solfonato sodico e piccole quantità di tensioattivi. La dispersione che si ottiene in questo modo è una dispersione anionica quindi occorre prendere degli opportuni accorgimenti per fissare il pigmento alla fibra. Un esempio di una molecola di pigmento è di seguito riportata.



CI: Pigment blue 15.3

I fenomeni con cui avviene il fissaggio delle particelle dei pigmenti sulle fibre sono perlopiù fenomeni di tipo fisico e sono: filtrazione, adsorbimento, occlusione e flocculazione.

- La filtrazione: è quel fenomeno per cui l'intreccio di fibre nella fase di formazione del foglio fa da elemento filtrante, il quale trattiene le particelle di pigmento. Tale fenomeno è favorito dalla raffinazione
- Adsorbimento ed elettrocoagulazione: nella colorazione con i pigmenti predisposti accade che le particelle di colorante si adagino sulla superficie della fibra e vengono trattenute su di essa grazie alle forze attrattive di Van der Waals, maggiore sarà la superficie specifica di contatto tra pigmento e fibra e maggiori saranno queste forze attrattive, per cui macinazione del pigmento e raffinazione della fibra migliorano la ritenzione del colorante. Nel nostro caso a causa degli stabilizzanti inseriti per mantenere stabile la soluzione colloidale di pigmento avremo dei pigmenti con carica negativa che vengono quindi respinti dalle fibre che hanno stessa carica (pZ negativo), in questo caso avremmo uno scarso adsorbimento e le acque del sottotela colorate, occorre quindi dosare prima del pigmento un fissativo cationico per cationizzare la fibra, a questo punto il pigmento sarà attratto ed adsorbito dalla fibra rivestendola omogeneamente. Per determinare il giusto quantitativo di cationizzante da aggiungere è consigliabile aggiungerne la maggior parte prima del pigmento e completare il dosaggio dopo, fino a completa elettrocoagulazione, che può essere valutata sia visivamente (acque del sottotela) sia strumentalmente controllando il potenziale Z. Questo perché un eccesso di fissativo cationico può provocare una ridispersione delle particelle del pigmento sotto forma di dispersione cationica con conseguente perdita nelle acque.
- Occlusione: è quel fenomeno per cui tutte le sostanze colloidali derivanti dalla preparazione dell'impasto o dagli ausiliari di processo inglobano su di loro il pigmento e avendo poi affinità per la fibra lo fissano indirettamente su di essa.
- Flocculazione: è quel fenomeno derivante dall'impiego di macromolecole chiamate ritentivi; hanno la proprietà di ritenere sulla carta le particelle più fini che altrimenti passerebbero nel sottotela. Le particelle più fini e il pigmento restano inglobate nel

fiocco e non possono sfuggire attraverso le maglie della tela. La flocculazione è importante quando la tinta è intensa.

Tutti questi fenomeni sono di importanza rilevante per il fissaggio del pigmento. Poiché in fase di raffinazione l'impasto di fibra bianchita assume caratteristiche più colloidali rispetto ad un impasto di fibre greggia 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.

Vantaggi dei pigmenti:

- le colorazioni ottenute con li pigmento sono quasi sempre molto solide alla luce e agli agenti chimici;
- i pigmenti possiedono un elevato potere coprente;
- i pigmenti sono poco trasparenti;
- la carta ottenuta ha una buona opacità;
- la carta ottenuta ha una superficie colorata molto omogenea dove la fibra è poco visibile.

Svantaggi dei pigmenti:

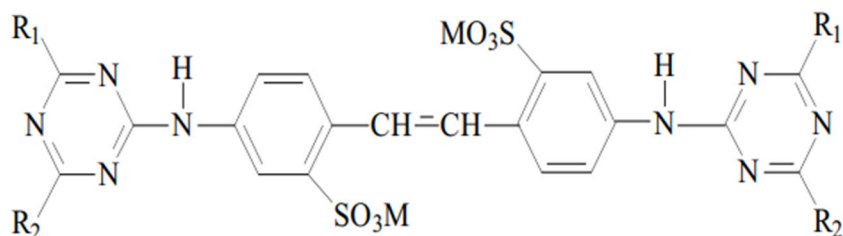
- il pigmento possiede un debole potere tintoriale pertanto il quantitativo necessario per ottenere delle tinte intense è molto elevato;
- il fissaggio del pigmento è soprattutto un processo fisico e, di conseguenza, necessita di un additivo quale solfato di alluminio o fissativo;
- il fissaggio è scarso 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 resistenze meccaniche specie con tinte molto forti posso diminuire come accade quando aggiungiamo del materiale di carica.

3.4.5 GLI IMBIANCANTI OTTICI

I candeggianti ottici appartengono alla categoria delle sostanze definite fluorescenti, che hanno la prerogativa di assorbire delle radiazioni nel campo dell'ultravioletto e riemetterle nel campo del visibile. Le radiazioni UV hanno lunghezze d'onda minori rispetto alle radiazioni visibili di conseguenza hanno anche un'energia maggiore. Quando una radiazione elettromagnetica UV colpisce una molecola fluorescente provoca l'eccitazione di tale molecola ovvero uno o più elettroni della molecola vengono promossi ad un livello energetico superiore, tali elettroni dissipano parte dell'energia accumulata sotto forma di energia vibrazionale e quindi in fase di riemissione riemettono meno energia di quella assorbita e pertanto non riemettono una radiazione UV ma riemettono una radiazione meno energetica con lunghezza d'onda maggiore nel campo del visibile; questo fenomeno viene chiamato per l'appunto fluorescenza. In altre parole il candeggiante ottico assorbe radiazioni ultraviolette nella banda che va dai 300-400 nm e le riemette nella banda del visibile che va dai 400-450 nm ossia nel campo del blu violetto. Il candeggiante ottico trasformando le radiazioni ultraviolette in radiazioni visibili si comporta quindi come una luce supplementare che illumina il manufatto. Nelle misure strumentali di bianco sulle carte candeggiate, se il dosaggio di candeggiante è sufficientemente elevato e la misura è effettuata con illuminanti che contengono radiazioni UV, si possono ottenere gradi di bianco anche superiori a 100.

I candeggianti ottici impiegati nell'industria cartaria sono essenzialmente dei derivati dell'acido diamminostilbendisulfonico.



I gruppi R_1 e R_2 determinano la sostantività, la tonalità e la solubilità del candeggiante ottico, sono in genere catene contenenti anelli benzenici e gruppi amminici come l'anilina. Nelle catene R_1 oltre i gruppi appena citati possono essere inseriti anche altri gruppi solfonici, tali gruppi giocano un ruolo molto importante negli imbiancanti ottici per carta, perché oltre a far variare la solubilità del prodotto determinano alcune caratteristiche applicative molto importanti; in base al numero di gruppi solfonici infatti distinguiamo tre categorie di candeggianti ottici:

Disulfo: le catene R_1 sono costituite dalla sola anilina e non contengono quindi altri gruppi solfonici, i soli gruppi solfonici presenti in questa molecola sono quelli visibili in figura,

Tetrasulfo: le catene R_1 sono costituite da anilina solfonata, quindi questa categoria di imbiancanti ottici hanno quattro gruppi solfonici.

Esasulfo: le catene R_1 sono costituite da anilina disolfonata, quindi questa categoria di imbiancanti ottici hanno sei gruppi solfonici.

Da come possiamo vedere nella precedente figura i candeggianti ottici possono essere paragonati a dei coloranti diretti anionici la cui sostantività decresce man mano che aumentano i gruppi solfonici. Per quanto detto possiamo considerare la categoria dei disulfo come dei coloranti diretti di ottima sostantività per la colorazione in massa, nei trattamenti superficiali invece va testata di volta in volta la compatibilità, perché a causa della bassa solfonazione sono molecole poco stabili sia ai prodotti acidi sia ai prodotti cationici come

ad esempio gli amidi. Data l'elevata sostantività per la fibra il candeggiante ottico disulfo nel candeggio in massa offre numerosi vantaggi:

- elevato potere di accumulo (consente di ottenere dei gradi di bianco molto elevati)
- è possibile dosarlo in continuo anche nel caso di dosaggio elevato, perché ha tempi di contatto brevi senza perdite nelle acque del sottotela, questo fattore oltre a migliorare la resa del candeggiante stesso non pregiudica la resa di tutti quei componenti cationici che vengono utilizzati in cartiera come amidi, ritentivi, AKD ecc. che andrebbero a reagire con le molecole anioniche di candeggiante finite nelle acque del sottotela
- aderendo molto bene alla fibra non viene precipitato dai composti cationici, quindi non si hanno cali di resa a patto che all'impasto venga aggiunto prima il candeggiante ottico e poi gli ausiliari cationici.

Il principale svantaggio del candeggiante disulfo come anticipato in precedenza è che non essendo stabile con i composti acidi e cationici non è indicato nelle applicazioni in superficie in size-press. Il tetrasulfo è un candeggiante ottico con sufficiente affinità per la fibra e una discreta stabilità agli acidi, allo ione alluminio e ai composti cationici, possiamo dire che è un prodotto buono sia per l'applicazione in massa che per l'applicazione in superficie ma non eccelle in nulla, infatti dosato in massa ha un minor potere di accumulo rispetto al disulfo (si ottengono gradi di bianco inferiori) e applicato in superficie è meno stabile dell'esasulfo (anche in questo caso consente di ottenere dei gradi di bianco minori) i principali vantaggi di questo candeggiante sono il basso costo e l'universalità delle sue applicazioni consente di utilizzare in cartiera un solo prodotto a patto che non siano richiesti elevati gradi di bianco. L'esasulfo è un candeggiante ottico con bassissima affinità per la fibra e una elevata stabilità agli acidi, allo ione alluminio e ai composti cationici. Per questi motivi è un ottimo prodotto da utilizzare in superficie nella size-press o in patina, avendo dei limiti di saturazione molto alti consente di ottenere elevati gradi di bianco nelle applicazioni in superficie, se ne sconsiglia l'uso in massa data la bassa affinità per la fibra. L'applicazione combinata del disulfo in massa e dell'esasulfo in superficie è spesso utilizzata in cartiera quando sono richiesti gradi di bianco molto elevati. Quando si utilizzano candeggianti ottici è buona norma misurare il bianco con spettrofotometri che consentano una doppia misura: una con l'illuminante tale e quale esempio D65 (che contiene anche le radiazioni UV) e una con la

stessa illuminante alla quale però sono state filtrate le radiazioni UV, il confronto tra i due valori di bianco ci permetterà di stimare con buona approssimazione l'apporto di bianco dovuto al candeggiante. Solitamente per effettuare questa stima si preferisce misurare il Bianco TAPPI perché permette di valutare la riflettanza nella zona di massima riflessione del candeggiante ottico.

4. METODI DI COLORAZIONE

I principi chimici e fisici visti finora nei paragrafi precedenti si riferiscono perlopiù alla colorazione in massa. Con il termine colorazione in massa intendiamo la colorazione ottenuta mediante l'aggiunta del colorante direttamente nell'impasto fibroso costituito appunto dalla cellulosa da tingere, acqua e additivi vari. L'aggiunta del colorante può essere fatta in qualsiasi punto che va dal pulper alla cassa d'afflusso. Questa aggiunta di colorante può essere fatta sostanzialmente in due modi; in discontinuo od in continuo, vedremo di seguito quali sono i vantaggi e gli svantaggi dell'uno o dell'altro metodo.

4.1 COLORAZIONE IN DISCONTINUO

Colorare in discontinuo vuol dire aggiungere il colorante della ricetta in una tina o direttamente nel pulper nel quale è contenuto un certo quantitativo d'impasto, una volta esaurito il bagno di tintura la pasta colorata verrà inviata alle successive fasi produttive e il recipiente verrà caricato nuovamente con l'impasto non colorato e l'operazione verrà ripetuta. Per esaurimento del bagno di tintura s'intende che il colorante è passato dalla soluzione acquosa alla fibra da tingere. Il vantaggio della colorazione in discontinuo sta soprattutto nei lunghi tempi di contatto tra il colorante e la fibra, questo permette un migliore esaurimento del bagno di tintura e quindi si possono effettuare colorazioni intense con buone rese dei coloranti e acque del sottotela più pulite. Per lo stesso motivo possono essere utilizzati coloranti meno sostantivi e dunque anche meno costosi. Questo tipo di colorazione viene fatta a monte del circuito di testa macchina lasciando così ampi spazi di manovra per l'aggiunta degli altri additivi che posso essere quindi dosati nei punti di maggior efficienza. Gli svantaggi della colorazione in discontinuo invece derivano dal fatto che l'aggiunta del colorante all'inizio della preparazione dell'impasto contamina di pasta colorata la maggior parte dell'impianto che deve essere poi pulito ad ogni cambio colore. Fermate improvvise

della continua possono portare ad inconvenienti perché lasciare troppo tempo l'impasto a contatto con il colorante e magari altri additivi può portare a delle variazioni di colore. Un altro svantaggio delle colorazioni in discontinuo riguarda le correzioni da fare sulla tinta perché le correzioni saranno visibili al pope di macchina solo dopo molto tempo con conseguente aumento degli scarti e fasi di avviamento

4.2 COLORAZIONE IN CONTINUO

Nella colorazione in continuo la soluzione del colorante viene aggiunta in modo continuo nel ciclo di testa macchina mediante una pompa dosatrice. È bene aggiungere il colorante in punti dove la portata dell'impasto è costante e ci sia una buona agitazione ad esempio prima di una pompa o prima di un raffinatore, tuttavia il punto migliore dove aggiungere la soluzione di colorante va studiata con cura valutando il tipo di colorante che si deve utilizzare, il circuito di testa macchina, il tipo di additivi da aggiungere prima e dopo il colorante, la densità dell'impasto il tempo di contatto ecc. Questo tipo di colorazione è vantaggiosa quando si devono produrre piccole quantità di carta colorata, perché si riduce la porzione d'impianto da dover pulire tra un cambio colore e l'altro, inoltre le correzioni che si effettuano sulla tinta sono visibili al pope dopo breve tempo riducendo così i tempi di avviamento e scarti di produzione per fuori tinta e solitamente è anche scongiurato il problema della concettatura se il colorante viene aggiunto in una zona di forte rimescolamento dell'impasto. Lo svantaggio principale di questa tipologia di colorazione è determinato dal poco tempo di contatto che c'è tra il colorante e la fibra che portano ad un non completo esaurimento del bagno di tintura è perciò sconsigliato utilizzare questa strategia tintoriale quando si vogliono ottenere tinte molto intense a causa della bassa resa del colorante e alle acque reflue molto colorate. Sempre per il basso tempo di contatto nelle colorazioni in continuo si devono utilizzare per forza di cose dei coloranti sostantivi che sono generalmente più costosi rispetto agli altri. La tendenza del momento è quella di utilizzare un sistema di colorazione misto dove si effettua gran parte della colorazione in discontinuo e ci si limita all'aggiunta in continuo del colorante di quel minimo necessario ad effettuare le correzioni. Questo sistema tintoriale accomuna i vantaggi

dei due metodi di colorazione. Si possono così ottenere delle tinte intense con acque del sottotela abbastanza pulite dosando i coloranti tradizionali in discontinuo e i coloranti sostantivi in continuo per le correzioni di tinta; in questo modo è possibile contenere i costi, ridurre i tempi di avviamento e limitare gli scarti per fuori colore.

5. FATTORI CHE INFLUENZANO LA COLORAZIONE

Finora ci siamo soffermati sulle caratteristiche chimiche e fisiche dei coloranti ma in cartiera sono presenti molte altre variabili che possono influenzare fra le varie cose, anche la resa tintoriale. Nel seguente capitolo ne descriveremo brevemente alcune e cercheremo di capire come influiscono sulla colorazione della carta.

5.1 RAFFINAZIONE

Un foglio di carta è per definizione un intreccio di fibre vegetali distribuite più o meno casualmente, affinché ci sia coesione all'interno di questo intreccio fibroso, è necessario che sulle superfici di contatto fibra-fibra si stabiliscano dei legami tra queste. La raffinazione agendo sia sulla superficie esterna che sulla struttura interna delle fibre ha il compito di modificare la struttura delle singole fibre per massimizzare questi legami e conferire al foglio finito le caratteristiche fisiche e meccaniche desiderate. Semplificando al massimo possiamo dire che a livello superficiale la raffinazione provoca uno sfibrillamento della fibra che porta alla formazione di lembi filiformi (fibrille) che si sollevano dalla fibra stessa andando a massimizzare la superficie di contatto tra le varie fibre, ovviamente più si raffina un impasto più fibrille si formano, in impasti molto raffinati alcune di queste fibrille possono staccarsi e prendono il nome di parti fini. L'altra azione della raffinazione abbiamo detto che avviene sulla struttura interna della fibra, anche in questo caso semplificando al massimo possiamo dire che l'effetto della raffinazione è creare delle fratture sulla struttura cristallina della fibra che rendono la fibra più plastica e quindi più modellabile, è corretto dire che un impasto raffinato mostra un intreccio più spinto tra le varie fibre rispetto ad un impasto costituito dalla stessa tipologia di fibre non raffinate. Tutti questi fenomeni rivestono un'importanza fondamentale per la colorazione della carta. Nella teoria della tintura abbiamo visto come le molecole di colorante si fissano alla fibra tramite legami a ponte idrogeno e forze di Van der

Waals quindi la raffinazione per quell'effetto superficiale appena descritto (fibrillazione che aumenta la superficie specifica della fibra) facilita la formazione di legami tra la fibra ed il colorante. Inoltre l'effetto interno della raffinazione creando delle fratture sulla struttura cristallina della fibra aumenta la quantità di porte attraverso le quali il colorante può penetrare all'interno della fibra per poi fissarsi nelle zone amorfe. Come conseguenza il tintore scopre una maggiore sostantività del colorante in funzione della raffinazione (acque del sottotela più pulite). Un fatto inaspettato lo si ha con le tinte tenui, dato che indipendentemente dalla raffinazione si ha sempre un completo esaurimento del bagno di tintura; ciononostante negli impasti raffinati si nota una maggiore resa tintoriale. Ciò trova spiegazione nel fatto che gli impasti raffinati essendo costituiti da fibre più plastiche e ricche di fibrille, danno delle carte più compatte quindi meno opache e meno bianche. La maggiore colorazione è dunque dovuta al sommarsi di diversi fattori:

- il supporto meno bianco favorisce la colorazione
- le fibrille sono molto ricettive per il colore inoltre andando ad occupare quegli spazi che nelle carte meno raffinate rimarrebbero vuoti portano ad una diminuzione dell'opacità e quindi una maggiore intensità di colore
- la compattazione del foglio dovuta alla maggiore plasticità delle fibre raffinate anche in questo caso porta ad una diminuzione dell'opacità e dunque una maggiore intensità di colore.

Il riempimento degli spazi vuoti e la compattazione del foglio portano ad una diminuzione di opacità dovuto all'eliminazione dell'aria contenuta nel contesto fibroso e nella struttura stessa della fibra, questo perché l'aria ha un indice di rifrazione differente da quello della cellulosa. Un'altra cosa importante da notare è che elevati gradi di raffinazione portano ad una modifica tale della struttura della fibra che anche quei coloranti poco sostantivi (es. coloranti basici) riescono a dar luogo a un buon fissaggio, questo perché la maggiore plasticità della fibra in abbinamento ad una aumentata densità di carica negativa della fibra (dovuta alla fibrillazione) generano una maggiore attrazione sulla carica cationica dei coloranti basici tale da vincere quegli impedimenti sterici che in condizioni normali limitano la sostantività di questi coloranti.

5.2 CARICHE

Abbiamo appena visto nel paragrafo precedente che la diminuzione dell'opacità a seguito della raffinazione ha effetti positivi sulla resa tintoriale. I fenomeni fisici che determinano l'opacità sono: riflessione, diffusione e assorbimento della luce. Il raggio di luce che colpisce la carta viene in parte riflesso e in parte penetra all'interno del foglio e viene diffuso in tutte le direzioni. Il raggio che viene diffuso all'interno della carta in parte può essere assorbito dalle particelle che costituiscono il foglio (fibre o cariche), può riemergere dal lato illuminato del foglio contribuendo alla riflessione diffusa, può riemergere dal lato opposto della carta contribuendo alla trasparenza della carta o ancora può incontrare un'altra particella e ricominciare il ciclo appena descritto. È ovvio allora che più particelle si frappongono sul percorso della luce minore è la probabilità che questa riesca ad attraversare il foglio. L'opacità dipende quindi dallo spessore del foglio e dalla grammatura, a parità di grammatura è proporzionale alla superficie specifica delle particelle che compongono il foglio infatti una maggiore superficie specifica delle particelle significa maggior numero di particelle per unità di volume. La diffusione della luce "e quindi l'opacità" è influenzata dalle caratteristiche strutturali del foglio: nelle zone di contatto tra particelle aventi lo stesso indice di rifrazione della luce, il raggio luminoso prosegue il suo cammino senza essere deviato, se invece il foglio è costituito da particelle con indici di rifrazione differenti tra loro o se sono presenti interstizi contenenti aria (che ha un indice di rifrazione differente da quello della fibra e delle cariche) il raggio luminoso verrà deviato. Tra la cellulosa e le cariche normalmente in uso in cartiera non vi sono grosse differenze tra gli indici di rifrazione, il valore si aggira intorno all'1,5 (cellulosa 1,53 – caolino 1,55 - carbonato di calcio 1,56 – talco 1,57) quindi non presentano grosse differenze, ciò che più conta è la differenza tra l'indice di rifrazione delle particelle e l'aria, ne consegue che carte più compatte risultano più trasparenti e quindi meno opache. Soltanto il biossido di titanio tra le cariche di uso comune in cartiera ha un indice di rifrazione nettamente più elevato (anatasio 2,55 - rutilo 2,70) a questa sua proprietà si deve l'elevato potere opacizzante di questo pigmento. È possibile introdurre due indici che descrivono le proprietà ottiche della carta in particolare la sua opacità, questi indici sono: coefficiente di assorbimento K e coefficiente di diffusione S. il coefficiente K tiene conto delle quantità di

luce assorbita dalla carta e dipende esclusivamente dal colore della stessa, come abbiamo già visto sarà molto alto per le carte nere (molta luce assorbita) e sarà praticamente nullo per le carte bianche (poca luce assorbita). Il coefficiente S invece è una misura della capacità della carta di disperdere la luce, viene comunemente chiamato anche scattering e dipende esclusivamente dalla microstruttura della carta e delle particelle che la compongono. È giusto dire che la proprietà che ha una carta di apparire colorata può essere espressa dal rapporto K/S : tutti quegli effetti che fanno aumentare l'indice K contribuiscono in maniera positiva alla resa tintoriale, tutti quegli effetti invece che fanno aumentare l'indice S influiscono in maniera negativa sulla colorazione della carta. Vediamo ora nello specifico come si comportano le cariche. Le cariche pur non avendo indici di rifrazione differenti da quelli della cellulosa portano sempre ad un aumento dell'indice S perché in relazione alla loro superficie specifica hanno pochissimi punti di contatto tra loro e la fibra, è per questo motivo infatti che l'aggiunta di cariche porta sempre ad un aumento dell'opacità e dunque un effetto negativo sulla resa tintoriale.

- L'aumento dell'indice S causato dalle cariche è tale per cui il contributo ottico alla colorazione è dato solamente dalla riflessione dello strato superficiale del foglio perché a causa della maggiore opacità viene a diminuire il contributo della riflessione diffusa degli strati sottostanti.
- Il grado di bianco delle cariche stesse gioca un ruolo importante, abbiamo visto come un oggetto per apparire colorato debba assorbire selettivamente alcune radiazioni della luce incidente e riflettere le altre assumendo così il colore delle radiazioni riemesse, l'aggiunta di cariche bianche (che riemettono una luce con composizione spettrale uguale a quella incidente) riduce l'effetto di assorbimento selettivo dato dalle molecole del colorante, ovvero riducono l'indice K facendo apparire l'oggetto meno colorato.

Le cariche tradizionali sono generalmente più economiche delle cellulose, spesso in cartiera quando è possibile si è propensi ad aumentare le cariche per ridurre il costo kg/carta ma, se la carta che si deve produrre è colorata si dovrà tener conto che le cariche aumentano il costo della colorazione in relazione alla diminuzione della resa tintoriale. Questo aumento che dipende dal tipo di carica e dalla sua quantità sarà tanto più elevato quanto più intensa è la tinta da riprodurre, in alcuni casi può rendere antieconomico l'aggiunta di carica.

5.3 COLLATURA

Il foglio di carta non collato è assorbente e come tale non idoneo alla stampa e alla scrittura in quanto l'inchiostro spande e trapela. Attraverso il processo di collatura si conferisce alla carta la proprietà di resistenza alla penetrazione dei liquidi. Per i liquidi polari come l'acqua o l'inchiostro la collatura converte la superficie polare delle fibre in superficie apolare e quindi idrofoba. I primi tentativi di collatura superficiale della carta vennero fatti con colle vegetali ma queste essendo attaccabili dai microrganismi rendevano il supporto vulnerabile con conseguente deterioramento del manufatto nel breve periodo. Federico II vietò addirittura l'uso della carta per gli atti pubblici, che dovevano continuare ad essere in pergamena per garantirne la sopravvivenza a lungo termine, ma i mastri cartai fabrianesi non si diedero per vinti e alla fine del XIII secolo, applicarono per la prima volta una colla di carniccio animale in sostituzione a quella vegetale. Questo tipo di collatura aveva due grossi vantaggi uno economico; permetteva di riutilizzare gli scarti delle concerie e uno tecnologico; andando a risolvere il problema della vulnerabilità del supporto, infatti questo tipo di collatura è inerte all'azione dei microrganismi. Ovviamente le innovazioni tecnologiche hanno portato all'utilizzo di prodotti sempre più performanti e più ecosostenibili, nell'1800 Illig dimostrò che era possibile ottenere queste caratteristiche di idrorepellenza anche trattando direttamente l'impasto. Attualmente si utilizzano principalmente due tipi di collatura; una collatura acida che utilizza colofonia e allume e una collatura in ambiente neutro che utilizza molecole reattive come l'AKD (dimero dell'alchilchetene) o l'ASA (alchil anidride succinica). Questo tipo di collature possono interferire con i coloranti diretti anionici (che per la buona solidità alla luce sono i coloranti più utilizzati nelle carte da stampa o per uso cartotecnico), infatti lo ione alluminio nella collatura acida o l'AKD della collatura neutra non fanno distinzione tra i gruppi anionici della cellulosa e quello solfonico del colorante pertanto possono legarsi al colorante stesso modificandone la resa tintoriale e a volte anche la tonalità.

Collatura acida: lo ione alluminio si lega ai gruppi solfonici del colorante svolgendo un'azione precipitante. La sua azione è simile a quella del fissativo cationico, piccole aggiunte di solfato di alluminio additivate all'impasto dopo che il colorante si è fissato alla fibra migliorano le acque del sottotela e aumentano la solidità all'acqua ma peggiorano la solidità

alla luce. Possiamo affermare che una collatura debolmente acida aiuta il tintore ad aumentare la resa tintoriale dei coloranti a patto che vengano presi i dovuti accorgimenti; infatti con i cicli delle acque sempre più chiusi si può verificare un accumulo dello ione alluminio, come sappiamo questi ioni presenti nelle acque prima della colorazione provocano la precipitazione del colorante evitandone il fissaggio diretto sulla fibra con conseguente perdita di resa e doppio viso. Gli accorgimenti da prendere allora quando si utilizza questo tipo di collatura sono l'aggiunta dei prodotti anionici come il resinato o le cariche prima dell'aggiunta del colorante in modo tale che questi prodotti vadano a neutralizzare lo ione alluminio evitando i suddetti inconvenienti.

Collatura neutra: quando l'AKD è nell'impasto la probabilità che la molecola si leghi agli ossidrili della cellulosa è la stessa che si ha per gli altri ossidrili presenti (coloranti, amidi ecc.), per evitare questo tipo di reazioni secondarie e competitive è bene dosare l'AKD poco prima della cassa d'afflusso, questo perché essendo in quel punto l'impasto molto diluito e il tempo di contatto breve si riescono a ridurre al minimo quelle reazioni di precipitazione tra il colorante e la colla. Solitamente con questo tipo di collatura in assenza di fissativi cationici si ottengono delle acque del sottotela più colorate e dunque rese minori. Uno dei pochi vantaggi che la collatura neutra porta a livello tintoriale è la stabilità tintoriale, infatti alcuni coloranti diretti e alcuni complessi metallici virano in funzione del pH o con la presenza di ioni alluminio.

Nonostante la colorazione sia inficiata dalla collatura neutra si sta osservando un progressivo abbandono della collatura acida per passare alla neutra questo perché alcuni studi condotti nelle biblioteche hanno dimostrato che le carte prodotte con collature acide sono meno resistenti nel tempo così proprio come accadeva con le prime collature di origine vegetale.

5.4 TIPOLOGIA DI FIBRE

Il più delle volte il cartaio sceglie le materie prime fibrose in funzione delle caratteristiche fisiche e meccaniche richieste dalla carta, altre volte la sua scelta è dettata da ragioni di tipo economico o dalla disponibilità del magazzino mentre sottovaluta spesso l'importanza che il

tipo di cellulosa può avere sul risultato di colorazione. Il risultato tintoriale che andremo ad ottenere con un determinato impasto è dovuto a delle caratteristiche intrinseche delle fibre come ad esempio il grado di bianco della fibra, la sua cristallinità, superficie specifica ecc. e da altre caratteristiche che invece si sviluppano nel corso della raffinazione come ad esempio la tendenza alla fibrillazione o al taglio. L'insieme di queste caratteristiche influenzano i due parametri fondamentali della colorazione come sostantività dei colori e il rapporto K/S.

Nella tabella sottostante sono riportate alcune proprietà chimico-fisiche di alcune cellulose non raffinate.

tipo di fibra (non raffinata)		COEFFICIENTE DI SCATTERING S m ² /kg	COEFFICIENTE DI ASSORBIMENTO K m ² /kg	GRADO DI BIANCO	DENSITA' DI CARICA	LUNGHEZZA MEDIA mm	PORZIONE % TRA 0 E 1 mm
A	FIBRA LUNGA AL BISOLFITO	33,42	0,16	80	40	1,97	28,57
B	FIBRA LUNGA KRAFT	27,07	0,4	88,9	16	2,42	18,07
C	FIBRA CORTA AL BISOLFITO	40,42	0,02	85	21	1,36	57,42
D	FIBRA CORTA KRAFT	48,51	0,02	84,5	54	0,67	89,7

È innanzitutto opportuno dire che i valori riassunti in tabella non sono né il frutto di calcoli o esperienze dirette per determinarli ma derivano da una semplice ricerca bibliografica. Da questi dati risulta evidente come le fibre più corte abbiano dei coefficienti S più elevati in relazione alla loro superficie specifica maggior dunque risulteranno più opache. Andando a calcolare i rapporti K/S si notano dei valori maggiori per le fibre lunghe rispetto alle fibre corte quindi possiamo dire che è preferibile utilizzare fibre lunghe quando si vogliono ottenere tinte intense. Un'altra evidenza che salta all'occhio è che le fibre lunghe ottenute con il processo kraft danno dei gradi di bianco superiori rispetto alle fibre lunghe ottenute con il processo al solfito, ricordiamo che il grado di bianco è molto importante quando si vogliono ottenere tinte molto brillanti (toni puri). Le differenze di colorazione appena elencate si accentuano ancor di più quando le paste subiscono il processo di raffinazione, infatti con la raffinazione le fibre lunghe che si “plasticizzano” di più e fibrillano di più rispetto alle fibre

corte, danno vita a carte più compatte con minore opacità con conseguente aumento della intensità di colorazione. Va ricordato che anche fibre della stessa specie posso a loro volta presentare delle differenze dovute al clima dell'area geografica di produzione ecc.; sarebbe dunque opportuno ogni qualvolta che si cambia materia prima testarne il comportamento tintoriale in laboratorio se si vogliono evitare sorprese in termini di riproducibilità della tinta e di resa tintoriale.

6. IL DOPPIO VISO

Abbiamo già visto come la raffinazione modificando la struttura della fibra influenza positivamente la colorazione della carta e la resa tintoriale dei coloranti; abbiamo anche accennato che durante la fase di fibrillazione alcuni lembi di fibra possono staccarsi e dare vita a delle particelle che sono chiamate “in ragione della loro dimensione” parti fini. Queste parti fini avendo una elevata densità di carica sono molto ricettive per i colori inoltre posizionandosi negli spazi vuoti tra le fibre cellulosiche contribuiscono alla compattazione del foglio di carta che si sta formando e come abbiamo visto, entrambe queste caratteristiche fanno aumentare il rapporto K/S per cui queste parti fini contribuiscono non poco all’effetto colore. Purtroppo accade che in fase di formazione del foglio, per fenomeni fisici “filtrazione” si hanno delle differenze strutturali tra i due lati del foglio che conterrà più parti fini sul lato feltro rispetto al lato tela. Questo perché sul lato tela gli effetti di drenaggio e dilavaggio che si verificano sulla tavola piana fanno sì che le parti fini molto colorate vengano asportate attraverso la tela, essendo a questo punto il lato tela più scarico di parti fini colorate risulterà meno colorato del lato feltro. Questa differenza di colore tra i due lati del foglio è un effetto ovviamente indesiderato e prende il nome di doppio viso. Quanto detto vale per i coloranti sostantivi, se si utilizzano invece pigmenti e coloranti acidi il fenomeno è ancora più marcato perché non essendo direttamente legati alla fibra questi coloranti subiscono essi stessi un dilavaggio venendo asportati sul lato tela unitamente alle parti fini. Poiché le cariche durante la formazione del foglio si comportano come le parti fini e vengono anch’esse maggiormente dilavate sul lato tela nella trattazione del doppio viso di colore è bene distinguere le carte contenenti cariche da quelle che non le contengono.

Carte non caricate: in una carta priva di cariche la tendenza a dare doppio viso è dovuta dalla tipologia di colorante impiegato e dalla intensità di tinta che si vuole ottenere; un colorante diretto molto sostantivo si legherà bene sia alle parti fini che alle fibre quindi l’effetto del dilavaggio sarà meno accentuata pertanto la tendenza a dare doppio viso sarà minima con questi coloranti. Al contrario un colorante poco sostantivo (pigmenti, colorante acido e colorante basico) si fisserà maggiormente sui fini quindi tendenzialmente darà maggiore

doppio viso. Il cartaio per limitare questo difetto può mettere in campo una serie di accorgimenti che riducono il più possibile la perdita di parti fini in fase di formazione del foglio: una tela drenante più chiusa, velocità meno spinta della continua, concentrazione più alta in cassa d'afflusso e un'ottimizzazione della strategia ritentiva che massimizzi la ritenzione dei fini al fine di ottenere un foglio con una composizione dei due lati più omogenea.

Carte caricate: a differenza dei fini provenienti dalla raffinazione, (che sono sempre fortemente colorati e quindi fanno aumentare la tinta sul lato dove sono presenti in maggiore quantità), le cariche possono aumentare la tinta o ridurla a seconda se sono colorate o non colorate; infatti essendo le cariche tendenzialmente degli anioni tendono a interagire con il colorante “e quindi a colorarsi” quando si utilizzano coloranti cationici mentre tendono a non colorarsi quando si utilizzano coloranti anionici. In fase di formazione del foglio le cariche si comportano esattamente come le parti fini cioè tendono a rimanere in maggiore quantità sul lato feltro della carta. Nel caso di cariche non colorate gli effetti si compensano e nella maggior parte dei casi il doppio viso si riduce al minimo. Un caso limite lo si ha su carte fortemente caricate nelle quali il lato feltro proprio per effetto della massiccia presenza delle cariche può risultare addirittura meno colorato del lato tela, in questo caso per ridurre il doppio viso o si riduce la quantità delle cariche o si cerca di colorarle inserendole prima del colore oppure cationizzandole con piccole aggiunte di fissativo cationico. Quando invece le cariche tendono a colorarsi perché si stanno utilizzando dei coloranti cationici che fanno sempre aumentare il doppio viso, in questo caso per ridurre il doppio viso o si riduce la quantità di cariche presenti nell'impasto o si cerca di farle colorare il meno possibile magari aggiungendole dopo il colorante in prossimità della cassa di afflusso oppure, come sopra, cationizzandole con piccole aggiunte di fissativo cationico.

7. LA CONCETTATURA

La concettatura è un difetto di colorazione per il quale il foglio di carta appare colorato disomogeneamente; sulla superficie sono presenti delle fibre che sono colorate più intensamente rispetto alle altre. La concettatura è una conseguenza delle caratteristiche chimiche del colorante, delle materie prime fibrose e delle condizioni operative durante la fase di tintura. Questo difetto può essere dovuto a molteplici cause e, di seguito, ne prenderemo in considerazione alcune:

1. si ha concettatura quando un colorante diretto molto sostantivo è aggiunto ad un impasto fermo o con scarsa agitazione creando dei ristagni, in queste zone dove il contatto fibra colorante è prolungato avremo delle fibre più colorate rispetto alle altre;
2. si può avere concettatura quando si cerca di colorare impasti eterogenei ossia costituiti da cellulosa bianchita e pasta legno; in questi casi la differente sostantività del colore per uno o l'altro tipo di fibra porta ad avere delle disomogeneità di colorazione.

Nel caso numero due il tintore può solo limitarsi a uniformare l'impasto fibroso il più possibile, oppure sostituire il colorante in uso con un altro colorante che abbia sostantività simile per le varie componenti dell'impasto.

Il primo caso invece lascia dei margini di operatività più ampi al tintore per ridurre o eliminare il difetto. La prima operazione da fare è quella cambiare il punto di aggiunta del colore cercando un posto nell'impianto dove l'impasto sia maggiormente agitato per evitare i ristagni di colore, diluire il più possibile il colore o l'impasto, ed infine sostituire il colorante con uno meno sostantivo, ovviamente la sostituzione del colorante deve essere effettuata solamente come estrema ratio perché, come abbiamo visto, coloranti altamente sostantivi danno acque del sottotela molto pulite e limitano il difetto del doppio viso. Anche la temperatura e la raffinazione dell'impasto fanno variare la sostantività dei coloranti.

8. CONCLUSIONI

L'obiettivo di questa breve trattazione è stato quello di descrivere e diffondere alcune conoscenze di base riguardanti il colore e i coloranti per carta, non esistendo una vera e propria teoria in ambito di colorazione cartaria si è cercato di spiegare alcuni fenomeni prendendo in prestito le conoscenze di colorazione che sono state sviluppate in altri settori come ad esempio il settore tessile. Va infatti ricordato che quanto sopra riportato non è il frutto di esperienze pratiche del compilante ma sono solo ed esclusivamente nozioni già note riportate in letteratura. La conoscenza di queste semplici nozioni di base può sicuramente essere d'aiuto e indirizzare il cartaio ad una prima selezione dei prodotti più idonei da utilizzare in determinate condizioni, tuttavia queste non sostituiscono le prove pratiche di laboratorio nella scelta definitiva della strategia tintoriale da seguire. Questo perché in ambito cartario le variabili di processo sono molteplici e a volte non sono del tutto controllabili.

BIBLIOGRAFIA

- ✓ La colorazione della carta e il candeggio ottico (Perini Bruno)
- ✓ Appunti di lezione del 27° corso di tecnologia per tecnici cartari (Scuola Grafica Cartaria San Zeno) (Prof. Zaninelli Paolo)
- ✓ Introduzione alla fabbricazione della carta (Aticelca)
- ✓ Relazione di stage 10° corso cartai SGC San Zeno, Carta e colore (Tonelli Stefano)