

10° Corso di Tecnologia per Tecnici Cartari
edizione 2002/2003

Anionicità in testa macchina

di Pucali Antonio

Scuola Interregionale di Tecnologia per Tecnici Cartari

Via Don G. Minzoni, 50 - 37138 Verona



INDICE

1. Introduzione

2. Anionicità del ciclo di testa macchina

- 2.1 – Sostanze interferenti
- 2.2 – Effetto dei contaminanti anionici sul processo di fabbricazione della carta
- 2.3 – Accorgimenti

3. La chimica colloidale

- 3.1 – I sistemi dispersi
- 3.2 – Lo stato colloidale
- 3.3 – Classificazione delle soluzioni colloidali
- 3.4 – Coagulazione delle soluzioni colloidali
- 3.5 – Carica superficiale in relazione ai colloidi idrofobici
 - 3.5.1 – Il doppio strato elettrico
 - 3.5.2 – Teoria DLVO

4. Determinazione e controllo della domanda di carica ionica

- 4.1 – Titolazione di carica (colloidale)
 - 4.1.1 – Carica dissolta
 - 4.1.2 – Carica totale
 - 4.1.3 – Domanda cationica o anionica
 - 4.1.4 - CTR

5. Potenziale di straming e funzionamento del PCD (Mutek)

- 5.1 – Applicazione nel processo di fabbricazione

6. Additivi chimici

- 6.1 – Coadiuvanti di ritenzione per fibre e cariche
 - 6.1.1 – Proprietà
- 6.2 – Sali di alluminio (Allume solfato e PoliAlluminioCloruro)
 - 6.2.1 – Meccanismo di azione e criteri di dosaggio
- 6.3 – Fissativi sintetici
 - 6.3.1 – Meccanismo di azione e criteri di dosaggio
- 6.4 – Coagulanti sintetici
- 6.5 – Amido cationico
- 6.6 – Coloranti e candeggianti ottici
 - 6.6.1 – Candeggiante ottico
- 6.7 – Colla
 - 6.7.1 – Grado di penetrazione
- 6.8 – Antischiuma
- 6.9 – Biocidi e antilimo

7. Cariche minerali

8. Dati sperimentali

Bibliografia

1. INTRODUZIONE

Il processo di fabbricazione della carta è in pratica un processo di filtrazione che avviene in modo continuo, nel quale le fibre di cellulosa vanno a formare un intreccio che poi viene pressato ed essiccato. In questo processo uno degli aspetti più importanti legati alla chimica è senza dubbio la ritenzione dei materiali colloidali durante la fase di filtrazione.

La ritenzione e, più in generale la macchinabilità, è fortemente influenzata dall'equilibrio chimico-fisico presente nell'impasto e questo è tanto più vero quanto più le condizioni di produzione sono spinte.

Nelle macchine moderne e veloci che producono carte per usi grafici che impongono un controllo molto severo sulle condizioni dell'impasto in modo da evitare perdite che, visti i volumi in gioco, possono essere molto consistenti.

La macchina continua su cui si è svolta la parte sperimentale di questo studio è una macchina moderna larga 8,5 m e con velocità di 1300 m/min che produce circa 500 tonnellate al giorno di supporto da patinare (LWC), con grammature tra i 30 e 40 g/mq per quanto riguarda il supporto.

La successiva fase di patinatura di un supporto così leggero impone che la difettosità sia estremamente contenuta, mentre i grandi volumi in gioco fanno sì che la ritenzione debba essere la più alta possibile (compatibilmente con le caratteristiche qualitative della carta) in modo da non appesantire troppo gli impianti di recupero fibra dalle acque bianche.

L'esperienza ha dimostrato che per ottenere questi due risultati e per avere delle efficienze di macchina elevate è fondamentale un controllo accurato dell'anionicità del ciclo di testa macchina.

Da questa esperienza nasce questo lavoro che cerca di inquadrare i termini del problema nonché di presentare come, nella pratica, sulla macchina considerata si è sviluppata una strategia di dosaggio dei chemicals onde ottenere i migliori risultati.

2. ANIONICITÀ DEL CICLO DI TESTA MACCHINA

2.1 SOSTANZE INTERFERENTI

Si è incominciato a parlare di sostanze interferenti o anionic trash (inquinanti anionici) e di domanda cationica/anionica da quando la legislazione ambientale ha imposto alle cartiere la chiusura dei cicli di lavorazione e l'ulteriore ammodernamento dei trattamenti per la depurazione delle acque di scarico.

Un minimo reintegro di acque fresche all'interno del ciclo produttivo ha, quindi, sostanzialmente generato lo sviluppo della concentrazione di sostanze dissolte e solidi sospesi nelle acque di cartiera, a discapito della qualità delle stesse.

Queste sostanze, essendo dotate nelle maggior parte dei casi di carica anionica, reagiscono con gli ausiliari di processo, che sono caricati positivamente, neutralizzandoli.

Le sostanze anioniche inquinanti o interferenti possono essere specie organiche introdotte direttamente nel ciclo produttivo in forma di ausiliari chimici di processo (amidi modificati anionicamente, CMC, coloranti anionici), oppure possono derivare dalla attività microbiologica di quei microrganismi che in una cartiera trovano le condizioni nutritive e climatiche ideali per la loro proliferazione o, infine, possono (soprattutto) derivare dall'impiego nell'impasto, come materia prima, di pasta legno. Questa si contraddistingue per un elevato contenuto di sostanze anioniche quali derivati e solfonati di lignina e acidi grassi.

La chiusura dei cicli delle acque, determinando un conseguente aumento della temperatura, così come la variazione del pH di esercizio di un ciclo di cartiera da acido verso l'alcalino, contribuisce all'aumento delle sostanze inquinanti nei circuiti in quanto favorisce l'estrazione di residui anionici, come i derivati della lignina, dalle paste utilizzate come materia prima.

Sostanzialmente possiamo dire che la presenza di inquinanti anionici crea disturbo alla fabbricazione della carta.

Queste sostanze non si possono attaccare alle fibre che sono anch'esse caricate anionicamente, quindi non possono essere veicolate nella carta finita e tendono, con il passare del tempo, ad accumularsi nel ciclo produttivo interferendo in maniera

negativa sul funzionamento dei macchinari e sull'efficienza dei chimici, causando un decremento nella qualità del foglio di carta e del processo produttivo in generale.

2.2 EFFETTO DEI CONTAMINANTI ANIONICI SUL PROCESSO DI FABBRICAZIONE DELLA CARTA

Gli effetti più importanti che si ripercuotono sul buon funzionamento dei macchinari si possono individuare in un peggioramento della ritenzione e della macchinabilità, conseguentemente alla formazione di aggregati (tra ausiliari di processo cationici e residui anionici) che possono formare dei depositi in diversi punti del ciclo, causare sporco in varie parti della macchina, intasare tele e feltri, fino ad arrivare a depositarsi sulla carta provocandone la rottura.

Gli effetti, invece, sulla qualità del foglio di carta sono una peggiore formazione, la comparsa di buchi o macchie scure e la diminuzione della resistenza meccanica.

Oltre a ciò l'efficienza degli additivi chimici dotati di carica cationica, (usati come ausiliari nel processo di ritenzione e di drenaggio, o dell'amido per l'incremento delle proprietà a secco della carta, l'uso delle resine umido-resistenti) subisce una netta conseguenza negativa dovuta alla reazione di neutralizzazione che avviene tra residui anionici e le stesse sostanze cationiche le quali, in conseguenza di questo fatto, possono risultare completamente inefficaci nei confronti delle fibre.

La neutralizzazione dei residui anionici con apporti cationici diminuiscono le conseguenze negative sulla qualità della carta, ma tutto ciò va a discapito di un maggior consumo di ausiliari cationici e quindi ad una lievitazione dei costi di processo.

Effetto dei contaminanti anionici sul processo di fabbricazione della carta

Effetti sul funzionamento dei macchinari:

- formazione di agglomerati;
- peggioramento della ritenzione;
- maggiore frequenza di rottura della carta.

Effetti sull'efficienza dei seguenti additivi chimici:

- resine;
- amidi cationici;
- flocculanti;
- additivi per la ritenzione;
- coloranti;
- sbiancanti.

Effetti sulla qualità della carta:

- perdita di resistenza della carta;
- inferiore opacità e brillantezza;
- formazione di buchi e macchie scure;
- peggioramento nella formazione del foglio.

2.3 ACCORGIMENTI

Si cerca di adottare alcuni accorgimenti al fine di ottenere una minor concentrazione di anionic trash nel ciclo produttivo:

1. cercare di ridurre i tempi di giacenza del materiale fibroso di partenza in ambienti caldi e a pH alcalino, per diminuire l'estrazione di residui di natura anionica.
2. tenere separati i circuiti per la produzione di pasta legno da quelli per la produzione della carta (nel caso ovviamente che le due preparazioni avvengano nello stesso ambito).
3. ottimizzare i metodi di ritenzione in macchina continua al fine di riuscire a veicolare le sostanze interferenti nella carta, sottraendole, quindi, al ciclo con importante miglioramento nella qualità nelle acque di processo.

Tuttavia si tenga presente che eliminare del tutto la presenza di anionic trash in un ciclo produttivo è praticamente impossibile.

Alla luce di questo fatto possiamo dire che un costante e attento monitoraggio della contaminazione anionica nel ciclo rappresenta, per ora, l'unico rimedio in mano al cartaio per contenere e minimizzare gli effetti indesiderati ad essa correlati, oltreché per valutare e comprendere meglio i dosaggi e l'efficienza degli additivi cationici.

3. LA CHIMICA COLLOIDALE

3.1 I SISTEMI DISPERSI

Miscugli di due o più sostanze costituiscono sistemi eterogenei se la loro composizione varia in ogni punto ed in essi sono distinguibili fasi diverse; mentre sono sistemi omogenei se risultano monofasici. Si conoscono molti esempi di sistemi eterogenei bifasici, dentro i quali una sostanza è distribuita uniformemente nell'altra in forma di particelle o gocce finemente divise.

In questi sistemi il componente presente in forma suddivisa viene chiamato "fase dispersa" e il mezzo continuo in cui la sostanza è distribuita "mezzo disperdente"; mentre l'insieme della fase dispersa e del mezzo disperdente si dice "sistema disperso".

I sistemi dispersi più comuni sono quelli in cui il mezzo disperdente è liquido o solido. Se le particelle della fase dispersa sono relativamente grandi (rilevate dal microscopio normale il sistema si denomina "emulsione" qualora la fase dispersa sia un liquido o "sospensione" quando la fase dispersa è solida.

Se le particelle della fase dispersa sono molecole di piccole dimensioni o ioni, il sistema è una "soluzione molecolare" o rispettivamente una "soluzione ionica".

Queste soluzioni sono sistemi omogenei nel senso prima precisato; le particelle in esse disperse non possono essere rilevate al microscopio e non hanno tendenza a separarsi.

Tra le dispersioni nettamente eterogenee e quelle chiaramente omogenee esiste una serie di dispersioni che, seppur appaiano omogenee all'osservazione diretta, si comportano in maniera differente dalle soluzioni vere, hanno proprietà particolari e si denominano "dispersioni colloidali".

Nelle dispersioni colloidali le particelle della fase dispersa sono più grandi della maggior parte delle molecole ma non abbastanza da essere visibili direttamente e neppure al microscopio ordinario, ma solo all'ultra microscopio, trattandosi di aggregati di molecole (micelle) o di molecole complesse e ad alto peso molecolare (molecole).

Sebbene non esista una vera e propria distinzione tra vere soluzioni e dispersioni colloidali e tra queste e le sospensioni ed emulsioni, possiamo classificare questi sistemi in base alla dimensione delle particelle disperse. Si hanno così:

- **SOSPENSIONI O EMULSIONI:** se le particelle costituenti la fase dispersa hanno diametro superiore a 10^{-5} cm.
- **SISTEMI COLLOIDALI:** quando le particelle disperse hanno un diametro compreso tra 10^{-5} e 10^{-7} cm.
- **SOLUZIONI VERE E PROPRIE:** quelle in cui sono disperse particelle di dimensioni inferiori a 10^{-7} cm.

3.2 LO STATO COLLOIDALE

La capacità di dare soluzioni colloidali e di affermarne le proprietà non è quindi una caratteristica di certe sostanze, ma dipende da come si comporta tutto il sistema fase dispersa-mezzo disperdente. Perciò, piuttosto che definirle “sostanze colloidali” è meglio parlare di “stato colloidale”, volendo indicare in tal modo un particolare stato di suddivisione della materia nell’ambito dei sistemi eterogenei a due fasi.

Va detto, inoltre, che molte delle principali peculiarità di un sistema colloidale possono essere generate dall’esistenza di una superficie ben definita tra mezzo disperdente e fase dispersa.

Se in una soluzione esiste continuità tra soluto e solvente (sistema omogeneo), nei sistemi dispersi colloidali, che sono enti bifasici, ogni particella che lo compone ha una superficie definita sulla quale si generano e si manifestano le proprietà interfacciali quali l’adsorbimento, la coagulazione, il doppio strato elettrico, ecc. quindi possiamo affermare che nei sistemi colloidali il rapporto superficie-volume ha un’influenza superiore alla stessa composizione chimica nel determinarne il comportamento. In parole povere la differenza non è nella sostanza ma nelle dimensioni.

3.3 CLASSIFICAZIONI DELLE SOLUZIONI COLLOIDALI

Le soluzioni colloidali (SOL) si suddividono in due categorie:

- **SOL LIOFILI**, in cui le particelle disperse hanno affinità con il solvente. Sono stabili.
- **SOL LIOFOBI**, in cui i componenti non hanno affinità alcuna con il solvente. Sono instabili

Se il mezzo disperdente è l'acqua si usano i termini di idrofili e idrofobi.

I SOL LIOFILI sono omogenei e sono in genere costituiti da dispersioni di molecole d'alti polimeri, per esempio gomma, amido, proteine e polimeri sintetici. Passano in soluzione con estrema facilità per semplice miscelazione con un solvente opportuno. Caratteristica è la loro tendenza a solidificare in masse soffici ed elastiche, dette GEL, i quali si possono ritrasformare in SOL per addizione del mezzo disperdente dal quale erano stati fatti formare (FLOCCULATO). Quindi sono "colloidi reversibili". Tipici esempi che rientrano nella fabbricazione della carta sono: emicellulose sciolte in acqua, amido sciolto in acqua, tensioattivi disperdenti sciolti in acqua, coadiuvanti della ritenzione e del drenaggio sciolti in acqua.

I SOL LIOFOBI sono eterogenei e sono, invece, costituiti da dispersioni di micelle di sostanze inorganiche come metalli, zolfo, acido silicico, solfuri, ossidi e altri sali. Possono dare luogo a coagulazione per addizione di piccole quantità di elettroliti o per piccoli aumenti di temperatura.

Questi sistemi non ritornano a SOL per semplice addizione del solvente; sono quindi "colloidi irreversibili".

Nella fabbricazione della carta rientrano in questa categoria: pigmenti dispersi in acqua; fuit dispersi in acqua; colle resiniche disperse in acqua.

3.4 COAGULAZIONE DELLE SOLUZIONI COLLOIDALI

Quando le particelle della fase dispersa venendo a contatto aderiscono tra loro per formare aggregati di massa maggiore che per forza di gravità precipitano, si ha il fenomeno della "coagulazione".

Quando il colloide, precipitando, si porta via tutto o gran parte del liquido in cui è disperso per imbibizione si ha la "gelatinizzazione".

Per avere coagulazione si devono eliminare i fattori di stabilità delle soluzioni colloidali che sono:

1. effetto cinetico delle molecole del solvente (moti browniani)
2. la mutua repulsione tra cariche omonime delle particelle
3. la solvatazione.

Quindi, i principali mezzi di precipitazione dei colloidali sono:

1. applicazione di una D.D.P. (elettroforesi)
2. addizione di elettroliti

3. evaporazione
4. ebollizione del SOL
5. raffreddamento del SOL.

Con i primi due metodi si modifica lo stato elettrico delle particelle, annullandone l'effetto repulsivo.

Con l'evaporazione si elimina l'effetto di solvatazione del mezzo disperdente.

Con l'ebollizione e il raffreddamento si influenza l'effetto cinetico delle molecole del solvente e quindi si perturba il moto browniano.

Le soluzioni colloidali liofobe, instabili, sono particolarmente influenzate dall'aggiunta di elettroliti, in conseguenza del fatto che l'elettrolita in soluzione fornisce ioni carichi di segno opposto alla carica della fase dispersa, che viene neutralizzata per adsorbimento sulle particelle di un tal genere di ioni; perciò i cationi dell'elettrolita sono responsabili della flocculazione di particelle negative mentre gli anioni di quelle positive.

Il potere coagulante dei cationi aumenta rapidamente con la loro carica (es. $Al^{3+} > Mg^{2+} > Na^{+}$).

Inoltre, gli ioni H^{+} sono capaci di un effetto coagulante di gran lunga superiore a quello di qualsiasi altro catione monovalente. Analogamente gli OH^{-} sono gli anioni coagulanti monovalenti più efficaci.

In generale una precipitazione si può definire completa quando le cariche di segno opposto risultano perfettamente neutralizzate. Questa condizione viene detta "punto isoelettrico del colloide".

Importanti acceleranti industriali di coagulazione sono i polielettroliti, molecole giganti ($PM = 1$ o + milioni) classificabili, a seconda della loro carica, in anionici e cationici. Questi sistemi hanno le proprietà dei polimeri e degli elettroliti. I polielettroliti possono essere sostanze naturali (gomme, polisaccaridi) o sintetiche (poliacrilati, poliacrilammide).

3.5 CARICA SUPERFICIALE IN RELAZIONE AI COLLOIDI IDROFOBICI

Un colloide liofobico disperso in acqua porta alla comparsa di una carica elettrostatica nella parte a contatto con l'acqua. La sua stabilità è in relazione con la carica elettrica superficiale di ogni particella. Questo dipende sia dalla presenza di

gruppi ionici disposti sulla sua superficie, sia dall'adsorbimento di ioni dal mezzo disperdente. Quindi si svilupperà un certo potenziale (campo elettrico) che sarà regolato dal tipo e dalla densità superficiale delle cariche.

Lo strato di ioni attira sulla superficie delle particelle lo stesso numero di ioni, ma di segno contrario, dalla soluzione nella quale è dispersa. Nel caso di un impasto dove i colloidi sono sempre caricati negativamente, la particella attirerà sulla sua superficie ioni positivi (cationi). Le forze attrattive sono più forti nelle vicinanze della superficie e diminuiscono all'allontanarsi da questa, sino ad annullarsi del tutto in un determinato punto dello spazio.

3.5.1 IL DOPPIO STRATO ELETTRICO

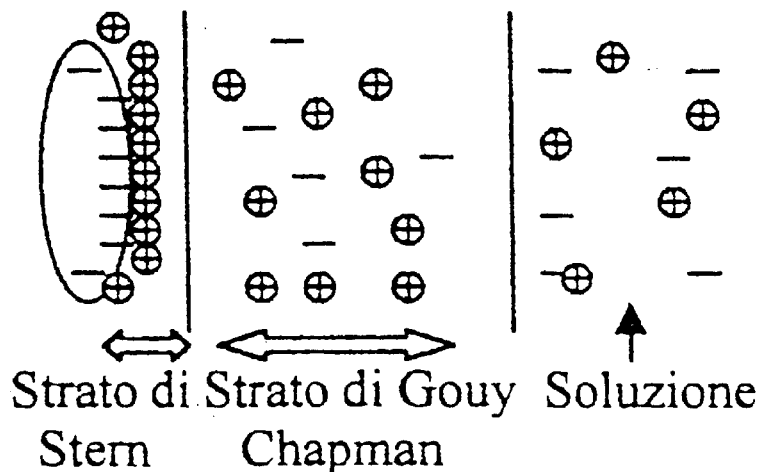
Nell'impasto avremo, quindi, che gli ioni positivi schermerebbero il colloide con una conseguente diminuzione di potenziale, inteso come capacità della particella di respingere particelle caricate con lo stesso segno.

Lo strato ionico esistente sulla superficie delle particelle viene denominato strato di STERN o stazionario.

Parallelamente ad esso esiste un altro strato di controioni, avente la funzione di ulteriore effetto schermante; qui la densità di carica è minore di quella dello strato di STERN ma maggiore di quella della soluzione. Questo strato è detto "diffusivo" o di "GOUY CHAPMAN".

Il potenziale in questa zona diminuisce ma in misura inferiore alla precedente; questo perché al crescere della distanza fra le particelle la concentrazione degli ioni è sempre più vicina a quella della soluzione.

DOPPIO STRATO ELETTRICO:

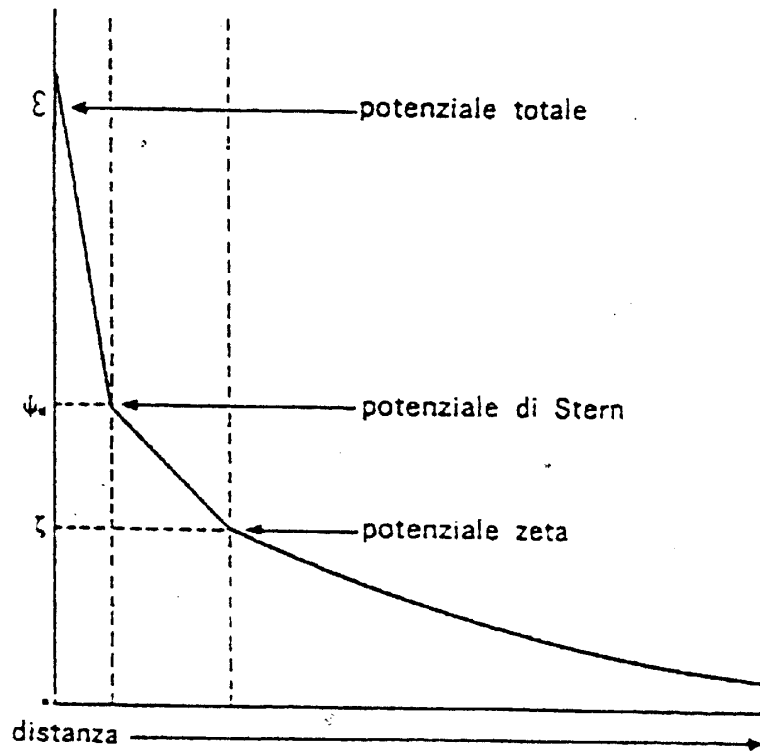


Per attrazione elettrostatica, l'opposizione di segno di carica elettrica, fa sì che gli ioni presenti nel mezzo disperdente si addensino intorno alla particella colloidale per bilanciarne la carica e mantenerne la neutralità. Per cui le particelle colloidali sono protette da un doppio strato elettrico.

L'esistenza del doppio strato elettrico si esprime con la possibilità di avere una zona con un potenziale elettrico di un certo valore, circondata da una zona a potenziale zero. Si tratta della zona di separazione tra lo strato di ioni che rimane aderente alla particella e lo strato che, invece, può scorrere sul precedente.

La D.D.P. evidenziata tra la superficie delle particelle e il punto a potenziale zero viene detto 'potenziale di STERN'.

La D.D.P. esistente tra lo strato stazionario e il punto a potenziale zero è detto "potenziale Z o elettrocinetico".



Il potenziale Z , espresso in mV, può essere calcolato sperimentalmente in base alla formula:

$$Z = 12,85 EM$$

In acqua a 20 gradi, EM è la mobilità elettroforetica espressa in u/s.V.cm.

La mobilità elettroforetica si misura mettendo la sospensione in una cella di elettroforesi.

Essendo il potenziale Z direttamente proporzionale alla mobilità elettroforetica, misurando questa, si calcola a sua volta il valore del potenziale.

In linea di massima possiamo dire che la mobilità elettroforetica è la misura per cui una sostanza dispersa, dopo un certo periodo di tempo, migra tutta verso il polo positivo o quello negativo.

Incrementando la concentrazione di elettrolita è maggiore lo spostamento degli ioni di segno opposto alla superficie della particella verso la superficie della particella, incrementando lo strato stazionario; si avrà una diminuzione del potenziale Z , che potrà anche cambiare di segno.

Le condizioni della soluzione per cui il potenziale Z cambia segno vengono dette punto isoelettrico (TEP).

Le forze di repulsione, di natura elettrostatica, decrementano al diminuire del potenziale Z sino ad annullarsi.

A questo punto intervengono le forze di Van Der Waals che fanno riunire le particelle fino alla formazione di fiocchi.

Praticamente: adducendo un elettrolita ad una sospensione colloidale, se ne rompe la stabilità incrementando, così, la possibilità di contatto delle particelle le quali tenderanno ad aggregarsi sempre più, aumentando le dimensioni dell'aggregato.

3.5.2 TEORIA DLVO (DERJAGUIN, LANDAU, VERWEY, OVERBEEK)

L'energia potenziale totale tra due particelle cariche è l'addizione di un termine repulsivo V_r e di uno attrattivo V_a , quindi

$$V_t = V_r + V_a$$

Questa teoria descrive la stabilizzazione di colloidi in liquidi polari con l'eventuale presenza di additivi inorganici ed organici.

Essa può essere riassunta nei seguenti punti:

- maggiore è il potenziale alla superficie delle particelle, e quindi la differenza di potenziale agli estremi del doppio strato, maggiore è la repulsione delle particelle.
- se la concentrazione di elettrolita è elevata, la forza di repulsione tra le particelle decade rapidamente all'aumentare della distanza tra le stesse, se viceversa la concentrazione dell'elettrolita è bassa, il raggio d'azione della forza repulsiva è elevato.

4. DETERMINAZIONE E CONTROLLO DELLA DOMANDA DI CARICA IONICA

Le teorie convenzionali della chimica dei colloidi non sono comunque in grado di spiegare esaurientemente il comportamento di un impasto in un ciclo di testa macchina.

Questo perché tutto il sistema di fibre, di cariche minerali, di fini, di chimici sintetici e naturali che si muove ad alta velocità sia nelle zone precedenti che sulle tele di macchina è orientato verso fenomeni di eterocoagulazione ed è soggetto ad enormi forze idrodinamiche di taglio generate dalle turbolenze della macchina continua.

La teoria precedentemente spiegata DLVO, può essere sufficiente per sistemi colloidali ad un solo componente e in condizioni di equilibrio statico. Quindi non lo è per spiegare il comportamento di un impasto per carta; infatti nella stessa maniera per cui le forze colloidali favoriscono la coagulazione e flocculazione delle sostanze in esso contenute, forze di taglio idrodinamiche ne causano la deflocculazione.

La risultante di questo equilibrio dinamico può essere considerata la fabbricazione della carta.

Quindi le misurazioni del potenziale Z nello studio del doppio strato elettrico diffuso, ossia della carica superficiale che le particelle portano quando sono immerse nel mezzo solvente, può facilitare la comprensione e l'individuazione delle interazioni che si formano tra i componenti dell'impasto. Inoltre facilita l'ottimizzazione dei dosaggi dei prodotti chimici immessi nello stesso, aumentando l'efficienza e l'economicità di tutto il processo produttivo.

Tra tutte le tecniche elettrocinetiche usate nella misura del potenziale Z , nell'ambiente di cartiera quello più adottato è certamente quello basato sul potenziale di streaming (da strema = vorticoso/fluttuante), che è quello che viene adottato nelle titolazioni di carica per la determinazione della richiesta cationica/anionica di questa determinata sospensione colloidale o, più generalmente, del sistema umido di cartiera.

La determinazione, tramite titolazione polielettrolitica, della domanda ionica su campionatura di alcune zone del circuito di testa macchina fornisce la possibilità di intervenire con lo scopo di migliorare le prestazioni di macchina nonché la velocità, il risparmio dei chimici usati ecc., in generale di tutto l'insieme del processo produttivo.

Una parentesi interessante della determinazione di carica è relazionata alla sua utilità nella riduzione e nel controllo della sempre più diffusa contaminazione anionica del circuito di cartiera.

Infatti, le sostanze anioniche interferenti (anionic trash), introdotte nel ciclo con le materie prime, con gli ausiliari chimici di processo o derivanti da attività microbiologica dei microrganismi proliferanti in questo ambiente ideale, sono le principali responsabili di una ridotta efficienza e di un notevole consumo di additivi chimici; inoltre, sono fonte di problemi di macchinabilità e di formazione di depositi all'interno del circuito.

Quindi, il metodo della titolazione polielettrolitica con il PCD (RILEVATORE DI CARICA DELLE PARTICELLE - vedi capitolo 5) viene impiegato per individuare la natura di queste sostanze dannose e rendere minimi gli effetti negativi da essa apportate sia sul processo che sulla qualità della carta. L'analisi di routine con il PCD ci fornisce la possibilità di avere una panoramica del flusso delle cariche all'interno del circuito di cartiera e, in conseguenza di ciò, adottare varie tecniche di controllo.

4.1 TITOLAZIONE DI CARICA (COLLOIDALE)

Serve per la determinazione del livello delle sostanze interferenti nel ciclo di cartiera.

Consiste nella titolazione di un campione con sostanze polimeriche standard anioniche o cationiche in grado di neutralizzare la controparte di carica opposta mediante la formazione di complessi con stechiometria 1 : 1.

Alla fine della titolazione la quantità di carica totale del titolante sarà uguale alla quantità di carica opposta presente nel campione.

La titolazione di carica su campionatura può determinare:

- la carica dissolta
- la carica totale
- la domanda cationica
- la domanda anionica
- il rapporto di titolazione colloidale (CTR)

4.1.1 CARICA DISSOLTA

Con carica dissolta si intende la carica elettrostatica associata a elettroliti e polielettroliti solubili nel mezzo acquoso dell'impasto.

4.1.2 CARICA TOTALE

Carica totale del campione è la carica associata sia alle sostanze dissolte che sospese nel mezzo acquoso dell'impasto. Tra le sostanze sospese abbiamo fini, cariche minerali, fibre, che presentano, come sappiamo, carica anionica.

4.1.3 DOMANDA CATIONICA O ANIONICA

La domanda cationica o anionica del campione è la quantità di polimero titolante standard (anionico o cationico) necessaria a neutralizzare la carica.

4.1.4 CTR

Il CTR è il rapporto tra la domanda cationica e anionica del campione in esame. Esso può essere riferito alla carica dissolta, totale o totale, a seconda di come è preparato. In base al suo valore si può stabilire se il sistema è in netta cationicità o anionicità.

5. POTENZIALE DI STREAMING E FUNZIONAMENTO DEL PCD (MUTEK)

Lo strumento utilizzato per la determinazione finale della titolazione di carica è il PCD (Particle Charge Detector), con il quale è possibile rilevare il potenziale di streaming del campione. Il suo utilizzo consente di prevedere gli effetti della variazione nei dosaggi dei chimici introdotti in ciclo e favorire la comprensione delle interazioni di carica che si generavano durante la fase umida del processo produttivo.

Il PCD è formato da un cilindro in teflon, nel quale viene messo il campione in esame. Un pistone in teflon, perfettamente aderente alle superfici del cilindro si muove verticalmente generando così il flusso richiesto.

Macromolecole dissociate e particelle solide presenti nel liquido, che sono portatori di carica, vengono adsorbiti sulla superficie interna del cilindro e sul pistone. Questo provoca una distorsione della loro nube di carica verso l'alto o verso il basso. La corrente di streaming, che viene generata dalla separazione dello strato di controioni delle sostanze adsorbite.

Due elettrodi in oro, in alto e in basso del cilindro, rilevano questa corrente e la convertono nel corrispondente potenziale di streaming, che viene indicato sul display dello strumento.

L'informazione che si può ricavare dal potenziale di streaming è la natura della carica, cioè la polarità delle sostanze adsorbite sulle pareti dell'apparecchio.

Oltre ad essa, come abbiamo già visto, è possibile dedurre la domanda di carica, cioè la quantità di titolante polielettrolitico di carica opposta che deve essere aggiunta affinché il potenziale venga azzerato.

A Duino usiamo titolante a standard cationico (perché la titolazione si riferisce a campioni di carica anionica).

È costituito da una soluzione polidiallidimetilammoniocloruro (polyDADMAC). La sua misura è espressa in ueq/l.

5.1 APPLICAZIONE NEL PROCESSO DI FABBRICAZIONE

L'utilità della misurazione di carica e la sua applicazione nel controllo della chimica colloidale del wet end è stata universalmente accettata in questi ultimi anni dai produttori di carta.

La richiesta cationica o anionica di un campione o più generalmente del sistema dal quale esso viene prelevato garantisce una maggiore comprensione del processo produttivo e delle interazioni tra i suoi componenti.

Da un punto di vista pratico la detenninazione della richiesta ionica su campionature del circuito di cartiera, esaminate mediante titolazione polielettrolitica, ci fornisce la possibilità di intervenire al fine di ottenere determinati risultati.

Questi possono essere individuati in:

- aumento della ritenzione;
- miglioramento delle prestazioni di macchina;
- incremento della performance con annesso risparmio di ausiliari chimici di processo;
- aumento della velocità della macchina continua grazie alla eliminazione dei contaminanti anionici.

Non si tratta, comunque, di una situazione molto semplice da gestire, in quanto, in un processo produttivo come quello cartario, esistono diversi fattori che ostacolano la creazione di un modello di riferimento generale e sempre valido.

Tra questi possiamo citare la natura eterogenea dell'impasto, la diversità dei vari ausiliari chimici adottati, le loro quantità, la non trascurabile influenza dei fattori meccanici come le turbolenze in macchina continua, le variazioni di temperatura degli impasti.

Altre fonti di variabilità si possono rintracciare nella variazione del pH e nella variazione di sostanze anioniche interferenti nelle acque di processo a seconda del grado di chiusura del ciclo delle acque di lavorazione.

Non ultima la qualità della materia prima usata, come cellulosa, pasta legno, disinchiostro, fogliacci rilavorati.

In conclusione, possiamo affermare che la misurazione della domanda ionica mediante titolazione polielettrolitica di campioni prelevati dal circuito di testa macchina ci consente diverse possibilità:

1. pianificare una esatta immissione degli ausiliari chimici di processo sia nella linea di preparazione impasti che direttamente nel circuito di testa,.
2. controllare in continuo il dosaggio e quindi ridurre sensibilmente il dispendio. Questo anche al fine di evitare una sovraccaricatura del sistema, che può limitare l'efficienza degli stessi. Soprattutto consente di individuare dei range di domanda di carica all'interno dei quali le prestazioni della macchina continua ne risultano ottimizzate quanto la proprietà superficiale e la qualità della carta prodotta.

6. ADDITIVI CHIMICI

6.1 COADIUVANTI DI RITENZIONE PER FIBRE E CARICHE

Noti comunemente come “ritentivi”, sono prodotti di sintesi a base poliacrilammidica e possono essere cationici/anionici e non ionici. L’aspetto è quello di una polvere bianca igroscopica.

6.1.1 PROPRIETÀ

Sono polimeri di medio/alto peso molecolare sviluppati per incrementare la ritenzione di fibre e di cariche senza pregiudicare la formazione del foglio.

La scelta del ritentivo più appropriato viene effettuata tenendo conto della necessità, del tipo di impianto a disposizione, dell’ambiente in cui si opera, delle materie prime utilizzate.

L’azione della poliacrilammide si esplica mediante l’adsorbimento di parte della sua catena molecolare da parte di una particella dell’impasto (che può essere fibra oppure carica). Il resto della catena molecolare legherà altre particelle dell’impasto così da formare un piccolo fiocco che si legherà quindi ad altri fiocchi formati con lo stesso procedimento.

La poliacrilammide cationica effettua la sua funzione di ritenzione indipendentemente dal pH dell’impasto e non è quindi vincolata alla presenza di allume.

Tuttavia questo sale può, se vogliamo, agevolare il funzionamento del ritentivo in quanto funge da coagulante.

il meccanismo di adsorbimento, nel caso di un prodotto cationico, è assicurato solo dalla differenza di carica.

6.2 SALI DI ALLUMINIO (ALLUME SOLFATO E POLIALLUMINIO CLORURO)

Sono ancora i coagulanti e cationizzanti più economici oggi disponibili in grado di controllare molto bene l’anionicità libera.

A differenza dei polimeri sintetici ad alto peso molecolare sono praticamente privi di capacità fissativa.

Inoltre, influiscono sul pfl, riducendolo.

6.2.1 MECCANISMO DI AZIONE E CRITERI DI DOSAGGIO

Possono essere dosati per controllare l'anionicità libera residua che è sfuggita all'azione dei polimeri sintetici (fissativi), quando vi è l'esigenza di esercitare un'azione di controllo sul pH per evitare di superare un valore di soglia predefinito.

La quantità dosata di fissativo può infatti essere contenuta entro la soglia minima sufficiente per ottenere un abbattimento delle sostanze di disturbo compatibile con un buon andamento della macchina.

PAC e Allume possono oggi essere agevolmente e utilmente dosati in funzione della risposta degli strumenti che misurano in linea l'anionicità libera delle acque di sottotela (per es. MUTEK o KAIJAANI con titolatore).

Possono essere dosati:

- in un unico punto, in tina di miscela dopo i fissativi sintetici e prima dell'amido cationico.
- oltre che in tina, nelle acque di sottotela (1°, 2°, presse ecc.). Questo può diventare anche l'unico punto di dosaggio quando non viene dosato amido cationico in pasta densa.

Insieme ai fissativi sintetici contribuiscono a creare rapidamente nell'impasto le condizioni ideali per la successiva azione dell'amido cationico e/o dei collanti neutri reattivi e del ritentivo.

In MC 3 di Duino l'allume è dosato in tina di macchina, avendo tuttavia altri due eventuali punti di immissione, in aspirazione alla pompa del I° stadio e della fan pump dove viene dosato in avviamento onde permettere una esplicazione più rapida del suo effetto.

Il PAC ha, invece, il suo punto di dosaggio nella tina di recupero dell'acqua delle presse. In questo punto, infatti, viene sfruttata al meglio la capacità coagulante del PAC sulle "peci" che, accrescendosi quindi in dimensioni, riescono ad essere in buona parte bloccate dal successivo filtro piano attraverso il quale transitano tali acque prima di essere mandate verso il sistema di recupero fibre (polidisk).

6.3 FISSATIVI SINTETICI

Si tratta di polimeri cationici a lunga catena molecolare a base di polietilenimmina in grado di:

- fissare le cosiddette sostanze di disturbo solide o colloidali;
- abbassare l'anionicità libera originata dai polimeri solubili. Non hanno influenza diretta sul pH.

Tali fissativi, grazie alla presenza di gruppi idrofobici nella loro catena, presentano un'elevata affinità anche per le sostanze di disturbo non polari.

Le più comuni sostanze di disturbo sono le particelle, idrofobiche e non, provenienti da pasta legno e fogliacci patinati rilavorati.

6.3.1 MECCANISMO DI AZIONE E CRITERI DI DOSAGGIO

Queste sostanze di disturbo, se non sono fissate, tendono infatti ad aggregarsi tra loro fino a formare particelle grossolane incoerenti con il contesto fibroso che danno poi luogo alla formazione di depositi nella macchina continua o difetti sul foglio di carta.

Per ottenere un fissaggio stabile delle sostanze di disturbo occorre che questo avvenga quando le stesse si trovano nella forma più elementare possibile; solo così è possibile ottenere un ancoraggio alle fibre cellulosiche con una elevata resistenza agli sforzi di taglio a cui saranno sottoposte nel tragitto verso la cassa d'afflusso.

La scelta del punto di dosaggio deve garantire anche una rapida distribuzione del fissativo entro la massa dell'impasto.

Una valida soluzione è rappresentata dalla iniezione del fissativo (prediluito con una proporzione di 1 a 100 con acqua) sull'aspirazione della pompa che manda la pasta da trattare in tina di miscela.

Nella MC 3, vengono usati come cationizzanti prodotti della serie dei Catiofast della BASF; come si può vedere dagli schemi riportati in allegato, il loro punto di immissione è sulla aspirazione delle pompe P8, P5 e P7, che dosano in tina di miscela rispettivamente fogliacci, pasta legno e deink.

6.4 COAGULANTI SINTETICI

L'esperienza ha mostrato come l'aggiunta di un coagulante di natura sintetica (polietilenimina) prima dello screen di testa macchina contribuisca in maniera decisa ad una buona ritenzione e ad una buona pulizia della macchina.

Dosato in testa macchina contribuisce a fissare, sia pure tardivamente, le sostanze di disturbo sfuggite al fissaggio precoce con i fissativi polimerici e, più in generale, a migliorare la ritenzione dei fini e delle cariche. Anche la polietilenimina, infatti, abbatta l'anionicità libera senza influenzare il pH.

In MC3 il suo punto di immissione è direttamente sull'aspirazione della fan-pump.

6.5 AMIDO CATIONICO

Scopo principale da conseguire nella fabbricazione della carta è di preparare un contesto fibroso in maniera tale che faciliti un contatto molto stretto tra fibre e fibrille, in modo che si formino i legami idrogeno, che conferiscono resistenza alla carta. I legami tra le fibre possono essere aumentati mediante la raffinazione della pasta oppure immettendo nell'impasto alcuni prodotti che agiscono come "adesivi". Un loro impiego appropriato da risultati migliori, dal punto di vista della resistenza a secco, di una raffinazione spinta.

L'industria cartaria, negli ultimi anni, tende a ridurre la grammatura della carta, specialmente per quella destinata alle pubblicazioni in genere, per venire incontro alle richieste degli editori di riduzione dei costi (ricordiamo che la carta viene venduta a peso...). mantenendo quanto più possibile inalterate le altre caratteristiche.

L'aumento di resistenza allo stato secco è indispensabile anche per le carte piuttosto leggere poiché, se viene abbassata la grammatura e aumentato il contenuto del materiale di carica, (per mantenere l'opacità desiderata), diminuisce inevitabilmente la resistenza. Pertanto, usando additivi per migliorare la resistenza a secco, in maniera da conservare la resistenza delle carte leggere, per fabbricare un foglio equivalente diminuiscono i costi di produzione in quanto sono necessarie meno materie prime fibrose e meno energia per la raffinazione.

Per tali ragioni si cerca di "idratare" la fibra cellulosica con metodi chimici in luogo dei meccanici, impartendo alla superficie delle fibre relativamente poco raffinate, delle caratteristiche colloidali simili a quelle che si ottengono con la raffinazione. Le proprietà fisiche e chimiche di molti adesivi sono simili a quelle delle

emicellulose e il meccanismo della loro azione nella carta può essere considerato simile.

L'aumento di resistenza che si riscontra con il loro uso è dovuto a tre fattori:

- aumento del numero dei legami e quindi dell'area di legame;
- aumento della resistenza di questi legami tra fibra e fibra;
- miglioramento della distribuzione delle fibre con relativa migliore speratura del foglio e minori punte di massima e di minima resistenza.

Aggiunti nell'impasto questi additivi danno una combinazione di proprietà che non è ottenibile con la sola raffinazione, quali resistenza, porosità, stabilità dimensionale, opacità.

L'amido può essere considerato come un alto polimero composto da unità di glucosio; nel granulo esistono due tipi di configurazione della struttura molecolare: una a catena lineare arrotolata detta AMILOSIO ed una a catena ramificata molto più lunga detta AMILOPECTINA.

L'amido è impiegato nella fabbricazione della carta anche per aumentare le proprietà di resistenza come quella allo scoppio, alla trazione, alle doppie pieghe. Questo perché quando alle presse e poi in seccheria nel tessuto fibroso si formano i punti di incrocio tra le fibre e le fibrille, l'amido incrementa di molto il numero e soprattutto la resistenza dei legami idrogeno in questa area di contatto. Inoltre l'impiego dell'amido aumenta la resistenza all'abrasione, aumenta la resistenza allo strappo superficiale, diminuisce le spolvero; c'è infine un miglioramento dell'incarto e della rigidità. Può favorire, inoltre, un miglioramento del grado di collatura.

Il tipo di amido principalmente usato in cartiera è l'amido cationico, ottenuto facendo reagire l'amido nativo con ammine terziarie e quaternarie che, conferendo alla molecola una carica positiva, ne favoriscono l'assorbimento da parte della fibra cellulosica che, in ambiente acquoso, è caricata negativamente.

Tali amidi, oltre ad essere trattenuti in misura superiore, migliorano la ritenzione degli altri additivi come cariche, coloranti, ecc.. In molti casi facilitano il drenaggio consentendo velocità di fabbricazione più elevate.

Ovviamente il grado di cationicità, la qualità e il punto di aggiunta dell'amido sono parametri molto importanti, necessitano di studi accurati e modificati in funzione del risultato che si vuole ottenere.

Quando il ciclo a monte viene correttamente gestito con fissativi e cationizzanti polimerici o a base di sali di alluminio, l'attività dell'amido può essere essenzialmente rivolta all'azione rinforzante e non viene più distratta per fissare e neutralizzare le sostanze di disturbo.

E' utile ricordare che l'amido è sì un ottimo fissativo, ma rispetto ai polimeri sintetici usati come fissativi, la sua azione costa da 2 a 3 volte di più. Inoltre, l'amido non strettamente dosato per dare azione rinforzante (ovvero sopra lo 0,4-0.6%) tende inevitabilmente a infragilire la carta, riducendone la resistenza alla lacerazione.

Nella scelta del grado di "cationicità", ovvero del suo grado di sostituzione, si deve tener presente che un impasto pretrattato con fissativi e sali di alluminio si trova con una ridotta anionicità libera e pertanto un amido troppo cationico, oltre a rappresentare un inutile maggior costo, limita la quantità impiegabile ed aumenta il rischio di mancato fissaggio dello stesso (ciò appare con particolare evidenza nelle carte senza legno).

Operando, quindi, come detto a proposito di fissativi e sali di alluminio, la quantità dosata viene variata solo in funzione di incrementare o ridurre la resistenza.

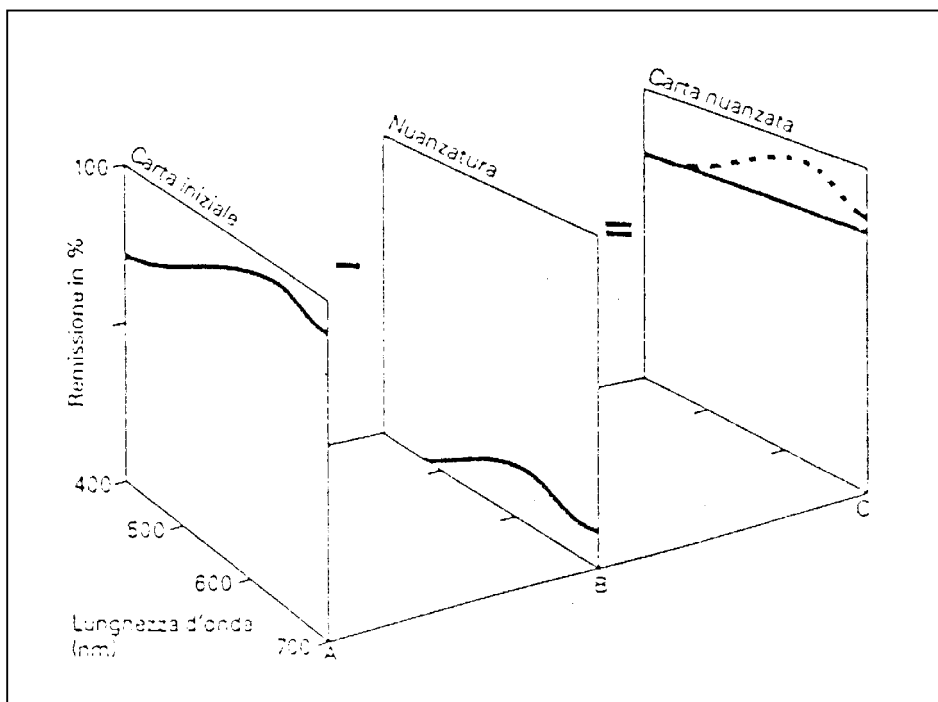
Il punto di immissione dell'amido cationico in MC 3 a Duino è la tina di miscela.

6.6 COLORANTI E CANDEGGIANTI OTTICI

La cartiera di Duino non fabbrica carta colorata ma produce carta bianca; il grado di bianco riveste, quindi, un ruolo importante in quanto da esso dipende il contrasto dell'inchiostro e la purezza dei colori, di stampa. Quindi, noi procediamo alla cosiddetta nuanzatura della carta.

La complementarietà dei colori e la loro proprietà di estinguersi a vicenda vengono sfruttate per migliorare il grado di bianco della carta. La cellulosa e le paste legno si posizionano sul diagramma cromatico su una dominante gialla. Aggiungendo piccole quantità di un colorante blu-violetto complementare al giallo, la tonalità gialla si estingue assorbendo una parte di radiazioni complementari rosse/arancio/gialle, il campione apparirà più bianco e le coordinate cromatiche saranno più prossime al punto acromatico.

L'azzurraggio avviene, quindi, per assorbimento di luce diffusa riflessa, di modo che la carta non apparirà più bianca ma, nei casi più favorevoli, di un grigio molto chiaro. Tale risultato è apprezzabile in quanto l'occhio preferisce un bianco grigio o un bianco-celeste ad un bianco-giallo.

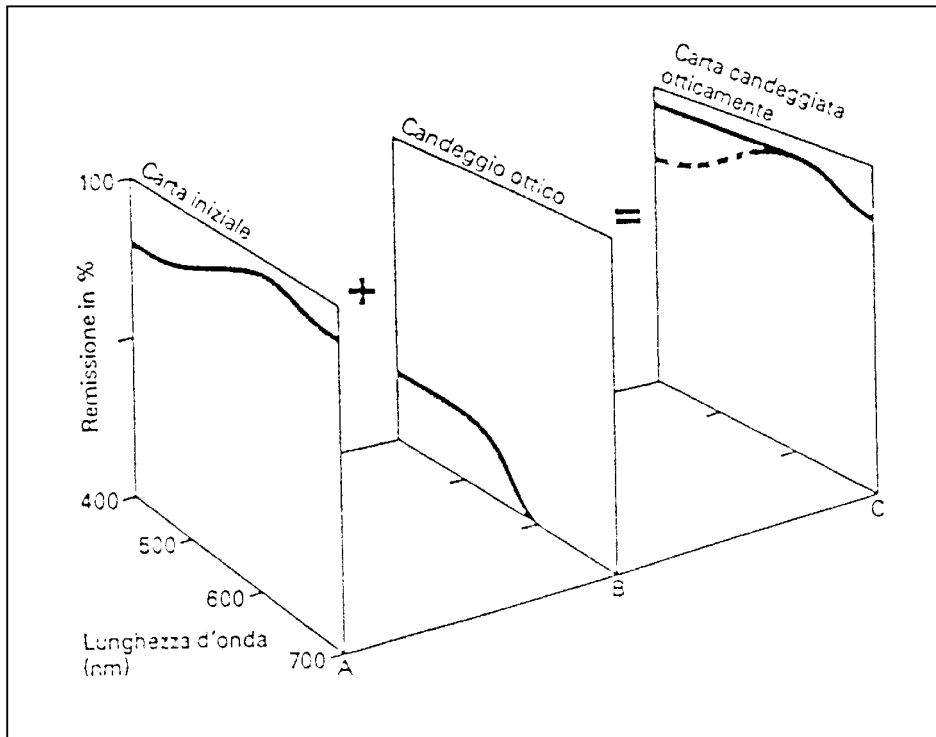


Effetto della nuanzatura:

- A. curva di riflessione della carta giallastra iniziale;*
- B. curva di riflessione del nuanzante;*
- C. curva di riflessione finale della carta.*

6.6.1 CANDEGGIANTE OTTICO

Con i candeggianti ottici lo squilibrio, presente nella curva spettrale della luce diffusa riflessa dalla carta, viene corretto non togliendo alla luce diffusa riflessa il suo eccesso di giallo, ma aggiungendo il blu-violetto mancante.



Effetto candeggio ottico:

- A. curva di riflessione della carta giallastra iniziale;*
- B. curva di emissione del candeggiante ottico;*
- C. curva di riflessione ed emissione della carta candeggiata otticamente*

I candeggianti ottici sono delle sostanze fluorescenti, della classe dello stilbene, incolori o leggermente colorati, aventi la proprietà di assorbire l'energia dei raggi ultravioletti, invisibili, e di trasformarla parzialmente in colore, ma soprattutto in luce visibile sottoforma di emissione di raggi blu-verdastri o blu-violacei.

In questo modo si ottiene, oltre all'eliminazione dell'effetto giallognolo, anche un contemporaneo aumento di chiarezza, perché una carta tinta con gli sbiancanti ottici riflette più luce visibile di quella riflessa dalla stessa carta non tinta.

Il bianco dato da questi coloranti è però funzione della quantità di raggi ultravioletti della sorgente luminosa sotto la quale si esamina una carta; sono ricche di radiazioni ultraviolette la luce del giorno, la lampada allo xeno, la luce di Wood, mentre ne è povera la lampada a filamento.

Il candeggiante ottico è sensibile, per la sua anionicità, al pH e al solfato di alluminio. In caso di candeggio in massa, ai fini di ottenere il miglior grado di bianco e la miglior resa dal candeggiante, è importante un'opportuna scelta della materia prima. Più la pasta è bianca più i candeggianti ottici sono efficaci. In ogni caso le sostanze che assorbono radiazioni ultraviolette perturbano l'azione del candeggiante ottico. E' noto che la lignina assorbe radiazioni ultraviolette pertanto l'azione dell'ottico è scarsa in presenza di cellulosa non bianchite e pasta legno.

Anche gli ausiliari possono avere la loro influenza; tra questi il biossido di titanio ne pregiudica fortemente l'efficacia in quanto possiede un elevato assorbimento di U.V. In ogni caso tutte le cariche provocano un calo di resa dell'ottico dovuto al loro potere coprente. Questo perché quando una carta è caricata, l'opacità della carica fa sì che solo gli strati superficiali del foglio siano interessati alla re-emissione luminosa. Anche l'impiego di colla e prodotti cationici per la ritenzione e per la resistenza a umido, possono ridurre sensibilmente l'efficacia del candeggiante.

Questo è dovuto sia al tono quasi sempre giallastro di tali resine, sia al fatto che, essendo cationiche, interferiscono con i candeggianti ottici impedendone il fissaggio diretto sulle fibre (fenomeno simile si riscontra con il solfato di alluminio).

6.7 Colla

Per collatura si intende l'operazione avente lo scopo di conferire alla carta resistenza alla penetrazione dei liquidi e renderla idonea a ricevere la scrittura o la stampa.

Trattando noi di collatura in massa, possiamo dire che viene effettuata per limitare il grado di penetrazione dell'acqua all'interno della carta durante la fase della patinatura, con l'ausilio di prodotti specifici: praticamente si cerca di trasformare la superficie idrofila delle fibre in una superficie più o meno idrofoba.

La carta non è semplicemente un intreccio di fibre, cioè costituita da uno scheletro cellulosico per sua natura idrofilo, ma è invece, un sistema a due fasi dove i pori e i vuoti tra le fibre giocano una parte importante per la proprietà di permeabilità. Quindi la distinzione tra assorbimento tramite pori e assorbimento tramite fibra è molto importante nel caso di carte collate; in queste, se ben collate, il liquido non può entrare nei sistema poroso e quindi il suo assorbimento può avvenire solo mediante diffusione e rigonfiamento dell'intreccio fibroso vero e proprio.

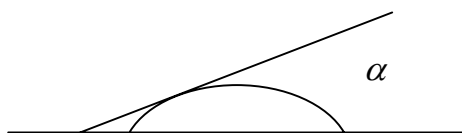
6.7.1 GRADO DI PENETRAZIONE

Le sue variabili sono i capillari e la bagnabilità o angolo di contatto (principio fisico che regola la collatura).

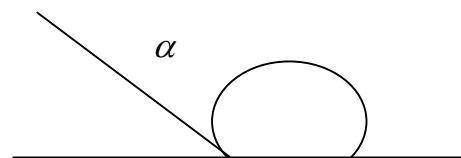
Grado di penetrazione

Le variabili sono:

- capillari
- bagnabilità o angolo di contatto



$\alpha < 90^\circ$
alta bagnabilità



$\alpha > 90^\circ$
bassa bagnabilità

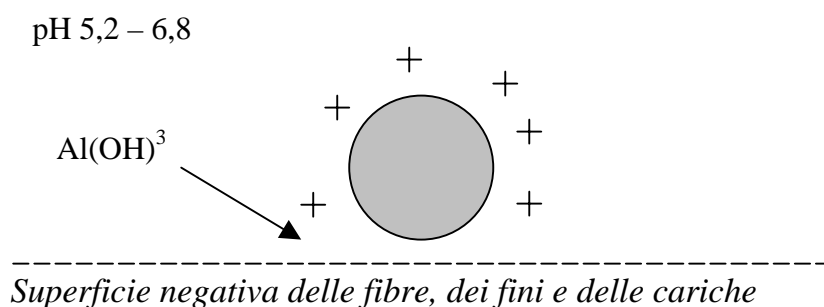
La collatura può avvenire in ambiente acido o neutro alcalino. Noi tratteremo solo di questo secondo aspetto.

I collanti si possono dividere in due categorie:

- collanti reattivi, che si fissano sulle fibre mediante un effettivo legame chimico, usati in massa.
- collanti non reattivi, che si fissano sulle fibre fisicamente mediante un meccanismo elettrocinetico e vengono di solito applicati in superficie con pressa collante.

Per i collanti reattivi la reattività è determinata dal legame covalente che si forma tra il collante e la cellulosa. Ma per formare questo legame, tali composti organici idrofobi non ionici, che non sono solubili in acqua, devono essere resi compatibili con il sistema acquoso, emulsionandoli con agenti disperdenti e stabilizzanti. Facendo uso di stabilizzanti cationici, le particelle emulsionate assumono una carica nettamente positiva che da poi vita ad un vero e proprio meccanismo di ritenzione. Una volta che le particelle di collante sono trattenute sulla superficie delle fibre, esse si spandono sulle stesse durante la fase di essiccazione, formando uno strato monomolecolare che, a questo punto, reagisce con la cellulosa, conferendo alla carta la proprietà collante.

Emulsione cationiche: ancoraggio alla fibra

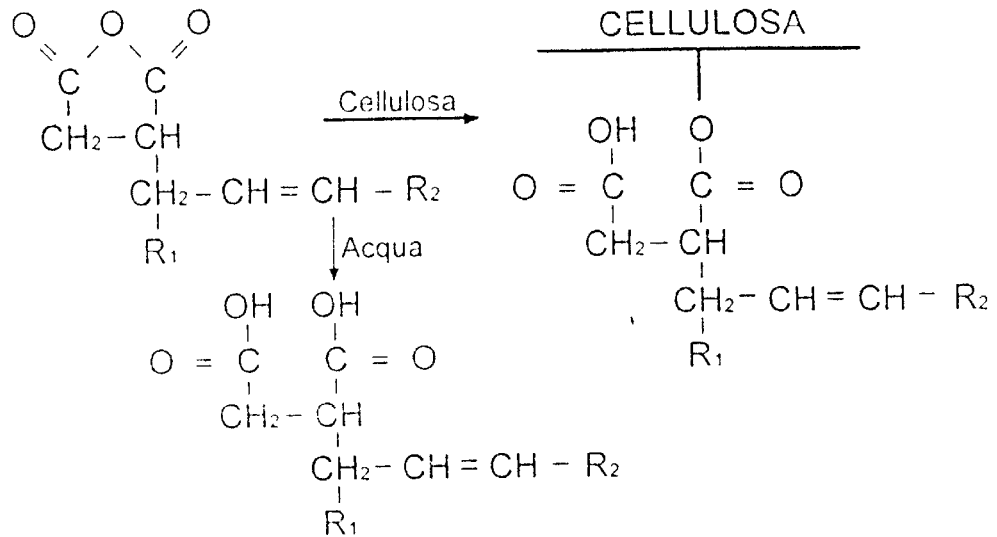


Quindi, uno dei motivi dell'elevata efficienza e perciò delle basse percentuali di impiego, è dato appunto da questo rivestimento molecolare.

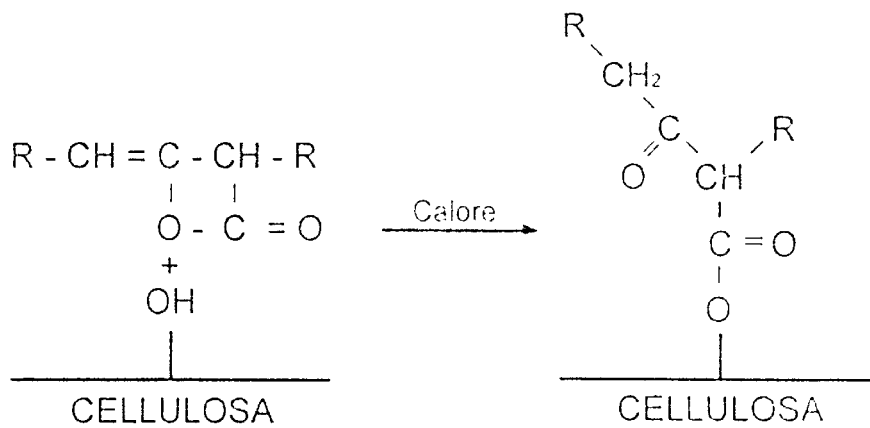
La collatura in ambiente alcalino/neutro, oltre ai migliori effetti collanti, porta anche ad altri vantaggi:

1. Possibilità dell'impiego del carbonato di calcio, carica molto bianca, di buon potere opacizzante, di costo concorrenziale rispetto al caolino, che facilita il drenaggio sulle tele e permette un migliore essiccamento del foglio in seccheria con risparmio di energia. Il carbonato non è impiegabile in ambiente acido in quanto, trasformandosi in solfato di calcio solubile, libera anidride carbonica che forma schiuma, dannosa per il foglio di carta.
2. Notevole possibilità di riciclo di carta patinata, per la quale si usa sempre più del carbonato come pigmento.
3. Maggiore resistenza meccanica della carta (a parità di raffinazione e di impasto) rispetto a carta collata, per esempio, con colofonia (poiché in ambiente alcalino/neutro le fibre rigonfiano maggiormente con incremento dell'area superficiale e con più possibilità di legame tra le fibre stesse). Inoltre, si impiegano quantità minori di sostanza collante rispetto ad una collatura classica in ambiente acido, per cui si avranno meno interferenze nei legami tra le fibre.
4. In conseguenza della maggior resistenza del foglio, si possono usare fibre più corte e meno costose, oppure una quantità superiore di materiale di carica, o, infine, ridurre la grammatura.
5. Risparmio di energia nella raffinazione, poiché le fibre si raffinano più facilmente in ambiente alcalino.
6. Minor corrosione degli impianti.
7. Tra i collanti reattivi sintetici, quello più usato è il dimero AKD dell'alchichetene, insieme all'anidride alchenilsuccinica ASA.
8. Per un impiego ottimale dell'AKD le condizioni di pH sono fra 7 e 8 con tollerabilità da 6,5 a 8,5.
9. A Duino la colla viene immessa in tina di miscela.
10. Da rimarcare il fatto che la colla necessita di un tempo di maturazione (normalmente a temperatura ambiente di 20°/25°C sono necessarie circa 24 ore) affinché possa sviluppare totalmente le sue potenzialità.

ASA



AKD



6.8 ANTISCHIUMA

Il più conosciuto ed evidente effetto dell'aria nell'industria della carta è la schiuma superficiale e con essa i problemi annessi. Quando una bolla d'aria riesce, infatti, a raggiungere la superficie del liquido che l'ingloba, si presenta in condizioni di facile rottura, ma con il procedere del flusso, il fenomeno tende a diminuire aumentando sempre più la stabilizzazione, con conseguente formazione di schiuma superficiale. Durante la fase di migrazione verso la superficie, la bolla d'aria diventa veicolo di trasporto di peci, pigmenti, fini e sporco in generale, poi concentrato sulla superficie della schiuma formatasi. Questa concentrazione di impurità porta inevitabilmente alla formazione di depositi sulle pareti delle tine e delle tubazioni del ciclo produttivo, con conseguenze deleterie sulla carta quando vengono rilasciati (macchie/buchi/rotture).

Inoltre, la presenza d'aria nell'impasto crea un effetto cuscino nei confronti delle lame dei raffinatori, portando a tempi di raffinazione più lunghi del previsto.

Nella fase di formazione della carta, le bolle d'aria hanno un impatto negativo sul drenaggio in quanto tendono ad esercitare un effetto tappo sugli spazi esistenti tra le fibre.

Sul prodotto finale l'aria non eliminata provoca piccoli fori con conseguente aumento della porosità della carta e generalmente diminuzione del liscio e delle resistenze meccaniche.

L'introduzione di mezzi meccanici sempre più adatti alle esigenze specifiche consentono, durante le fasi di preparazione, di ottenere impasti con sempre meno aria inglobata (DECULATOR).

Comunque, l'uso di prodotti chimici viene abitualmente favorito, in quanto l'introduzione di nuovi e sofisticati mezzi sarebbe per molti utilizzatori un costo difficile da ammortizzare.

I disaeranti più usati in cartiera sono di due categorie:

- abbattischiuma
- antischiuma

L'abbattischiuma è un tensioattivo con caratteristiche proprie più forti rispetto a quello che ha consentito la formazione di schiuma; di conseguenza la sua presenza nell'interfaccia gas-liquido, produce variazioni sostanziali sulle tensioni superficiali, con relativa diminuzione dello spessore del film delle bolle e quindi una sua facile rottura.

L'antischiuma aggredisce invece la schiuma prima che questa abbia raggiunto la sua stabilità.

Entrambi i prodotti, per una buona efficienza, devono avere particolari proprietà come:

- bassa tensione superficiale;
- insolubilità in acqua accompagnata da una buona disperdibilità.

Un buon antischiuma deve riuscire ad essere efficace sia contro la schiuma superficiale che quella inglobata, più fastidiosa, dannosa e difficile da eliminare.

Normalmente sono composti da alcool grasso etossilato (composti idrossilici-alifatici a base olio emulsionati in acqua) oppure miscela di esteri-eteri grassi e alcoli grassi sintetici.

Il loro scopo è ovviamente quello di eliminare rapidamente aria e, allo stesso tempo, mantenere un efficace effetto preventivo nei suoi confronti. Inoltre, devono dare la garanzia di compatibilità con gli altri prodotti in uso nell'impasto, onde evitare interferenze sul prodotto finale.

A Duino il suo punto di immissione è direttamente nelle acque di sottotela ed in aspirazione alla pompa del 1° stadio.

6.9 BIOCIDI E ANTILIMO

I depositi in un ciclo di cartiera possono derivare sia da sostanze inorganiche che organiche; le prime possono derivare da meccanismi diretti (quali sedimentazione, accrescimento, flocculazione, precipitazione) o da meccanismi indiretti (quali la coalescenza, e la agglomerazione) mentre le seconde possono essere inerti (asfalto), attive (dove c'è un batterio che si riproduce) e partecipi (es. l'amido che viene mangiato dai batteri).

La formazione e l'accrescimento di un deposito dipende da numerosi fattori ed inoltre, in fase di maturità, un deposito può generare altri depositi (cioè il deposito si accresce fino al punto di rompersi).

Le matrici dei depositi possono essere organiche, inorganiche o miste. Un deposito può generare indifferentemente altri depositi di matrice inorganica e/o organica e/o mista.

La presenza di depositi può innescare tutta una serie di problematiche, che possono andare dalle anomalie di produzione, la quale può essere sospesa (nel caso di tele e feltri che si sporcano, quindi si rende necessario la fermata della macchina continua per pulire); ridotta, oppure può presentarsi fuori specifica.

Si può generare quindi un aumento del carico di lavoro sia dal punto di vista manutentivo che operativo e di esercizio. Da ciò un aumento dei costi per la manutenzione e la produzione.

Tra le cause primarie per la formazione di depositi abbiamo:

- fluttuazioni dei parametri di esercizio (temperatura, pH, tempo di maturazione,...)
- impropria ritenzione (se c'è una buona ritenzione di solidi si ha una macchina più pulita e il ciclo rimane più scarico).
- fenomeni di sporco (che solitamente è inutile andare a ricercare: conviene fermare e pulire).
- Fenomeni di corrosione (creati generalmente dalla presenza di materiali di genere diverso, dalla presenza di correnti galvaniche, dall' accumulo localizzato di sporco, ...).

Tra gli effetti primari abbiamo buchi, rotture, perdita di capacità produttiva, perdita di qualità, ostruzioni, corrosione ed erosione.

RIMEDI: possono essere meccanici (filtri), fisici (pastorizzazione), chimico-fisici (chiarificatori) e chimici. Questi ultimi possono essere di manutenzione a macchina ferma che di prevenzione a macchina in esercizio.

Tra i chimici di manutenzione ci sono i lavaggi, acidi e basici, di feltri, tele, tubazioni, parti ed apparati del ciclo di M C.

Tra i chimici di prevenzione ci sono i lavaggi chimici in continuo di tele e feltri.

Ci sono poi i trattamenti preventivi biologici, che possono essere:

1. sanificanti (es. clorazione, per bruciare tutte le sostanze organiche e quindi ridurre la quantità di batteri apportati al ciclo);
2. preservanti (su carbonati, caolini e patine, per conservare le caratteristiche chimico/fisiche costanti e così mantenere la popolazione dei batteri al di sotto di una certa soglia);
3. antilimo (per limitare la presenza di batteri limogeni che nel ciclo di cartiera hanno alta capacità di colonizzare);
4. ossidanti (da allegare ai sanificanti: ossidano tutto anche sostanze organiche non batteriche).

Gli antilimo, i biocidi e biostatici (che mantengono statica la concentrazione dei batteri) sono usati generalmente nelle acque in ingresso, in quelle in uscita, in M.C.,

nelle patine, nei pigmenti sluny, negli additivi organici (amido e polimeri), nei fogliacci (che sono un punto cardine per l'aumento della popolazione batterica).

In M.C. 3 di Duino, in particolare, questi prodotti vengono dosati con punti di immissione direttamente nelle acque del sottotela, nella tina di raccolta fogliacci patinati, nella tina di raccolta delle acque superfiltrate e nella tina di miscela.

7. CARICHE MINERALI

La cellulosa da sola non è in grado di rispondere a tutti i requisiti richiesti dall'utilizzo finale. Per questo motivo si aggiungono all'impasto i materiali di carica, i quali apportano bianchezza, opacità, inerzia, tatto, stampabilità, peso e, soprattutto, moderano il costo (la carica costa meno della fibra e le carte caricate lasciano evaporare l'acqua più velocemente in seccheria). Le caratteristiche che una carica minerale deve avere sono: grado di bianco, opacità, buon potere coprente, finezza, insolubilità in acqua, inerzia chimica, resa elevata, non abrasività, economicità, lucidabilità, resistenza alla luce.

Per contro un impiego non appropriato delle cariche può causare alcuni difetti. Tra i maggiori il doppio viso del foglio, la diminuzione di rigidità e delle resistenze meccaniche (perché le cariche sono dannose per la formazione dei legami tra le fibre), diminuzione del grado di collatura (perché le materie di carica adsorbono una parte della materia collante sottraendola alle fibre), lo spolvero, l'usura prematura successivamente, della forma stampante. Tra le principali cariche minerali usate, la migliore è il caolino, seguito dal carbonato di calcio, biossido di titanio, talco, solfato di calcio.

A Duino la regolazione delle ceneri viene effettuata con l'uso di caolino e il punto di immissione della carica minerale è la tina di miscela.

8. DATI SPERIMENTALI

Per dare un esempio pratico dell'influenza dell'anionic trash sull' andamento della macchina continua si è deciso di correlare i valori di ritenzione (che è uno dei parametri di processo fondamentali nell'industria cartaria) con i valori di richiesta cationica in cassa d'afflusso.

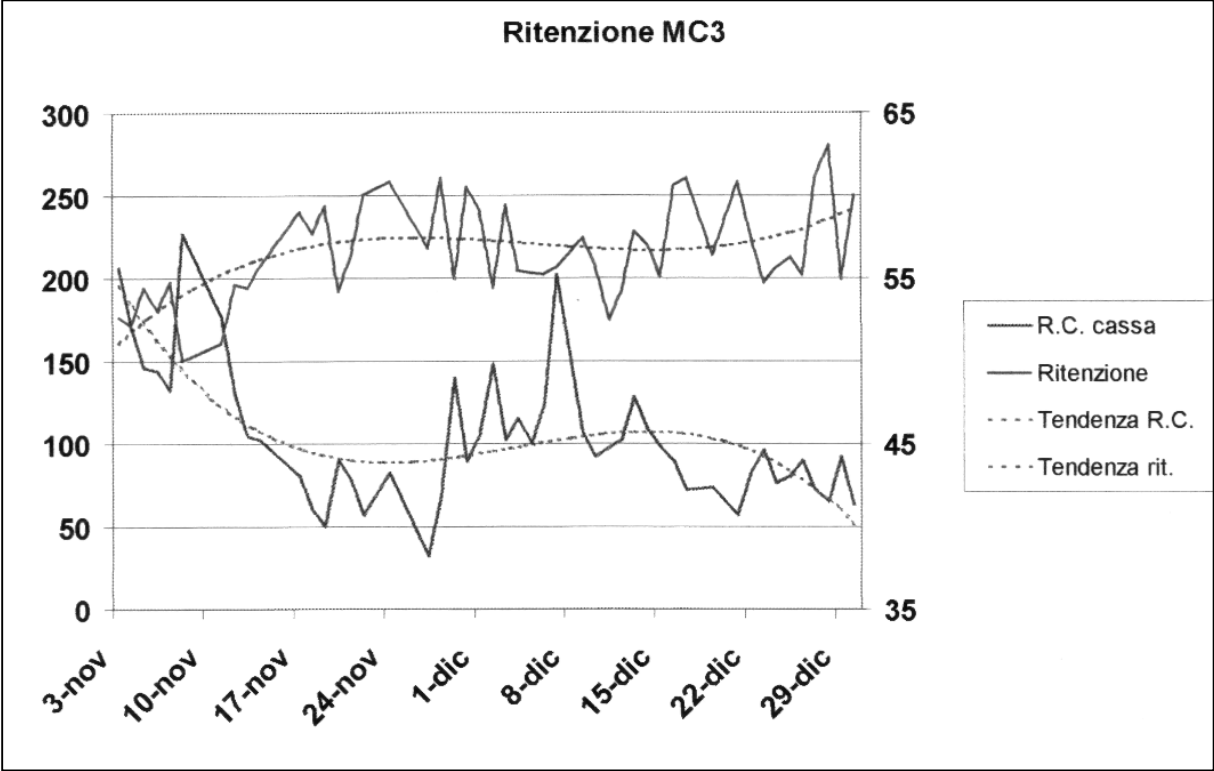
A questo scopo vengono riportati nel grafico della pagina seguente i dati relativi a prelievi effettuati nell'arco di due mesi sulla macchina continua 3 di Duino, periodo nel quale la produzione è rimasta sostanzialmente costante per tipologia di prodotto e condizioni di produzione (velocità di macchina, tipo di tele di formazione, tipologia e quantità dosata di ritentivo,...)

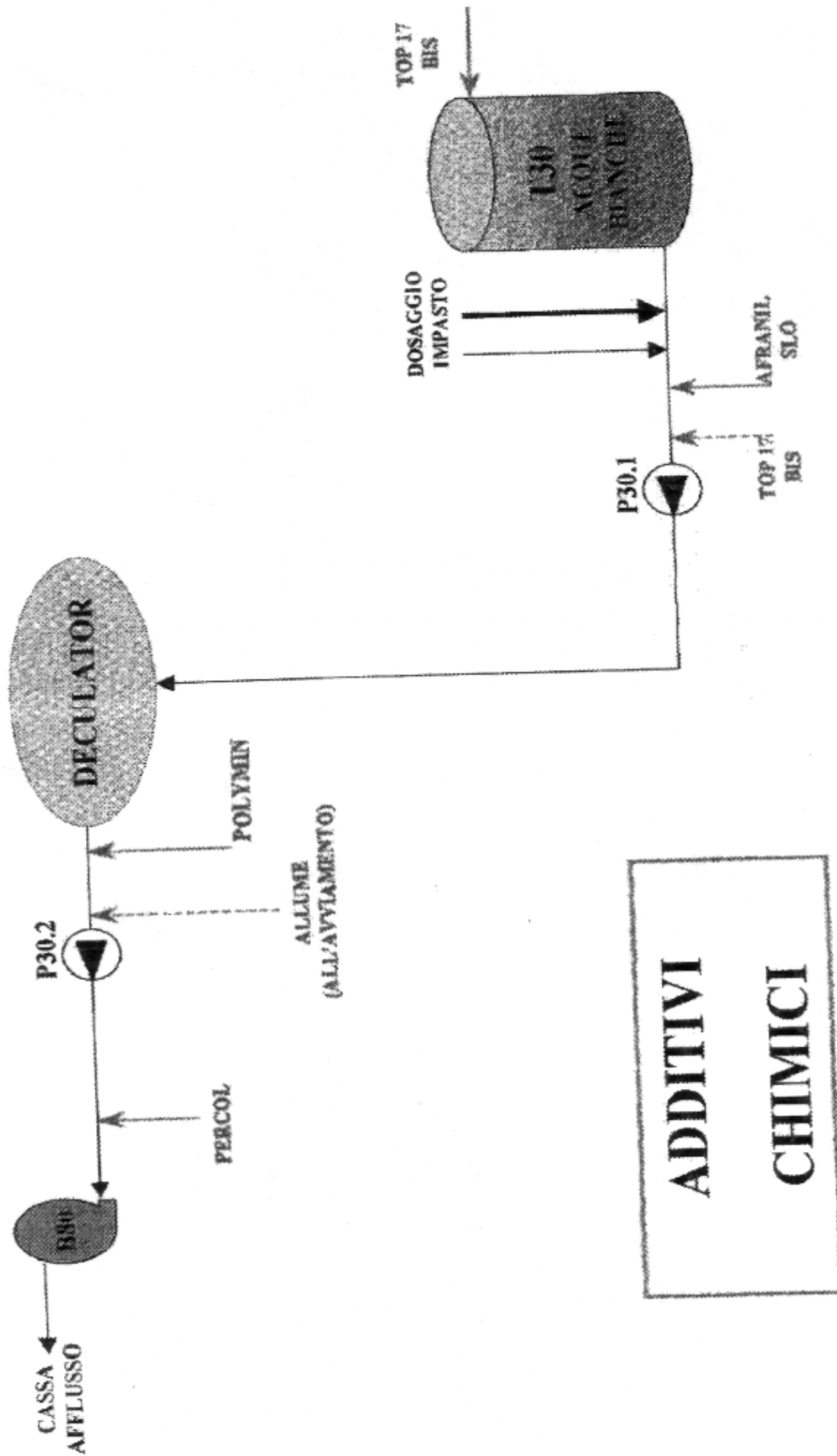
Dai dati (ed in particolare dalle linee di tendenza, che interpolano i dati in modo da renderli maggiormente leggibili) si nota come vi sia una correlazione piuttosto netta tra i valori di richiesta cationica (e quindi di anionicità libera) in cassa d'afflusso ed i valori di ritenzione: quando il valore di richiesta cationica aumenta la ritenzione diminuisce e viceversa.

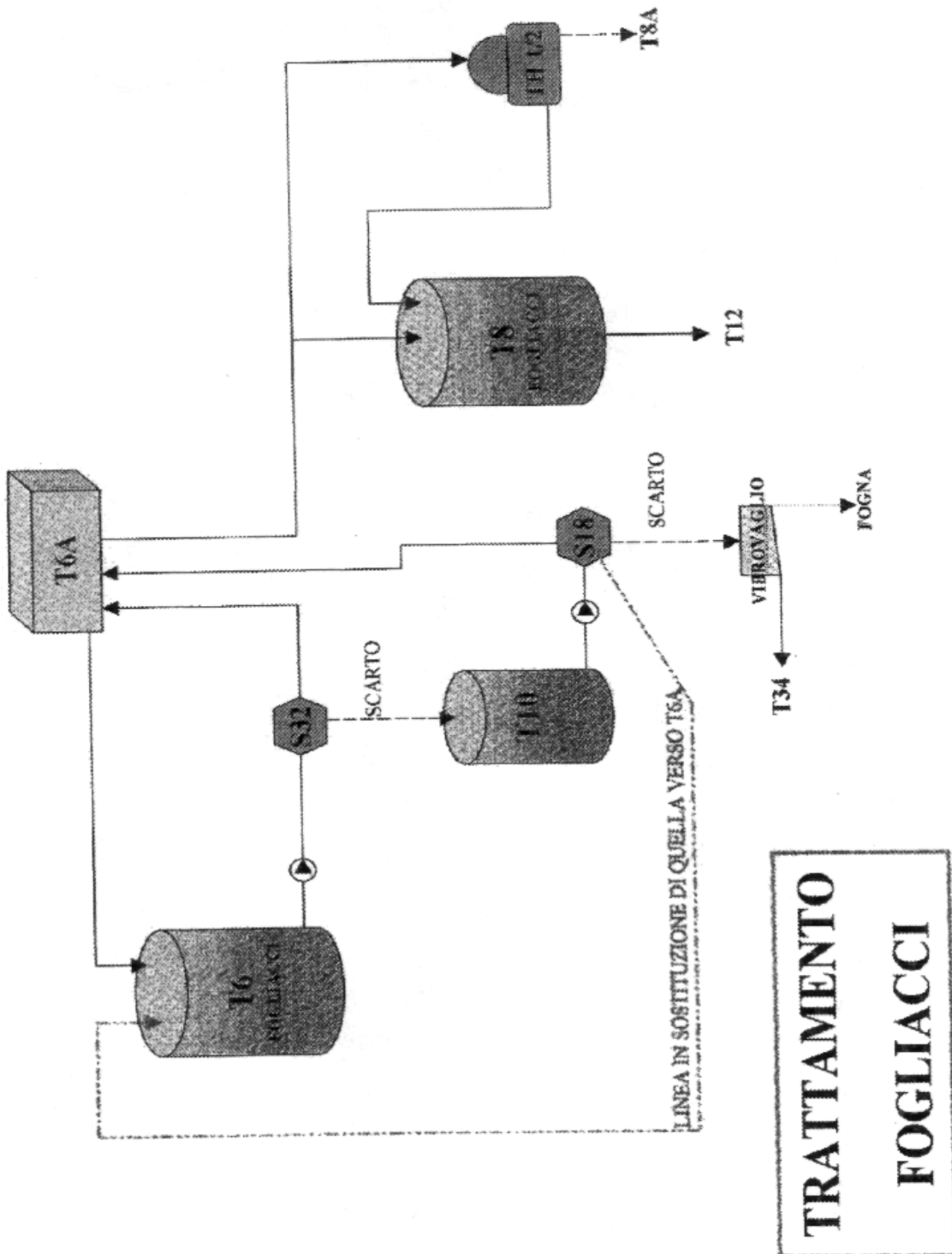
Si è anche però potuto verificare, su un campo di dati molto più vasto di quello qui presentato, che non è vero che tanto più basso è il valore di anionicità libera tanto maggiore è la ritenzione, in quanto scendendo troppo con il primo anche la ritenzione scende: esiste cioè un range di valori di richiesta cationica all'interno del quale, a parità di altre condizioni, si ottengono valori di ritenzioni ottimali, mentre all'esterno di esso la ritenzione scende.

L'esperienza sviluppata negli ultimi 4 anni su questa macchina continua ci ha insegnato che la maggiore influenza sulla ritenzione (e sulla macchinabilità in generale) è dovuta all'anionicità libera proveniente dai fogliacci patinati piuttosto che quella proveniente dalla pasta legno; in particolare questo si nota con i fogliacci patinati con patine per stampa roto-offset, molto più ricche di lattice rispetto alle formulazioni per il rotocalco.

Valori elevati di ritenzione ed una buona macchinabilità sono il frutto, come si è visto nei capitoli precedenti, di molte variabili e quindi è necessario tenere sotto controllo tutti i fattori che vanno ad influire sul delicato equilibrio del ciclo di testa macchina. L'esperienza del conduttore diventa a questo punto fondamentale per poter interpretare correttamente i dati che il laboratorio fornisce, legandoli opportunamente con le condizioni operative in modo da avere un quadro completo e veritiero sullo stato dell'impasto e del ciclo costante.





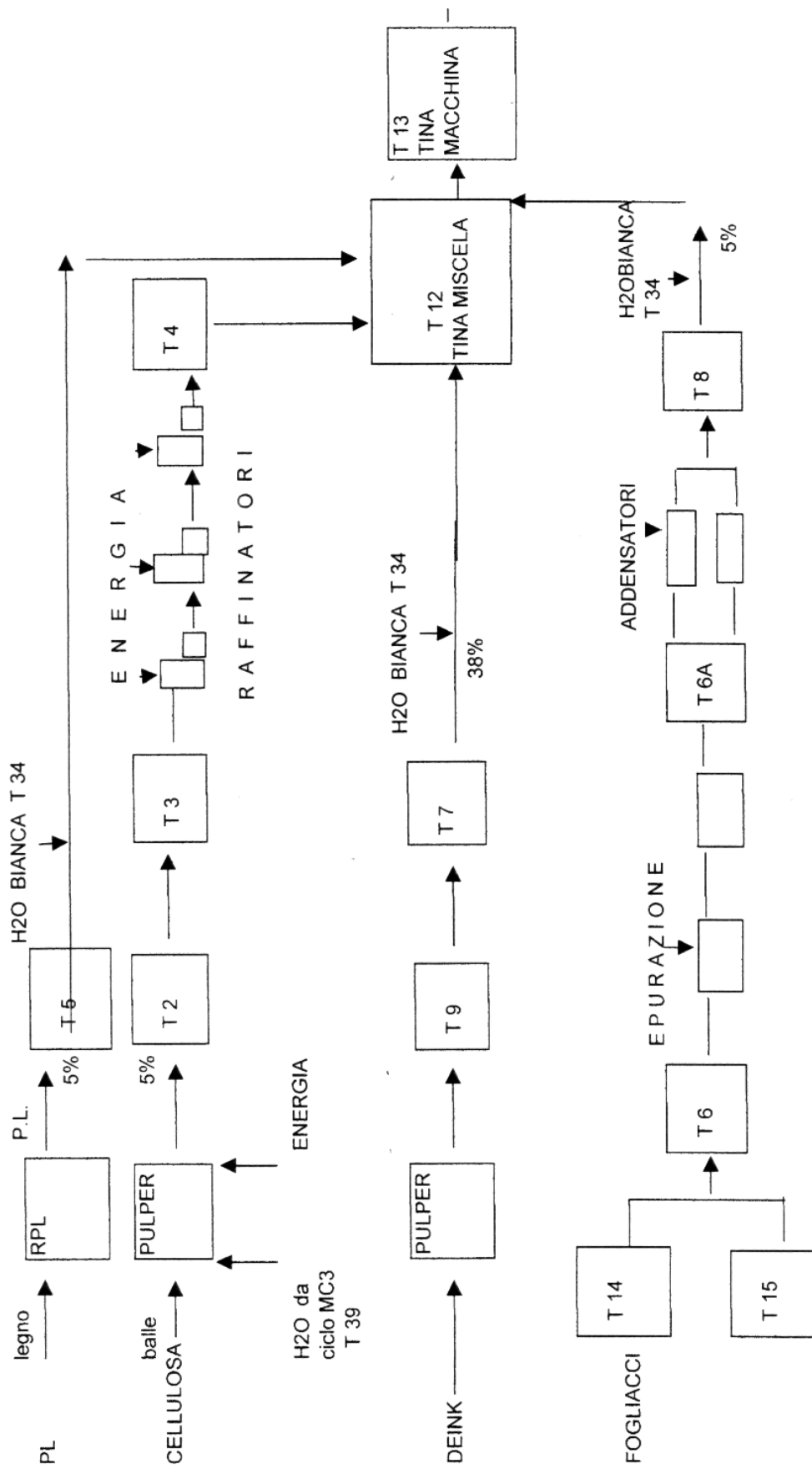


VALORI INDICATIVI RICHIESTA CATIONICA IMPASTI

T8	POT	RC
	100 ÷ 150	50 ÷ 80

T5	POT	RC
	100 ÷ 200	400 ÷ 600

CE	POT	RC
	50 ÷ 150	40 ÷ 90



BIBLIOGRAFIA

- **Introduzione alla fabbricazione della carta** – Aticelca
- **La tecnologia cartaria** – Aticelca
- **Dispensa sui prodotti chimici (Ondeo-Nalco)** – fornita ing. R. M. Cieri
- **Dispensa sulla colorazione della carta e candeggio ottico** – dott. Bruno Perini
- **Dispense sui prodotti chimici** – fratelli Lamberti
- **Note su additivi chimici** – BASF
- **Note su materiali collanti** – Azkonobel
- **Dispense corsi per assistenti di produzione** – Cartiere Burgo di Duino
- **Tesi di laurea ing. Carlo Codermazzi**
- **Dispense di chimica** – prof. Scandolara Franco