

Influenza dei trattamenti di ritenzione sulle prestazioni della macchinabilità

**Buttiglione
Crescimanni
Mario**
(Cardella)

Relazione finale
7° Corso di Tecnologia per tecnici cartari
1999 / 00



**Scuola Interregionale
di tecnologia
per tecnici Cartari**

Via Don G. Minzoni, 50
37138 Verona

1 - Introduzione

2 - Aspetti della chimica dei colloidi: importanza nella fabbricazione della carta

- 2.1 - Definizione di chimica in cartiera
- 2.2 - Specie presenti in un impasto nella fabbricazione della carta
- 2.3 - Interazioni importanti tra i componenti di un impasto
- 2.4 - Forze intermolecolari nella parte umida
- 2.5 - Lo stato colloidale
- 2.6 - Sistemi di classificazione nella chimica colloidale
- 2.7 - Carica superficiale
- 2.8 - importanza del doppio strato elettrico
- 2.9 - Aggregazione e stabilizzazione di una dispersione idrofobica
 - 2.9.1 - Coagulazione per dispersione di carica

3 - Metodi di misura della carica colloidale di un impasto

- 3.1 - Carica superficiale su fibre e sui fini
- 3.2 - Il potenziale zeta di particelle disperse
- 3.3 - Misura del potenziale zeta di particelle sospese in un impasto
- 3.4 - La micro-elettroforesi
- 3.5 - Il veicolo del potenziale zeta
- 3.6 - Strumentazione per la misura della micro-elettroforesi
- 3.7 - Considerazioni pratiche nella misura di micro-elettroforesi
- 3.8 - Potenziale di corrente
- 3.9 - Considerazioni pratiche che riguardano le misure del potenziale di corrente
- 3.10 - Le misure di corrente AC
- 3.11 - Comparazione tra i tre vari metodi di rilevamento
- 3.12 - Titolazione dei colloidi
- 3.13 - Determinazione della domanda cationica ed anionica dissolta
- 3.14 - Applicazione delle misure di carica on-line

4 - Proprietà dei composti di alluminio

- 4.1 - Introduzione
- 4.2 - Differenti composti di alluminio usati nella fabbricazione della carta
- 4.3 - PAC

5 - Aspetti colloidali: aggregazione dei fini e flocculazione

- 5.1 - Introduzione
- 5.2 - Ritenzione dei fini
 - 5.2.1 - Introduzione
 - 5.2.2 - Definizione di ritenzione
 - 5.2.3 - Meccanismo di ritenzione primario
- 5.3 - Intrappolamento meccanico o filtrazione dei fini per la formazione del foglio
- 5.4 - Introduzione all'aggregazione colloidale dei fini
- 5.5 - Valutazione di laboratorio delle interazioni colloidali di un impasto
 - 5.5.1 - Additivi chimici per promuovere le interazioni colloidali dei fini
- 5.6 - Interazioni generali tra fibra e polielettroliti
- 5.7 - Meccanismo di aggregazione dei fini
- 5.8 - Neutralizzazione della carica

- 5.9 - Eterocoagulazione
- 5.10 - Patching
- 5.11 - Flocculazione per ponte
- 5.12 - Flocculazione per reticolo
- 5.13 - Effetto della gestione dei fini sulla ritenzione
- 5.14 - Flocculazione delle fibre
- 5.15 - Coadiuvanti della formazione
- 5.16 - Flocculazione delle fibre mediante coadiuvanti della ritenzione

6 - Studio sulla Domanda Cationica dissolta (DCD)

nel circuito di testa macchina MC4

- 6.1 - Conduzione delle prove
- 6.2 - Andamento della DCD in tina di macchina
 - 6.2.1 - Produzione di medium
 - 6.2.2 - Produzione di uso semichimica
- 6.3 - Andamento della DCD nel circuito breve di testa macchina
 - 6.3.1 - Variazione della DCD al variare del dosaggio di PAC
- 6.4 - Eventuale relazione tra DCD nel circuito di testa macchina e produttività
- 6.5 - Conclusioni

1. INTRODUZIONE

Gli aspetti economici ed ecologici rendono sempre più necessario, per la fabbricazione della carta, il ricorso a processi in ambiente neutro senza l'impiego di allume.

Queste nuove condizioni di processo, se da un lato presentano i sopracitati vantaggi, dall'altro sono tipicamente afflitte da problemi causati dai cosiddetti rifiuti anionici. Considerato, che i circuiti di acque chiare sono in costante riduzione, queste sostanze indesiderate vengono a trovarsi in concentrazioni sempre crescenti.

Queste scorie anioniche entrano nelle acque di processo principalmente attraverso le materie prime impiegate (legno sfibrato, cellulosa chimica e carta da macero). Anche gli additivi anionici hanno un effetto deleterio sulla qualità della carta neutralizzando gli additivi cationici e dando luogo a reazioni indesiderate.

In casi estremi ciò comporta la formazione di agglomerati che si depositano nelle tubazioni ed in varie parti dell'impianto e di conseguenza una più frequente manutenzione oltre a macchie o buchi nel prodotto finale.

La seguente trattazione riguarda l'analisi degli aspetti colloidali, di un impasto proveniente da macero e l'influenza che questi hanno sulla ritenzione e sulla macchinabilità della continua.

La sperimentazione eseguita alla Cartiera Modesto Cardella S.p.A. di Lucca, ha permesso di verificare il comportamento delle sostanze colloidali presenti nel circuito di testa macchina, la loro risposta all'aggiunta di Policloruro di Alluminio. Inoltre si è verificato se ed in che misura la presenza di tali sostanze colloidali potesse influire sulla caratteristica meccanica del prodotto finito.

2. ASPETTI DELLA CHIMICA DEI COLLOIDI: IMPORTANZA NELLA FABBRICAZIONE DELLA CARTA

2.1 DEFINIZIONE DI CHIMICA IN CARTIERA

La Chimica della fabbricazione della carta può essere definita come la chimica superficiale colloidale dei componenti di un impasto per formazione di carta. Per dimostrare la base di questa definizione, considereremo alcune caratteristiche di un impasto tipico.

2.2 SPECIE PRESENTI IN UN IMPASTO NELLA FABBRICAZIONE DELLA CARTA

- elettroliti dissolti;
- fibre sospese;
- fibre e fini sospesi;
- particelle di cariche sospese;
- acqua;
- molecole attive superficialmente (sia da sole che come aggregati). Per esempio: detergenti, disperdenti, estratti del legno, anti-schiuma.
- polielettroliti dissolti, per esempio poliacrilammidi, amido cationico, agenti per la resistenza ad umido, agenti per la resistenza a secco;
- molecole di colla aggregate.

Queste specie sono presenti in varie concentrazioni, e si combinano per dare una consistenza in cassa d'afflusso che può variare dallo 0,3% al 4,0%, dipendendo dal grado di carta che andremo a fabbricare. L'ambiente può essere relativamente statico come per esempio negli impasti ad elevata densità, o abbastanza dinamico, come nelle casse d'afflusso ad elevata turbolenza.

2.3 INTERAZIONI IMPORTANTI TRA I COMPONENTI DI UN IMPASTO

I componenti di un impasto interagiscono uno con l'altro in un'ampia varietà di modi:

- aggregazioni tra fibre, fini e cariche;
- adsorbimento o dissolvimento dei polimeri nelle fibre, nelle cariche e nei fini;
- aggregazione delle molecole di peci e colle;
- adsorbimento delle molecole di peci e di colle tra le fibre, fini e cariche;
- neutralizzazione della carica negativa nella sospensione del materiale anionico.

Le interazioni possono essere desiderate o indesiderate; per esempio la deposizione di un precipitato Alluminio acido resinico sulle fibre, è desiderabile, mentre la formazione di un precipitato di Alluminio è indesiderabile. In più, il fabbricante di carta, può o non può essere capace di controllare le interazioni elencate nella tabella.

2.4 FORZE INTERMOLECOLARI NELLA PARTE UMIDA

Le interazioni tra due particelle coinvolgono sia forze attrattive che repulsive, i chimici di solito si riferiscono alle due categorie di interazioni attrattive a livello atomico o molecolare, chiamate interazioni di legame primario/interazioni di legame secondario.

- le forze di **legame primario** uniscono gli atomi nelle molecole o nei composti chimici. Nei composti organici questi legami hanno energie che variano tra 420 ed 840 kJ/mole di legami formati ed operano a distanza interatomica di 0,1-0,2 nm.
- forze di **legame secondario** coinvolgono energie di 800 kJ/mole ed operano a distanza di 0,2-0,3 nm. Il legame Idrogeno è un caso speciale di legame secondario, poiché, va da un range di energia che varia da 12 a 21 kJ/mole ed una distanza di legame di 0,28 nm.

Questo tipo di legame è importante nelle interazioni acqua fibra e nelle interazioni fibra - fibra che portano alla formazione di legami nella carta. Ci si riferisce collettivamente a tutte le forze di legame secondario come “forze di Van der Waals”.

Nella tabella 3.1, l'equilibrio tra ioni dissolti e i loro precipitati insolubili coinvolge legami primari ionici in modo simile polielettroliti caricati possono anche partecipare a interazioni ioniche ma ad un livello minore dei sali. Il resto delle interazioni elencate nella tabella coinvolgono legami secondari.

2.5 LO STATO COLLOIDALE

Quando il rapporto area massa superficiale di una particella dispersa diventa grande, allora un'apprezzabile frazione di questa molecola giace all'interfaccia tra la particella ed il mezzo di dispersione. Le molecole di questo tipo partecipano alle interazioni di legami secondario con altre molecole identiche a se stesse collocate nel bulk della particella e con le molecole del mezzo che le circonda. Quando i due tipi d'interazioni sono sbilanciati esiste un'energia in eccesso sulla superficie della particella.

Quest'energia in eccesso influenza fortemente il comportamento dell'intero sistema di particelle disperse. Quando le proprietà chimiche di superficie di un sistema disperso sono importanti per il comportamento totale chimico del sistema allora lo studio del sistema coinvolge una branca della chimica fisica conosciuta come chimica dei colloidi.

Così la chimica della fabbricazione della carta è in realtà la chimica dei colloidi a causa della grand'area superficiale specifica coinvolta e perché la maggior parte della chimica della fabbricazione della carta riguarda interazioni che si presentano sulla superficie delle particelle.

In conclusione molte particelle di un impasto hanno dimensioni colloidali ed elevata superficie specifica, in più molte delle interazioni che si presentano tra queste particelle coinvolgono forze di legame secondario. Questi sono i tratti primari di sistemi colloidali ed è appropriato definire la chimica della parte umida in termini di scienza di superficie e colloidi.

2.6 SISTEMI DI CLASSIFICAZIONE NELLA CHIMICA COLLOIDALE

Avendo stabilito che la chimica della fabbricazione della carta può essere considerata la chimica colloidale, è conveniente considerare la chimica della fabbricazione in termini di normali sistemi colloidali. Per esempio la maggior parte dei sistemi colloidali possono essere classificati come: liofobici o liofilici. La tabella 2.6 elenca le caratteristiche principali dei due sistemi.

Il prefisso “lio”, significa solvente e poiché la fabbricazione della carta è condotta in acqua, i sistemi rilevanti colloidali sono disegnati come idrofobici o idrofilici.

ESEMPI DI SISTEMI IDROFOBICI O IDROFILICI (TAB. 2.6)

SISTEMI IDROFOBICI	SISTEMI IDROFILICI
- Tutti i pigmenti dispersi in acqua - I fini dispersi in acqua - Acidi resinici in acqua - Emulsioni di acidi resinici dispersi	- Amido disciolto in acqua - Gomme disciolte in acqua - Emicellulose disciolte in acqua - Tensioattivi, disperdenti, agenti umettanti disciolti in acqua - Coadiuvanti della ritenzione del drenaggio e della formazione disciolti in acqua

ESEMPI DI SISTEMI LIOFOBICI O LIOFILICI

SISTEMI LIOFOBICI	SISTEMI LIOFILICI
- Sospensione di particelle non soluzioni - Piccola attrazione affinità tra il solvente e la particella - Instabile rispetto alla formazione di aggregati - Interfaccia esistente tra la particella ed il mezzo che lo circonda che influenza fortemente il comportamento del sistema	- Vere soluzioni di molecole molto grandi o aggregati di piccole molecole - Forte attrazione tra particelle e solvente - Nessuna vera interfaccia tra particella e mezzo

Due tipi di colloidali idrofilici sono importanti nella fabbricazione della carta: il primo tipo include materiali come i coadiuvanti della ritenzione e del drenaggio che influenzano il comportamento delle sostanze idrofobiche. Anche gli additivi per la resistenza ad umido e a secco, cadono in questa categoria di materiali idrofilici. Il secondo tipo di colloidali idrofilici sono i composti di associazione come per esempio gli agenti umettanti, i tensioattivi, gli anti-schiuma ed i disperdenti.

2.7 CARICA SUPERFICIALE SULLE PARTICELLE IDROFOBICHE

Una carica elettrostatica si sviluppa all'interfaccia solido acqua quando i solidi sono dispersi in acqua. Nei sistemi per la fabbricazione della carta questa carica può provenire dai carbossili superficiali dissociati e dai gruppi acidi solforici e dallo adsorbimento di sostanze come emicellulose, lignina dissolta, coadiuvanti di ritenzione ed amidi cationici sulla superficie. Le cariche minerali come per esempio il caolino ed il biossido di titanio, sviluppano anch'essi una carica superficiale per ionizzazione delle particelle all'interfaccia particella acqua o per adsorbimento di sostanze cariche.

La descrizione di carica all'interfaccia solido liquido fu per primo sottolineato da Helmholtz nel 1879 e fu quindi ulteriormente studiata negli anni seguenti da Gouy, Chapman, e Stern. Il potenziale superficiale è determinato dal tipo e dalla densità superficiale dei gruppi caricati. Le particelle nella fabbricazione della carta sono generalmente di natura anionica.

Gli ioni di carica opposta a quella particella sono trattenuti molto vicino alla superficie per le forze elettrostatiche di Van der Waals. L'energia potenziale cade rapidamente in questa regione. Un piano idrodinamico esiste tra i contro ioni, legati fortemente, e le molecole dissolventi adiacenti alla superficie (strato di Stern) e il resto della soluzione. La porzione meno ordinata del sistema è chiamata regione di Gouy-Chapman. Il potenziale cade ad una velocità più bassa in questa regione di quanto non faccia nello strato di Stern, fino ad un potenziale zero che è realizzato nel mezzo della soluzione. Il potenziale al piano interfaccia tra lo strato di Stern e la regione di Gouy-Chapman è chiamato potenziale zeta, ζ . Il metodo comune di misurare la carica superficiale reale, fornisce valori per il potenziale zeta piuttosto che per la carica superficiale. Il nome comune applicato all'intero sistema è quello di doppio strato elettrico. Non c'è nessuna carica totale

netta nella sospensione dovuta alla richiesta di elettro-neutralità, comunque aree locali di potenziale positivo e negativo esistono vicino alla superficie della particella. La forza di questi potenziali e le distanze coinvolte determinano la resistenza delle sospensioni idrofobiche all'aggregazione.

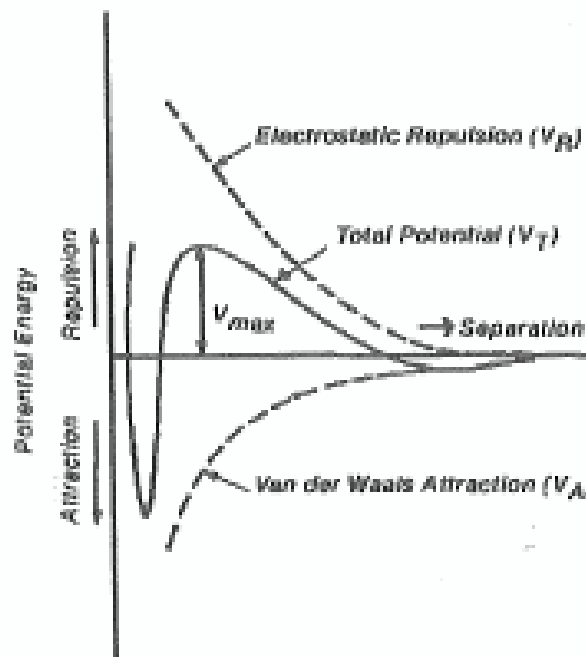
2.8 IMPORTANZA DEL DOPPIO STRATO ELETTRICO

La stabilità di una sospensione idrofobica è misurata dalla sua abilità di rimanere dispersa per un certo periodo di tempo. Questa stabilità dipende dalle grandezze relative delle forze attrattive e repulsive che esistono tra le particelle sospese e come probabilmente le particelle sospese sono portate a collidere l'una con l'altra.

Le forze attrattive e repulsive provengono da numerose fonti: le forze di Van der Waals sono sempre attrattive per particelle della stessa composizione chimica; forze elettrostatiche provengono dall'interazione di doppi strati elettrici e sono sempre repulsive se le particelle hanno la stessa carica, sono attrattive per particelle di carica opposta. Forze di stabilizzazione e destabilizzazione possono anche essere sviluppate da polielettroliti adsorbiti. Le forze attrattive di Van der Waals e le forze repulsive del doppio strato elettrico furono combinate da Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek a cui ci si riferisce normalmente come la teoria DLVO.

Questa teoria considera le forze attrattive e repulsive che esistono tra due particelle e descrive l'energia potenziale come una funzione della distanza tra di esse.

La figura a pagina seguente mostra questo trattamento. Nella figura l'energia di repulsione elettrostatica V_r è rappresentata dalla curva superiore tratteggiata l'energia di attrazione di Van der Waals V_a è la curva inferiore sempre tratteggiata, e l'energia potenziale totale V_t è la curva non tratteggiata. La profondità del minimo nella curva di energia potenziale totale è un indice della stabilità nell'aggregato particella-particella. Un minimo basso suggerisce che l'aggregato può essere rotto più facilmente di quando un minimo più profondo è presente.



2.9 AGGREGAZIONE E STABILIZZAZIONE DI UNA DISPERSIONE IDROFOBICA

Discuteremo adesso come l'aggregazione può essere causata e come il sistema può essere stabilizzato se una condizione dispersa viene desiderata.

2.9.1 COAGULAZIONE PER NEUTRALIZZAZIONE DI CARICA

Come discusso precedentemente uno strato di contro-ioni fortemente adsorbiti e una regione di contro-ioni e co-ioni diffusi compongono un doppio strato elettrico di una particella sospesa nell'acqua. Questo strato ha un certo spessore per un dato set di condizioni. Lo spessore di un doppio strato elettrico diminuisce quando gli elettroliti vengono aggiunti alla sospensione a causa della mancata disponibilità nel numero di contro-ioni. Aumentando la concentrazione di quest'ultimo si riduce il potenziale ψ e la componente di repulsione del potenziale totale.

Le particelle si possono avvicinare l'una all'altra più facilmente e l'aggregazione diventa più probabile. Aggregazioni indotte da questo meccanismo sono chiamate per neutralizzazione di carica, poiché, l'aggiunta di un eccesso di contro-ioni muove il potenziale netto fino allo stato di carica zero.

Ci sono poi altri due punti che devono essere presi in considerazione riguardo a questo meccanismo:

- concentrazione critica di sali dove il DsE è sufficientemente compresso per coagulazione (concentrazione di coagulazione critica o CCC).
- l'efficacia relativa di differenti cationi nel ridurre lo spessore del doppio strato elettrico in una superficie anionica. Shultz ed Hardy trovarono che la grandezza della valenza di uno ione caricato in modo opposto alla superficie ha un effetto principale sulla stabilità del colloide. Essi trovarono che più elevata è la valenza, maggiore è l'efficacia che questo ione ha nel ridurre la carica superficiale. Con rapporti di valenza ionici +1,+2,+3, richiesti per ottenere del CCC, il rapporto sarebbe 4000:100:15.

Così i sali di alluminio Al^{+3} come per esempio il solfato di Alluminio ($Al_2(SO_4)_3$) sono più efficaci dei sali di calcio Ca^{+2} , come per esempio il Cloruro di Calcio ($CaCl_2$) i quali, a loro volta, sono più efficaci dei sali di sodio Na^{+1} , come per esempio il Cloruro di Sodio ($NaCl$).

Di grande importanza per il fabbricante di carta è che la coagulazione produce aggregati dove le particelle vengono in contatto tra di loro. Tali aggregati tendono a drenare meglio ed a produrre un foglio ben formato.

3. METODI DI MISURA DELLA CARICA COLLOIDALE DI UN IMPASTO

Come abbiamo visto nel capitolo precedente, la carica delle particelle colloidali gioca un ruolo importante nella stabilità delle loro dispersioni.

I fenomeni della fabbricazione della carta che sono influenzati da questo parametro:

- la ritenzione dei fini
- la ritenzione delle cariche e delle colle
- la preparazione dello slurry dei pigmenti
- l'emulsificazione delle colle.

L'assorbimento e la ritenzione dei prodotti chimici polielettroliti da parte delle particelle di un impasto è anche fortemente influenzato dalla carica elettrostatica. Tali additivi includono: additivi per la resistenza a secco, resine per la resistenza ad umido, coadiuvanti della ritenzione polielettroliti e coloranti organici sintetici.

La carica elettrostatica gioca anche un ruolo chiave quando contaminanti anionici dissolti reagiscono con additivi cationici ed interferiscono con la loro funzione. In conclusione la carica elettrostatica nei materiali per la fabbricazione della carta è importante in molti fenomeni chimici della parte umida e la misura ed il controllo di queste cariche è un elemento chiave nel controllo del processo della chimica della parte umida.

LA FONTE ELETTROSTATICA DEI COMPONENTI DI UN IMPASTO

La definizioni di carica superficiale e di carica dissolta, le tecnologie base per la misura della carica e le relative procedure, l'applicazione di misure di carica nella fabbricazione della carta.

LA FONTE E LA NATURA DELLA CARICA ELETTROSTATICA NEI MATERIALI PER LA FABBRICAZIONE DELLA CARTA

Molti materiali per la fabbricazione della carta diventano caricati elettrostaticamente quando sono dissolti o sospesi nell'acqua. Inclusi in questa lista ci sono le fibre, i fini, le cariche, i coadiuvanti della ritenzione, le resine per

la resistenza ad umido ed a secco, la lignina, le emicellulose, i disperdenti ed in fine l'allume. Indipendentemente che siano disciolte o sospese, si può parlare di carica superficiale o di carica dissolta. Entrambe giocano un ruolo importante e differente nel controllo della chimica della parte umida.

3.1 CARICA SUPERFICIALE SULLE FIBRE E SUI FINI

Nelle fibre di un impasto Kraft, i gruppi carbossilici collocati sulle emicellulose, rappresentano la fonte più grande di carica. Un "range" tipico del contenuto di carbossili negli impasti di legno equivale a cinque-dieci milliequivalenti di carbossili ogni 100 gr di legno.

Gli impasti non imbianchiti contengono anche gruppi fenolici dovuti alla lignina, gli impasti meccanici come la CTMP, contengono gruppi di acido solforico che si originano dal trattamento al solfito di sodio durante il pulperaggio. Con l'eccezione dei gruppi dell'acido solforico che sono completamente ionizzati a tutti i valori di pH, i gruppi caricati sulle fibre e sulle cariche, sono per la maggior parte acidi molto deboli e il loro livello di ionizzazione dipende dal pH del sistema.

Si noti che i gruppi idrossilici dello zucchero non contribuiscono alla carica della fibra ed anche che al disotto del pH 2,7 le fibre nella fabbricazione della carta hanno essenzialmente una carica superficiale zero dovuta alla completa protonazione dei gruppi carbossilici e fenoli.

3.2 IL POTENZIALE ZETA DI PARTICELLE DISPERSE

Il doppio strato elettrico è stato trattato precedentemente come parte della discussione circa la stabilità di una dispersione colloidale.

Il potenziale zeta, è stato definito come il potenziale al piano di taglio all'interno del quale i contro-ioni legati alla particella si muovono insieme alla particella e al di fuori del quale i contro-ioni sono liberi di muoversi indipendentemente dalla particella.

Il piano di taglio implica il moto relativo con il doppio strato elettrico. Il termine elettrocinesi si riferisce proprio a tale situazione. La maggior parte delle tecnologie di misura della carica della particella impiegano principi di elettrocinesi.

3.3 MISURA DEL POTENZIALE ZETA DI PARTICELLE SOSPESE IN UN IMPASTO

Ci sono tre metodi elettro-cinetici impiegati dal fabbricante di carta per misurare il potenziale zeta delle particelle di un impasto:

- La micro elettroforesi
- Il potenziale di corrente
- Il potenziale di corrente AC

Di questi la micro elettroforesi è stato il primo metodo sviluppato e comunemente usato; più recentemente il sistema a corrente continua (AC), è stato ampiamente adottato per la rilevazione del punto di fine nella determinazione della carica dissolta.

Così un sensore di potenziale on-line, per la corrente, è disponibile e le sue applicazioni nella chimica della parte umida monitorano e controllano ciò che deve essere esplorato.

3.4 LA MICRO ELETTROFORESI

Nella micro elettroforesi una dispersione di particelle è posta in una cella speciale. Un campo elettrico è posto attraverso la cella e viene misurata la velocità di migrazione delle particelle cariche disperse. La quantità determinata dalla misura è chiamata mobilità elettroforetica.

La velocità di una particella può essere misurata sia manualmente che mediante l'ausilio di un microscopio ed di un temporizzatore o può essere automatizzata coinvolgendo sofisticate apparecchiature di tipo laser.

3.5 VEICOLO DEL POTENZIALE ZETA

Per la maggior parte degli scopi i dati di mobilità elettroforetica, sono sufficienti per il controllo della chimica della parte umida e non è necessario calcolare il potenziale zeta; comunque se ciò è desiderato, può essere usata la seguente equazione:

$$\Sigma = FV\eta/\Sigma$$

che è una **forma dell'equazione di Elmutz Smulocoski** dove:

- Σ = il potenziale zeta in mmV
- μ = la mobilità elettroforetica
- E = la costante dielettrica del mezzo
- η = la viscosità del mezzo
- F = una costante i cui valori possono variare da 1 a circa 0,33 in dipendenza del rapporto tra spessore del doppio strato elettrico ed il raggio della particella.

Per la maggior parte dei casi si può affermare che esso sia uguale ad 1 (uno).

Valori tipici di mobilità elettroforetica in un sistema per la fabbricazione della carta vanno da +3 a -3, mentre potenziali zeta tipicamente possono andare da +40 a -40 mmV.

3.6 STRUMENTAZIONE PER LA MISURA DI MICRO-ELETTROFORESI

Dal momento che la micro elettroforesi è stata la prima ampiamente usata e fu introdotta all'inizio degli anni '60, esistono un gran numero di strumenti che vanno da quelli puramente manuali a strumenti completamente automatizzati che possono dare più informazioni circa la distribuzione del potenziale zeta che esiste in una sospensione eterogenea.

Gli strumenti possono anche essere portabili.

3.7 CONSIDERAZIONI PRATICHE

NELLA MISURA DI MICRO-ELETTROFORESI

La cella di micro-elettroforesi preferita ha una sezione trasversale rettangolare; le particelle ed il liquido in sospensione sono influenzate dal campo elettrico.

Le particelle migrano attraverso l'elettrodo di carica opposta alla loro superficie. Il liquido vicino alla superficie della cella si muove anche perché la superficie della cella è caricata di solito negativamente e i contro-ioni dissolti nel doppio strato elettrico all'interfaccia con la cella si muovono verso l'elettrodo caricato in modo opposto sotto l'influenza del campo elettrico applicato.

Il flusso attraverso la parete della cella crea un contro flusso nel centro della cella. Ci sono delle regioni a flusso zero all'interfaccia tra la superficie più alta e quella più bassa dei flussi della cella. Queste regioni sono chiamate strati stazionari.

Ciò che è critico nelle misure di micro-elettroforesi, può essere proprio il fatto che le particelle giacciono all'interno degli strati stazionari. D'altra parte la velocità con cui scorre il liquido, influenza la velocità della migrazione delle particelle nel campo elettrico; ciascun strumento ha istruzioni per collocare gli strati stazionari nella cella.

Le misure di elettroforesi, richiedono che le particelle giacciono completamente nello strato stazionario e che esse non possano sedimentare all'interno della cella.

Queste richieste significano che le misure non possono essere fatte sulle fibre ma solo sulla frazione di fini di un campione.

C'è disaccordo tra coloro che eseguono queste analisi e riguarda l'assunto che le fibre e i fini abbiano lo stesso potenziale zeta in un sistema riguardante la fabbricazione della carta. Sembra ragionevole aspettarsi che se i fini sono derivati dalla parete cellulare delle fibre, e che se essi sono sospesi in acqua distillata molto pulita, essi dovrebbero avere la stessa composizione chimica e da qui lo stesso potenziale zeta della parete cellulare della fibra. D'altro canto se i fini sono fini primari, o se essi hanno una composizione chimica molto differente dalla fibra, o se essi sono stati esposti ad additivi chimici che si sono adsorbiti, allora non sarà sorprendente trovare che essi hanno un potenziale zeta differente

da quello delle fibre. Così le misure con strumenti moderni hanno rilevato che c'è una distribuzione di potenziali zeta in un dato sistema di fabbricazione.

I gradienti di temperatura, devono essere assolutamente evitati all'interno della cella, altrimenti si creeranno delle correnti di convezione nello slurry campione che invalideranno le misure.

Elevate conducibilità e tempi di misura troppo lunghi danno luogo allo stesso problema. Conseguentemente le misure dovrebbero essere fatte più rapidamente possibile e la polarità del campo elettrico alternata molto spesso.

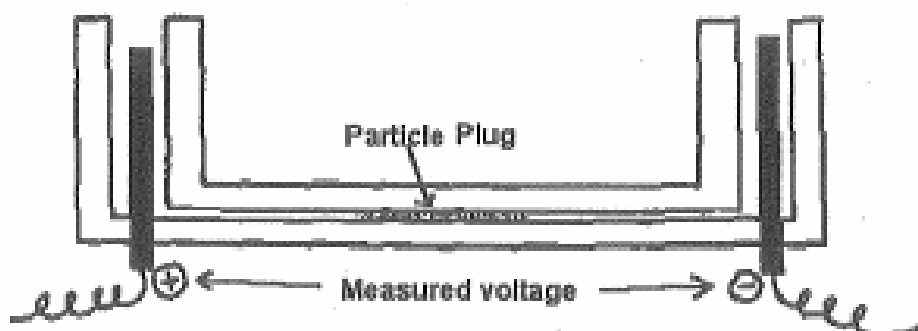
Gli strumenti moderni automatizzati hanno queste caratteristiche nella funzione automatico; in generale i campioni dovrebbero essere sufficientemente diluiti in modo tale che le particelle individuali non interferiscono una con l'altra durante la migrazione nella cella.

Così dal momento che il potenziale zeta è una funzione dell'ambiente ionico, le diluizioni devono sempre essere fatte con acqua filtrata dai campioni che stiamo investigando. La diluizione con acqua distillata o con acqua de-ionizzata, altererà le condizioni ioniche e cambierà il potenziale zeta.

3.8 POTENZIALE DI CORRENTE

Nella misura del potenziale di corrente, il liquido è forzato sotto un gradiente di pressione, attraverso uno strato formato da fibre e fini ed altre componenti dell'impasto.

Gli elettrodi sono posti entrambi sui lati dello strato per misurare il potenziale di corrente, che si stabilisce attraverso lo strato causato dal liquido che fluisce.



Il potenziale zeta può allora essere calcolato mediante la seguente equazione:

$$\Sigma = SP(C\eta)/E\Delta P$$

dove:

SP = il potenziale di corrente

η = la viscosità del liquido che fluisce

Σ = la costante dielettrica del liquido

C = la conduttività del liquido

ΔP = la caduta di pressione attraverso lo strato di fibre e fini

Sono disponibili strumenti per la misura del potenziale di corrente sia da laboratorio che da on-line.

È stato trovato che c'è una buona correlazione tra la micro-elettroforesi on-line, e il potenziale zeta misurato on-line come potenziale di corrente per quattro tipi diversi di impasti sotto un'ampia varietà di condizioni di fabbricazione.

Le misure on-line facilitano "l'investigazione" dei fenomeni che sono dipendenti dalla carica superficiale.

3.9 CONSIDERAZIONI PRATICHE

CHE RIGUARDANO LE MISURE DEL POTENZIALE DI CORRENTE

Dal momento che le misure di potenziale di corrente sono fatte su di uno staterello pre-formato, tutti i componenti fini inclusi sono contenuti nella misura.

Questo è il vantaggio per gli strumenti on-line perché non è necessario nessuna filtrazione dell'impasto prima di fare la misura.

Tutto ciò che influenzerà la caduta di pressione attraverso lo straterello formato influenzerà anche la lettura dello strumento, ed è molto importante prevenire tale evenienza nello strumento.

Le precauzioni esatte, che devono essere prese, dipendono dalla configurazione dello strumento e dal metodo usato per creare la differenza di potenziale attraverso lo strato di filtrazione.

Altre variabili che possono interferire con le misure di potenziale di corrente includono:

- la schiuma
- l'aria intrappolata nel campione di impasto.

Le bolle d'aria nello straterello formato, tendono a impedire il flusso del liquido durante la misura e ciò comporta risultati errati.

La temperatura dell'impasto è anche importante a causa del suo effetto sulla conducibilità e la viscosità del liquido forzato attraverso lo strato, e deve essere quindi misurata e corretta.

3.10 LE MISURE IN CORRENTE AC

Il potenziale di corrente può essere misurato anche attraverso uno strato sottile piuttosto che uno strato di fibre "impacchettato".

Una versione di questo approccio, utilizza un pistone che forza il liquido avanti e dietro attraverso una piccola apertura tra il pistone ed il cilindro che lo chiude.

La pressione creata dal moto del pistone produce una corrente alternata (AC), che può essere utilizzata per la rilevazione, da parte di elettrodi, che sono imbibiti su i lati del cilindro. La figura 6.4 raffigura un disegno schematico di tale strumento.

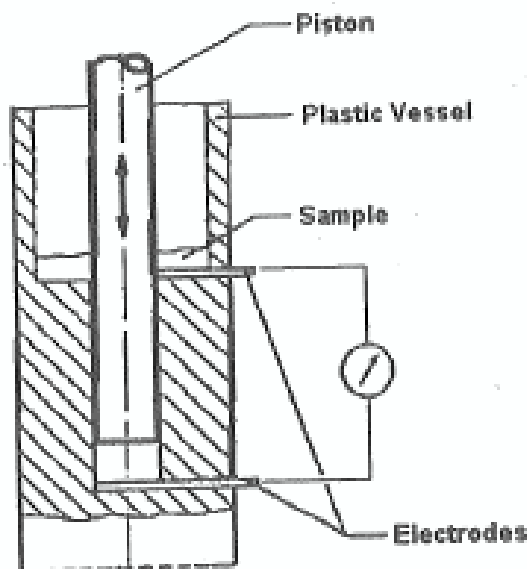


Figura 6.4 Un disegno schematico di un rilevatore a corrente AC

Le particelle contro-ioni dissolti collocati nel centro del cilindro si muovono avanti ed indietro sulle pareti del pistone e del cilindro e provocano una oscillazione. Questo moto oscillatorio causa una corrente AC. Gli elettrodi imbibiti nelle pareti del cilindro misurano questa corrente.

Una delle maggiori considerazioni che devono essere fatte quando si usa uno strumento a corrente, è la assoluta richiesta di pulizia; il fallimento porta a risultati poco riproducibili.

E comune che ci sia rivestimento del pistone e delle pareti del cilindro in teflon allo scopo di evitare l'accumulo di contaminanti su queste superfici.

3.11 COMPARAZIONE TRA I TRE VARI METODI DI RILEVAMENTO

È stato trovato che le misure di corrente non riflette necessariamente l'esatto potenziale zeta delle particelle sospese, ma piuttosto indica se il sistema è cationico o anionico.

È stato dimostrato comunque che il punto in cui c'è il rovesciamento di carica, cioè il punto isoelettrico di una sospensione, è correlato con il punto di inversione di carica sul pistone e sulla superficie del cilindro, quando i poli elettroliti sono usati per cambiare la carica al sistema.

Conseguentemente le misure di corrente sono state ampiamente adottate come indicatori di fine titolazione nelle determinazioni della domanda cationica.

3.12 TITOLAZIONE DEI COLLOIDI

a) La procedura indicata

Anche se esistono molti sistemi di misure differenti per determinare il livello delle sostanze interferenti nei sistemi per la fabbricazione della carta, ci baseremo sulla procedura chiamata: titolazione dei colloidi.

Questa procedura è basata sul fatto che in molte circostanze polielettroliti carichi dissolti formeranno dei complessi uno a uno. Questa reazione è stata ampiamente applicata nella caratterizzazione dei polielettroliti da parte di coloro che preparano i polimeri.

Sperimentalmente una titolazione colloidale di solito coinvolge la titolazione di un campione con un polimero cationico-anionico che reagirà con la controparte caricata in modo opposto, nel campione, per formare un complesso di carica uno a uno.

Il metodo di determinazione del punto di fine è impiegato ed indica il punto al quale il primo piccolo eccesso di titolante viene aggiunto.

La quantità di carica di titolante aggiunta a questo punto è uguale alla quantità di carica dissolta opposta del campione.

b) Definizione dei termini di misura delle varie cariche cationiche

Di seguito vengono elencati i termini più importanti che devono essere definiti.

TERMINOLOGIA ASSOCIATA CON LE MISURE DI CARICA DISSOLTA:

- CARICA DISSOLTA
- CARICA SOLUBILE
- CARICA TOTALE
- DOMANDA CATIONICA
- DOMANDA ANIONICA
- RAPPORTO DI TITOLAZIONE COLLOIDALE DETTO CTR

c) Carica dissolta e carica solubile

Precedentemente abbiamo introdotto il termine Carica Dissolta come terminologia che indicava gruppi caricati associati con polielettroliti dissolti nei sistemi per la fabbricazione della carta, come le lignine, le emicellulose, i disperdenti, gli amidi per la “Size Press” riciclati, coadiuvanti delle resistenze ad umido e a secco, coadiuvanti di ritenzione. È stato puntualizzato che questi polielettroliti dissolti contengono gruppi funzionali sia anionici che cationici il cui livello di ionizzazione dipende dal pH. Queste sostanze idrofiliche, non contengono nessuna vera superficie e quindi non c'è nessuna interfaccia ben definita tra la molecola dissolta ed il mezzo in cui essa è dispersa.

Conseguentemente nessuno doppio strato elettrico o potenziale zeta si svilupperà.

I gruppi caricati sui polielettroliti dissolti sono capaci di subire interazioni carica carica con altri polielettroliti ed è questo il meccanismo principale attraverso il quale le sostanze interferenti interferiscono, appunto, con gli additivi.

Le stesse interazioni carica-carica che causano interferenza con gli additivi possono essere impiegate per determinare la quantità di sostanze interferenti dissolte in un campione di impasto filtrato preso dal sistema di fabbricazione.

d) Carica totale

Molti dei gruppi funzionali anionici che esistono sui polielettroliti dissolti, si presentano anche sulle fibre, i fini e le cariche e possono reagire con gli additivi cationici ad un livello che dipende dalla loro quantità e dal loro grado di ionizzazione. Quando la quantità di gruppi funzionali caricati associati con le particelle in un campione, è aggiunta alla quantità di cariche di polielettrolita dissolto nel campione, la somma è riferita come carica totale.

e) Domanda Cationica ed Anionica

Questi termini si riferiscono alla misura della capacità specifica di un dato campione di neutralizzare rispettivamente un titolante cationico o anionico.

Ci si può riferire alla domanda cationica o anionica dissolta e/o la domanda cationica o anionica dei solidi nel campione.

Il parametro specifico misurato dipende da come il campione è trattato prima di condurre la titolazione colloidale.

f) Rapporto di titolazione colloidale

Il termine rapporto di titolazione colloidale CTR si riferisce alla pratica di calcolo del rapporto della domanda anionica rispetto alla domanda cationica di un campione. Il valore è il rapporto che indica al netto se si tratta di un sistema anionico o cationico. Nella pratica chi ha grande esperienza con questo parametro lo trova utile per analizzare lo stato di carica di un sistema di fabbricazione della carta. Il rapporto CTR può essere riferito alla carica dissolta, alla carica dei solidi o alla carica totale, in dipendenza da come il campione viene trattato prima di condurre la determinazione della titolazione colloidale.

La domanda cationica o anionica sono quantità estensive; infatti ci sono due tipi di variabili che descrivono le variabili di un sistema: le variabili estensive e le variabili intensive.

Le variabili **estensive**, come per esempio la massa ed il volume, dipendono dalle dimensioni del sistema che deve essere esaminato. Le quantità

estensive sono additive; la carica dissolta, la domanda cationica e la domanda anionica, sono quantità estensive.

Le variabili **intensive** non dipendono dalle dimensioni del sistema: La temperatura, la pressione, la densità, il potenziale zeta ed il pH sono tutte variabili intensive, e non sono additive.

Questo ci dice come i dati della carica devono essere applicati al controllo del processo della fabbricazione della carta, per esempio è valido calcolare il bilancio di carica dissolta in un sistema di fabbricazione, d'altro canto non si dovrebbe fare un bilancio di potenziale zeta.

3.13 DETERMINAZIONE DELLA DOMANDA CATIONICA ED ANIONICA DISSOLTA

a) Procedura per la domanda cationica dissolta

Questa procedura impiega la tecnica della retro titolazione dove una quantità conosciuta in eccesso di un dato polimero cationico standard è aggiunto ad un campione e reagisce con il materiale anionico presente.

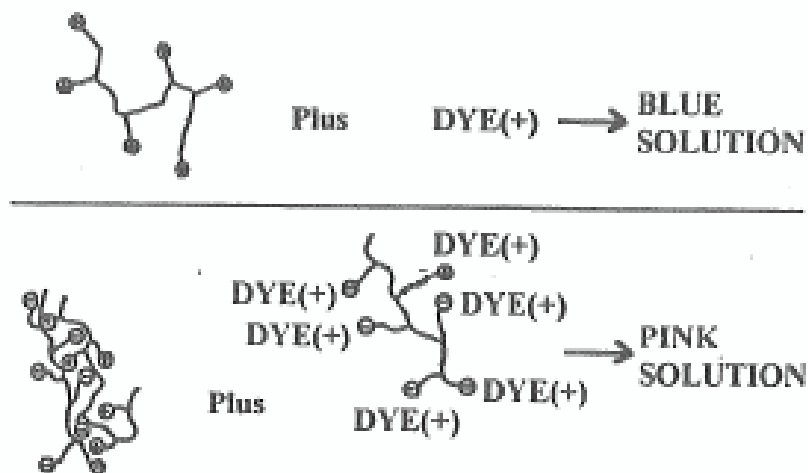
Il polimero cationico che non reagisce rimesso in soluzione è allora determinato per titolazione con un polimero anionico standard. Il punto di fine è il punto dove un eccesso di polimero anionico standard è prima aggiunto alla soluzione. Un cambiamento di colore dal blu al rosa può essere usato per identificare questo punto.

Una procedura comune per la determinazione della domanda cationica dissolta consiste:

- filtrare il campione per rimuovere tutti i solidi sospesi;
- diluire il filtrato con acqua distillata o de-ionizzata;
- aggiungere un eccesso di quantità di polimero cationico standard ad un liquido di campione filtrato;
- titolare l'eccesso di polimero cationico con un polimero anionico standard;
- determinare il punto di fine mediante il cambiamento di colore dell'indicatore: il colore varia dal blu al rosa;
- determinare la quantità di polimero anionico standard consumato dall'indicatore per il cambio di colore.

b) Determinazione della domanda anionica dissolta

La procedura seguita per determinare la domanda anionica dissolta di un campione, è analoga a quella che si riferisce alla domanda cationica, la tabella 6.4 contiene passo per passo la specifica.



La figura 6.7 indica la situazione prima dell'aggiunta del titolante anionico in una soluzione di polimero cationico e all'indicatore blu.

Il colorante non reagisce con il polielettrolita cationico dissolto e così la miscela delle due sostanze è blu.

La parte di sotto della figura mostra la situazione quando una soluzione di polimero cationico è stata titolata con un polimero anionico al punto di fine, dove si presenta un eccesso di titolante anionico; questo reagisce con il colorante per formare un complesso di colore rosa.

La transizione dal colore blu al colore rosa si presenta non appena un po' della sostanza cationica è stata complessata con il titolante anionico e un eccesso di polimero anionico è presente nel sistema.

$$\begin{array}{c}
 \boxed{\text{Cationic Charge Demand (meq/l)}} = \frac{\left[\begin{array}{l} \text{Vol. Cat. Polymer Added (ml)} \times \text{Cat. Polymer Concentration (meq/l)} \\ - \left(\text{Vol. An. Polymer Used (ml)} - \text{Vol. An. Polymer to Titrate Dye (ml)} \right) \times \text{An. Polymer Concentration (meq/l)} \end{array} \right]}{\text{Sample Volume (ml)}}
 \end{array}$$

Nella figura 6.8 troviamo il calcolo della domanda cationica dissolta da dati sperimentali.

I valori sperimentali necessari sono:

- il volume di eccesso di polimero cationico inizialmente aggiunto;
- la concentrazione della soluzione di polimero cationico;
- il volume di polimero anionico richiesto per retro-titolare il polimero cationico non reagito;
- la concentrazione del polimero anionico;
- il volume del campione;
- il volume di polimero anionico richiesto per produrre un cambio di colore nel colorante.

3.14 APPLICAZIONE DELLE MISURE DI CARICA ON-LINE

I fabbricanti di carta sono stati a lungo interessati alla misura on-line della carica e i recenti miglioramenti che si sono avuti nella strumentazione della misura del potenziale di corrente sono stati sempre più applicati. Una applicazione di monitoraggio on-line coinvolge la correlazione apparente tra la variabilità del potenziale zeta nella cassa d'afflusso e la macchinabilità della macchina da carta (velocità). Cioè tanto più grande è la variabilità tanto più bassa è la macchinabilità.

Le misure di potenziale zeta on-line sono state anche usate nel trattamento del recupero dei fogliacci patinati con un controllo a loop chiuso.

Le misure di carica on-line sul processo, possono essere anche usate per ridurre la variabilità elettrocinetica degli impasti in cassa d'afflusso.

King suggerisce che i seguenti parametri devono essere monitorizzati:

Il potenziale zeta, prima e dopo l'addizione di un prodotto chimico per determinare la loro interazione con fibre e fini; la variabilità della domanda cationica del potenziale zeta delle correnti di impasto e di fogliacci che vanno prima e dopo il trattamento; la domanda cationica ed il potenziale zeta delle correnti di cariche per determinare la loro uniformità ed il livello di dispersione della carica superficiale delle particelle. King ha anche fortemente enfatizzato l'importanza di mantenere un potenziale zeta in cassa d'afflusso che sia leggermente negativo. Una carica leggermente negativa è preferita perché questa situazione indica che uno non si è abusato di una sopra quantità di additivo cationico al punto da arrivare con un potenziale cationico in cassa d'afflusso.

Se si prova a controllare il potenziale zeta esattamente neutro, esiste la possibilità di superare il punto di zero e di andare a finire sul lato cationico.

Molti sistemi diventano instabili quando sono cationici, a causa dell'addizione susseguente di additivi cationici che portano alla dispersione dei fini e alla perdita di proprietà.

Sono ben conosciuti gli effetti estremamente negativi che si hanno sulla ritenzione della macchina e sulla macchinabilità del potenziale zeta che passa da cationico ad anionico.

4. PROPRIETÀ DEI COMPOSTI DI ALLUMINIO

4.1 INTRODUZIONE

Dalla sua invenzione approssimativamente nel 105 a.c., la fabbricazione della carta è stata condotta in condizioni neutre o alcaline. La necessità di applicare inchiostri sulla superficie della carta, ha portato allo sviluppo di sistemi di collatura con colla animale che è diventata il principale materiale utilizzato a questo scopo. È stato trovato che l'aggiunta di allume per diluire le soluzioni di colla, aveva un effetto benefico sulla durezza della colla e ne preveniva la putrefazione.

Successivamente fu scoperto che l'allume ha una grande importanza per la fabbricazione della carta, infatti, esso aumenta la formazione del foglio, il drenaggio, ancora gli acidi rosinici alle fibre, permette ai componenti resinosi del legno di essere trattenuti e riduce i depositi dovuti ai "pich".

Alcuni degli utilizzi più comuni dell'allume, sono elencati nella tabella 11.1; da notare il fatto che anche se l'Allume è stato associato più fortemente con le condizioni di fabbricazione delle carte acide, la corrente pratica della fabbricazione della carta in ambiente alcalino, lo continua ad utilizzare e sebbene in dosi controllate.

Uso dell'allume nella fabbricazione della carta (Tab. 11.1)

- Coadiuvante della ritenzione;
- coadiuvante del drenaggio;
- coadiuvante della formazione;
- neutralizzazione di carica degli "anionic trash";
- agente di controllo del pH;
- coagulante per la purificazione dell'acqua;
- agente per il controllo dei "pich";
- coagulante per i contaminanti per la fabbricazione della carta in ambiente alcalino;
- agente per il trattenimento degli acidi resinici;
- catalizzatore acido per le resine a resistenza ad umido.

Purtroppo, oltre ai vantaggi tipici dell'utilizzo dell'allume elencati nella tabella precedente, ci sono anche molti svantaggi notevoli associati proprio con il suo utilizzo.

La natura molto grave di alcuni di questi problemi elencati nella tabella, hanno contribuito al recente trend di arrivare alla fabbricazione della carta in ambiente alcalino per molti tipi di carta. Ciò nonostante molti tipi di carta continueranno ad essere fatti in condizioni acide anche nel futuro, ed è importante che il cartario della parte umida conosca la chimica acquosa dei composti di alluminio.

Effetti negativi dell'allume nella fabbricazione della carta (Tab. 11.2)

- I sistemi basati sull'alluminio essendo acidi, sono corrosivi;
- l'allume può degradare le caratteristiche meccaniche della carta quando è usato in eccesso;
- le carte che contengono allume, sono impermanenti;
- le cariche di carbonato di calcio non possono essere facilmente usate in impasti trattati con l'allume;
- i depositi di allume possono causare seri problemi nella parte umida o sulla macchina continua.

4.2 DIFFERENTI COMPOSTI DI ALLUMINIO USATI NELLA FABBRICAZIONE DELLA CARTA

I fabbricanti di carta hanno utilizzato quattro tipi di composti di alluminio per ottenere gli scopi elencati nella tabella 11.1; il primo ad essere impiegato è il materiale che ancora riceve maggior attenzione è l'allume. Il secondo composto ad essere storicamente usato è stato l'alluminato di sodio. Più recentemente il Poli-cloruro di Alluminio (PAC) è stato introdotto come fonte di alluminio ad elevata carica cationica nella fabbricazione della carta. Un quarto materiale, il Cloruro di Alluminio è stato usato in carte speciali dove gli ioni solfato sono considerati dannosi.

4.3 PAC

La fabbricazione della carta in ambiente a pH neutro ha portato all'uso di altri composti.

Questi includono fra gli altri il Cloruro di Alluminio ed i sali misti di Alluminio a base di solfati e di silicati (PASS). Forse il più importante di questi altri composti è il PAC, la cui stechiometria è indicata in fondo al paragrafo. Questo è importante perché, diversamente dall'allume, tutto il PAC ha la stessa stechiometria. Infatti la parola PAC si riferisce a prodotti commerciali e polimeri altamente complessi.

I PAC sono composti nei quali gli ioni idrossili (OH) sono stati sostituiti con qualche ione cloruro. Tutti i Cloruri hanno la formula generale:



dove:

m = derivato dal livello degli ioni idrossili sostituiti da parte di ioni.

Il PAC più semplice è il dimero, formula chimica $\text{Al}_2 (\text{OH})_2 (\text{H}_2\text{O})_4^{+4}$. Questo composto è molto simile all'Alluminio esaidrato. Il livello di polimerizzazione cresce fino al raggiungimento di diverse specie oligomeriche di Alluminio. La struttura finale del PAC polimerico è molto dibattuto; oggi è generalmente concordato che la formula del polimero principale sia:



A causa della natura complicata dei PAC commerciali, la reazione che essi hanno nella fabbricazione della carta non è sempre la stessa. Il PAC commerciale è caratterizzato da una proprietà nota come basicità percentuale: la basicità percentuale è definita come:

$$\% \text{Basicità} = \frac{[\text{HO}^-]}{3 \times [\text{Al}^{13}]} \times 100$$

dove (HO) e (Al) sono le concentrazioni molari di ioni di Alluminio e Idrossido.

Come cresce la basicità, il livello di polimerizzazione cresce e la carica cationica del PAC diminuisce. Oggi la maggior parte dei PAC usati per la ritenzione nella fabbricazione della carta ha fra il 30 ed il 50% di basicità.

Il PAC generalmente è più cationico dell'Allume e trattiene la sua carica cationica per un tempo più lungo dell'Allume sotto condizioni alcaline. A causa di queste differenze, i livelli di dosaggio di PAC possono non essere gli stessi come quelli usati con l'Allume.

La cromatografia a permeazione o gel conferma la presenza di questi complessi dal peso molecolare più alto. Questo rende il PAC più utile dell'Allume per la neutralizzazione delle sostanze anioniche colloidali, specialmente a più alti pH e sotto condizioni di alta conduttività.

Il fatto che il PAC trattienga la sua carica cationica per un periodo di tempo più lungo, è dovuto alla sua complessa struttura polimerica.

Le misurazioni del potenziale Z iniziale indicavano che entrambi gli impasti diventavano cationici con l'aggiunta di PAC e di allume; dopo sessanta minuti gli impasti trattati con l'Allume erano ritornati anionici, mentre l'impasto trattato con il PAC rimaneva cationico.

Poiché il PAC è più permanentemente cationico, esso può avere meno punti di aggiunta e più lontano dalla Cassa d'afflusso.

Oltre a quanto detto poc'anzi il fatto che esso sviluppi una carica cationica elevata e permanente nel tempo, permette di dosarne meno rispetto all'allume.

5. ASPETTI COLLOIDALI: AGGREGAZIONE DEI FINI E FLOCCULAZIONE

5.1 INTRODUZIONE

Adesso che abbiamo insieme rivisitato le caratteristiche delle principali sostanze comunemente usate per la fabbricazione della carta, torneremo a discutere di come i componenti della parte umida interagiscono uno con l'altro immediatamente prima o durante la formazione del foglio.

Ciò che ci interessa sono l'assorbimento degli additivi chimici, la flocculazione delle fibre, la flocculazione dei fini ed il drenaggio. Collanti, resine per la resistenza ad umido, resine per la resistenza a secco.

Focalizzeremo la nostra attenzione principalmente su materie relative alla coagulazione e alla flocculazione delle fibre e dei fini e di altre particelle di impasto.

La flocculazione delle fibre influenza in primo luogo l'uniformità della massa cioè la formazione del foglio; la flocculazione dei fini influenza sia le proprietà della carta che la macchinabilità della macchina da carta. Dal momento che gli additivi chimici sono altamente adsorbiti sui fini e sulle particelle delle cariche, la ritenzione dell'additivo è anche influenzato dalla flocculazione dei fini e delle cariche.

I processi di drenaggio che si presentano nella macchina da carta nella sezione di formazione, sono importanti per la produttività della continua. Ottenimento di una buona formazione del foglio ed elevate velocità di drenaggio coinvolgono sempre considerazioni sia idro-dinamiche che chimiche.

Conseguentemente il fabbricante di carta dovrebbe assicurare che la configurazione meccanica della macchina da carta sia in buono stato prima di andare a lavorare sulla chimica.

Una descrizione eccellente dell'influenza di fattori meccanici sulla formazione, sul drenaggio e sulla ritenzione è data da Morton; oltre alle proprietà del foglio e alle prestazioni della macchina, le interazioni colloidali tra i componenti dell'impasto, influenzano la pulizia della macchina e il suo impatto ambientale.

I componenti dell'impasto che non sono incorporati nel foglio di carta rimangono sospesi nelle acqua bianche riciclanti e spesso formano depositi o sono perduti nell'affluente della cartiera.

Questo è estremamente costoso e tutte le volte che è possibile deve essere evitato. L'aggregazione dei componenti di un impasto per produrre il foglio di carta è una materia estremamente importante e complessa che tocca molte aree della chimica della parte umida.

Mantenendo il controllo di questo aspetto della fabbricazione della carta, si dovrebbe ottenere un prodotto di elevata qualità in maniera efficiente.

Gli scopi di questo capitolo saranno i seguenti:

- terminologia associata alla ritenzione;
- materiali e meccanismi importanti per la ritenzione;
- sistemi di ritenzione comune;
- impatto delle sostanze interferenti a livello dei fini;
- impatto della ritenzione di primo passaggio, sulle proprietà della carta;
- il ruolo della chimica della parte umida nel drenaggio.

5.2 RITENZIONE DEI FINI

5.2.1 INTRODUZIONE

I fini sono definiti come qualsiasi materiale particolato che passa attraverso un setaccio da 200 mesh. Questa definizione abbraccia un'ampia varietà di sostanze presenti nell'impasto come per esempio i fini delle fibre e di carica.

I fini influenzano le proprietà strutturali, meccaniche ed ottiche del foglio, una scarsa ritenzione dei fini, influenza negativamente la macchinabilità, la pulizia e l'efficienza chimica della continua.

5.2.2 DEFINIZIONE DI RITENZIONE

Ritenzione totale: la quantità di materiale che è inviata alla parte umida della macchina da carta paragonata alla quantità che arriva al pope (valore compreso tra i 90-95%).

Ritenzione di primo passaggio: il rapporto della quantità che lascia il labbro della cassa d'afflusso paragonato alla quantità di materiale che è contenuta nel foglio di carta che lascia il cilindro aspirante.

È comune riferirsi alla ritenzione di primo passaggio, di frazioni particolari della cassa d'afflusso, come all'intero impasto, come per esempio: ritenzione dei fini, delle fibre e delle ceneri.

5.2.3 MECCANISMI DI RITENZIONE PRIMARIO:

INTRAPPOLAMENTO MECCANICO ED AGGREGAZIONE COLLOIDALE

I fini sono incorporati nel foglio da due meccanismi: per intrappolamento meccanico e per aggregazione colloidale. Il contributo relativo dei due meccanismi in una data situazione dipende da molti fattori come la grammatura, la velocità della macchina, la consistenza in cassa d'afflusso, la configurazione della sezione di formazione, il livello di cariche ed il contenuto di impasto meccanico.

Il trend recente dell'industria ha teso a ridurre l'efficacia della ritenzione di intrappolamento meccanico e ad aumentare l'importanza dell'aggregazione colloidale. Per questa considerazione, prenderemo in oggetto i soli aspetti colloidali della ritenzione.

5.3 INTRAPPOLAMENTO MECCANICO

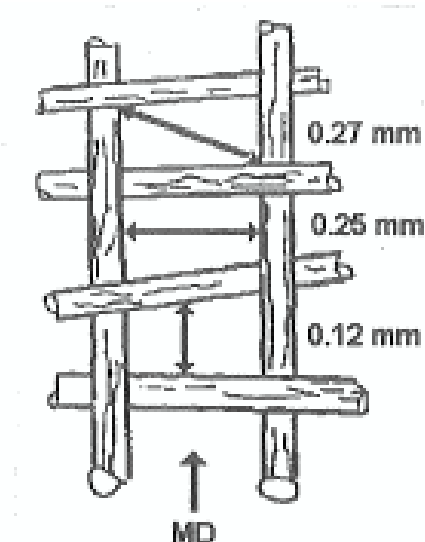
O FILTRAZIONE DEI FINI PER LA FORMAZIONE DEL FOGLIO

L'intrappolamento meccanico coinvolge la presa dei fini negli interstizi del foglio formato dalle fibre depositato sulla tavola piana. In questa fase iniziale del processo, soltanto la frazione lunga dell'impasto è catturata dalla tela di formazione, in quanto la maglia della trama non permette alla fibre di passare trattenendole sulla superficie.

Un certo spessore deve essere formato prima che vi sia un intrappolamento sostanziale, man mano che lo strato di fibre si costruisce, sempre più fini vengono catturati in questo reticolo più fitto che prevede sempre più punti di intrappolamento. Questo processo risulta in una superficie rugosa dal lato della tela del foglio, una superficie più liscia ed una struttura più densa dal lato superiore. Il fabbricante di carta ha sempre un controllo limitato su questo meccanismo di ritenzione, che è una forte funzione della grammatura.

Una buona formazione promuove una migliore ritenzione, provvedendo la formazione di uno strato omogeneo per filtrare i fini. Più grandi sono i fiocchi

formati per meccanismo colloidale più grande è la probabilità che essi possano essere filtrati dal foglio che si forma.



La situazione è ulteriormente complicata dalla macchina continua poiché la rimozione di acqua avviene con un'azione pulsante del drenaggio nella sezione di formazione. Dopo ciascun impulso di pressione, lo strato di formazione si spande ed assorbe acqua ed i fini dalla sospensione dell'impasto vengono a trovarsi immediatamente sopra o sotto di esso. Quando il successivo impulso di vuoto si presenta, l'impasto è compresso molto velocemente ed i fini si muovono nella direzione in cui fluisce l'acqua.

Il risultato netto è una ridotta ritenzione dei fini nel foglio; più grande è l'impulso di pressione, più bassa è la consistenza, tanto più basso sarà il valore di ritenzione finale dei fini.

L'intrappolamento meccanico o filtrazione è efficace solo per la frazione della fibra lunga di un impasto. Allo scopo di aumentare la grandezza e l'uniformità nella ritenzione dei fini in un foglio di carta, è necessario attaccare le particelle direttamente alla superficie delle fibre così che i fini saranno trattiene insieme alle fibre o formeranno aggregati di fini che siano abbastanza grandi da essere efficacemente filtrati dal foglio in formazione.

Entrambi questi obiettivi alternativi possono essere ottenuti attraverso l'applicazione di fenomeni di aggregazione colloidale.

5.4 INTRODUZIONE ALL'AGGREGAZIONE COLLOIDALE DEI FINI

Aggregazione colloidale è il meccanismo predominante impiegato per la ritenzione dei fini nella fabbricazione della carta e coinvolge la formazione di fiocchi composti da soli fini e da fiocchi che contengono sia fibre che fini.

Nell'ultimo caso, il meccanismo coinvolge l'adsorbimento dei fini sulla superficie delle fibre; questi fini allora possono essere immobilizzati ed incorporati nel reticolo del foglio con le fibre nella testa piana man mano che il foglio si forma.

La flocculazione fibra-fibra è un fenomeno indesiderabile che dovrebbe essere prevenuto il più possibile nel processo di formazione della carta. Nel caso dei fini la situazione è più complessa: il fabbricante di carta deve promuovere la flocculazione tra fini e fibre mentre allo stesso tempo deve scoraggiare la formazione di fiocchi che contengono soltanto fini, così che i fini siano ben distribuiti attraverso il foglio. Questo può essere ottenuto se una larga percentuale dei fini sono attaccati direttamente alle fibre prima che il foglio si formi.

Se si presentano grandi fiocchi che contengono soltanto fini questi saranno trattenuti in primo luogo per intrappolamento meccanico che possono poi essere trattenuti in una certa percentuale sul foglio che si sta formando. La porzione formata per prima conterrà pochi fini che danno luogo ad un foglio con un doppio viso.

Una seconda ragione perché una distribuzione uniforme dei fini è desiderabile è perché gli additivi chimici tendono a concentrarsi sui fini ed allo scopo di ottenere una buona distribuzione degli additivi chimici è necessario che i fini siano ben distribuiti attraverso tutto il foglio in formazione.

5.5 VALUTAZIONE DI LABORATORIO DELLE INTERAZIONI COLLOIDALI IN UN IMPASTO

La caratteristica del fiocco a resistere alla rottura per forza di taglio e turbolenza nella cassa d'afflusso e nella sezione di formazione del foglio, è determinante per la sua ritenzione; se i fiocchi sono invece sensibili alle forze idro-dinamiche allora essi si romperanno passando attraverso la tela e si accumuleranno nelle acque del sotto tela.

La continua è troppo costosa per essere usata come sistema per fare esperimenti di ritenzione e perciò il fabbricante di carta ricorre ad indagini di laboratorio per valutare gli additivi di ritenzione e cercare di capire gli effetti dei vari parametri chimici sulla ritenzione di primo passaggio.

Una varietà di strumenti è stata associata a degli studi di ritenzione da laboratorio dal momento che è impossibile simulare le condizioni che si verificano sulla tavola di formazione; la maggior parte dei cartari ha sviluppato una procedura che li rende capaci di selezionare i coadiuvanti di ritenzione in accordo alla loro efficacia in un test di laboratorio e anche di provvedere a dare informazioni se un test in macchina potrà avere risultati positivi o no.

Nella maggior parte dei casi è stato stabilito con una certa precisione che qualsiasi coadiuvante della ritenzione che è completamente inefficace nei test di laboratorio, fallirà in condizioni di impianto.

5.5.1 ADDITIVI CHIMICI IMPIEGATI

PER PROMUOVERE LE INTERAZIONI COLLOIDALI DEI FINI

Gli additivi chimici impiegati per promuovere l'interazione di aggregazione tra i fini sono classificati come coadiuvanti chimici di processo; questi sono additivi che non interagiscono direttamente sulla carta, ma assicurano l'efficacia degli additivi funzionali o promuovono la pulizia e la macchinabilità della macchina da carta.

I più importanti coadiuvanti inorganici della ritenzione sono:

- l'allume
- il Policloruro di Alluminio (PAC)
- il Cloruro di Calcio

Il materiale più rappresentativo tra questi tipi di coadiuvanti è senza dubbio l'allume.

- Polimeri organici naturali

L'amido cationico è il coadiuvante di ritenzione più importante basato su di un polimero naturale. Un uso recente dell'amido cationico in un sistema micro-particellare ha aumentato l'importanza di questo materiale nel campo della ritenzione.

- Polimeri organici sintetici

Grazie ad un ampio range di possibilità rese possibili da metodi di sintesi più moderni, oggi sono disponibili polimeri solubili in acqua ed agenti flocculanti.

Il peso molecolare del polimero è una caratteristica molto importante, ed ecco perché i fabbricanti di questi polimeri non danno con esattezza il peso, ma tendono a suddividerli in Alto, medio, basso.

Prodotti non ionici, cationici o anionici possono venire dal diverso grado di densità di carica. La pratica industriale è quella di usare termini qualitativi per designare la densità di carica associata con il prodotto specifico; l'applicazione dalla produzione di carta ha portato all'applicazione di polimeri ad elevato peso molecolare con bassa densità di carica.

Il basso peso molecolare ma l'elevata densità di carica è usato per la loro capacità di carica a scopi di ritenzione in sistemi per la fabbricazione della carta con basse forze di taglio.

I prodotti polimerici sono spediti in tre forme differenti: in generale i materiali ad elevato peso molecolare come le emulsioni di acqua in olio contengono approssimativamente il 30% di solidi; i prodotti a basso e medio peso molecolare sono di solito spediti in soluzioni acquose.

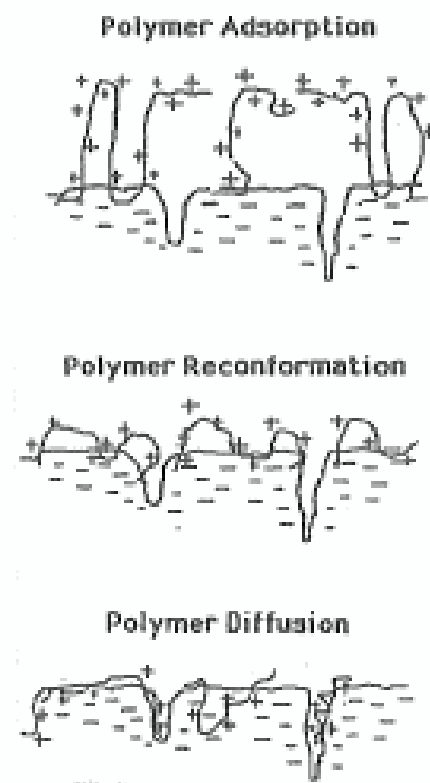
Polimeri sintetici non sono spesso utilizzati sotto forma di polvere secca o granuli, d'altra parte i polimeri organici naturali come l'amido cationico sono sempre spediti in questa forma.

5.6 INTERAZIONI GENERALI TRA FIBRE E POLIELETTROLITI

Quando un polimero è introdotto in uno slurry di fibre, accade un processo a tre stadi: l'adsorbimento si presenta in modo estremamente rapido; esso avviene nell'ordine di poche secondi o meno in alcuni casi, immediatamente seguente all'adsorbimento del polimero dalla fibra che spesso coinvolge il contatto di piccole porzioni di catena di polimero e avviene la riconformazione.

La riconformazione, coinvolge il movimento di parti estese precedentemente del polimero sulla superficie della particella, così che la molecola di polimero vada incontro ad assumere una conformazione adsorbita piatta che esiste più vicino possibile alla superficie. Il terzo stadio è la diffusione

del polimero adsorbito e riconformato all'interno dei pori della particella, così che non ci sia alcun contributo ai fenomeni superficiali di carica.



5.7 MECCANISMO DI AGGREGAZIONE DEI FINI

- Coagulazione
 - Neutralizzazione di carica
 - Eterocoagulazione
 - Patching
- Flocculazione
 - Flocculazione a ponte
 - Flocculazione per reticoli

5.8 NEUTRALIZZAZIONE DELLA CARICA

La neutralizzazione di carica, o coagulazione, è il più semplice meccanismo e consiste nell'addizione di un sale elettrolita o di un polielettrolita a basso peso molecolare i quali vanno a comprimere il doppio strato elettrico abbastanza da fare in modo che la repulsione delle particelle diminuisca e le forze attrattive di Van der Waals possano indurre la coagulazione quando due particelle colloidali si avvicinano.

Le capacità di un polielettrolita di coagularsi dipende dalla valenza dello ione la cui carica è opposta a quella della particella che deve essere aggregata.

Dal momento che tutte le particelle nella fabbricazione della carta sono caricate anionicamente, i cationi sono gli ioni più efficaci per neutralizzare la carica e tanto più elevata è la valenza dello ione aggiunto tanto più grande è la sua efficienza nell'aggregazione.

L'aumento della velocità della macchina, forze di taglio più elevate nella sezione di formazione e nella cassa d'afflusso hanno ridotto l'efficacia delle neutralizzazioni di carica come meccanismo della ritenzione da solo.

Quando polielettroliti sono impiegati per favorire la neutralizzazione di carica, è importante che il peso molecolare sia sufficientemente alto in modo che la diffusione molecolare all'interno dei pori delle fibre avvenga lentamente.

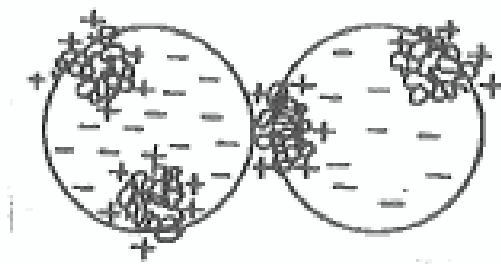
Questo di solito significa che il peso molecolare dovrebbe essere più grande di 100.000. È necessaria una elevata densità di carica.

L'amido cationico non è un buon materiale per neutralizzare la carica dal momento che esso possiede una bassa densità di carica ed un elevato peso molecolare.

5.9 ETEROCOAGULAZIONE

L'eterocoagulazione si riferisce all'aggregazione di particelle di carica opposta; l'esempio include la precipitazione di particelle di colla caricate cationicamente su superfici di fibra caricate anionicamente. Lo stesso meccanismo si applica per la deposizione di carbonato di calcio precipitato cationico sulla superficie di fibre anioniche.

5.10 PATCHING



L'aggregazione tipo Patching dipende da formazioni di siti cationici o patch che hanno un'elevata densità di carica e sono più grandi dello spessore del doppio strato elettrico alla superficie della fibra.

Questo processo richiede l'uso di polielettroliti cationici a peso molecolare basso o medio, ma ad elevata densità di carica.

Il polimero cationico si adsorbe fortemente sulla superficie della fibra caricata anionicamente e avviene quindi un rovesciamento della carica sul sito di adsorbimento. L'aggregazione allora si presenta per attrazione elettrostatica tra patch positivi e siti negativi delle particelle adiacenti.

Il livello di attrazione dipende dalla densità di carica del polimero e dalla quantità di copertura superficiale.

Tale livello per aggregazione massima è di 0,50, cioè il 50% dell'area superficiale per polimeri a basso peso molecolare. Dal momento che il fenomeno di Patching dipende solamente da forze elettrostatiche, questo è classificato come meccanismo di coagulazione.

5.11 FLOCCULAZIONE PER PONTE

Fino ad ora, abbiamo preso in considerazione meccanismi di aggregazione per coagulazione che utilizzano semplici sali o polimeri a peso molecolare da basso a medio, ma con elevata densità di carica, che si adsorbono sulla superficie delle fibre e dei fini, in una conformazione relativamente piatta.



Per polimeri ad elevato peso molecolare ed a bassa o nulla densità di carica, bisogna prendere in considerazione un fenomeno che avviene in quattro step:

- la molecola di polimero è attratta alla superficie della particella e collide con essa ed inizia l'adsorbimento;
- il polimero si attacca alla particella in un modo tale che ad una porzione di essa il polimero è attaccato ed il resto della molecola tende ad uscire nell'acqua circostante con una serie di circonvoluzioni e code;
- una seconda particella collide con questa parte di polimero estesa nell'acqua circostante;
- la seconda particella adsorbe il polimero che si estende formando un ponte tra le due particelle e producendo aggregazione;

L'aggregazione prodotta per "ponte" è chiamata flocculazione.

5.12 FLOCCULAZIONE PER RETICOLO

I sistemi di flocculazione a ponte, descritti sopra, si basano sul polimero e le interazioni tra particelle iniziano il processo. I sistemi di flocculazione per reticolazione, coinvolgono una reazione della soluzione tra due o più polimeri nel primo stadio.

Questa reazione produce un prodotto a reticolo che intrappola le particelle meccanicamente o interagisce specificatamente con i siti sulle superfici della particella. Le interazioni elettrostatiche tra polimero e particella giocano ruoli meno importanti nella flocculazione a reticolo che nella stessa a ponte.

5.13 EFFETTO DELLA GESTIONE DEI FINI SULLA RITENZIONE

Precedentemente abbiamo discusso che i fini hanno un'area superficiale specifica elevata, e che questo causa loro di adsorbire grandi quantità di additivi.

Gli agenti di ritenzione, si comportano come altre sostanze adsorbenti e si dividono essi stessi sulle particelle dell'impasto, in accordo all'area superficiale disponibile.

Come risultato aumentando il livello dei fini ad una velocità di addizione fissata, si riduce l'efficienza del coadiuvante della ritenzione perché esso viene distribuito su di una area superficiale più elevata.

In altre parole esso viene diluito, questo è un fenomeno ben conosciuto e ha applicazioni ben definite per il controllo dei processi di ritenzione. È importante che il fabbricante di carta controlli da vicino la velocità e la quantità dei fini che vengono immessi nell'impasto, tenendo questa il più basso possibile e soprattutto il più uniforme possibile.

Molti fattori contribuiscono al contenuto dei fini nella cassa d'afflusso. Per quanto riguarda i materiali è importante il livello delle cariche e il tipo delle fibre selezionato. Gli impasti meccanici, come sappiamo, hanno un livello dei fini elevato rispetto ad un impasto chimico, gli impasti di legno caduco hanno un livello dei fini maggiore rispetto ad impasti di fibra lunga.

Una scarsa ritenzione di primo passaggio porta ad un aumento del numero di fini nella cassa d'afflusso, come d'altra parte un utilizzo maggiore della tina delle rotture, particolarmente delle rotture patinate e delle fibre secondarie.

È importante che il fabbricante di carta mantenga un controllo stretto sopra tutte queste fonti di fini. Il fallimento porterà ad una prestazione di ritenzione sbagliata.

5.14 FLOCCULAZIONE DELLE FIBRE

Ci sono due aspetti principali per la flocculazione delle fibre: in un primo tempo queste restano legate l'una alle altre quando esse fluiscono insieme nelle condutture o sono immagazzinate nelle tine di stoccaggio.

I rimedi più usati per minimizzare questo tipo di aggregazione sono:

- la diluizione;
- l'applicazione delle forze di turbolenza e di taglio (nei parametri consentiti).

Il secondo tipo di flocculazione della fibra, deriva dal tenere insieme le fibre per attrazione elettrostatica o per altre forze attrattive come per esempio il legame idrogeno.

Molti studi sono stati fatti per chiarire l'effetto della lunghezza della fibra sulla formazione. È stato notato che più lunghe sono le fibre, più grande è la tendenza a formare fiocchi grandi, tipo balle di cotone; più lunghe sono le fibre più si ottiene un foglio resistente per deflocculazione meccanica.

In molti casi la sostituzione di fibre corte da parte di fibre lunghe, alla massima diluizione disponibile, con azione di turbolenza nella zona trasversale di taglio immediatamente prima della zona di formazione sulla macchina.

sono stati utilizzati a questo scopo polielettroliti sintetici, amidi, gomme ed altri additivi chimici riscontrando vantaggi e svantaggi. Gli additivi polimerici utilizzati specificatamente per migliorare la formazione sono chiamati coadiuvanti della formazione.

5.15 COADIUVANTI DELLA FORMAZIONE

La capacità di usare materiali ad elevato peso molecolare di aumentare la viscosità al fine di facilitare la formazione di carte a fibra lunga, era già conosciuta da secoli in Giappone. In anni recenti i polimeri sintetici hanno guadagnato importanza in questa applicazione; è stato trovato che il peso molecolare elevato è un fattore primario e che i polimeri anionici, sono più efficaci dei polimeri non-ionici. Il meccanismo di azione pare essere che l'espansione del polimero mette in contatto la superficie delle fibre così che la flocculazione non possa avvenire. Inoltre la viscosità aumenta e questo porta ad un maggior movimento da parte delle fibre nella sospensione acquosa.

C'è comunque anche una repulsione tra fibra e fibra generata dalle cariche anioniche sulla superficie dei polimeri. Oltre questi effetti desiderati ci sono anche effetti collaterali indesiderati come per esempio fenomeni di appiccicature sui cilindri delle presse quando si utilizza materiale polimerico anionico in eccesso. Inoltre si verifica una diminuzione della velocità di drenaggio associata con l'uso di grandi quantità di coadiuvanti della formazione.

5.16 FLOCCULAZIONE DELLE FIBRE MEDIANTE COADIUVANTI DELLA RITENZIONE

I coadiuvanti della ritenzione possono promuovere la flocculazione della frazione della fibra di un impasto. Materiali differenti influenzano le fibre in modi differenti: l'allume ed i polielettroliti a basso peso molecolare sembrano formare fiocchi piccoli e deboli e facilmente discernibili chiamati fiocchi soffici che facilmente si riformano dopo essere stati esposti a forze di taglio o di turbolenza.

Questi normalmente non producono proprietà del foglio indesiderabili, tuttavia va segnalato che polielettroliti cationici ad elevato peso molecolare e sistemi polimerici a due componenti possono produrre fiocchi di fibre più tenaci.

Dopo l'esposizione a prolungati livelli di forze di taglio e di turbolenze, questi fiocchi chiamati fiocchi duri tendono a rompersi e non si riformano facilmente dopo che essi hanno subito le forze di taglio o di turbolenza.

È impossibile prevenire l'accadimento della flocculazione delle fibre, quando si usa un coadiuvante della ritenzione ad elevato peso molecolare come d'altra parte è richiesto dalle macchine da carta ad elevata velocità.

Flocculazione delle fibre eccessiva può causare molti problemi con le proprietà del foglio: per esempio i fiocchi di fibre danno luogo a differenze molto grandi nella distribuzione di massa attraverso il foglio; poiché macchie deboli si possono sviluppare tra questi fiocchi nel foglio, la forza del foglio bagnato è ridotta e la rottura si può presentare nella sezione delle presse e le proprietà generali e meccaniche del foglio finale diminuiscono. Oltre tutto anche le proprietà ottiche del foglio vengono influenzate negativamente.

Potenzialmente il fabbricante di carta può superare questi effetti usando l'azione meccanica o idrodinamica nella cassa d'afflusso e sulla tavola di formazione, lavorando con consistenze in cassa più basse possibili e tenendo conto che i livelli di ritenzione utilizzati, non siano eccessivi.

Sfortunatamente però tutte queste contromisure possono avere effetti contrari sulla ritenzione dei fini.

6. STUDIO SULLA DOMANDA CATIONICA DISSOLTA (DCD) NEL CIRCUITO DI TESTA MACCHINA DELLA MC4

6.1 CONDUZIONE DELLE PROVE

Ogni prova è stata condotta con la seguente metodologia.

- **Prelievo dei campioni:** ogni volta sono stati prelevati campioni dell'impasto della tina di macchina (punto di prelievo posto sulla mandata della pasta al cassetto a livello costante), della cassa d'afflusso (punto di prelievo posto sulla tubazione prima del collettore della cassa) e delle acque del sottotela (prelevate sulla tubazione che serve per la diluizione della pasta densa alla fan pump).
- **Determinazione delle consistenze:** di ogni campione è stata determinata la concentrazione;
- **Determinazione della domanda cationica dissolta:** ogni campione è stato filtrato per gravità e il filtrato è stato sottoposto alla determinazione della domanda cationica dissolta utilizzando come agente titolante il Poly-DADMAC ad una concentrazione di 1,18 mEq./l.

Il punto di fine della titolazione è stato rilevato mediante l'impiego di un Particle Charge Detector della Mutek, modello PCD 02.

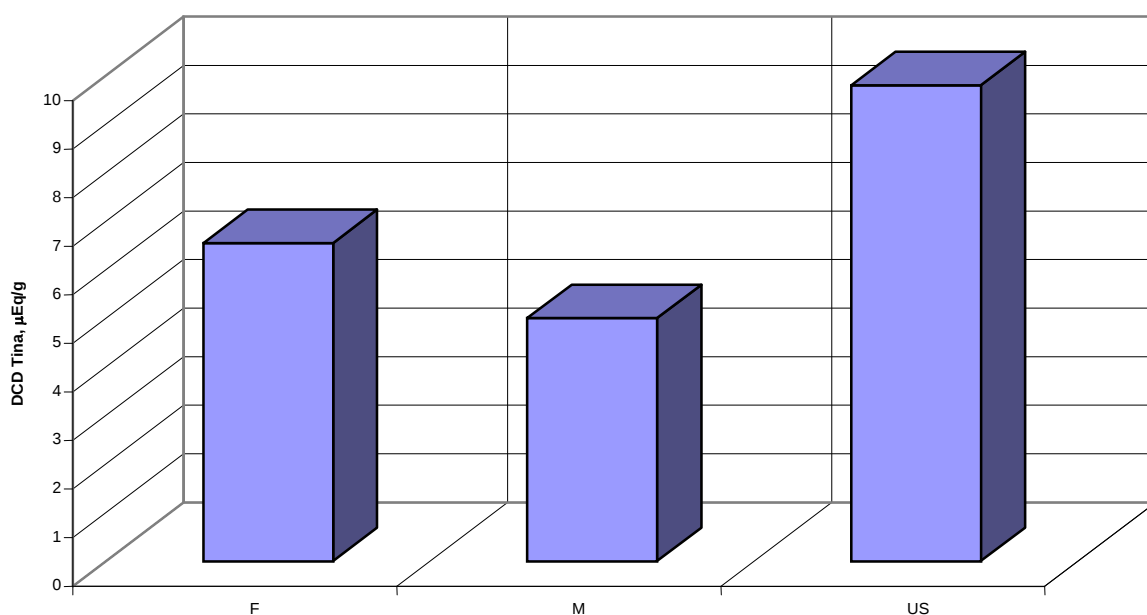
Ad ogni prova sono stati rilevati i dati significativi del funzionamento della continua quali tipo di produzione, grammatura, velocità al pope, produzione in t/h, dosaggio di policloruro di alluminio ed amido ed ogni osservazione che fosse inerente alle prove in questione e potesse essere utile nell'interpretazione dei risultati.

Nel seguito la domanda cationica, a cui per brevità ci riferiremo con l'acronimo DCD, verrà espressa come $\mu\text{Eq./g.}$, cioè come i microequivalenti di materiale anionico colloidale presente per ogni grammo di impasto.

6.2 ANDAMENTO DELLA DOMANDA CATIONICA DISSOLTA (DCD) IN TINA DI MACCHINA

Nel seguente grafico 1 sono riportati i valori medi della DCD in tina di macchina per ciascuno dei tre tipi di carta da noi prodotti.

Grafico 1: Valori medi riscontrati per la DCD in tina di macchina al variare del tipo di produzione



6.2.1 PRODUZIONE DI MEDIUM

Come si nota facilmente dal grafico 1, la domanda cationica in tina di macchina si abbassa durante la produzione di Medium di oltre il 20% rispetto a quella che si ha mediamente durante la fabbricazione di F.

Questo fenomeno può essere attribuito all'aggiunta di amido cationico, sebbene in qualche misura possa anche contribuire il cambio di impasto utilizzato: a onor del vero, la qualità dell'impasto è migliore durante la produzione di M rispetto alla produzione di F in quanto la % di cartone 100 passa dal 50 al 75%.

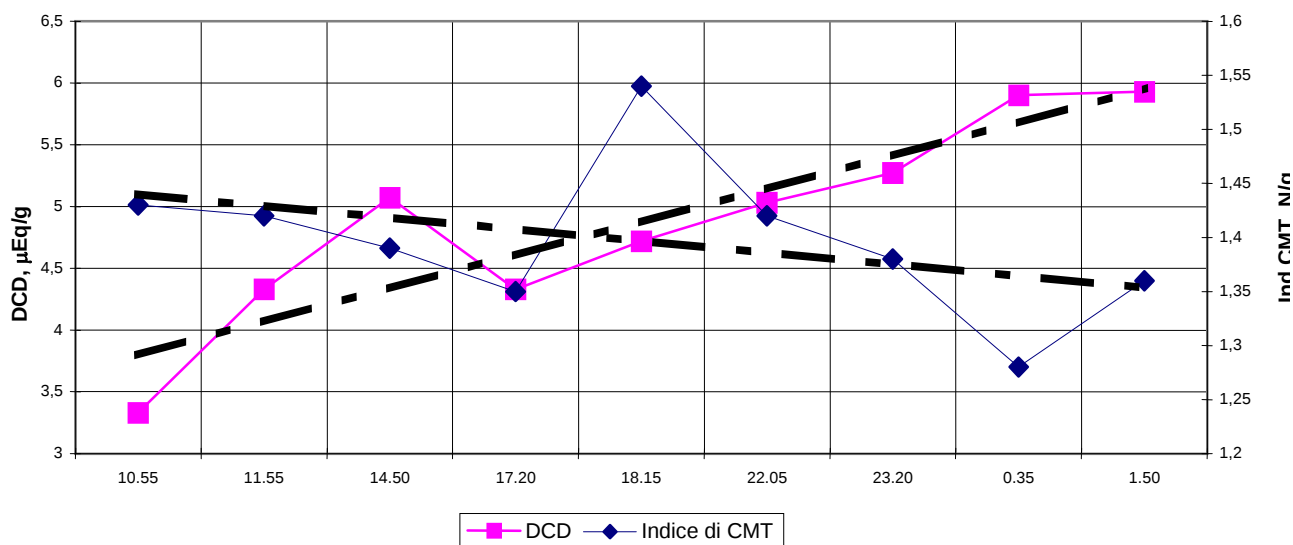
L'amido reagisce con le sostanze colloidali presenti facendole coagulare: la reattività degli amidi, ed in particolare di quelli cationici, nei confronti della parte colloidale dell'impasto è stata a lungo studiata in letteratura e quindi il

risultato ottenuto non è sorprendente. È però interessante far notare che l'amido reagente con la parte colloidale, non è più disponibile a fissarsi sulla frazione più lunga dell'impasto e può essere facilmente perso con le acque del sottotela se i coaguli amido/colloide non vengono trattenuti dalla tavola piana.

A dimostrazione di ciò si può citare il fatto che in concomitanza con la produzione di Medium alla MC4 si ha sempre un aumento del COD in entrata all'impianto di depurazione.

Poiché tanto minore è la quantità di amido fissata alla frazione lunga e tanto più basse sono le caratteristiche meccaniche del foglio, nel seguente grafico 2 verrà messo in relazione l'indice di CMT della carta Medium prodotta e la DCD della tina dopo l'aggiunta di amido.

Grafico 2: Andamento dell'indice di CMT e della DCD in tina di macchina durante i giorni 11-12 Maggio con produzione di M127.



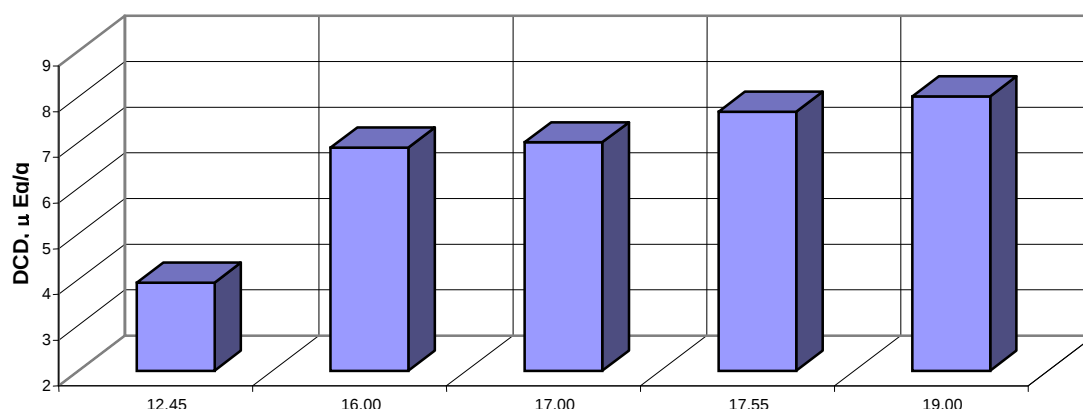
I dati riportati nel grafico 2 sono stati raccolti durante la produzione di Medium 127 g/m². Le linee tratteggiate indicano gli andamenti sia per la DCD in tina che quello dell'Indice di CMT. Come si può notare, all'aumentare della DCD si ha un andamento in negativo dell'indice di CMT.

6.2.2 PRODUZIONE DI USO SEMICHIMICA

Durante la produzione di US la domanda cationica in tina cresce molto a causa del reimpiego dei fogliacci del pope che contengono BL, nota sostanza colloidale solubile in acqua ed ad elevata carica anionica.

Nel grafico 3 è riportato l'andamento della DCD dall'inizio della fabbricazione di US per verificarne l'andamento nel tempo.

Grafico 3: Crescita nel tempo della DCD in tina di macchina durante la fabbricazione di US



Da quanto osservato, anche la fabbricazione di US sull'altra continua sortisce lo stesso effetto di far aumentare la DCD della tina di macchina e di conseguenza di tutto il circuito di testa macchina.

6.3 ANDAMENTO DELLA DCD NEL CIRCUITO BREVE DI TESTA MACCHINA

Il principale protagonista dell'abbattimento della DCD in questa fase è il PAC, che viene dosato nella vasca delle acque che alimenta la Fan pump. Il ruolo del policloruro è quello di coagulare e lo fa agendo direttamente sul potenziale μ della particella colloidale. I dosaggi che impieghiamo per questo prodotto sono di: 1.2% in peso per la produzione di F e lo 0.5% in peso per la produzione di Medium.

La riduzione di dosaggio che si applica nel passaggio tra F ed M è fatta principalmente per sfruttare l'azione coagulante dell'amido senza sprecare il PAC.

6.3.1 VARIAZIONE DELLA DCD AL VARIARE DEL DOSAGGIO DI PAC

Il monitoraggio in questione è stato ripetuto due volte, facendo prove ad intervalli di circa 2h nell'arco delle 24h: la prima volta si è eseguito un monitoraggio dalle 17.45 del 17/4 alle 14.30 del 20/4 us., la seconda volta le prove sono state eseguite dalle 22.00 del 10/5 alle 9.20 del 12/5.

I risultati sono riportati nei seguenti grafici.

**Grafico 4: Andamento della DCD in CdA al variare del PAC
con campionamento di circa 2h dal 17 al 20 aprile 2000**

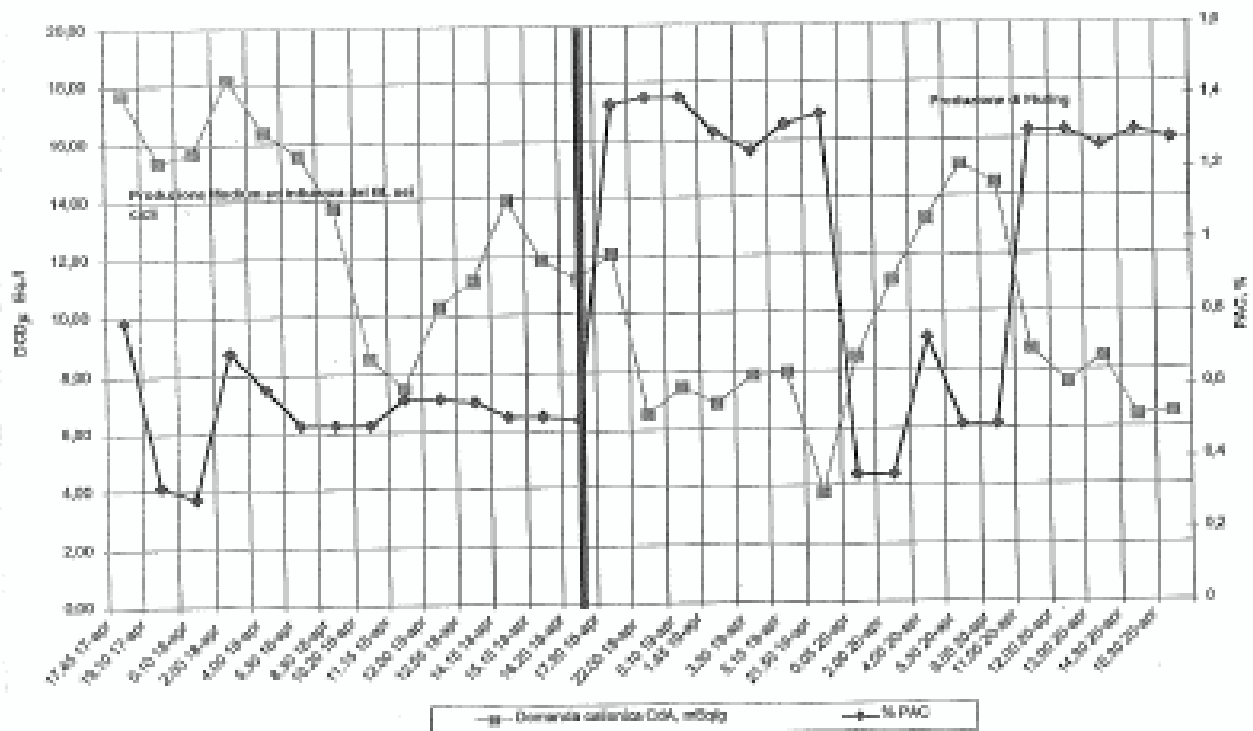
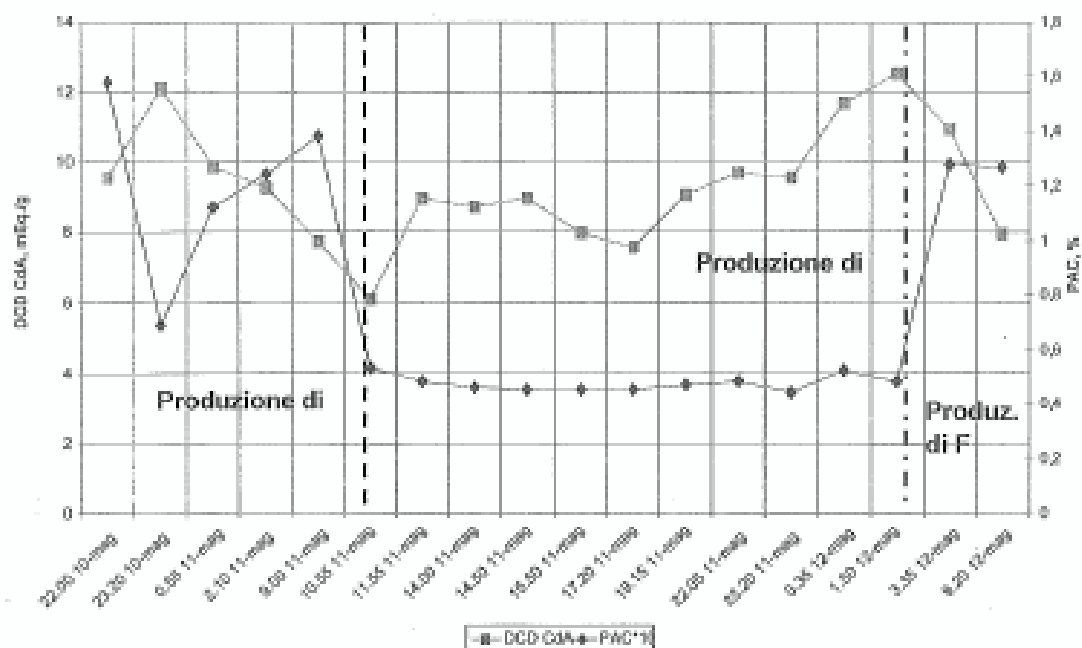


Grafico 5: Andamento della DCD in CdA con campionamento di circa 2h dal 10 al 12 maggio 2000



Dagli andamenti riportati nei due grafici, si possono trarre le seguenti conclusioni:

- la domanda cationica dissolta è fortemente dipendente dalla quantità di policlorigruo di alluminio dosata;
- la DCD è sempre mediamente più bassa durante la produzione di F rispetto a quella che si ha durante la produzione di M;
- durante la produzione di M, la DCD tende a crescere nel tempo per l'accumulo di sostanze colloidali nel circuito delle prime acque. Questo effetto è stato osservato tutte le volte che la macchina ha prodotto carta M per almeno 5-6 ore;
- la quantità di policlorigruo che dosiamo durante la produzione di M non è quindi evidentemente sufficiente a mantenere costante la DCD nei cicli, e l'effetto coagulante dell'amido non è quello sperato.

Particolarmente interessante risulta la DCD media ottenuta per tipo di carta sulla base di tutti i risultati raccolti. I dati sono riportati nella seguente tabella 1:

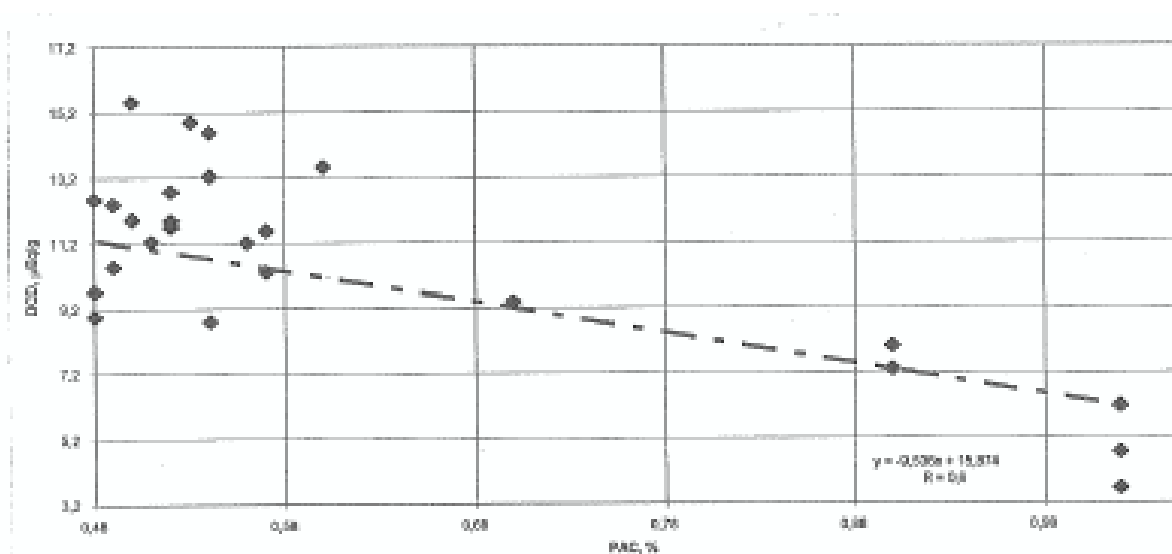
Tabella 1: Valori medi di DCD ottenuti per tipo di carta.

Tipo di carta	DCD CdA, $\mu\text{Eq./g}$	DCD ST, $\mu\text{Eq./g}$
F	8.5 ± 4.6	38.2 ± 27
M	9.7 ± 5.5	52 ± 38

I dati mostrano come la DCD sia mediamente più alta durante la produzione di M e come ciò sia particolarmente rilevante per le acque del sottotela. Questo spiega l'aumento nel tempo della DCD anche in testa di macchina.

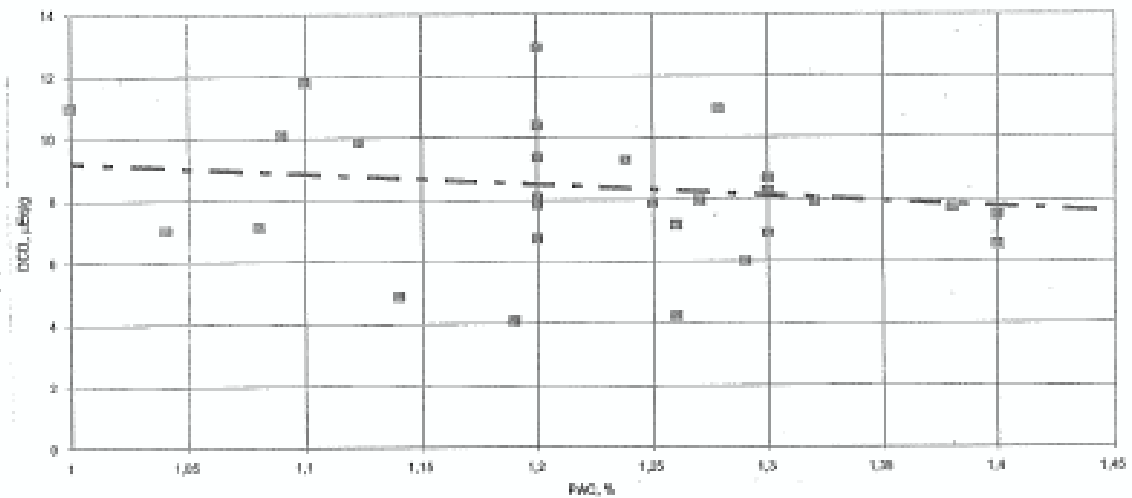
Nei seguenti due grafici, 6 e 7, è mostrato l'andamento della DCD in CdA al variare del dosaggio di PAC.

Grafico 6: Andamento di Medium MC4. Andamento della DCD in testa macchina al variare del dosaggio di PAC



Nonostante la notevole dispersione dei dati raccolti (dovuta probabilmente alla eterogeneità degli impasti), si può evincere una dipendenza lineare tra DCD e PAC dosato: questo a dimostrazione della deficienza di PAC durante la produzione di M. Lo stesso non possiamo dire che accada durante la fabbricazione di F, come si può vedere dal grafico 7.

Grafico 7: Produzione di F MC4. Andamento della DCD in CdA in testa macchina al variare del dosaggio di PAC

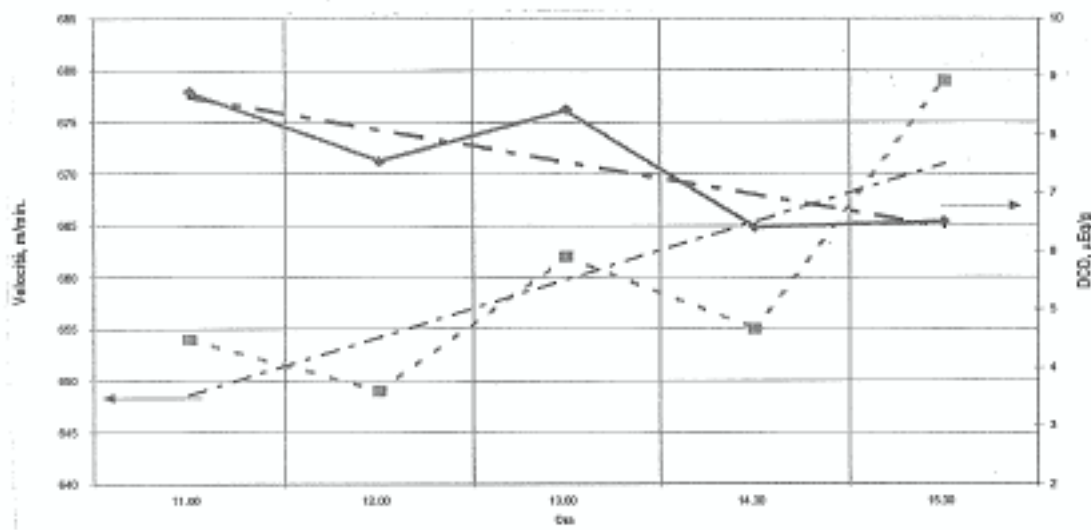


La DCD, quando il dosaggio del PAC supera 1,2%, diventa pressoché indipendente dal dosaggio di quest'ultimo per cui è inutile dosarne di più in quanto l'effetto è notevolmente scarso.

6.4 EVENTUALE RELAZIONE TRA DCD NEL CIRCUITO DI TESTA MACCHINA E PRODUTTIVITÀ

Sebbene la letteratura riporti case history in cui è dimostrato come mantenendo la DCD sempre al di sotto di un certo valore, la macchina continua non perda in produzione, quando si è trattato di verificarlo abbiamo avuto difficoltà. Queste ultime sono dovute principalmente al sistema di dosaggio dei prodotti chimici che hanno frequenti variazioni di portata.

Grafico 8: Produzione di Fluting 112 del 20/4/00.
Andamento della DCD in CdA e velocità della continua con PAC al 1.3%

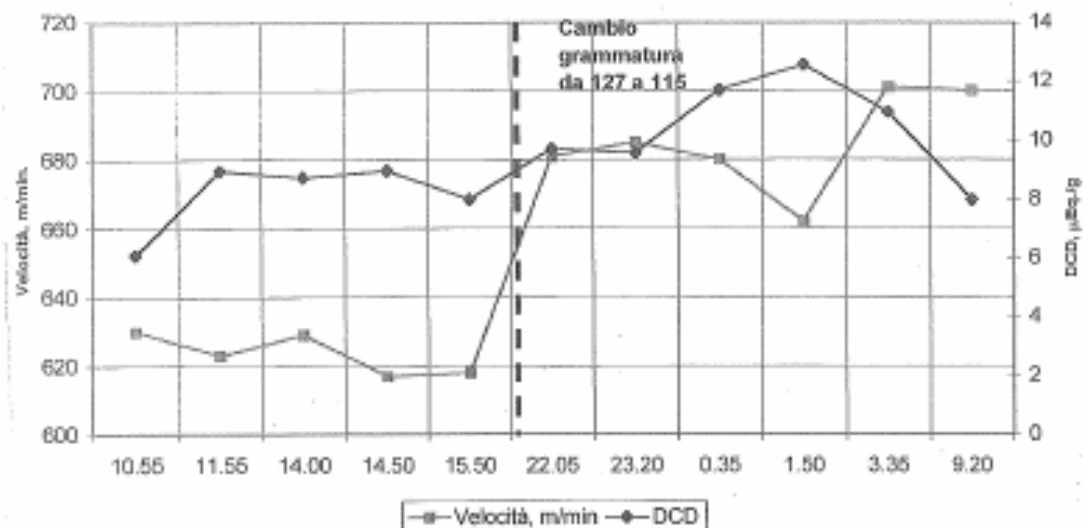


In ogni modo, quello che è stato verificato è riportato nei seguenti grafici.

Il grafico 8 evidenzia come la velocità abbia avuto un andamento crescente in corrispondenza di una diminuzione della domanda cationica del circuito di testa macchina.

La stessa relazione è stata verificata durante la produzione di M dell'11/5 us. con quantità di PAC allo 0.5%.

**Grafico 9: Andamento della velocità e della DCD in CdA
Durante la produzione di M dell'11/5**



Nella prima parte del grafico 9 ad una domanda cationica pressoché costante, corrisponde una velocità della continua leggermente decrescente. Da notare che all'inizio della produzione di M, all'aumento della DCD corrisponde una diminuzione della velocità della continua.

Al cambio di grammatura, la DCD ha iniziato a salire e contemporaneamente la diminuzione di velocità della continua è stata piuttosto sensibile. Nell'ultima parte del grafico, al cambio di produzione da M115 a F115 si è riscontrato l'aumento della velocità della continua e la diminuzione netta della DCD.

I cambiamenti che si osservano nella velocità della continua sono comunque molto lenti ed avvengono nell'arco di alcune ore.

6.5 CONCLUSIONI

Da quanto precedentemente esposto si può dedurre:

- Occorre ottimizzare il dosaggio dei prodotti di testa macchina mediante accorgimenti per rendere la quantità dosata stabile nel tempo. Questo è particolarmente importante per il dosaggio di PAC che risente molto del livello della cisterna di stoccaggio;
- Per studiare se l'amido è effettivamente perso nella coagulazione dei colloidi, bisogna fare prove variando il punto di dosaggio dell'amido e del PAC tra di loro.

Potremo spostare il dosaggio dell'amido, immediatamente prima del selettore e lasciare il PAC nella posizione in cui si trova. Infatti al momento è dosato direttamente nelle acque della vasca della FAN Pump, quindi ha un tempo di reazione a mio parere sufficiente;

- Probabilmente occorrerà lavorare con un dosaggio di PAC dell'1% anche nel caso della produzione di M, al fine di aumentare il livello dei colloidi coagulati;
- Si possono studiare dei trattamenti a monte della testa di macchina che consentano di tamponare le variazioni osservate. Sarebbe opportuno studiare a questo punto, la preparazione pasta per vedere quali sono le eventuali fonti di inquinamento colloidale e pensare a trattare queste.

BIBLIOGRAFIA

WILLIAM E. SCOTT “PRINCIPLES OF WET AND CHEMISTRY” - TAPPI PRESS

NALCO ITALIA MATERIALE VARIO

A.A.V.V. INTRODUZIONE ALLA FABBRICAZIONE DELLA CARTA

Dott.ssa PELLEGRINI RELAZIONE TENUTA
PRESSO CARTIERE M. CARDELLA