

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

Imbianchimento della pasta legno

di Adamic Alen

Scuola Interregionale di Tecnologia per Tecnici Cartari

Via Don G. Minzoni, 50 - 37138 Verona



INDICE

1. Introduzione

2. La composizione chimica del legno

2.1 – La lignina

2.1.1 – La lignina e l'imbianchimento

3. Considerazioni sull'imbianchimento

3.1 – Tipo di essenza

3.2 – Tempo di stoccaggio

3.3 – Umidificazione

3.4 – Scortecciatura

3.5 – Ciclo produttivo

4. L'imbianchimento riducente

4.1 – La sbianca riducente con idrosolfito

4.1.1 - Schema tecnologico di un processo di sbianca con idrosolfito

5. L'imbianchimento ossidante

5.1 – I reattivi per l'imbianchimento ossidante

5.2 – L'acqua ossigenata

5.3 – Il silicato di sodio

5.4 – L'idrossido di sodio

5.5 – I complessanti

6. I parametri che influenzano l'imbianchimento

6.1 – Consistenza

6.2 – Temperatura

6.3 – Tempo di conservazione

6.4 – Il pH della pasta

6.5 – La concentrazione dei prodotti chimici di sbianca

6.6 – Efficacia della mistura

7. Il grado del bianco

7.1 – Fattori riguardanti la brillantezza di grandi produzioni di pasta

8. Gli impianti sbiancanti

9. L'imbianchimento alta densità nella cartiera di Duino

9.1 – Pressa alta densità a doppia tela

9.2 – Miscelatore ad alta densità

9.3 – Impianto reagenti chimici

9.4 – Torre d'imbianchimento

9.5 – Sistema di erogazione a bassa consistenza

9.6 – Condizionatore

10. L'imbianchimento e il mercato della carta

11. Conclusioni

1. INTRODUZIONE

Allo stato grezzo tutte le paste per la produzione della carta sono più o meno scure e per essere utilizzate nella fabbricazione di carte per le quali si richiedono determinati valori di grado di bianco, devono essere sottoposte a trattamenti chimici di imbianchimento.

Responsabili della naturale colorazione bruno - giallastra del materiale legnoso sono in gran parte la lignina, derivati fenolici della lignina, le sostanze estraibili e i loro prodotti di decomposizione. Tutte queste sostanze formano dei sistemi cromofori a causa della presenza di doppi legami coniugati e di particolari gruppi definiti auxocromici.

L'imbianchimento viene attuato con due tecniche diverse, a seconda che si voglia limitare l'azione chimica soltanto alla decolorazione delle sostanze colorate, contenute nelle fibre, senza eliminarle oppure che si voglia eliminarle completamente. La prima tecnica viene praticata quando si desidera sbiancare paste ad alta resa (paste meccaniche, chemi - meccaniche e semichimiche), per le quali l'eliminazione delle notevoli quantità di lignina ancora presente comporterebbe un notevole abbassamento della resa ed un eccessivo consumo di reagenti.

Il processo di sbianca consiste nell'eliminare il colore scuro presente nelle polpe cellulosiche, mediante reattivi riducenti o ossidanti. Questi alterano i gruppi cromofori responsabili del colore, causando la decolorazione.

In questa trattazione verranno approfonditi proprio gli aspetti e le variabili relativi al processo di imbianchimento ossidante delle paste meccaniche facendo particolare riferimento al caso concreto dello stabilimento Burgo di Duino.

2. LA COMPOSIZIONE CHIMICA DEL LEGNO

Il legno è un materiale disomogeneo, molto complesso sia per quanto riguarda la sua struttura botanica e sia per quanto riguarda la sua composizione chimica.

Quest'ultima è caratterizzata dalla presenza di composti ad alto peso molecolare (polimeri) quali: la cellulosa, le emicellulose e la lignina insieme ad altri relativamente più semplici quali gli estrattivi di natura organica ed inorganica.

La cellulosa, le emicellulose e la lignina vengono anche chiamate “componenti strutturali” del legno, poiché la loro quantità totale è nella maggioranza dei casi dell'ordine del 90% rispetto all'intera massa legnosa.

La lignina, le emicellulose e la cellulosa sono presenti in tutti i legni e le piante annuali. Quella che varia è la loro quantità a seconda della specie e dell'età del vegetale.

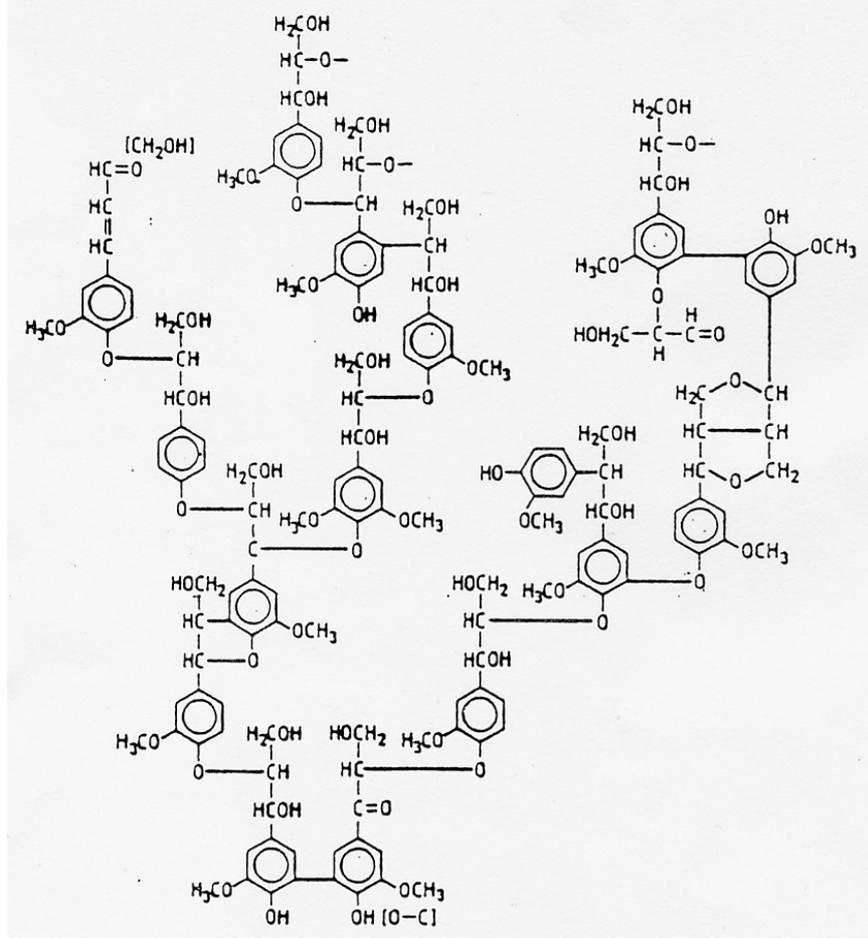
Proprio questi tre elementi strutturali e le loro caratteristiche saranno fondamentali per le caratteristiche del nostro impasto e di conseguenza della carta prodotta.

In questa trattazione mi soffermerò a parlare della lignina e degli estrattivi perché responsabili della colorazione dell'impasto fibroso.

2.1 LA LIGNINA

Anche la lignina, come la cellulosa e le emicellulose è un polimero la cui molecola, molto complessa e a struttura tridimensionale, è formata da una sola unità, il fenilpropano, ripetuta numerosissime volte. Essa è dunque un polimero del fenilpropano ad alto peso molecolare che trae origine dalla polimerizzazione deidrogenativa, per via enzimatica, di tre precursori principali, costituiti dall'alcool coniferilico o alcool 3 metossi, 4 isrossicinnamico, dall'alcool sinapilico o alcool 3-5 dimetossi, 4 idrossicinnamico e dall'alcool cumarilico o paraidrossiammonico. La struttura della molecola della lignina non è stata ancora individuata; gli studi finora effettuati in base a numerose reazioni di depolimerizzazione, al ritrovamento nei liscivi di sostanze a struttura nota e alla sintesi di composti modello, da confrontare con quelli isolati e provenienti dalla degradazione della molecola della lignina nativa, hanno consentito di ipotizzare una serie di strutture alquanto complesse.

STRUTTURA DELLA MOLECOLA DELLA LIGNINA



In tutti i vegetali la sua funzione è quella di legare e cementare tra loro le fibre per conferire ed esaltare la compattezza e la resistenza della pianta.

La lignina è conosciuta anche come materiale incrostante in quanto ricopre le fibre come la crosta ricopre la ferita; da ciò deriva il termine di disincrostazione usato per indicare il processo di cottura e di delignificazione di un legno al fine di separare e pianificarne le fibre. Pertanto i processi di estrazione della cellulosa da un vegetale richiedono un attacco della lignina per disgregare la molecola e allontanare i frammenti mediante dissoluzione.

In alcuni casi, come ad esempio per il cotone, il problema non si presenta, data la sua elevata purezza; infatti l'assenza di incrostante rende accessibile la cellulosa già in forma pura, senza ricorrere a preventivi interventi per liberarla.

Nel caso invece della pasta meccanica di legno l'obiettivo è quello di garantire la massima resa possibile a partire dalla materia prima (legno) senza effettiva purificazione delle fibre di cellulosa dalla presenza degli altri componenti, tra cui appunto la lignina. Di conseguenza il processo di sbianca in questo caso si limita ad essere un processo di decolorazione, più o meno spinto a seconda degli obiettivi finali.

2.1.1 LA LIGNINA E L'IMBIANCHIMENTO

Le paste meccaniche e quelle chimiche sono ottenute da due procedimenti molto diversi e si distinguono di conseguenza per le loro diverse caratteristiche qualitative finali.

Nelle paste meccaniche infatti le fibre vengono essenzialmente lavorate per via meccanica, senza un processo di purificazione della cellulosa dagli altri componenti.

Come conseguenza si hanno:

- Rese quantitative molto elevate (superiori al 95%)
- Caratteristiche fisico – meccaniche non paragonabili a quella delle cellulose pure (causa essenzialmente inevitabile fenomeno di taglio nella lavorazione)
- Elevata opacità vista la cospicua presenza di fini

Nelle paste chimiche viceversa si vogliono ottenere fibre di cellulosa purificate e quindi avremo volutamente l'eliminazione dell'incrostante e cioè della lignina e degli altri componenti a scapito della resa (attorno al 50% in termini quantitativi). Le fibre cellulose purificate sono caratterizzate da elevate caratteristiche meccaniche, da buona trasparenza e da bassa opacità (in questo caso le fibre mantengono inalterata la loro lunghezza).

Sul bilanciamento di queste diverse caratteristiche fisico-meccaniche ed ottiche si basano le miscele realizzate negli impasti destinati alla produzione di determinati tipi di carta (es. LWC-MWC).

L'imbianchimento delle paste meccaniche è una tecnica che dev'essere economica e non deve abbassare la resa.

Questa tecnica comporta la decolorazione della lignina o meglio dei suoi gruppi cromofori senza allontanarli dall'impasto e viene normalmente riservato alle paste ad alta resa (SGW, CMP, TMP, CTMP, PGW). Queste, con il loro alto contenuto di

lignina residua, se fossero trattate con cloro per il loro imbianchimento, ne richiederebbero quantitativi incompatibili sia per il carico inquinante sia per il costo.

La principale caratteristica di questo procedimento è quella di impiegare reattivi in minima quantità, di non danneggiare le paste abbassandone le caratteristiche meccaniche, di non diminuire in modo significativo le rese e, nel caso di uno dei due reattivi comunemente impiegati – il perossido di idrogeno – di non comportare un elevato carico inquinante. In ogni caso però, il grado di bianco ottenibile non è stabile nel tempo, poiché le paste tendono ad ingiallire (regressione del grado di bianco).

I reattivi normalmente impiegati per questo tipo di imbianchimento sono di natura riducente “idrosolfito di zinco e di sodio” e di natura ossidante “perossido di idrogeno”.

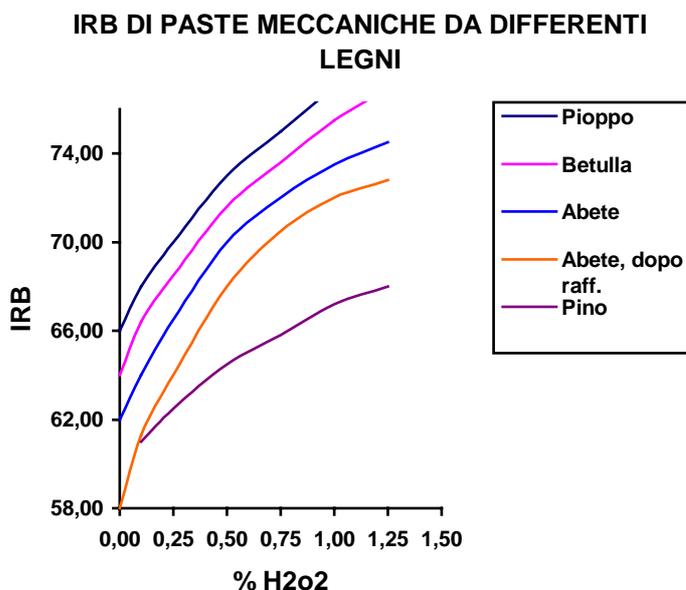
3. CONSIDERAZIONI SULL'IMBIANCHIMENTO

Ci sono diversi fattori che influenzano il grado di bianco iniziale di una pasta legno greggia, per cui mi sembra riduttivo tralasciarli per parlare esclusivamente del successivo processo di imbianchimento. Infatti delle buone scelte fatte a monte potrebbero dare un grado di bianco iniziale più alto con conseguente risparmio di reagenti chimici; tutto ciò inoltre permetterebbe di abbassare sia i costi di produzione sia l'impatto ambientale. I fattori sono:

3.1 TIPO DI ESSENZA

Il tipo di essenza che andiamo ad acquistare è già una scelta fondamentale in quanto le percentuali di lignina nelle varie essenze legnose sono molto variabili. Esistono legni piuttosto bianchi (pioppo, betulla) e legni più scuri (abete, pino).

Nel nostro stabilimento attualmente utilizziamo esclusivamente abete pur sapendo che non è il massimo dal punto di vista ottico. Esso dà alla carta grazie alle fibre lunghe una resistenza meccanica molto alta. Infatti non bisogna dimenticare che il grado di bianco del prodotto finito è solo una delle tantissime caratteristiche che



dobbiamo ottenere, per cui nelle scelte dei materiali bisogna scendere spesso a compromessi.

3.2 TEMPO DI STOCCAGGIO

Il legname acquistato deve essere consumato nel minor tempo possibile per due motivi:

- il legno, esposto al sole, tende a diventare più scuro;
- la stagionatura rende più tenace la lignina (rovina di più la fibra durante la sfibratura)

3.3 UMIDIFICAZIONE

Il legno va mantenuto il più possibile umido per permettere lo scioglimento delle resine.

3.4 SCORTECCIATURA

Anche questa è fondamentale, in quanto in questa fase vengono eliminati tanti estrattivi di origine organica migliorando il grado di bianco anche di 3-4 punti percentuali.

3.5 CICLO PRODUTTIVO

In questo contesto bisogna considerare che alte temperature durante la sfibratura scuriscono la pasta migliorando le resistenze meccaniche. Anche qui bisognerà scendere a compromessi.

Nel nostro stabilimento usiamo solo abete di diversa provenienza (tedesco, austriaco, polacco, estone e russo) e già questo comporta variazioni nelle caratteristiche dell'impasto. Il grado di bianco della fibra greggia è mediamente di 58° - 60°% ISO.

4. L'IMBIANCHIMENTO RIDUCENTE

4.1 LA SBIANCA RIDUCENTE CON IDROSOLFITO

L'idrosolfito di zinco ($Zn S_2O_4$) e l'idrosolfito di sodio ($Na_2 S_2O_4$) sono conosciuti anche come ditioniti. Il primo viene usato nei paesi ricchi di minerali di zinco (come l'Australia), da cui si prepara, altrimenti si impiega il corrispondente sale di sodio. Il grado di bianco ottenibile dai due composti è uguale pur essendo il sale di zinco è più stabile.

Gli idrosolfiti trovano applicazione in campo cartario solo nell'imbianchimento delle paste meccaniche (SGW, RMP, PGW) delle quali è possibile migliorare il grado di bianco di 10 - 12 punti: sono stati impiegati per tale scopo a partire dall'anno 1932

L'uso degli idrosolfiti rappresenta il più comune metodo per la riduzione di composti organici, secondo la reazione:



Esso ha trovato definitiva applicazione industriale dopo averne compreso la sensibilità all'ossigeno dell'aria, al calore e all'ambiente acido. Con l'ossigeno le reazioni di decomposizione hanno un differente andamento a seconda delle quantità con cui reagisce (in eccesso o in difetto):

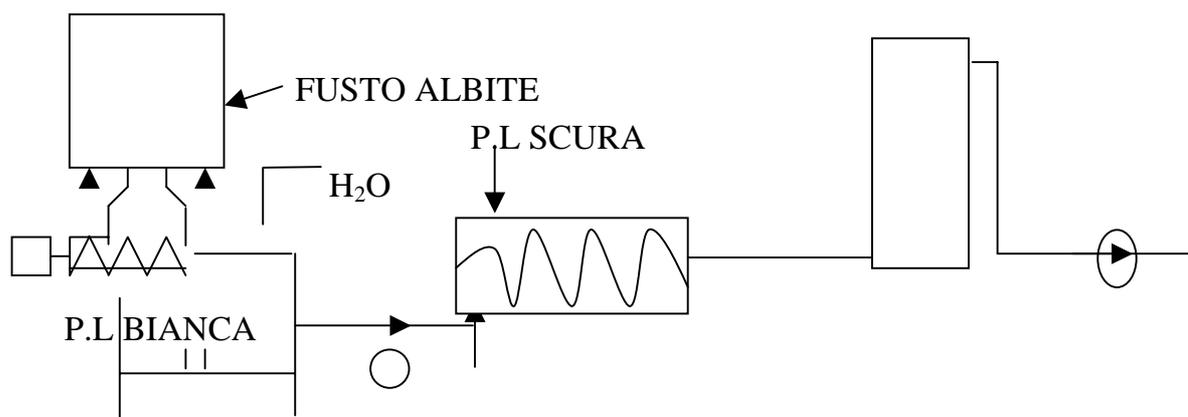


pertanto è importante che l'imbianchimento venga effettuato in assenza di aria o in atmosfera di gas inerte.

Durante la reazione di riduzione, l'idrosolfito svolge la sua azione secondo la reazione illustrata nel punto a), nella quale vi è un consumo di alcali con variazioni contenute di pH.

Nel caso di paste aventi un contenuto di estrattivi di natura acida bisogna aggiungere della soda per creare l'ambiente favorevole alla stabilità e all'azione imbiancante dell'idrosolfito.

4.1.1 Schema tecnologico di un processo di sbianca con idrosolfito



Con l'idrosolfito o Albite vengono ridotti solo i più semplici cromofori del legno, e quindi non si ottiene una completa decolorazione. I prodotti di reazione ritornano più facilmente alla struttura originale in presenza di ossigeno (aria), vale a dire le carte così prodotte ingialliscono più facilmente.

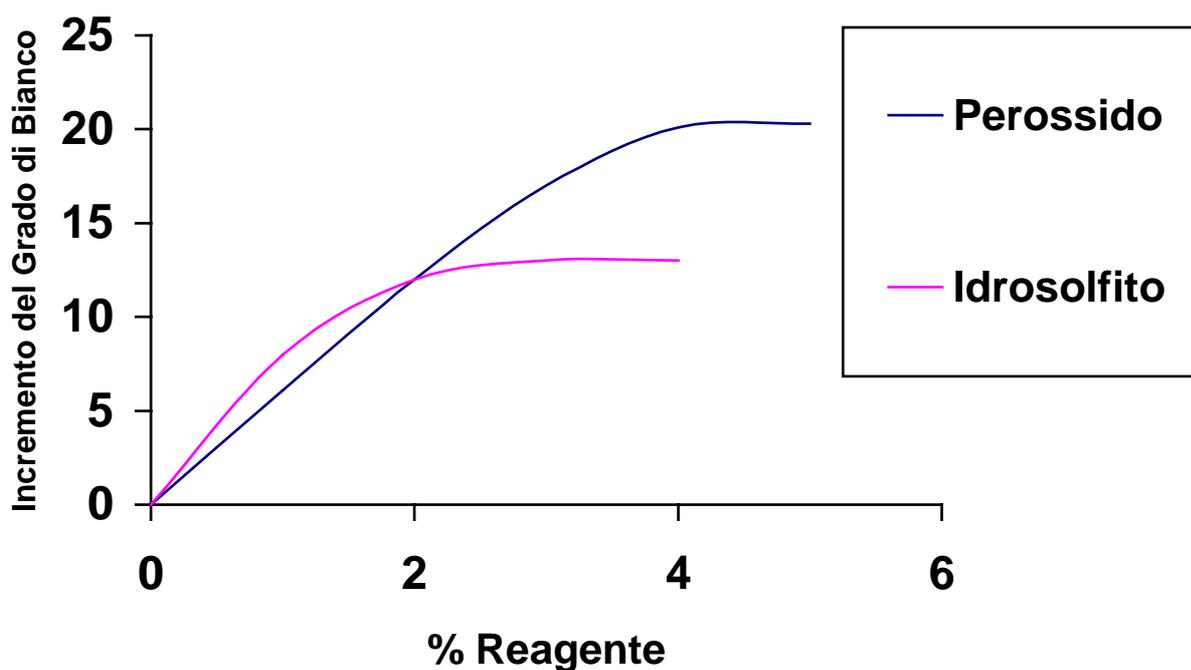
5. L'IMBIANCHIMENTO OSSIDANTE

Nella produzione di pasta legno per le carte grafiche l'imbianchimento necessario per l'aumento del grado di bianco rappresenta un aspetto determinante per la qualità del materiale semilavorato e pertanto anche per il prodotto finito. La pasta legno allo stato greggio presenta un grado di bianco di 58 – 62 %ISO.

Come abbiamo visto precedentemente con l'imbianchimento riducente si può aumentare il grado di bianco di circa 10 punti. Questo ci porta a valori di 70 – 72 di grado di bianco molto lontani dai valori oggi richiesti dal mercato su certi tipi di carte grafiche.

Per questo motivo è noto l'imbianchimento ossidante con l'acqua ossigenata un metodo che permette di arrivare a valori di bianco ben più alti.

Vediamo ora un confronto:



Per una buona riuscita della reazione di sbianca oltre l'acqua ossigenata vengono usati altri reagenti come la soda caustica (NaOH), il silicato di sodio, il complessante e l'acido solforico (H₂SO₄). Vedremo in dettaglio nei prossimi capitoli perché vengono usate queste miscele di reagenti. Le tabelline sottostanti ci illustrano invece rispettivamente le condizioni di sbianca ottimali per la reazione e le quantità di reagenti:

DENSITA' DELL'IMPASTO	30 – 40 %
DURATA DI REAZIONE	120 – 180 min.
TEMPERATURA	60 – 70 °C
VALORE INIZIALE DI pH	10,7 – 11

H₂O₂	3,2 %
NaOH	2,6 %
SILICATO DI SODIO	3%
COMPLESSANTE (DTPA)	0,2 %
H₂SO₄	A fine reazione

5.1 I REATTIVI PER L'IMBIANCHIMENTO OSSIDANTE

5.1.1 L'ACQUA OSSIGENATA

La sua formula chimica è H₂O₂ e viene chiamata anche perossido d'idrogeno. Viene usata sia per il suo potere sbiancante che per la sua praticità d'uso, nonché per il suo basso impatto ambientale. Questo è anche il motivo per il quale nel campo delle paste meccaniche viene considerata il reagente più utilizzato insieme al perossido di sodio Na₂O₂. La sua reazione di decomposizione è la seguente:



dove Q è la quantità di calore che libera la reazione. Essa è quindi una reazione esotermica con sviluppo anche violento di ossigeno che può provocare combustione. Come vedremo la reazione può essere controllata con composti stabilizzanti agendo sul pH.

Bisogna inoltre ricordare che l'acqua ossigenata si trova in soluzione acquosa per cui si dissocia e si comporta da acido debole:



Proprio il gruppo HOO^- che viene chiamato perossidrilo è il vero responsabile della sbianca, infatti è lui che va a reagire con la lignina.



Come si vede da queste reazioni chimiche per raggiungere il nostro scopo dovremo cercare di spingere la reazione verso destra neutralizzando gli ioni H^+ con aggiunta di sostanze basiche. Infatti i gruppi ossidrilici OH^- di queste ultime vanno a reagire con gli ioni H^+ e costringono l'acqua ossigenata a dissociarsi e liberare nuovi ioni perossidrili HOO^- .

5.1.2 IL SILICATO DI SODIO

Il silicato di sodio trova alcune importanti applicazioni in cartiera. Queste riguardano la sbianca, la disinchiostrazione, il trattamento delle acque, il trattamento dei fanghi, il controllo della corrosione.

Nell'imbianchimento delle paste meccaniche con il perossido d'idrogeno il suo utilizzo diventa determinante per il grado di bianco ottenuto e per l'economia del processo.

- Le sue funzioni sono:
- Azione tampone sul pH, che viene stabilizzato al valore ottimale per la sbianca
- Azione complessante verso le impurezze metalliche che interferiscono nel processo
- Azione tensioattiva, facilitando la penetrazione dei reattivi sbiancanti nelle fibre cellulosiche

- Inibizione della corrosione sulle superfici metalliche delle apparecchiature.

L'acqua ossigenata, sbiancante fra i più affermati, è alquanto instabile decomponendosi in acqua e ossigeno nascente, secondo la reazione:



L'ossigeno allo stato nascente (atomico), che così si libera, intacca i gruppi cromofori delle sostanze coloranti e induce decolorazione. La velocità di decomposizione dell' H_2O_2 aumenta notevolmente col pH e con la temperatura. Essendo fortemente esotermica, la reazione si autoesalta con aumento della temperatura; l'eventuale presenza di ioni metallici (Fe, Co, Cu, Pb e simili) anche in tracce esercita un'azione catalitica sulla decomposizione, e se la soluzione di H_2O_2 è concentrata la reazione diventa esplosiva.

Al momento della sbianca, la soluzione di H_2O_2 viene destabilizzata, per aumento del pH a 10- 10.5 con l'aggiunta di una base. Lo sviluppo di ossigeno deve avvenire a velocità ben controllata e pari a quella con cui esso può venire assorbito dalla soluzione: velocità più basse rallenterebbero il processo; velocità più elevate causerebbero la perdita dell'ossigeno non assorbito e la degradazione ossidativa delle fibre cellulosiche, la resistenza meccanica delle quali verrebbe diminuita.

Il pH durante la sbianca è dunque critico e deve essere mantenuto costante fra 10 e 10.5. Il migliore tampone per realizzare tale obiettivo è il silicato di sodio. Esso non si limita all'effetto tampone sul pH, ma combinandosi con gli ioni dei metalli pesanti presenti nel bagno di sbianca o sulle stesse fibre, impedisce la rapida decomposizione dell'acqua ossigenata, da questi catalizzata.

La quantità di silicato di sodio da usare nella miscela reagente varia con il tipo e la densità della polpa e le condizioni operative adottate in cartiera. Nella nostra esperienza pratica abbiamo riscontrato buoni risultati con una percentuale del 3 – 3.5% circa.

5.1.3 L'IDROSSIDO DI SODIO

L'idrossido di sodio chiamato comunemente soda caustica è un agente chimico di largo uso nelle cartiere. Anche nell'imbianchimento delle paste meccaniche è un elemento insostituibile. La sua formula chimica è NaOH ed esso si dissocia in soluzione in Na^+ e OH^- . Proprio gli ioni ossidrilici OH^- sono fondamentali nella reazione di sbianca perché come si vedrà facilitano la reazione di decomposizione dell'acqua

ossigenata in ioni perossidrilici HOO^- . L'acqua ossigenata si dissocia infatti come già visto in precedenza:



Aggiungendo la soda caustica e quindi apportando ioni OH^- si vanno a neutralizzare gli ioni H^+ e si sposta la reazione chimica verso destra e ciò spinge l'acqua ossigenata alla dissociazione.

Con l'aggiunta della soda caustica nel liquido di sbianca si aumenta il pH dell'impasto a valori molto alti 10 – 11,5 e si cerca di mantenere questa basicità fino al termine della reazione per i motivi appena spiegati. A fine reazione bisogna tuttavia riportare l'impasto a valori di pH molto più bassi attorno a 6 – 6,5 per evitare l'ingiallimento dell'impasto a causa degli alcali residui. Il pH può essere ridotto sia con acido solforico che con il biossido di zolfo. Usando l'acido solforico per regolare il pH, il perossido residuo resta nell'impasto. L'esperienza ha dimostrato che queste piccole quantità di perossido non interferiscono con le successive fasi del processo di produzione della carta. Il perossido residuo è un dato molto importante nella sbianca ossidante perché esso ci indica come stiamo conducendo l'impianto di sbianca. Valori di residuo troppo alti stanno ad indicare uno spreco di acqua ossigenata o una carenza di soda caustica e silicato o comunque indicano che qualcosa non funziona. Viceversa valori di residuo molto bassi ci fanno capire che stiamo rischiando di non raggiungere il nostro scopo, bisogna ricordare infatti che a fine reazione deve rimanere sempre una minima parte di residuo di H_2O_2 per prevenire il successivo scurimento della pasta.

5.1.4 I COMPLESSANTI

Il contenuto di minerali nel terreno in cui l'albero cresce gioca un ruolo fondamentale per quanto riguarda la qualità e la quantità dei minerali assorbiti dal legno durante la crescita. I metalli pesanti, in modo particolare il manganese, il ferro e il rame, catalizzano la decomposizione del perossido d'idrogeno in acqua e ossigeno. Nelle soluzioni di perossido altamente concentrate essi possono causare una reazione esplosiva. Il grado di bianco ottenibile a causa di queste azioni di disturbo si abbassa notevolmente.

Per risolvere questo problema vengono usati gli agenti complessanti o chelanti. Essi sono degli agenti chimici che reagiscono con i metalli formando dei composti

organo-metallici. In senso figurativo possiamo immaginarli come dei granchi che con le loro chele catturano i metalli rendendoli inoffensivi.

Quali sono gli agenti complessi? I due più usati sono conosciuti con le loro abbreviazioni DTPA e EDTA. Il primo è un sale di sodio dell'acido dietilentriammino-penta – acetico, mentre il secondo è un sale dell'acido etilendiammino – tetra – acetico. Il DTPA è di gran lunga il più comune agente chelante per la produzione delle paste meccaniche in quanto molto reattivo con il manganese. L'EDTA è più efficiente se ci sono alte concentrazioni di ferro, ma il contenuto di manganese è abbastanza basso. Questi complessanti vengono usati normalmente in soluzioni acquose di circa 40 % di concentrazione.

Il DTPA può formare composti con il calcio e la presenza di ioni di quest'ultimo nell'acqua dovuti alla durezza della stessa non comporta grossi problemi. Molta attenzione bisogna porre invece con l'acqua riciclata dalla macchina continua, dove le alte percentuali di ceneri e di carbonato di calcio in particolare, potrebbero causare gravi scompensi agli agenti chelanti.

Dove si trovano i metalli pesanti? questi possono essere ancorati alla lignina oppure essere presenti nella soluzione acquosa. Non bisogna dimenticare che l'impasto da trattare ha una densità del 4,5 – 5 % per cui abbiamo il 5% di fibre e il 95% di acqua. I metalli pesanti presenti nell'acqua e una parte di quelli presenti sulle fibre, vengono di solito eliminati con il pre-trattamento, dove si tratta l'impasto con agenti chelanti prima dell'imbianchimento. I composti tra i metalli e i complessanti possono così essere rimossi con il drenaggio sulla tela. Il grado di bianco finale è di tre punti percentuali più alta grazie al pre-trattamento con DTPA e se nel processo non viene usata una grossa quantità di silicato il risultato è ancora più soddisfacente.

Dal momento che alcuni metalli pesanti sono legati alle fibre con la lignina, non possono essere rimossi interamente dal pre-trattamento. Per mantenere al minimo la loro influenza negativa durante la sbianca, è consigliabile aggiungere al liquido di sbianca gli agenti complessi. I migliori risultati sono stati ottenuti proprio aggiungendo gli agenti complessi in due fasi (nel pre-trattamento e nel liquido di sbianca).

L'uso degli agenti chelanti tuttavia deve essere mirato sia per questioni economiche (costano da 2 – 4 volte l' H_2O_2 sia per i danni che possono recare all'ambiente e forse all'uomo, questo perché non sono biodegradabili e la loro presenza nell'acqua può essere una minaccia per gli organismi viventi.

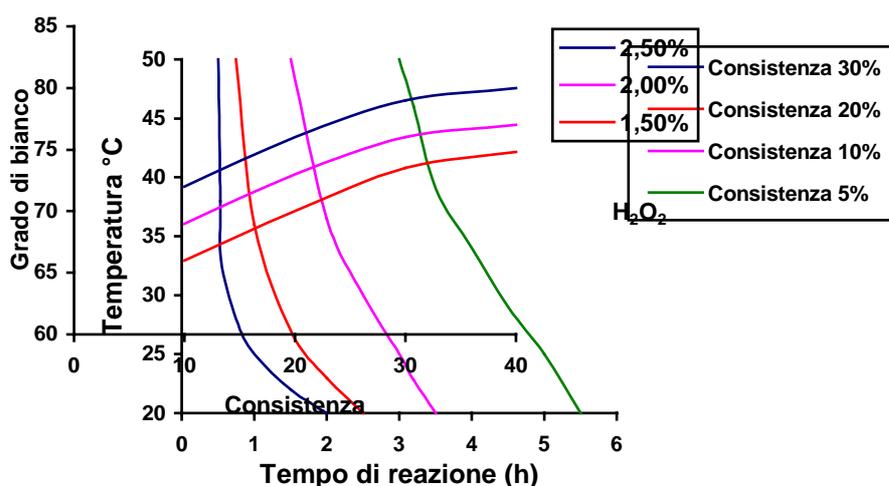
Nel nostro impianto di sbianca si usa il DTPA alla dose del 0,2 – 0,4 %.

6. I PARAMETRI CHE INFLUENZANO L'IMBIANCHIMENTO

Le reazioni di sbianca sono influenzate da diversi parametri come la consistenza, il tempo di reazione, la temperatura, il pH, la concentrazione dei prodotti chimici di sbianca e l'efficacia della miscela del liquido di quest'ultima con la pasta.

6.1 CONSISTENZA

Come regola generale, più alta è la consistenza migliore sarà l'efficacia di sbianca, rilevata sia da una più veloce reazione di sbianca, sia da una più alta brillantezza finale ottenibile:



Una spiegazione di tale comportamento è l'aumento della concentrazione dei prodotti chimici di sbianca nella fase liquida.

6.2 TEMPERATURA

Come in tutte le reazioni chimiche un aumento della temperatura accelera le reazioni di sbianca con il perossido. Le normali temperature di processo sono comprese tra i 50 e 80 °C. Quando oscillano verso gli 80°C o oltre possono

penalizzare l'efficienza di sbianca. Infatti alle alte temperature, la quantità di alcali presenti è critica e questo può accelerare il grado di decomposizione del perossido d'idrogeno. Gli studi hanno dimostrato che all'aumento della temperatura di sbianca diminuisce la quantità di alcali richiesti per una sbianca ottimale.

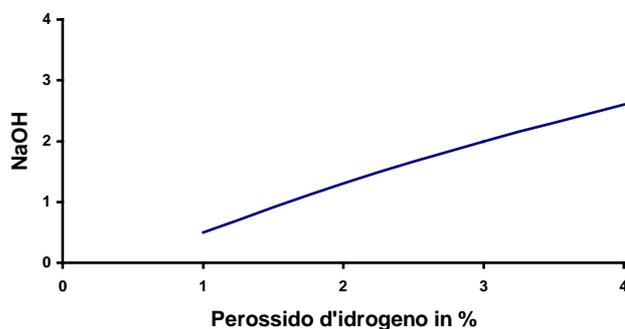
6.3 TEMPO DI CONSERVAZIONE

La combinazione di temperatura e il tempo di conservazione deve essere tale da permettere il consumo parziale del perossido. La quantità residua di quest'ultimo preverrà lo scurimento della pasta causato dagli alcali.

La temperatura e il tempo di conservazione sono inversamente correlati in quanto l'aumento della temperatura consente l'abbreviazione del tempo di conservazione e viceversa.

6.4 IL PH DELLA PASTA

Per promuovere la dissociazione del perossido d'idrogeno bisogna operare in condizioni alcaline. Il pH ottimale dipende da varie condizioni, comunque un pH minimale di 11,5 è considerato ottimale e la quantità di alcali necessaria per raggiungerlo dipende dal perossido. Più alto è il suo dosaggio, più alcali saranno necessari. Il prossimo grafico illustra la proporzionalità inversa tra perossido e alcali necessari per il raggiungimento di un pH minimale di 11,5:



Anche il silicato di sodio che viene normalmente usato come additivo nella sbianca, con il perossido contribuisce all'alcalinità del liquido di sbianca.

6.5 LA CONCENTRAZIONE DEI PRODOTTI CHIMICI DI SBIANCA

È molto difficile dare delle percentuali ideali dei reagenti di sbianca e le loro rispettive proporzioni perché dipendono da tantissimi fattori (tipo di impianto, di impasto ecc.), tuttavia possiamo ipotizzare che:

H₂O₂ 3% NaOH 1,8% silicato 2,2% DTPA 0,3%
potrebbe essere una ricetta efficace.

6.6 L'EFFICACIA DELLA MISTURA

Una mistura completa ed uniforme della pasta e del liquido di sbianca è molto importante per avere ottimi risultati nel processo. Più aumenta la consistenza dell'impasto, più difficile diventa questa operazione. Tuttavia ci sono in commercio ottimi mescolatori che permettono di ovviare a questo problema.

7. IL GRADO DI BIANCO

Dal punto di vista fisico, anche il bianco è un colore, tanto più che le carte bianche non hanno quasi mai una tinta neutra, ma possiedono una sfumatura (o fiamma) chiaramente riconoscibile, di solito azzurra o avoriata.

In caso di fabbricazione, il colore (o la bianchezza) della carta è valutato per confronto con un campione di riferimento che può essere fornito dal cliente oppure è un foglio dello stesso tipo di carta appartenente ad una fabbricazione precedente. Questo procedimento può riservare sorprese spiacevoli, se il campione si è alterato con il tempo, mentre esso mal si presta nel caso di specifiche e capitolati. E' preferibile quindi ricorrere a metodi quantitativi basati su principi fisici, il cui insieme costituisce l'analisi del colore.

Il comune osservatore considera le superfici bianche come una categoria ben distinta da quelle colorate, categoria i cui limiti non sono mai stati definiti con precisione, questo perché in realtà il bianco è soltanto un'impressione psicologica che si forma quando una superficie possiede una saturazione molto bassa con una chiarezza relativamente elevata. Dal punto di vista fisico, una superficie appare bianca quando diffonde almeno il 50% della luce incidente in modo abbastanza uniforme su tutta l'ampiezza dello spettro visibile. Questa è un'affermazione generica in quanto il valore del 50% è puramente orientativo ed è facile che una superficie del genere sia considerata più grigia che bianca.

Si può pensare che una superficie la cui saturazione sia abbastanza tenue, possa essere considerata tanto più bianca quanto maggiore è la sua chiarezza, cioè la componente y del suo colore, questo perché la determinazione di questa componente è fatta attraverso la curva di visibilità relativa che corrisponde alla sensibilità media dell'occhio per le diverse lunghezze d'onda. Nella realtà le cose sono ben diverse, nel senso che dal punto di vista ottico ha molta importanza il fattore psicologico che è puramente soggettivo e dipende dal tono di colore della superficie. Taluni preferiscono infatti un tono di colore più caldo, come il rosato o avoriato e sono quindi portati a considerare più bianche le carte aventi tale fiamma; la maggioranza invece considera nettamente più bianche, a parità di luce riflessa, le carte con tono freddo, tendente all'azzurro, ritenendo che una tinta gialla sia pregiudizievole per il bianco. Ciò almeno è quanto risultò ai cartai americani degli anni Trenta, i quali stabilirono che il miglior accordo fra apprezzamento dell'occhio e una determinazione strumentale di indice riflettometrico si aveva quando per quest'ultima si usava una luce di colore blu, precisamente una luce di lampadina a filamento incandescente filtrata attraverso il

filtro TAPPI, avente 457 nm di lunghezza d'onda effettiva. Quest'indice riflettometrico è stato denominato dagli americani "Brightness", termine che in italiano può essere convenzionalmente tradotto come grado di bianco.

7.1 FATTORI RIGUARDANTI LA BRILLANTEZZA DI GRANDI PRODUZIONI DI PASTA

La brillantezza della pasta dipende dalla capacità di assorbimento e di diffusione della luce, di un foglio fatto dalla pasta. Le sue proprietà ottiche possono essere esaminate con l'aiuto della teoria di "Kubelka – Munk". Questa teoria determina la relazione tra le proprietà nel modo seguente:

$$R_{\infty} = 1 + (K/S) - \sqrt{(K/S)^2 + 2(K/S)}$$

dove:

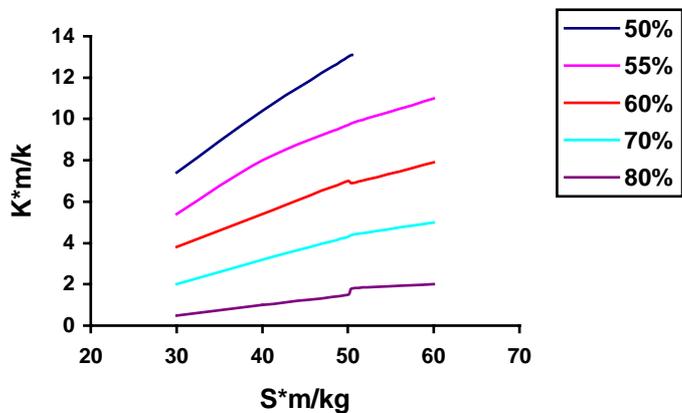
R_{∞} brillantezza

K..... coefficiente di assorbimento della luce

S..... coefficiente di diffusione della luce

Se i due coefficienti si riferiscono ai valori di brillantezza, dovrebbero essere determinati dalla stessa lunghezza d'onda della brillantezza (457 nm) e non sulla normale lunghezza d'onda usata per determinare il coefficiente di diffusione della luce (557 nm).

Nel grafico successivo si nota la relazione tra i due coefficienti della luce e la luminosità della pasta:



Il coefficiente di assorbimento della luce misura la quantità di materia colorata della pasta. Esso dipende soprattutto dal tipo di legno, mentre il coefficiente di diffusione dal metodo con cui si ottiene la pasta.

Il colore del legno varia a seconda delle specie; le componenti del legno praticamente incolori (trasparenti) sono invece la cellulosa e le emicellulose. La lignina è una delle principali fonti di colore del legno e anche se non colorata possiede dei gruppi funzionali chiamati cromofori che assorbono la luce e rendono la lignina colorata.

La differenza di brillantezza tra diversi tipi di legni può essere causata anche dagli estrattivi (la quantità ed il colore dell'estrattivo sono molto variabili). Il contributo dei componenti chimici del legno al coefficiente di assorbimento della luce può essere espresso dall'equazione seguente:

$$K_P = C_C \times K_C + C_L \times K_L + C_E \times K_E$$

dove:

K_P coefficiente di assorbimento della luce della pasta

C_C, C_L, C_Equantità di carboidrati, lignina ed estrattivo della pasta

K_C, K_L, K_Ecoefficiente di assorbimento della luce dei carboidrati della lignina e dell'estrattivo

L'esperienza dimostra che oltre il 90% del materiale colorato è originato dalla lignina. Il coefficiente di assorbimento della luce dell'estrattivo è relativamente alto,

ma il contributo del coefficiente di assorbimento della luce della pasta è limitato a causa del basso contenuto di estrattivo nel legno.

8. GLI IMPIANTI SBIANCANTI

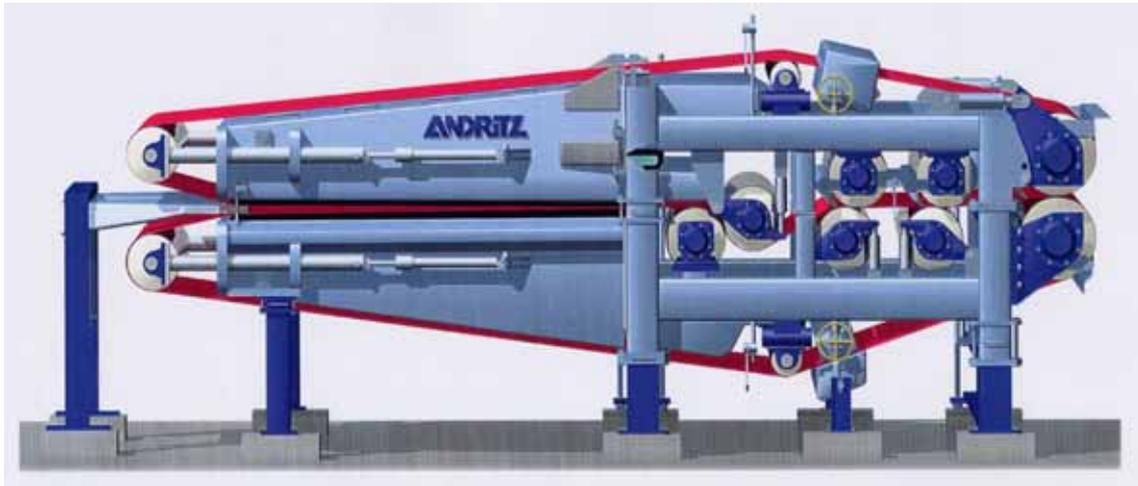
Come già precedentemente spiegato nei dettagli, dei buoni risultati sbiancanti a bassa carica chimica possono essere ottenuti solo con la sbianca ossidante, se viene utilizzata una tecnologia ad alta consistenza. Questo tipo di tecnologia ha prevalso negli ultimi dieci anni ed ha quasi completamente sostituito la sbianca a media – consistenza (15-20%). L'unica eccezione sono i sistemi a doppio stadio di sbianca nei quali il primo usa i residui chimici diluiti disponibili dopo la sbianca nel secondo stadio. Quando questi residui chimici vengono aggiunti alla pasta, la consistenza si abbassa alla classe di media consistenza.

La tecnologia ad alta consistenza prevede numerose varianti tra le quali la più semplice è la seguente: la pasta prelevata da una tina di stoccaggio viene pompata con una densità del 5% in una pressa a doppia tela. Lo strato di pasta formatosi all'uscita della pressa ad una densità del 35-40% viene spezzettato da una coclea trituratrice e successivamente convogliato al miscelatore ad altra consistenza. Il miscelatore ha il compito di separare le fibre in modo da ottenere una perfetta miscelazione fra pasta e reagenti chimici. Dopo il mescolatore uno o più convogliatori o coclee sono installati per trasportare l'impasto nella torre di sbianca dove con un adeguato tempo di ritenzione avviene la reazione chimica di sbianca.

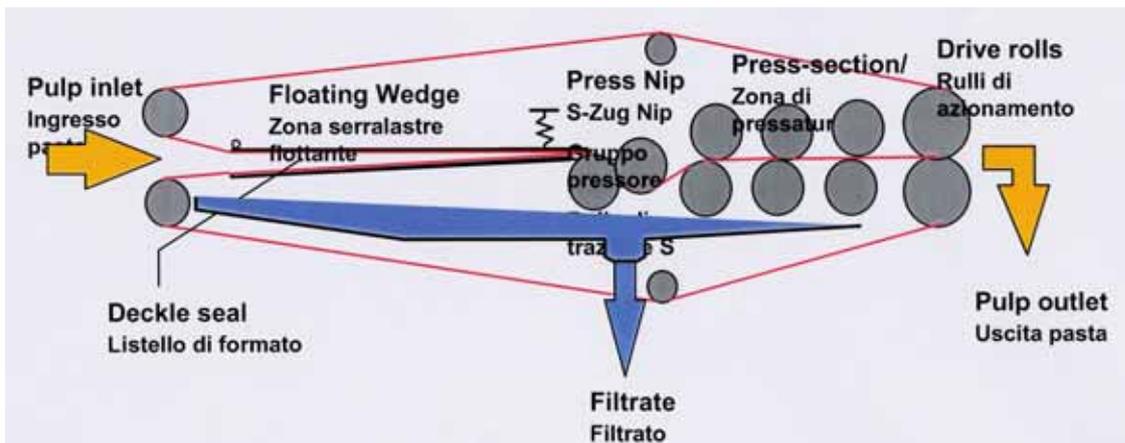
Negli ultimi anni tuttavia la tendenza è quella di aggiungere altri stadi di sbianca per le seguenti ragioni: nello sbiancamento perossidale, sostanze organiche si dissolvono e vengono poi misurate come COD nel liquido filtrato. Per di più, si formano dei sali causati dall'aggiunta di acido. Queste impurità che si vengono a formare provocano sovente intasamento dei filtri e sporczia sulle tele della macchina continua con conseguenti probabili rotture del foglio di carta. Per la rimozione di tali impurità si ricorre ad un processo noto come lavaggio a diluizione estrattiva. Esso consiste nel far passare la pasta imbiancata, opportunamente diluita, nuovamente in una pressa a due teli in modo da ottenere con lo strizzamento l'eliminazione delle impurità. L'acqua filtrata ancora ricca di reagenti chimici ritorna così a monte e in questo modo chiude il più possibile il ciclo recuperando l'eccesso di reagenti chimici.

9. L'IMBIANCHIMENTO ALTA DENSITA' NELLA CARTIERA DI DUINO

9.1 PRESSA ALTA DENSITÀ A DUE TELI



La pressa a due teli è senz'altro la macchina più usata per l'addensamento dell'impasto fibroso negli impianti di sbianca. Essa è composta da una cassa d'afflusso, da una sezione sgocciolante e da una sezione pressante.



La pasta in ingresso viene pompata da una tina di stoccaggio ad una densità del 5% circa nella cassa d'afflusso pressurizzata. Questa ha la funzione di distribuire in modo uniforme tutta la pasta tra le due tele dove avviene il primo addensamento grazie all'azione di gravità e di strizzamento tra le tele. All'uscita di questa zona il nostro impasto si trova ad una densità del 12-15%. Questa zona a cuneo nel ingresso tra le due tele è fluttuante e serve per garantire una pressione costante con variazione di densità e di scolantezza in ingresso della pasta. Successivamente la pasta viene ulteriormente addensata passando nella sezione pressante dove mediante dei Nip o linee di pressione gradualmente crescenti viene portata ad una densità del 40% circa. I cilindri pressanti di solito scanalati sono studiati in base alle esigenze della macchina.



Con cilindri di piccolo diametro abbiamo pressioni maggiori per tempi di contatto molto bassi, viceversa con cilindri pressori di grande diametro avremo aree di contatto maggiori per cui un tempo di contatto alto con impulsi di pressione ridotti. Per evitare fastidiosi attaccamenti del foglio di pasta sulla tela superiore della pressa gli ultimi due cilindri pressori sono a giri variabili in modo da garantire il dovuto slittamento del foglio di pasta.

La pressa è dotata inoltre di spruzzi oscillanti per il lavaggio delle tele, di palette guidatela e di tutti quei dispositivi che permettono una facile conduzione. Uno di questi è il cantilevering o ancoraggio a sbalzo indispensabile per la sostituzione delle tele, un po' come avviene sulle tavole piane delle macchine continue.

La capacità produttiva della pressa nel nostro stabilimento è di 250 T/giorno.

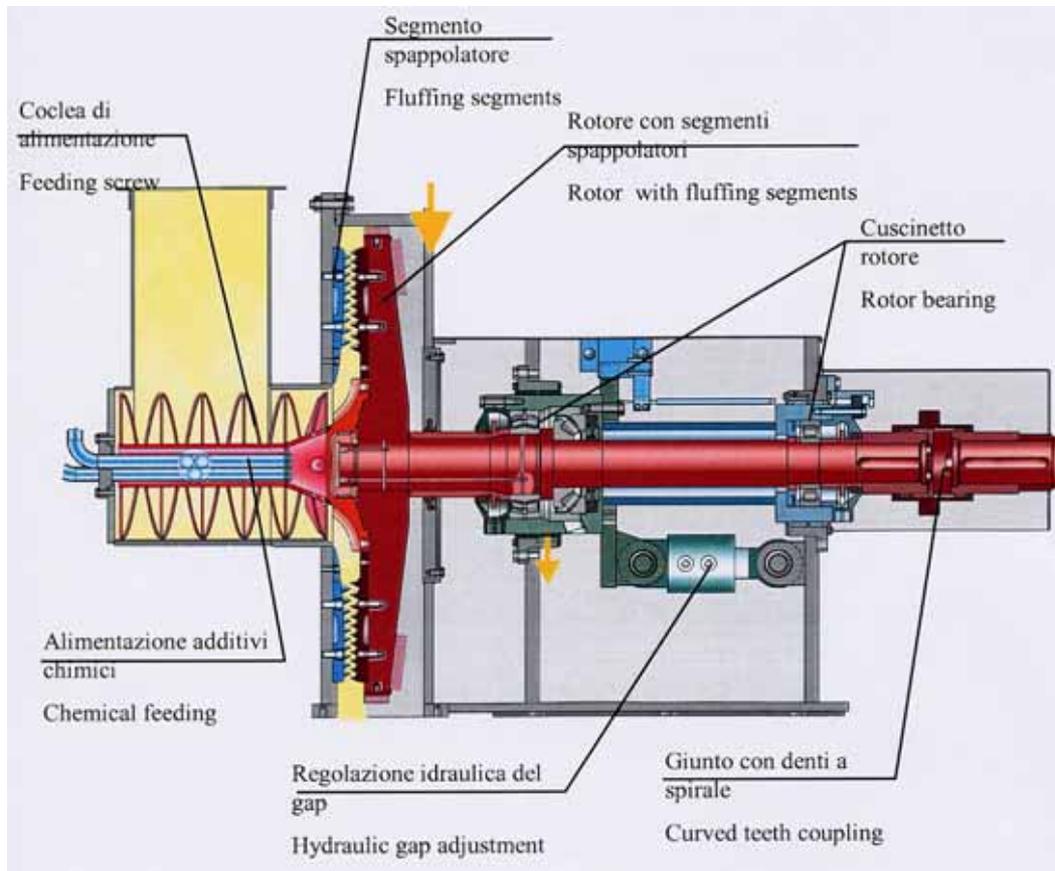
9.2 MISCELATORE AD ALTA CONSISTENZA

Sotto l'azione della forza di gravità, la pasta cade nello scivolo di afflusso della coclea di alimentazione e viene trasportata nella zona di miscelazione. Qui vengono aggiunte le sostanze chimiche, affluenti attraverso l'albero cavo della coclea di alimentazione. La pale del rotore e dello statore sono equipaggiate con

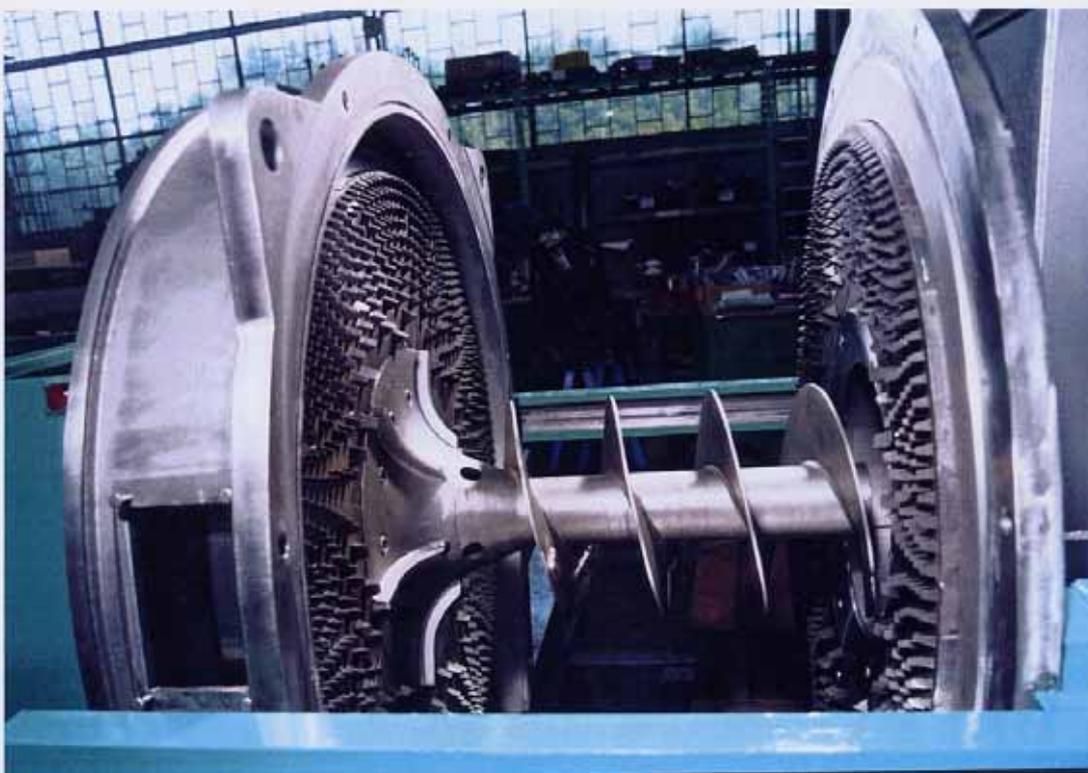
denti a geometria piramidale, con una configurazione ottimizzata delle pale stesse per una miscelazione efficace ed uniforme degli additivi chimici.

Quando la pasta viene spappolata e divisa nelle singole fibre e strutture fibrose sciolte fra le pale del rotore e dello statore del miscelatore, si ottiene un'ampia superficie di contatto delle fibre con i prodotti chimici di sbianca. Questo principio di miscelazione assicura una distribuzione uniforme dei prodotti chimici di sbianca nella pasta e risultati di sbianca eccellenti. A causa della presenza di acqua nella soluzione di sbianca, la consistenza diminuisce del 2-5%, a seconda della quantità di prodotti chimici (per esempio dal 39 al 36%).

La distanza fra le pale del rotore e dello statore viene regolata, muovendo il rotore mediante un gruppo idraulico. Il sistema idraulico consente una regolazione precisa di questo gap, un'azione di rilascio rapida e ne limita il movimento.



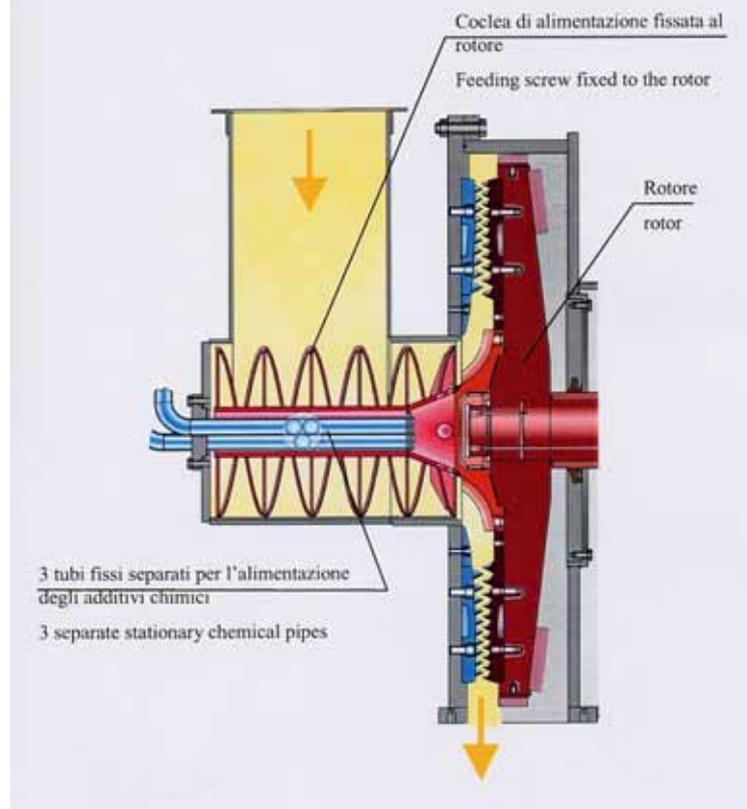
Miscelatore ad alta consistenza Miscelatore aperto



L'esperienza ha dimostrato che per il miscelatore HC si raggiungono risultati di sbianca ottimali con un'energia di miscelazione specifica di 10-14 kWh /t. di norma questa viene raggiunta con un gap di 2 –5 mm (la distanza viene misurata tra le punte dei denti a geometria piramidale). Il gap ottimale si determina in fase di avviamento e può essere mantenuto costante in un ampio range di produzione.

Se il carico limite preimpostato del motore viene superato (per esempio a causa della produzione eccessiva o della distanza insufficiente), oppure se il rotore non raggiunge la sua velocità nominale, il sistema idraulico aumenta.

Miscelatore ad alta consistenza Alimentazione prodotti chimici



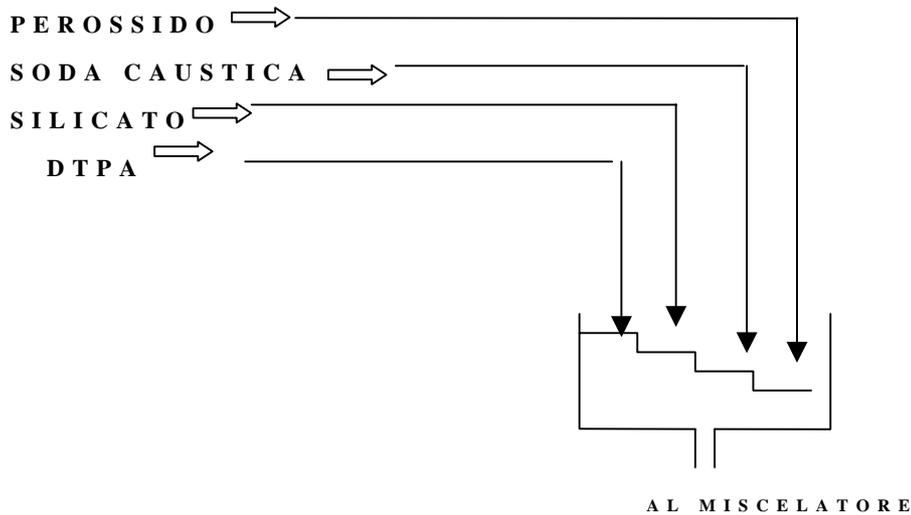
Rapidamente il gap e allontana le pale. Quando il carico del motore o la velocità del rotore raggiungono nuovamente il valore normale, le pale ritornano automaticamente in posizione iniziale.

La polpa viene scaricata in corrispondenza del fondo dell'alloggiamento del miscelatore in un trasportatore a coclea. Dopo essere trasportata da una serie di coclee la pasta viene stoccata nella torre di sbianca.

9.3 IMPIANTO REAGENTI CHIMICI

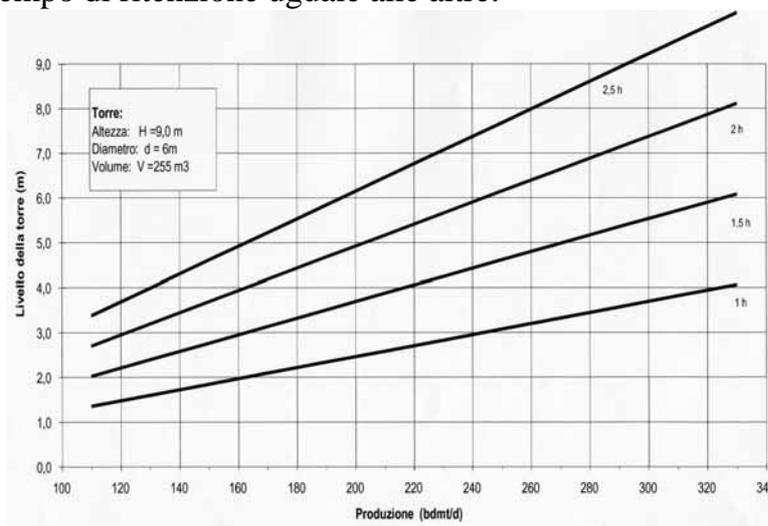
Le sostanze chimiche sbiancanti necessarie per la sbianca perossidale vengono usualmente mischiate prima di essere aggiunte alla pasta. Esse vengono diluite con dell'acqua in modo tale da raggiungere una concentrazione di acqua ossigenata tra i 60-100 g/l. Per primi vengono aggiunti gli agenti complessi, successivamente i silicati e i caustici. L'ultimo agente chimico ad essere mescolato è il perossido proprio per ridurre al minimo la sua decomposizione.

Per mescolare bene i reagenti possono essere usati dei piccoli agitatori o come nel nostro caso un canale di mescolatura orizzontale, nel quale le sostanze chimiche sono forzate a fluire attraverso piccoli dislivelli. Quando viene aggiunto il perossido, il silicato può precipitare per cui è consigliabile avere vasche di miscelazione aperte facili da pulire. Vediamo ora uno schema dell'impianto:



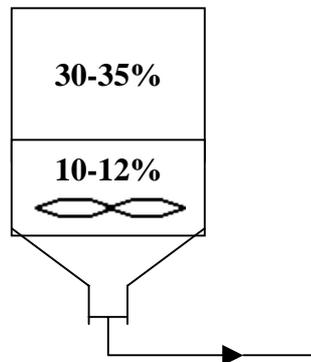
9.4 TORRE D'IMBIANCHIMENTO

Siccome il tempo di ritenzione è un fattore critico dello sbianchimento perossidale di paste meccaniche, le torri a caduta sono praticamente sempre usate. Queste torri permettono un tempo di ritenzione costante, anche con variazioni di produzione, tramite la variazione di livello della torre. Questo significa che ogni particella della pasta ha il tempo di ritenzione uguale alle altre.



È più facile ottenere un periodo di ritenzione costante nelle torri ad alta densità, se la pasta non viene diluita all'interno della stessa torre. Questo è dovuto al fatto che l'altezza di una zona di diluizione è difficile da controllare, in quanto l'acqua di diluizione potrebbe affiorare in qualche angolo della torre e così fermare la reazione sbiancante in quest'area.

La torre ad alta densità presente nel nostro stabilimento ha una capienza di 170m³ e viene caricata dall'alto. La pasta al suo interno può essere suddivisa virtualmente in tre zone. Nella parte alta la zona ad altra consistenza pari al 30-35%, nella parte bassa una consistenza del 12-15% a contatto con il raschiatore di diluizione e nella parte conica una densità del 5-6%.

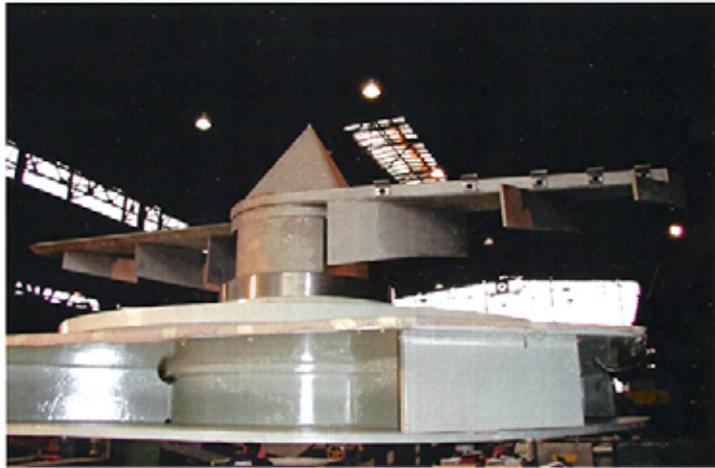


9.5 SISTEMA DI EROGAZIONE A BASSA CONSISTENZA

Esso viene utilizzato per l'erogazione controllata della pasta sbiancata a bassa consistenza dalla torre di sbianca, in cui la sua consistenza è più elevata.

La consistenza nella torre compresa tra il 30-35% infatti non permette un pompaggio per cui con adeguati sistemi di diluizione l'estrazione avviene al 5% circa.

Un braccio raschiatore con alette, rotante a bassa velocità, convoglia la pasta secondo un percorso elicoidale verso il centro della torre di sbianca. Contemporaneamente, la quantità necessaria di acqua viene aggiunta per diluire la pasta attraverso l'albero cavo e il braccio raschiatore portando la zona ad una densità del 10-12%.



L'acqua viene distribuita attraverso un certo numero di ugelli su tutta la lunghezza del raschiatore e alimenta il fondo della torre di sbianca.



L'acqua per la diluizione viene portata al braccio raschiatore attraverso il tubo di mandata con guarnizione a labbro integrata.

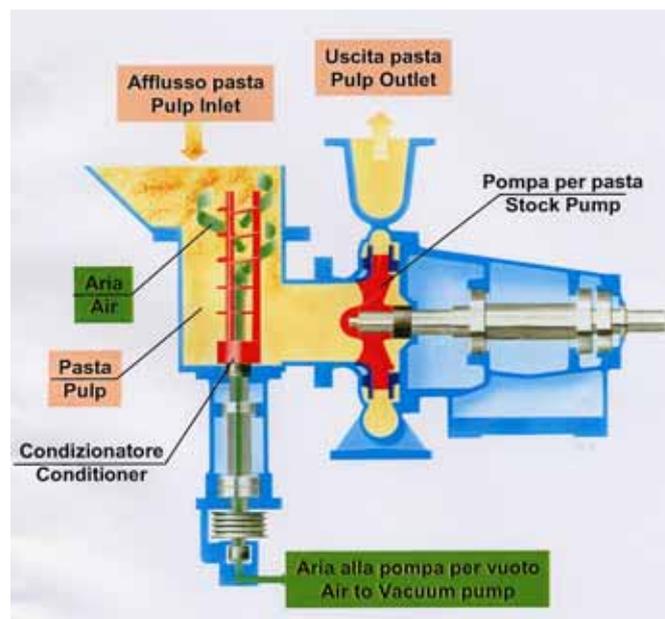
In seguito, la pasta diluita fluisce attraverso un tubo montante (direttamente avvitato sul fondo della torre), dove viene aggiunta dell'ulteriore acqua tramite un anello di diluizione, e raggiunge infine una pompa a bassa consistenza.

Il raschiatore rotante (racla) gira ad una velocità costante per garantire una miscelazione omogenea della pasta e dell'acqua di diluizione.

La produzione è controllata tramite il flusso attraverso la pompa a bassa consistenza, installata direttamente sotto il fondo della torre.

9.6 CONDIZIONATORE

La pasta al 5-6% di consistenza è molto difficile da pompare senza degassarla. Le forze centrifughe nella girante della pompa infatti provocherebbero in brevissimo tempo la fuoriuscita dell'aria a centro del rotore della pompa e il riempimento del raccordo di aspirazione della pompa. Di conseguenza, l'aspirazione verrebbe fermata. A causa dell'elevata velocità nel condizionatore, l'aria viene separata al centro del rotore ed estratta con una pompa a vuoto.



10. L'IMBIANCHIMENTO E IL MERCATO DELLA CARTA

La tendenza del mercato della carta, in particolar modo nella situazione attuale è orientata verso livelli qualitativi sempre più elevati e verso carte con gradi di bianco sempre maggiori. Prove in laboratorio hanno dimostrato che si possono raggiungere con le nuove tecnologie valori di grado di bianco pari anche a 84-85 ISO con paste di tipo SGW e TMP. I risultati ottenuti in processi differenti possono essere paragonati tra di loro perché ottenuti con costi differenti.

Esistono infatti diversi tipi di impianti che permettono di ottenere buoni gradi di bianco con costi accettabili. Essi sono:

- stadio singolo ad alta consistenza di imbianchimento con perossido
- stadio singolo più albite
- due stadi di perossido
- due stadi al perossido più albite

Il grado di bianco così ottenuto può variare da 76 a 84 in base al tipo di impianto.

Siccome le paste meccaniche sono usate prevalentemente per produzioni di carte da stampa leggere LWC nelle quali è sempre maggiore la richiesta della qualità di stampa, è comprensivo il rapido sviluppo e l'affinamento di queste nuove tecnologie negli ultimi anni.

Anche in un momento di crisi come questo, dove il mercato della carta stenta a ripartire, era comunque necessario a livello strategico un investimento in questo settore per aver maggiore competitività. Questo ha dato vita al nuovo impianto ad alta densità nella cartiera Burgo di Duino.

11. CONCLUSIONI

Le Cartiere Burgo hanno individuato una strategia produttiva e di investimenti mirante a garantirsi posizioni privilegiate e vantaggiose in particolari settori del mercato; un esempio visibile è la produzione di nuove tipologie di carta LWC ed MWC ad elevato grado di bianco nello stabilimento di Duino.

Chiara è dunque l'importanza degli investimenti qui realizzati per l'impianto di imbianchimento brevemente descritto in questo lavoro.

Per quanto riguarda le prospettive di sviluppo basterà ricordare la sempre maggiore importanza ed il maggior "peso" delle tematiche ambientali in questo come in altri settori industriali. La strada da intraprendere è dunque quella dell'ottimizzazione dei processi sia dal punto di vista impiantistico (nello specifico :massimizzare efficacia di disidratazione delle paste da imbianchire,migliorare il "lavaggio" delle stesse prima del mescolamento con le altre materie prime, "chiudere" il più possibile i cicli delle acque di processo) che dal punto di vista delle performance dei reagenti chimici utilizzati e delle condizioni termodinamiche (T,P,tempo di reazione) in cui avviene il processo di imbianchimento.

BIBLIOGRAFIA

- La tecnologia cartaria – Aticelca
- Prove sulle materia fibrose sulla carta e sul cartone – Aticelca
- Mechanical pulps: from wood ti bleached pulp – Johannes Kappel
- Bleaching- Carl-Anders-Lindholm
- Peroxide Bleaching- W.G. Strunk
- Le paste per la carta – Dott. Dino Nisi
- Materiale vario della ditta fornitrice dell’impianto “Andritz”