

Impiego delle biotecnologie in cartiera:

**la "cellulasi" nella raffinazione
e nel recupero dei fogliacci
di pergamina vegetale**

Foppolo Marco
(Cima)

Relazione finale
3° Corso di Tecnologia per tecnici cartari
1995/96



**Scuola Interregionale
di tecnologia
per tecnici Cartari**

Via Don G. Minzoni, 50
37138 Verona

INDICE

01. PREMESSA

02. SCOPO DEL LAVORO

03. INTRODUZIONE

04. PRESENTAZIONE DELL' ENZIMA

4.1 Meccanismo d'azione

4.1.1 Influenza del pH

4.1.2 Influenza della Temperatura

05. VALUTAZIONI DI LABORATORIO

5.1 Metodi impiegati

5.1.1 La Raffinazione in laboratorio

5.1.2 Determinazione della Scolantezza Schopper-Riegler

5.1.3 Preparazione dei foglietti con l'apparecchio Rapid -Koethen

5.1.4 Prove di verifica sui foglietti

5.2 Raffinazione su paste singole

5.3 Raffinazione su impasto ad alta idratazione

5.4 Verifiche sui campioni ottenuti

5.5 Risultati

06. PROGRAMMAZIONE DELLA PROVA INDUSTRIALE

6.1 Conduzioni produttive standard

6.2 Effetto dell'enzima

6.3 Il semilavorato ottenuto

6.4 La carta calandrata

6.4.1 Considerazioni sulla prova n. 1

6.5 Concentrazione ottimale dell'enzima

6.6 Il semilavorato ottenuto

6.7 La carta calandrata

07. VALUZIONI COMPLESSIVE

- 7.1 Efficienza produttiva
- 7.2 Considerazioni energetiche
- 7.3 Valutazioni sul prodotto finito

08. GLI ENZIMI NEL RICICLAGGIO DELLA PERGAMENA VEGETALE

- 8.1 Il processo produttivo della pergamena vegetale
- 8.2 Problematiche di smaltimento
- 8.3 Impiego degli enzimi

09. VALUTAZIONI IN LABORATORIO

- 9.1 Metodi impiegati
 - 9.1.1 Lo spapolamento in laboratorio
- 9.2 Risultati

10. CONCLUSIONI

1. PREMESSA

La riduzione della materia prima fibrosa in pasta avveniva in passato entro un piccolo mortaio di pietra. A quei tempi la fabbricazione della carta aveva carattere familiare.

Vennero poi i MULINI A PESTELLI azionati da una ruota idraulica, che resistettero fino alla fine del secolo scorso.

L'avvento delle VASCHE OLANDESI per la raffinazione, portò notevoli vantaggi al trattamento dell'impasto che subiva i suoi mutamenti a livello di fibra passando tra il cilindro e la platina, dotati rispettivamente di lama e controlama metallica. Lo sfibrillamento così ottenuto consentiva regolazioni adattabili alle varie tipologie di carta che dovevano essere prodotte. Con le olandesi si aveva un tipo di lavorazione discontinuo con l'impiego di lunghi tempi nel ciclo produttivo.

L'introduzione dei raffinatori CONICI tipo JORDAN e quindi di tipologie a DISCHI seguite oggi dai più moderni raffinatori a CONO AMPIO, consente una raffinazione continua dell'impasto. Tale evoluzione ci permette di rilevare come questo trattamento meccanico sia stato e continui ad essere fondamentale per conferire alla fibra cellulosica quelle caratteristiche che daranno solidità e maggiore resistenza al foglio. Inoltre una corretta raffinazione dà alla carta ulteriori miglioramenti sia fisici che estetici.

È convinzione quindi ampiamente diffusa nel mondo dei cartai che la raffinazione rimane la fase più importante per la fabbricazione della maggior parte delle tipologie di carta.

Non bisogna tuttavia dimenticare che una raffinazione prolungata è molto costosa, per la quantità di energia elettrica consumata dalle tipologie di raffinatori sopramenzionati.

La raffinazione di una tonnellata di pasta può richiedere, infatti, dai 200 ai 2000 Kw/h di energia.

Per questa ragione, l'industria della carta ha sempre cercato il mezzo di integrare i procedimenti di raffinazione o "idratazione meccanica" con procedimenti chimici o utilizzando mezzi ausiliari adatti a raggiungere tale fine. In altre parole questa industria ha cercato una sostanza capace di conferire alla

superficie delle fibre cellulosiche delle proprietà colloidali analoghe a quelle ottenute grazie ad un trattamento prolungato della pasta.

2. SCOPO DEL LAVORO

L'utilizzo degli enzimi riferito all'applicazione cartaria può essere considerato sotto molteplici aspetti. Cercheremo in questo lavoro di verificare l'efficacia di un enzima specifico, la **cellulasi**, sia per scopi produttivi, in raffinazione, che post-produttivi quale lo smaltimento di pergamina vegetale.

Per quel che riguarda il primo punto avremo tutta una serie di valutazioni cui volgere particolare attenzione sia in fase sperimentale, in laboratorio, che produttiva, direttamente sulla macchina continua. Andranno verificati oltre che i parametri qualitativi, anche quelli prettamente economici. Questo primo passo prevede quindi l'individuazione di una tipologia di carta adatta allo studio, da noi identificata nel gruppo delle calandrate trasparenti, carte ad alto grado di raffinazione.

Nella seconda parte dello studio la tematica toccata riguarda l'oneroso problema che le "CARTIERE CIMA S.p.A" devono sostenere per lo smaltimento degli scarti della pergamina vegetale: tipologia di carta che sottoposta a normali condizioni di spapolamento non da adito ad un prodotto idoneo per impieghi cartari, va quindi smaltita come un normale rifiuto con tutto ciò che ne consegue.

In generale andrà valutato l'apporto di biotecnologie all'industria cartaria che da sempre ha affidato i propri processi produttivi agli studi della meccanica, della fisica e della chimica.

3. INTRODUZIONE

Per ogni gruppo di materiali biologici esistono in natura gli enzimi adatti per la loro sintesi e per la loro distruzione.

Le materie prime per l'industria delle paste e della carta sono le fibre ligno-cellulosiche e le resine terpeniche. Così in natura esistono enzimi capaci di distruggere ciascuno di questi componenti ed altresì di sintetizzarlo, o almeno di contribuire a tale sintesi.

I biochimici usano il suffisso "asi" per indicare un enzima. Così una **cellulasi** è un enzima attivo sulla cellulosa. Gli enzimi vengono di solito impiegati in quantità molto piccole, dell'ordine dei grammi per tonnellata di miscela di reazione e possono essere abbastanza economici.

Possono essere considerati facili da usare come qualunque altro reattivo e spesso intervengono più semplicemente ed efficacemente di comuni procedimenti meccanici adottati a fini produttivi (nel nostro caso proprio la raffinazione e lo spapolamento di fogliacci).

Toccando quindi un argomento caro a tutti possiamo sostenere che tali tecnologie consentono di intervenire nelle problematiche di impatto ambientale.

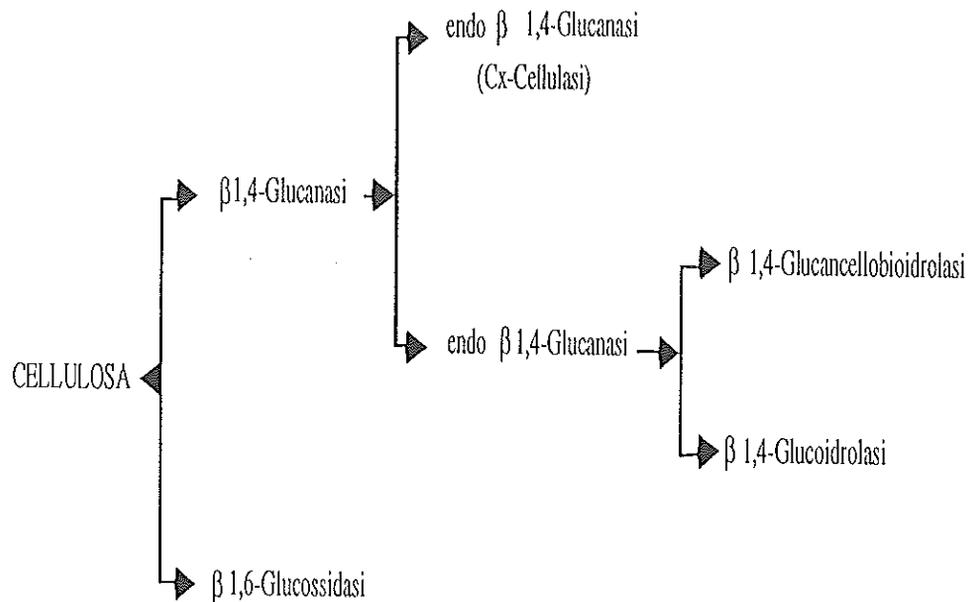
4. PRESENTAZIONE DELL'ENZIMA

4.1 MECCANISMO D'AZIONE

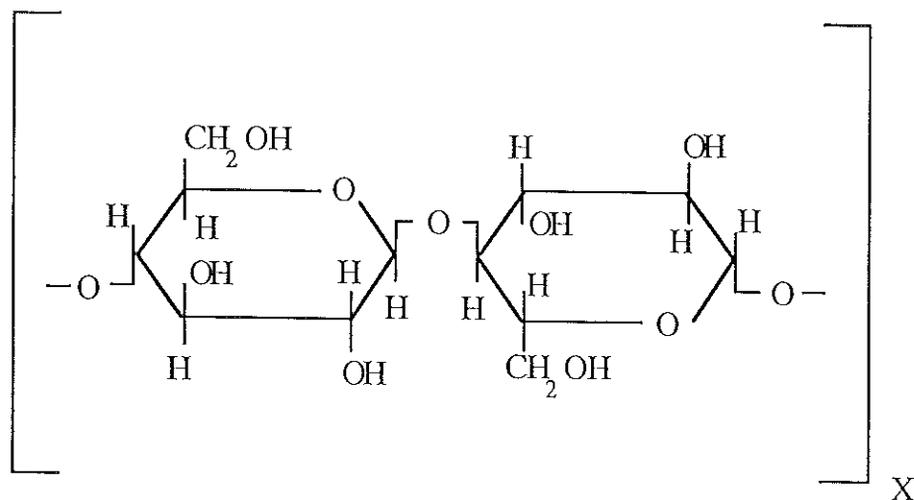
Bisogna sottolineare come la fibra raffinata presenta una struttura modificata rispetto alle condizioni originali; tale effetto è dovuto all'azione meccanica delle lame dei raffinatori, che mediante lavoro di sfibrillamento ed apertura della singola fibra, aumentano i punti di contatto tra le catene cellulosiche dando adeguata consistenza alla formazione del foglio.

Sfruttando le proprietà relative alla formazione di questo tipo di legami è possibile interpretare come l'enzima intervenga in tale evento.

L'effetto di degradazione impartito dall'enzima può avere sulla molecola cellulosica le conseguenze riportate nello schema di seguito:



Vediamo quindi come l'azione dell'enzima può essere mirata allo scopo sopramenzionato. Strutturalmente la cellulosa ha una formula del tipo:

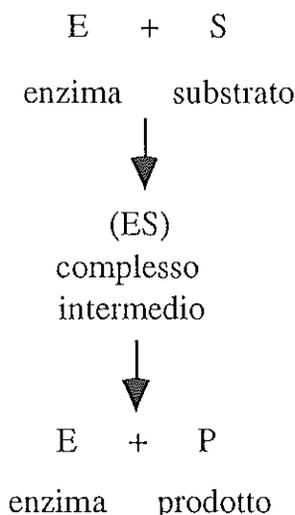


Proprio sui gruppi ossidrilici (-OH) della catena cellulosa osserviamo la formazione di ponti idrogeno indotta dal meccanismo enzimatico. Più precisamente l'azione enzimatica va ad affiancare quella prettamente meccanica dei raffinatori. Sostanzialmente si tratta di rompere la struttura della fibra per creare più occasioni di legame idrogeno tra le fibre.

La "cellulasi" nella raffinazione e nel recupero dei fogliacci di pergamena vegetale

Gli enzimi possono essere descritti come dei bio-catalizzatori organici, solubili, prodotti da organismi viventi, che agiscono in modo specifico su un determinato substrato, l'amilasi sull'amido, la **cellulasi** sulla cellulosa, la proteasi sulle proteine, la lipasi sui lipidi, la pectinasi sulle pectine, ecc.

Una piccola quantità di fermento può degradare una massa importante di sostanza. Gli enzimi, la cui azione consiste nell'abbassare l'energia di attivazione, accelerano la reazione la cui velocità può essere moltiplicata per un fattore dell'ordine di 10^{20} . Se l'energia assorbita dal substrato (S) è sufficiente per superare la barriera di potenziale, denominata energia di attivazione, il substrato può trasformarsi e portare alla formazione di un prodotto (P), ossia, arrivare ad uno stato finale diverso da quello iniziale. Ad ogni fine del ciclo di reazione, l'enzima rimane inalterato.

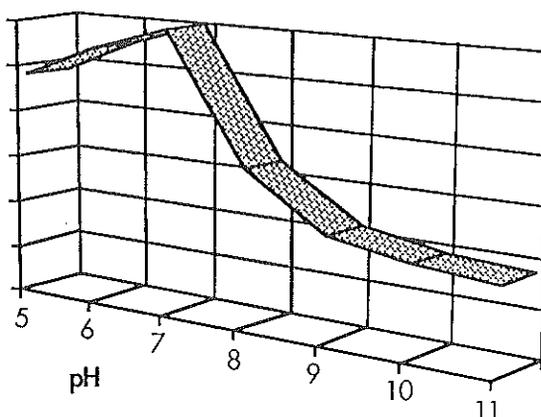


4.1.1 Influenza del pH

Le attività enzimatiche, per la maggior parte, sono estremamente sensibili al pH ed alle variazioni di pH.

La velocità della reazione enzimatica, in funzione del pH è rappresentabile da una curva a campana, come mostrato in figura; essa comporta una fase di attività crescente, una fase massimale ed una fase decrescente prossima al punto di pH chiamato ottimale.

Influenza del pH



Essendo l'enzima una proteina, e quindi un polielettrolita definito da un punto isoelettrico, le curve d'attività enzimatica in funzione del pH possono essere interpretate come una curva di titolazione delle funzioni ionizzabili coinvolte nella reazione enzimatica.

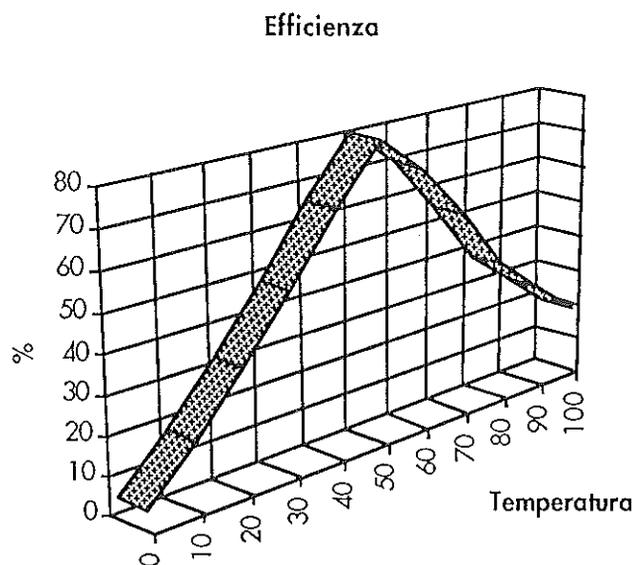
La variazione del pH durante la reazione può provocare una alterazione della struttura proteica, con effetto di denaturazione dell'enzima, o interviene sulla ionizzazione del sito attivo. Il pH ottimale, per un dato enzima, può variare con la natura del substrato d'attacco e con l'origine dell'enzima.

Per raggiungere una resa elevata della catalisi enzimatica, è importante regolare il pH al valore ottimale e quindi è necessario tamponare il mezzo per evitare le variazioni di pH durante la reazione.

4.1.2 Influenza della temperatura

Ci si deve aspettare che la velocità di reazione enzimatica sia influenzata dalla temperatura. Di fatto, la velocità di reazione enzimatica varia nel medesimo senso della costante di equilibrio. L' aumento dell' attività enzimatica segue la legge di Arrhenius: $V_{\max} = k * e^{-q/T}$. È anche necessario sottolineare, che, se l'enzima viene esposto a certe temperature, può verificarsi una diminuzione dell'attività catalitica, che è legata alla denaturazione (perdita della struttura quaternaria).

Questa diminuzione di attività, generalmente irreversibile, obbedisce pure alla legge di Arrhenius. In funzione della durata dell'esposizione alla temperatura di inattivazione, la perdita d'attività (inattivazione termica) è logaritmica. La curva d'attività dell'enzima in funzione della temperatura ha una forma a campana.



La sommità di questa curva rappresenta infatti una zona di instabilità tra denaturazione reversibile ed irreversibile. Il picco della curva è generalmente chiamato temperatura ottimale.

In tutti gli studi enzimatici, è fondamentale la conoscenza della temperatura, detta ottimale, dell'attività enzimatica, ma anche la mezza vita dell'enzima a questa temperatura, per avere un migliore profilo dell'attività enzimatica e della temperatura.

5. VALUTAZIONI DI LABORATORIO

5.1 METODI IMPIEGATI

5.1.1 La raffinazione in laboratorio

La lavorazione delle paste chimiche nel raffinatore di laboratorio deve essere preceduta dallo spappolamento della quantità di pasta necessaria.

Nel caso della olandese Valley questa operazione può essere fatta direttamente nell'apparato stesso prima di iniziare la raffinazione. Pesati 450 gr di pasta al secco si collocano nella vasca ad un volume totale di 22,5 l così da avere una concentrazione finale di pasta del 2%. Il tempo di spappolamento a platina distanziata dal cilindro è di 30' in quanto il secco iniziale delle paste in esame è maggiore del 20%. L'inizio della raffinazione è dato dal momento in cui si sblocca la platina e si applica il peso alla leva. Vengono verificati i valori di raffinazione a 10, 20, 30, 40 e 60 min .

5.1.2 Determinazione della scolantezza Schopper Riegler

Tale metodo è basato su un procedimento di tipo empirico, precisamente sulla velocità con la quale una sospensione omogenea di 2 gr di materia fibrosa in 1000 ml di acqua, scola attraverso la tela metallica di un apparecchio denominato "*raffinometro Schopper Riegler*".

Per l'esecuzione della prova si prelevano 2 gr di pasta in sospensione acquosa e si diluiscono a 1000 ml (con una concentrazione cioè dello 0,2%). Si abbassa il cappelletto di tenuta entro la camera di scolamento; si forma così una cavità, il cui fondo è formato dal cappelletto, ed in essa si versa la sospensione fibrosa, rapidamente ma regolarmente, orientando il getto in direzione radiale, per evitare che si formi un vortice.

Si lasciano trascorrere 5 s, affinché cessi il movimento della pasta, quindi si solleva il cappelletto di tenuta. Il liquido scende sulla tela che chiude il fondo della camera di scolamento e l'acqua effluisce attraverso la tela, mentre le fibre ne sono trattenute. La quantità d'acqua che passa nell'unità di tempo è massima all'inizio, quando vi sono pochissime fibre sulla tela, poi diminuisce progressivamente, a mano a mano che aumenta lo spessore dello strato di fibre depositate.

L'acqua che cola attraverso la tela si raccoglie nell'imbuto e qui si divide in due flussi: uno, costante nel tempo, esce dall'ugello sul fondo dell'imbuto; l'altro che esce dal tubo laterale, è massimo all'inizio, ma diminuisce costantemente, fino a cessare quando la quantità di acqua che cade nell'imbuto di raccolta diventa uguale o minore di quella che esce dall'ugello.

Con paste molto magre, che lasciano scolare l'acqua molto rapidamente, l'acqua passa per la maggior parte attraverso il tubo laterale, mentre le paste grasse, dalle quali l'acqua si separa con difficoltà e lentamente, essa passa prevalentemente attraverso l'orifizio del vertice. Pertanto, quanto minore è la quantità d'acqua che si raccoglie nel cilindro graduato posto all'uscita del tubo laterale, tanto più elevato è il grado Schopper Riegler della pasta.

5.1.3 Preparazione dei foglietti con l'apparecchio Rapid Koathen

Bisogna puntualizzare che è praticamente impossibile riprodurre in laboratorio le condizioni esistenti sulla tavola piana della continua. Per motivi di praticità e riproducibilità i metodi oggi in uso, formafogli, si rifanno all'antica formatura a mano.

Il formafogli è costituito, a grandi linee, da un tubo verticale di sezione ampia e circolare diviso in due da una fine tela metallica. Verso il basso il tubo si restringe ed è chiuso da una valvola a tenuta d'acqua, mentre in alto è aperto. A valvola chiusa si riempie il tubo di acqua quindi si immette dall'alto una quantità esattamente nota di fibre in sospensione acquosa, quantità corrispondente alla grammatura che si vuole ottenere, infine si apre la valvola; la colonna d'acqua scende verso il basso, lasciandosi indietro le fibre, che sono trattenute dalla tela e si depositano su essa formando il foglio che va successivamente prelevato ed asciugato. Per semplicità il metodo sopra descritto risulta molto semplificato e per maggiori precisazioni si rimanda il lettore al metodo ATICELCA MC 218-79.

5.1.4 Prove di verifica sui foglietti

I foglietti in uso devono possedere uguali caratteristiche fisico meccaniche garantite da una corretta esecuzione della metodica sopraccitata. Dopo opportuno condizionamento si procede alla verifica delle seguenti caratteristiche:

- *grammatura _____ MC 3-75
- *resistenza alla trazione _____ MC 2-75
- *resistenza allo scoppio _____ MC 6-77
- *resistenza alla lacerazione _____ MC 7-77
- *grado di bianco e opacità _____ (apparecchio Photovolt).

5.2 RAFFINAZIONE SU PASTE SINGOLE

Al fine di valutare l'efficacia dell'enzima da noi testato si sono dovute adottare linee di ricerca proposte direttamente dalle esperienze della casa produttrice.

Come primo passo della sperimentazione si è individuata una tipologia di carta adatta per verificare l'efficacia della *cellulasi* in fase di raffinazione: il "Glassine", carta ad alto grado di raffinazione, si presta bene per lo scopo che ci siamo prefissi. Questa carta risulta avere un impasto composto da due cellulose a fibra lunga: una prodotta con procedimento al solfito e la seconda al solfato.

È proprio su queste due tipi che sono stati effettuati i primi studi.

Per entrambe le cellulose si sono verificate le curve di raffinazione in condizioni standard ottenendo i seguenti risultati:

Pasta tipo "A"

- CELLULOSA AL SOLFITO BIANCHITA FIBRA LUNGA ABETE

Impasto addizionato tal quale.

Condizioni operative: pH impasto = 8,43

T= 19,8 °C

TEMPO DI RAFFINAZIONE (MIN.)	SCOLANTEZZA (°SR)
0	13,5
10	24
20	55
30	69
40	80

Per questo primo tipo di cellulosa ci si è fermati ai 40' di raffinazione in quanto il valore di scollantezza superava abbondantemente quello da noi desiderato.

Pasta tipo "B"

• CELLULOSA AL SOLFATO BIANCHITA FIBRA LUNGA PINO

Impasto addizionato tal quale.

Condizioni operative: pH impasto = 8,37

T= 20,2 °C

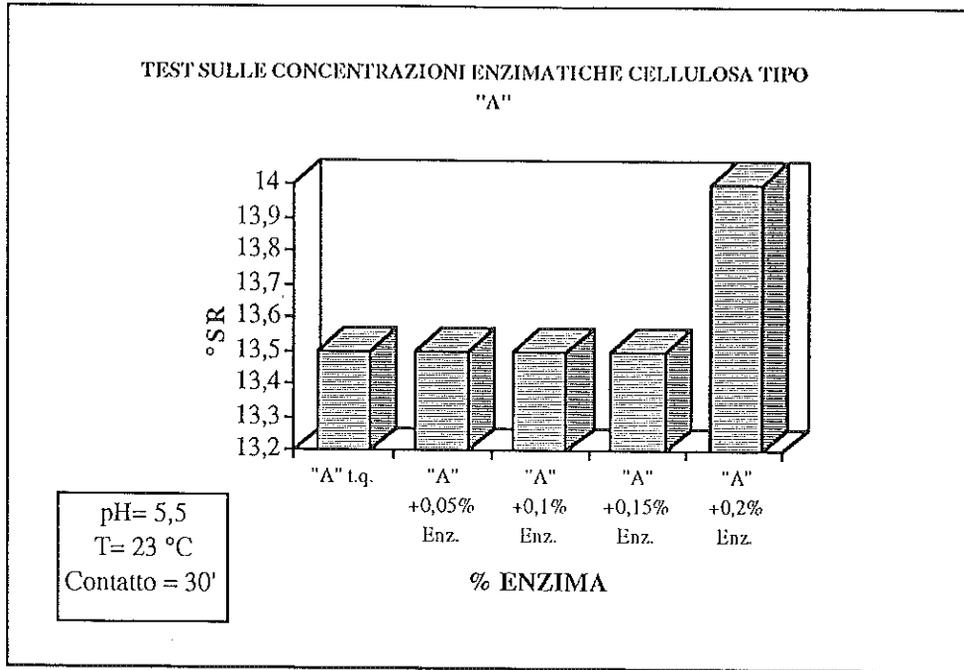
TEMPO DI RAFFINAZIONE (MIN.)	SCOLANTEZZA (°SR)
0	14
10	16
20	17,5
30	22
40	31
60	48

Si passa quindi all'applicazione dell'enzima in raffinazione. Si richiama il fatto che l'effetto dell'enzima sulla fibra è influenzato da:

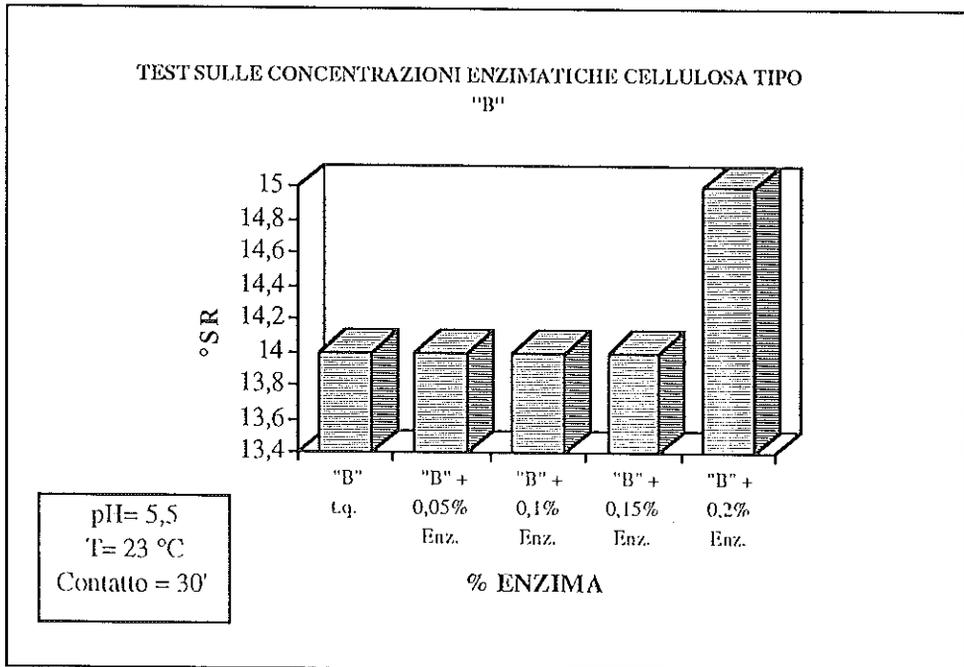
- tempo di contatto
- temperatura dell'impasto
- pH impasto
- concentrazione enzima.

Vengono considerati tali parametri al fine di individuare le migliori condizioni operative. Si verificano, per un tempo di contatto in spappolamento pari a 30', con pH compreso tra 5,0 e 6,0 (il valore ottimale arriva fino a 7,0) e ad una temperatura pari a 23 °C, gli effetti sulla scollantezza di diverse concentrazioni di enzima.

I risultati di questa valutazione vengono di seguito riportati:



Questo per la cellulosa al solfito fibra lunga, mentre per il secondo tipo abbiamo:



La "cellulasi" nella raffinazione e nel recupero dei fogliacci di pergamina vegetale

Per il secondo tipo di cellulosa abbiamo:

• **CELLULOSA AL SOLFATO BIANCHITA FIBRA LUNGA PINO**

Impasto addizionato con **cellulasi** allo 0,2% sul secco.

Condizioni operative: pH impasto = 5,45 con aggiunta di P.A.C.

T= 19,8°C

TEMPO DI RAFFINAZIONE (MIN.)	SCOLANTEZZA (°SR)
0	15
10	18,5
20	20
30	26
40	36,5
60	55

5.3 RAFFINAZIONE SU IMPASTO AD ALTA IDRATAZIONE

Il lavoro di laboratorio prevede ora lo studio sull'impasto che andrà successivamente valutato sulla macchina continua.

L'impasto è così composto: 36% Cellulosa TIPO "A"
 64% Cellulosa TIPO "B"

É bene precisare che il maggior apporto di cellulosa tipo "B" in impasto è dovuto alla difficoltà di reperimento sul mercato di cellulosa al solfito, speciale per le carte tipo "Glassine".

La prova viene condotta come per le paste dapprima in condizioni normali: rispecchia cioè quelle che sono i dati rilevati in macchina.

• Impasto "Glassine"

Condizioni operative: pH impasto = 8,45
T= 20,2°C

TEMPO DI RAFFINAZIONE (MIN.)	SCOLANTEZZA (°SR)
0	16,5
10	19
20	26
30	35
40	52
60	73

Il valore finale di scolantezza raggiunto è effettivamente quello riportato sui dati di produzione.

Anche per l'impasto delle due cellulose va effettuata la correzione di pH:

• Impasto "GLASSINE" +0,2% Cellulasi

Impasto addizionato con **cellulasi** allo 0,2% sul secco.

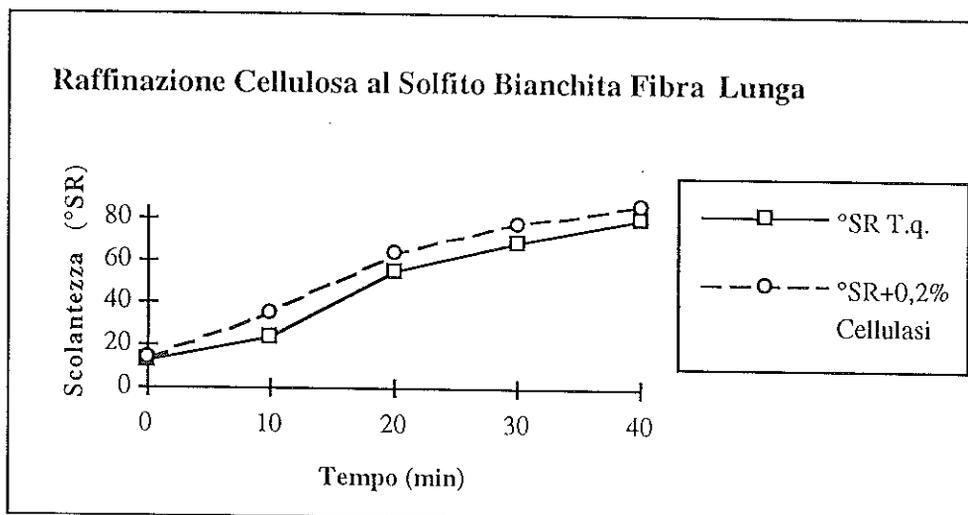
Condizioni operative: pH impasto = 5,5 con aggiunta di P.A.C.
T= 21°C

TEMPO DI RAFFINAZIONE (MIN.)	SCOLANTEZZA (°SR)
0	17,5
10	19,5
20	30
30	40
40	58
60	76,5

N.B. le prove di scolantezza vengono ripetute per 3 volte ad ogni punto considerato ed i valori sono espressi come media delle tre valutazioni.

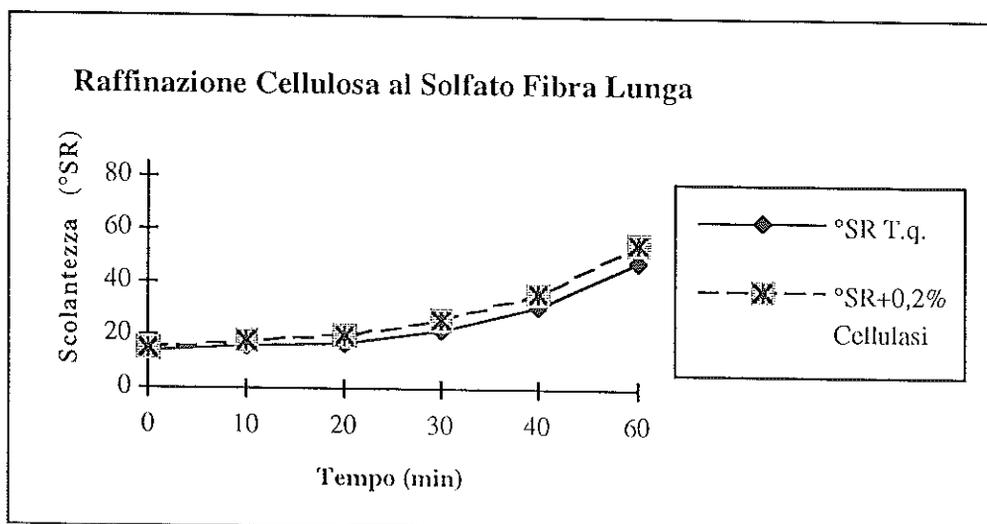
Ecco ora come possiamo riportare graficamente i dati rilevati sperimentalmente in laboratorio:

Cellulosa *TIPO "A"*



L'effetto dell'enzima produce variazioni nei valori di scolantezza sul lavoro effettuato in laboratorio, così come nella prova riportata di seguito:

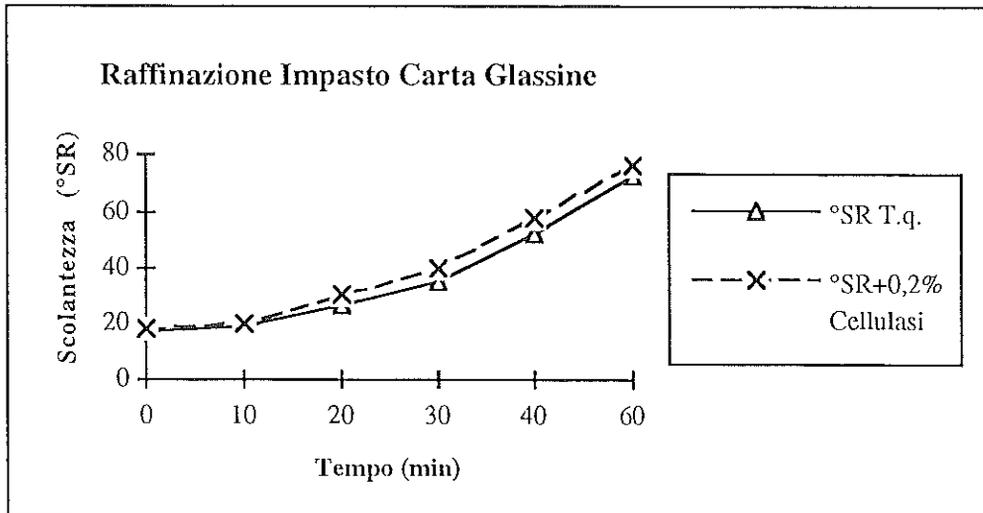
Cellulosa *TIPO "B"*



La "cellulasi" nella raffinazione e nel recupero dei fogliacci di pergamena vegetale

Vediamo di seguito i dati riferiti all'impasto della carta denominata "Glassine":

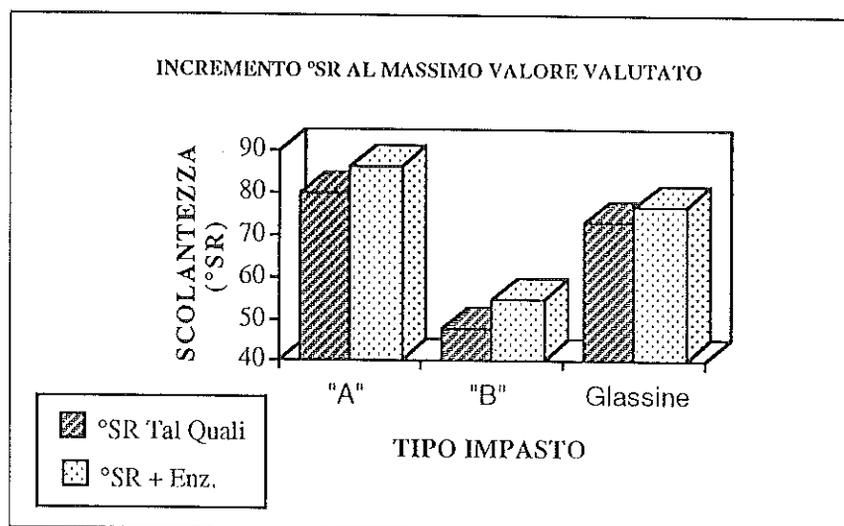
Impasto *TIPO "Glassine"*



Con questo grafico si chiude la parte relativa alla procedure di raffinazione condotta con l'olandese.

5.4 VERIFICHE SUI CAMPIONI OTTENUTI

Brevemente riassumiamo quanto osservato nelle precedenti prove:



Consideriamo perciò che la carta Glassine ha valori di raffinazione intorno ai 70÷80 °SR e tale scolantezza è stata da noi valutata ad un tempo pari ai 60'. Per tale motivo il campionamento della pasta con i relativi foglietti è stato condotto proprio a questo tempo di raffinazione; nel caso della cellulosa al solfito fibra lunga l'alta velocità di idratazione ha consentito di verificare il nostro scopo già ai 40'.

Osserviamo di seguito i valori delle prove condotte:
(si ricorda che a questo punto della sperimentazione la concentrazione dell'enzima è pari allo 0,2% sul secco di fibra).

IMPASTO	LUNGHEZZA DI ROTTURA (MC 2-75)	INDICE DI SCOPPIO (MC 6-77)	INDICE DI LACERAZ. (MC 7-77)	GRADO DI BIANCO (PHOTOVOLT)	GRADO DI OPACITA' (PHOTOVOLT)
"A" 80°SR	5268	178,5	106	70,3	51,8
"A" + Enzima 86°SR	5739	196,4	100	63,3	48,8
"B" 48°SR	7401	469	270	81,4	66,5
"B" + Enzima 55°SR	8046	487	254	77,8	64,9
Glassine 73°SR	6892	205	203	78,5	55,7
Glassine + Enz. 76,5°SR	7500	285	191	73,4	53,5
U.M.	(m)	(kPa*m/g)	(mN*m ² /g)	(%)	(%)

L'espressione dei risultati sopra riportati tiene conto delle piccole variazioni di grammatura imputabili al metodo adottato, in questo modo i valori possono essere tranquillamente confrontati, senza incorrere in errori grossolani.

Tali valutazioni intervengono direttamente in quelle che sono le caratteristiche di una carta fortemente raffinata, tanto da divenire valide al fine della classificazione qualitativa di un prodotto rispetto ad un altro.

Un peso non indifferente ai fini della valutazione sarà successivamente apportato dall'eventuale prova industriale, programmata di conseguenza alla valutazione dei risultati ottenuti.

5.5 COMMENTO AI RISULTATI

Cerchiamo ora di valutare come l'uso dell'enzima nella fase di raffinazione influenzi i parametri da noi esaminati:

Cellulosa tipo "A"

IMPASTO	LUNGHEZZA DI ROTTURA (MC 2-75)	INDICE DI SCOPPIO (MC 6-77)	INDICE DI LACERAZ. (MC 7-77)	GRADO DI BIANCO (PHOTOVOLT)	GRADO DI OPACITA' (PHOTOVOLT)
"A"	5268	178,5	106	70,3	51,8
"A" + Enzima	5739	196,4	100	63,3	48,8

Per la cellulosa al solfito fibra lunga l'aggiunta dell'enzima provoca un incremento nella lunghezza di rottura pari all' 8,9%, l'indice di scoppio è salito del 10% ed ancora l'indice di lacerazione ha subito un calo del 5,6% così come il grado di bianco scende del 9,9% mentre il reciproco dell'opacità cioè la trasparenza ha un incremento del 6,1%

Ci aspettiamo ora di verificare valori simili anche per il secondo tipo di cellulosa:

Cellulosa tipo "B"

IMPASTO	LUNGHEZZA DI ROTTURA (MC 2-75)	INDICE DI SCOPPIO (MC 6-77)	INDICE DI LACERAZ. (MC 7-77)	GRADO DI BIANCO (PHOTOVOLT)	GRADO DI OPACITÀ (PHOTOVOLT)
"B"	7401	469	270	81,4	66,5
"B" + Enzima	8046	487	254	77,8	64,9

Per la cellulosa al solfato fibra lunga l'aggiunta dell'enzima contribuisce ad un incremento nella lunghezza di rottura pari all' 8,7%, valore questo in linea con quello osservato per l'impasto "A", l'indice di scoppio ha ora una variazione in positivo pari al 3,8% mentre l'indice di lacerazione ha subito in questo caso un calo del 6,3%; per il grado di bianco osserviamo invece una diminuzione del 4,6%, la trasparenza ha ora un incremento del 2,5%.

Rimane ora la verifica sull'impasto :

Impasto Glassine

IMPASTO	LUNGHEZZA DI ROTTURA (MC 2-75)	INDICE DI SCOPPIO (MC 6-77)	INDICE DI LACERAZ. (MC 7-77)	GRADO DI BIANCO (PHOTOVOLT)	GRADO DI OPACITÀ' (PHOTOVOLT)
Glassine	6892	205	203	78,5	55,7
Glassine + Enz.	7500	285	191	73,4	53,5

Puntualizziamo subito che i dati ottenuti per l'impasto Glassine sono fondamentali ai fini della realizzazione della prova industriale.

L'enzima aggiunto all'impasto Glassine provoca un incremento nella lunghezza di rottura pari all' 8,8%, questo incremento corrisponde con i valori osservati in precedenza, l'indice di scoppio aumenta del 39%, risultato questo estremamente positivo, l'indice di lacerazione ha ora un decremento del 6,2%; il grado di bianco ha una diminuzione del 5%, l'incremento della trasparenza del 4,1% è infine un dato sufficientemente interessante per passare alla fase successiva della prova industriale.

6. PROGRAMMAZIONE DELLA PROVA INDUSTRIALE

Si tratta a questo punto di verificare come l'enzima, alle migliori condizioni operative adottate in fase di analisi di laboratorio (concentrazione = 0,2% sul secco, pH con valori attorno a 5,0 e temperatura compresa tra 40 e 50°C), agisce nella pratica industriale sulla raffinazione dell'impasto e di conseguenza sulla principale caratteristica qualitativa del prodotto finale, ottenuta dopo calandatura: - LA TRASPARENZA.

6.1 CONDIZIONI OPERATIVE STANDARD

Una volta normalizzata la produzione della carta Glassine di 45 gr/m² sulla continua, vengono rilevati i parametri che consentono l'ottenimento di caratteristiche fisico estetiche tali da rientrare nel capitolato tecnico del tipo.

Innanzitutto l'impasto dosato al pulper risulta essere così composto:

• Cellulosa al solfito bianchita fibra lunga di abete	36%
• Cellulosa al solfato bianchita fibra lunga di pino	64%
• Fissativo	0,2%
• Talco	0,4%

L'impasto inoltre possiede pH pari a 5,0, con l'aggiunta sull'impasto dello 0,15% in peso di P.A.C., la temperatura risulta essere costante a 44,5°C.

Quindi si rilevano i dati di amperaggio relativi ai raffinatori:

RAFFINATORE N°	AMPERE
1	600
2	600
3	350
4	350
5	100
7	SPENTO

Durante la prova le condizioni di raffinazione, portata pasta e relativa consistenza, vengono mantenute costanti, in modo che successivamente sia possibile osservare come l'enzima agisce.

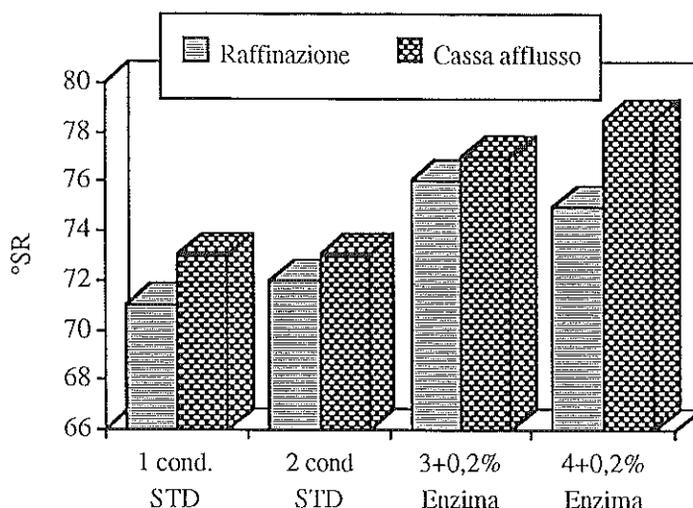
6.2 EFFETTO DELL'ENZIMA

Vengono valutate ai fini della prova 4 bobine di macchina continua, due delle quali prodotte in condizioni standard e due prodotte con l'aggiunta dello 0,2% di enzima.

Questi sono i valori osservati in fase di raffinazione abbinati a quelli rilevati in cassa d'afflusso:

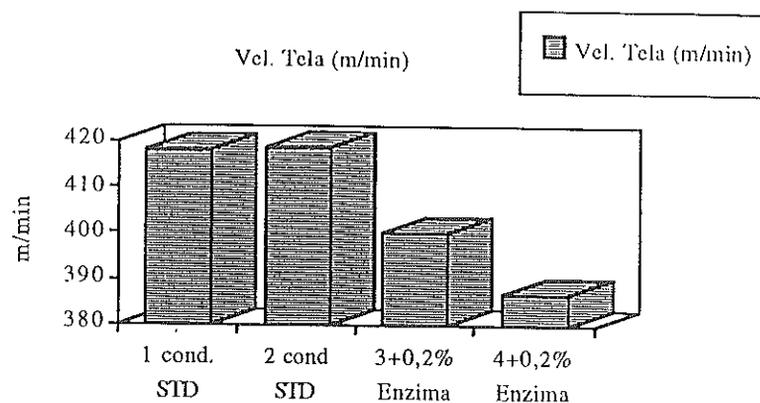
BOBINA	°SR	
	Raffinazione	Cassa afflusso
1 cond. STD	71	73
2 cond. STD	72	73
3+0,2% Enzima	76	77
4+0,2% Enzima	75	78,5

Tale effetto risulta essere espresso graficamente in questo modo:



L'enzima provoca come ci aspettavamo una variazione incrementale del grado di raffinazione.

Ai fini della valutazione del consumo di vapore in seccheria, dopo aggiunta dell'enzima (Bob. n°3 e 4), ci si attendeva un incremento di tale parametro: questo fenomeno si è puntualmente verificato al punto da dovere azionare i forni ad I.R. per potere garantire l'umidità finale della carta. La mancata disponibilità capacitativa di asciugamento ha portato alla diminuzione della velocità della continua, come ben evidenziato nel grafico:



Con i valori di velocità che sono rilevabili in tabella:

BOBINA	Vel. Tela (m/min)
1 cond. STD	418
2 cond. STD	419
3+0,2% Enzima	400
4+0,2% Enzima	387

Ai fini produttivi tali rilevazioni schematizzano in modo adeguato quanto avviene sulla continua.

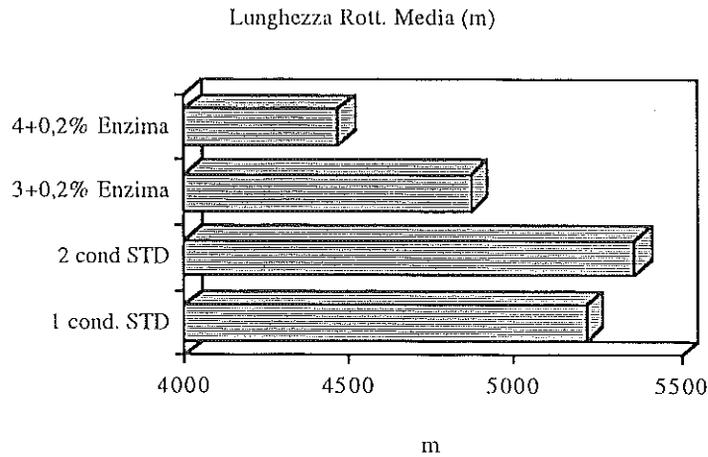
6.3 IL SEMILAVORATO OTTENUTO

La raffinazione permette l'ottenimento di siti di legame ampiamente diffusi, e ciò contribuisce ad incrementare in generale la lunghezza di rottura media di un foglio, parametro questo che rappresenta proprietà puramente meccaniche.

Ecco come sono variate le condizioni per il semilavorato ottenuto al pope:

BOBINA	Lunghezza Rott. Media (m)
1 cond. STD	5214
2 cond. STD	5362
3+0,2% Enzima	4866
4+0,2% Enzima	4466

Dal grafico risulta evidente il comportamento di tale parametro:



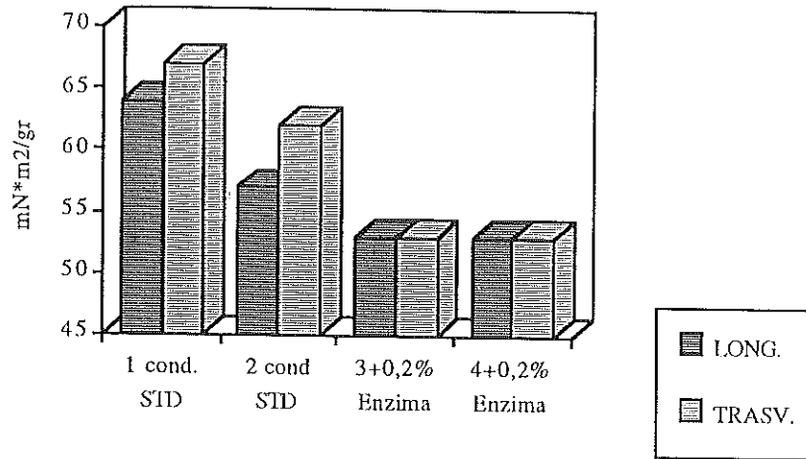
Continuiamo di seguito la semplice esposizione degli altri dati considerati.

È noto come nelle paste a fibra lunga (quelle impiegate nella prova sono proprio di questo tipo) con l'aumentare della fibrillazione si osserva una diminuzione della resistenza alla lacerazione in quanto il limitato spessore delle pareti fibrotiche di queste tipologie risente negativamente di un incremento di tale azione. Ecco quindi cosa si verifica numericamente in merito ai valori di lacerazione:

<i>BOBINA</i>	LACERAZIONE	
	<i>LONG.</i>	<i>TRASV.</i>
1 cond. STD	64	67
2 cond STD	57	62
3+0,2% Enzima	53	53
4+0,2% Enzima	53	53

La rappresentazione grafica di questi valori è riportata di seguito:

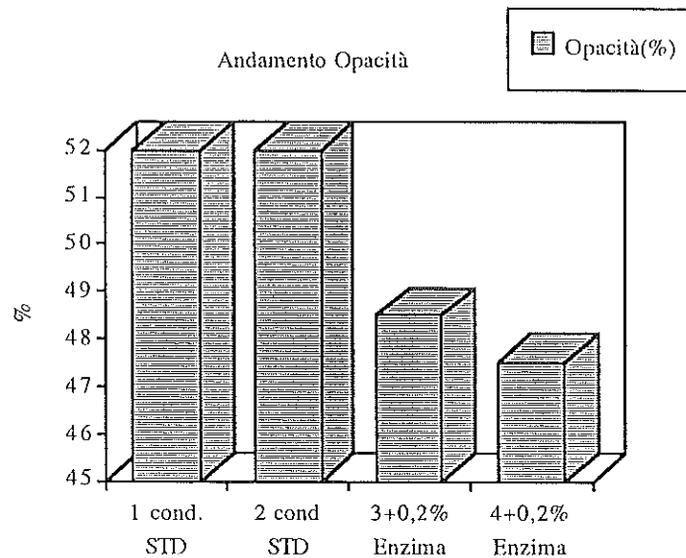
Andamento della lacerazione



La tipologia di fibra impiegata per la produzione di carta Glassine deve consentire un basso grado di opacità e tale valore è apportato da fibre lunghe e da notevoli gradi di raffinazione. Conseguentemente a quanto detto è facile intuire che più il foglio diverrà omogeneo in termini di caratteristiche strutturali ed ottiche, più avremo incremento della capacità di lasciarsi attraversare dalla luce, termine questo deducibile da una diminuzione del grado di opacità.

Ciò che ci aspettiamo è un decremento del grado di opacità come mostrato dai valori riportati:

<i>BOBINA</i>	<i>Opacità(%)</i>
1 cond. STD	52
2 cond STD	52
3+0,2% Enzima	48,5
4+0,2% Enzima	47,5



Con la rappresentazione grafica di questo parametro termina la valutazione delle caratteristiche relative al semilavorato. Si deve quindi passare ora alle considerazioni in merito alla fase di calandratura, quindi al prodotto finito.

6.4 LA CARTA CALANDRATA

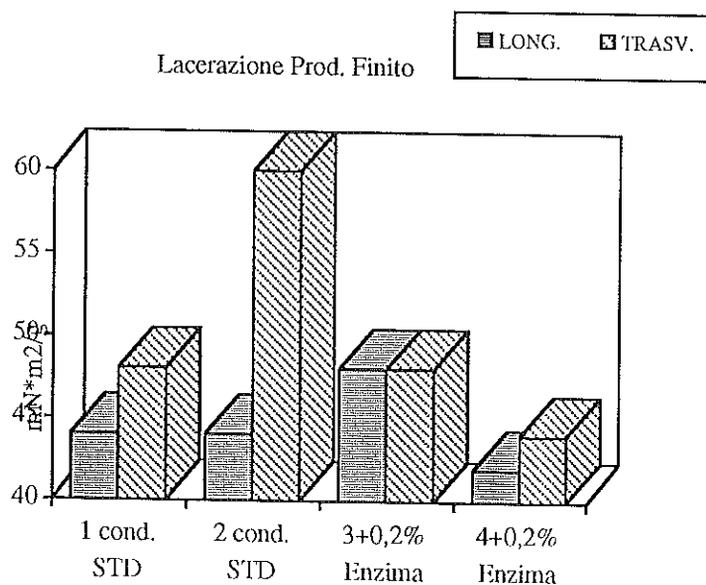
Si premette che il contenuto di umidità della carta da calandrare è estremamente importante per l'ottenimento delle caratteristiche finali desiderate, in quanto influisce direttamente sulla plasticità del foglio. Ciò comporta che se l'umidità del foglio non ha valori adeguati il grado di opacità ed il lucido desiderati vengono meno per il non adeguato comportamento plastico del nastro di carta in fase di calandratura.

Le operazioni di umettatura in bagnatrice e le successive condizioni di calandratura vanno quindi tenute rigorosamente sotto controllo:

CONTENUTO DI H ₂ O:	30%
CONDIZIONAMENTO IN CAMERA UMIDA:	10h
PRESSIONE PRESSE:	21 Bar
VELOCITÀ DI CALANDRA:	230 M/MIN

Di seguito vengono ora riportati tutti i parametri relativi al prodotto finito (CARTA CALANDRATA). Valgono le considerazioni rilevate per il semilavorato tenuto conto del fatto che la calandratura esalta in particolar modo la trasparenza della carta rendendola lucida, caratteristica questa che identifica la famiglia delle carte Glassine.

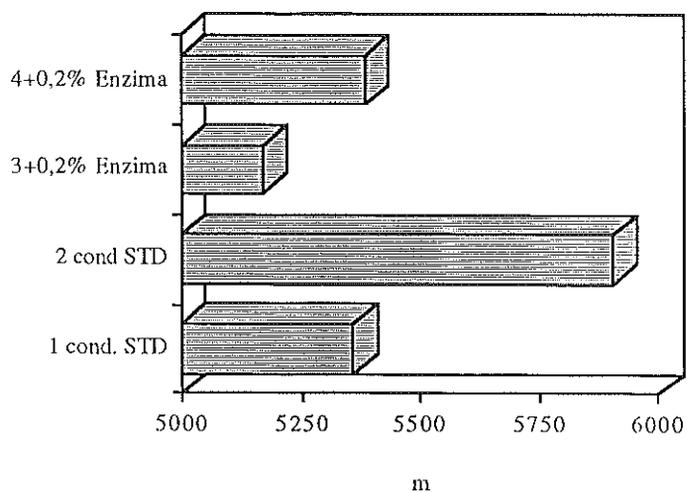
<i>Glassine 45gr /m²</i> <i>BOBINA</i>	LACERAZIONE <i>(mN*m²/g)</i>	
	<i>LONG.</i>	<i>TRASV.</i>
1 cond. STD	44	48
2 cond. STD	44	62
3+0,2% Enzima	48	48
4+0,2% Enzima	42	44



Per la lunghezza di rottura media abbiamo:

<i>BOBINA finita</i>	Lunghezza Rott. Media (m)
1 cond. STD	5358
2 cond STD	5903
3+0,2% Enzima	5170
4+0,2% Enzima	5384

Lunghezza Rott. Media (m) Carta Calandrata



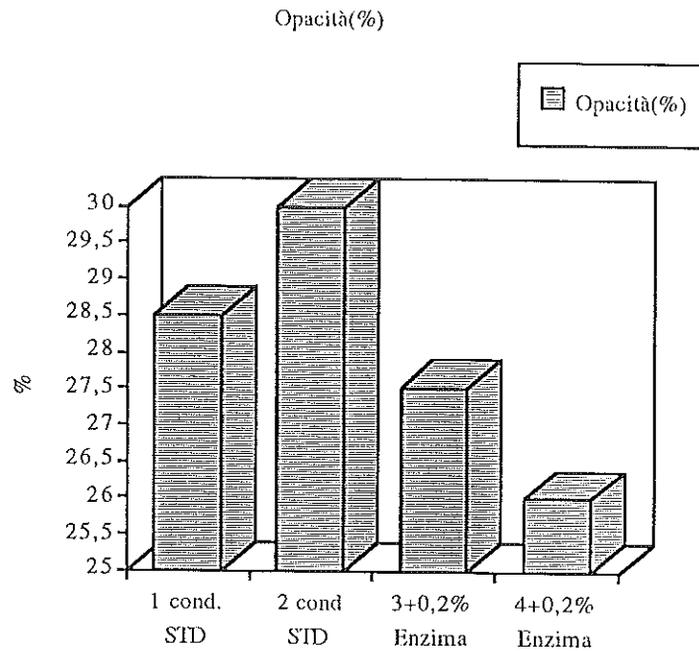
■ Lunghezza Rott. Media (m)

Per i valori di opacità abbiamo:

<i>BOBINA</i>	<i>Opacità(%)</i>
1 cond. STD	28,5
2 cond STD	30
3+0,2% Enzima	27,5
4+0,2% Enzima	26

questi valori sono notevolmente diminuiti rispetto al semilavorato.

La "cellulasi" nella raffinazione e nel recupero dei fogliacci di pergamena vegetale



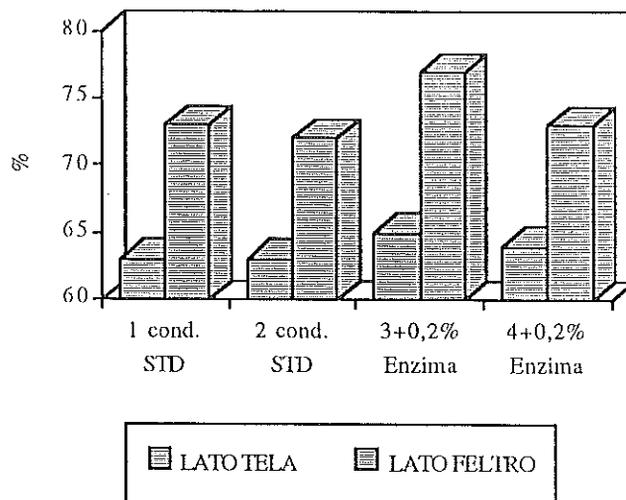
Dobbiamo puntualizzare che una diminuzione del valore di opacità per una carta Glassine è motivo di maggiore pregio.

L'ultimo parametro considerato è dato dal lucido della carta che ha il seguente andamento:

<i>Glassine 45gr /m²</i> <i>BOBINA</i>	LUCIDO	
	<i>LATO TELA</i>	<i>LATO FELTRO</i>
1 cond. STD	63	73
2 cond. STD	63	72
3+0,2% Enzima	65	77
4+0,2% Enzima	64	73

Tali valori sono di seguito riportati graficamente:

Andamento lucido



6.4.1 Considerazioni sulla prova n. 1

Riferendoci alla *macchina continua*, rileviamo come l'enzima in ragione dello 0,2% sulla fibra al secco ha portato, a condizioni di energia applicata e densità di raffinazione costante, ad un incremento del valore di idratazione del 7% sia in raffinazione che in cassa d'afflusso. Di conseguenza il vapore consumato è aumentato del 24% mantenendo costante la velocità della continua per circa 1,5h, dopodiché si sono dovuti utilizzare i forni I.R.(Bob. n° 4) e ridurre la velocità del 7,6%, al fine di mantenere costante l'umidità impostata.

Per quel che riguarda il *prodotto semilavorato* si evidenzia come quello trattato con l'enzima ha avuto una riduzione del valore di lacerazione del 16% e della lunghezza di rottura media del 13%, con un incremento della trasparenza del 10% (tale punto è proprio uno degli obiettivi cui avevamo mirato).

A seguito della riduzione delle caratteristiche meccaniche del semilavorato (vedere Bob. 3 e 4), per la carta calandrata, non si sono potute mantenere costanti le condizioni operative di calandratura, riducendo il numero dei passaggi di 1 unità ed aumentando di conseguenza la pressione d'esercizio di 2Bar. La velocità è inoltre stata ridotta del 15% per mantenere costante l'umidità della carta calandrata. Di conseguenza i valori rilevati (L.R.M., Lacerazione, Lucido) riportati nelle tabelle debbono essere considerati solo a titolo indicativo, per i motivi sopra esposti.

Si ritiene importante sottolineare che la trasparenza è comunque aumentata in condizioni di calandratura non favorevoli.

È opportuno verificare ora come il trattamento con enzima influisca sulla produzione e sul prodotto finito nelle seguenti condizioni:

- 1) 0,1% di enzima sul secco fibra.
- 2) Raffinazione costante a 72°SR.

6.5 CONCENTRAZIONE OTTIMALE DELL'ENZIMA

Si procede, al fine di ottenere un prodotto migliore e con caratteristiche di macchinabilità largamente accettabili, alla variazione di percentuale sul secco di enzima che viene ora dosato con un valore pari allo 0,1% osservando che i parametri di raffinazione si mantengono a 72°SR.

Già sui raffinatori osserviamo i seguenti valori:

RAFFINATORE N°	AMPERE
1	600
2	600
3	150
4	SPENTO
5	SPENTO
7	SPENTO

Manterremo ora velocità tela e consumo di vapore costanti.

La velocità della tela per lo stesso tipo di carta a parità di grammatura viene fissata a valori standard nell'ordine dei 400 m/min.

6.6 IL SEMILAVORATO OTTENUTO

Il semilavorato ora ottenuto risulta avere le seguenti caratteristiche:

BOBINA	Lunghezza Rott. Media (m)
1+0,1% Enzima	4696
2+0,1% Enzima	4703

Per la lacerazione abbiamo ora:

<i>BOBINA</i>	LACERAZIONE (<i>mN*m²/g</i>)	
	<i>LONG.</i>	<i>TRASV.</i>
1+0,1% Enzima	51	53
2+0,1% Enzima	53	57

Per l'opacità abbiamo

<i>BOBINA</i>	<i>Opacità(%)</i>
1+0,1% Enzima	53
2+0,1% Enzima	53,5

E con questo parametro terminiamo la rilevazioni eseguite su semilavorato trattato con lo 0,1% di enzima

6.7 LA CARTA CALANDRATA

Valgono ai fini dell'umettatura le considerazioni fatte in precedenza.

Anche in questo caso si procede a fissare come costanti le condizioni di umettatura e calandratura; vengono riportate di seguito quelle standard:

CONTENUTO D'H ₂ O:	30%
CONDIZIONAMENTO IN CAMERA UMIDA:	8 h
PRESSIONE PRESSE:	21 Bar
VELOCITÀ DI CALANDRA:	220 M/MIN

Per la carta calandrata ora ottenuta vengono nuovamente valutati i parametri analizzati con la prima concentrazione.

<i>Glassine 45gr /m²</i> <i>BOBINA</i>	LACERAZIONE (<i>mN*m²/g</i>)	
	<i>LONG.</i>	<i>TRASV.</i>
1+0,1% Enzima	36	40
2+0,1% Enzima	38	42

Per la lunghezza di rottura media abbiamo:

<i>BOBINA finita</i>	Lunghezza Rott. Media (m)
1+0,1% Enzima	5021
2+0,1% Enzima	5303

Per i valori di opacità abbiamo:

<i>BOBINA</i>	<i>Opacità(%)</i>
1+0,1% Enzima	29
2+0,1% Enzima	30

questi valori sono notevolmente diminuiti rispetto al semilavorato.

Anche in queste condizioni si è puntualmente verificata una diminuzione del grado di opacità.

L'ultimo parametro considerato è dato dal lucido della carta che ha il seguente andamento:

<i>Glassine 45gr /m²</i> <i>BOBINA</i>	LUCIDO %	
	<i>LATO TELA</i>	<i>LATO FELTRO</i>
1+0,1% Enzima	64	74,5
2+0,1% Enzima	65	73

7. VALUTAZIONI COMPLESSIVE

7.1 EFFICIENZA PRODUTTIVA

L'obiettivo che ci eravamo prefissi di raggiungere con l'impiego dell'enzima è stato ottenuto. Infatti, pur mantenendo invariate le condizioni produttive come precedentemente evidenziato, la potenza dei raffinatori viene ridotta. Tale evento risulta come incrementante in termine di efficienza, considerato il fatto che sia sulla continua che in fase di calandratura non si osservano elementi negativi sul prodotto finito.

7.2 CONSIDERAZIONI ENERGETICHE

È opportuno puntualizzare che in fabbricazione l'entità della raffinazione viene espressa con il valore di energia spesa per tale evento. A questo proposito osserviamo che in condizioni standard la produzione di carta Glassine di 45 gr/m² richiede un'energia di lavorazione pari a 2000A. Con l'aggiunta in fase di spapolamento dell'enzima ad una concentrazione pari allo 0,1% sul secco fibra è invece richiesta un'energia di lavorazione di 1350A.

Tali considerazioni evidenziano come vi sia un evidente guadagno in termini energetici quantificabile con un risparmio di *ENERGIA SPECIFICA* applicata pari al 32,5%.

Risulta, in ultima analisi, conveniente l'aggiunta del prodotto enzimatico per supportare la raffinazione di queste tipologie di fibre.

7.3 VALUTAZIONI SUL PRODOTTO FINITO

I risultati finali sono sostanzialmente buoni considerato che con risparmio energetico decisamente elevato i parametri produttivi della continua e della calandra rimangono sostanzialmente invariati.

Le caratteristiche fisico/meccaniche ed estetiche della carta Glassine rientrano ampiamente nelle specifiche di prodotto, si riscontra inoltre un miglioramento a livello di formazione del nastro di carta (speratura), dovuto appunto all'azione specifica che l'enzima ha sulle singole fibre.

8. GLI ENZIMI NEL RICICLAGGIO DELLA PERGAMENA VEGETALE

8.1 IL PROCESSO PRODUTTIVO DELLA PERGAMENA VEGETALE

L'ottenimento della pergamena vegetale è ottenuto immergendo un supporto semilavorato con caratteristiche di assorbenza calibrate, in acido solforico in modo da provocare una reazione di "fusione controllata" della cellulosa. Tale evento provoca la formazione di uno strato gelatinoso, sulla superficie del foglio, generato da innumerevoli ponti idrogeno instauratisi direttamente sugli ossidrilici. Tutto ciò garantisce un elevato grado di stabilità che rende la struttura superficiale estremamente uniforme e resistente agli agenti esterni.

Il processo di pergamenatura si sviluppa essenzialmente in 3 fasi:

- 1) impregnazione foglio in bagni di H_2SO_4 ad alta concentrazione;
- 2) interruzione della reazione tra acido e cellulosa per mezzo dell'acqua di lavaggio e neutralizzazione;
- 3) consolidamento del foglio e quindi della reazione avvenuta, per mezzo dell'asciugamento.

L'impregnazione del foglio nel nostro processo si sviluppa nelle prime due vasche ove il primo contatto acido-carta avviene ad una temperatura inferiore allo zero ($-4 \div -5^\circ C$) e questo perché la pergamenatura è legata alla temperatura dell'acido, in quanto l'azione di questo nei confronti della cellulosa è tanto più lenta quanto più è bassa la temperatura. In queste condizioni è quindi possibile una completa impregnazione senza distruzione della struttura fibrosa. Nella seconda vasca ove la temperatura è decisamente più alta ($15^\circ C$) avviene la definitiva reazione e cioè parziale "scioglimento" della parte più esterna delle fibre con la conseguente formazione di uno strato gelatinoso superficiale.

Val la pena di ricordare che questa reazione avviene solo tra pura cellulosa ed acido solforico (le paste meccaniche e semichimiche non reagiscono con l' H_2SO_4) ed avviene solo in condizioni di temperatura e concentrazione di acido ben determinate e rigorosamente sorvegliate; al mancare di tali parametri la reazione di pergamenatura è praticamente incontrollabile.

Già nella terza vasca viene interrotta la reazione per effetto della concentrazione più bassa e man mano il foglio avanza verso le vasche di lavaggio la reazione cessa (quindi agli effetti della pergamenatura servono solo le prime due vasche). Un ulteriore contributo viene dato dalla vasca di neutralizzazione con NaOH (ultime vasche del processo) che garantisce un completo tamponamento dell'acido residuo.

In seccheria, durante l'asciugamento, lo strato gelatinoso superficiale diventa materia solida provocando il restringimento del foglio e la chiusura di tutti i pori e spazi esistenti tra le fibre dando così origine ad una carta completamente impermeabile all'aria, con elevata umido-resistenza e impermeabile anche a grassi ed oli.

Concludendo possiamo dire che i parametri fondamentali per ottenere la pergamenatura di una carta sono:

- **capacità di assorbire l'acido (assorbenza)**
- **concentrazione dell'acido**
- **temperatura dell'acido**

8.2 PROBLEMATICHE DI SMALTIMENTO

Il processo di pergamenatura effettuato con H_2SO_4 conferisce al prodotto finito caratteristiche di tenacia ed umido-resistenza assai elevate, al punto che eventuali scarti produttivi o refili avuti durante le diverse fasi lavorative sono al momento attuale inutilizzabili come fogliaccio senza essere sottoposti a trattamenti particolari.

Risulta quindi inevitabile che il trattamento di tale sottoprodotto sia quello riservato ai normali rifiuti (classificabili come URBANI), con un notevole impegno oneroso.

8.3. IMPIEGO DEGLI ENZIMI

I fogliacci di pergamina vegetale sono riutilizzabili a livello produttivo solo se esposti a condizioni di temperatura e pressione assai elevate in ambiente fortemente alcalino. Ciò comporta quindi l'impiego di particolari macchinari e notevoli spese a livello energetico che rendono, nel nostro caso, tale operazione sfavorevole.

Per questo motivo la via intrapresa dalle "CARTIERE CIMA" è stata quella di adottare una sostanza ausiliaria che consentisse di riutilizzare il fogliaccio di pergamina, ottenendo da questo un prodotto sufficientemente valido utilizzabile almeno in un impasto di minor pregio.

L'azione enzimatica della **cellulasi** può essere sfruttata pure a tale scopo se il meccanismo della sua azione viene impiegato ad uno stadio assai superiore a quello descritto nella prima parte del lavoro.

L'exasperazione cioè di tale enzima può avere un effetto diametralmente opposto a quello di "legante", si sfrutta quindi la sua capacità di scindere il forte legame venutosi a formare in seguito al processo di pergamenatura.

Più precisamente si fa leva sul fatto che ora l'enzima lavora idroliticamente per scindere i legami ossidrilici conferiti dall'acido solforico concentrato.

In questo modo si cerca di evitare una delle condizioni che consentono un discreto grado di spapolabilità, la temperatura e la pressione.

9. VALUTAZIONI IN LABORATORIO

9.1 METODI IMPIEGATI

La possibilità di riutilizzare il fogliaccio con l'uso della **cellulasi** come agente spapolante risulta essere relativamente semplice in laboratorio.

La metodica prevede l'impiego di uno spapolatore da laboratorio, apparecchio Ultra Turax, e l'esecuzione di una ricetta proposta direttamente dalla casa produttrice dell'enzima.

9.1.1 Lo spappolamento in laboratorio

Si sono pesati 12 gr di fogliaccio, precedentemente sminuzzati, e posti in un bicchiere con 300 ml d'acqua.

Si è aggiunto quindi l'enzima **Cellulasi** a diverse concentrazioni (vedere risultati) riferendosi alla fibra secca.

I bicchieri sono stati posti in un bagno termostato a 60-65°C per un periodo complessivo di 16 ore. Si è passati, quindi, alla spappolatura con apposito apparecchio da laboratorio (Ultra-Turax).

9.2 RISULTATI

Ecco i risultati che abbiamo rilevato in seguito alle operazioni effettuate in laboratorio:

<i>Prova n°</i>	<i>%Cellulasi sul secco</i>	<i>Tempo di spappolamento</i>	<i>Valutazione visiva</i>
1	3	1'42''	4,5
2	2	1'55''	3
3	1	1'50''	2
Perg. T.Q.	/	/	0

Valutazione visiva della "formazione": 0=SCARSA 5=BUONA

In allegato sono visibili i foglietti ottenuti

Gli stessi fogliacci (Perg. T.Q.) sottoposti al medesimo trattamento, ma senza l'aggiunta di **cellulasi** non sono risultati spappolabili.

10. CONCLUSIONI

Possiamo in ultima analisi sostenere che a livello di laboratorio l'enzima apporta notevoli vantaggi allo spappolamento e successivo impiego dei fogliacci di cellulosa, tutto ciò senza intervenire con drastiche azioni di pressione e pH.

L'esperienza eseguita dimostra come con un semplice e facilmente realizzabile innalzamento della temperatura sia possibile ottenere un prodotto assai fine che può quindi assumere una discreta qualità se impiegato in impasto senza creare problemi di "pastiglie" nella formazione del nastro di carta.

Rimane comunque da verificare come questa situazione si adatti anche in produzione, utilizzando cioè un pulper fogliacci effettuando una vera prova industriale.

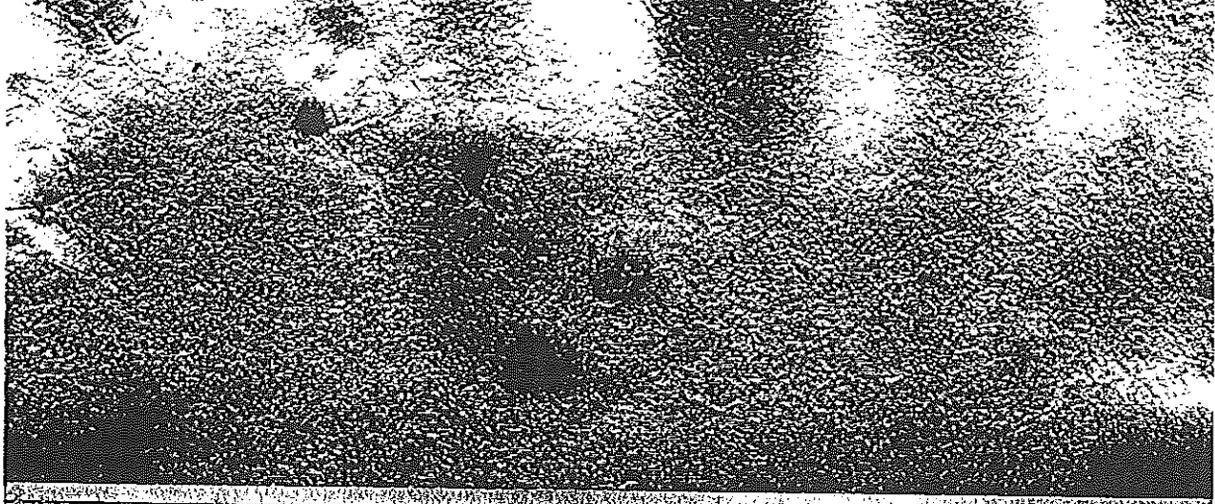
BIBLIOGRAFIA

- E. Grandis; *Prove sulle materie prime fibrose, sulla carta e sul cartone*. ATICELCA 1989
- Sig. Simionato; *Relazione tenuta presso il Corso Cartari 95/96*
SUN DEFIBRATOR
- Documentazione CIBA S.p.A.
- Documentazione CARTIERE CIMA S.p.A.
- E. GIANI; *L'INDUSTRIA DELLA CARTA Tecnologia ed impianti*.
Hoepli MILANO
- *ENCICLOPEDIA DELLA STAMPA "Merceologia";* Vol. 14
- *INDUSTRIA DELLA CARTA*. Anno 34, Numero 1; Gen-Feb 1996

Fogliacci trattati con CELLULASI al 3%



Fogliacci trattati con CELLULASI al 2%



Fogliacci trattati con CELLULASI al 1%

