

Carta ad alta raffinazione per imballaggio flessibile

Vergani Leonardo
(Cima)

Relazione finale
5° Corso di Tecnologia per tecnici cartari
1997/98



**Scuola Interregionale
di tecnologia
per tecnici Cartari**

Via Don G. Minzoni, 50
37138 Verona

INDICE

1. INTRODUZIONE

2. NORME VIGENTI

3. TIPI DI CARTA

4. SCELTA MATERIE PRIME

4.1 Solfato-ito bianchite F.C/F.L

4.2 Solfato-ito gregge F.C/F.L

5. LAVORAZIONE MATERIE FIBROSE

5.1 Raffinazione

5.2 Enzimi

6. ADDITIVI

6.1 Colore

6.2 Fissativi

7. CALANDRATURA

8. PROVE QUALITÀ

INTRODUZIONE

La carta è stata ed è tuttora il modo più naturale per involgere sostanze alimentari. Infatti fin dai primi tentativi di realizzazione della carta con fibre di estrazione vegetale l'uomo ha capito l'importanza del nostro prodotto per quanto riguarda la protezione dei più svariati prodotti tra cui per l'appunto gli alimenti.

L'importanza della carta a tal fine ha avuto fortune alterne ma possiamo dire che con il crescente sviluppo tecnologico, che ha permesso il raggiungimento di livelli qualitativi sempre migliori, grazie anche all'avvento di sostanze di estrazione del petrolio, il mercato cartaceo dell'imballaggio flessibile si è assestato su quote tali da renderne la produzione ancora conveniente.

Non è comunque da sottovalutare l'avvento dei prodotti chimici di derivazione petrolifera come concorrenti o come coadiuvanti all'azione di protezione dell'imballo. Infatti, soprattutto nelle carte che tratteremo, che hanno un valore aggiunto non troppo elevato nonostante la buona qualità e il dispendioso utilizzo di energie, per certi impieghi si è reso necessario l'impiego di materie quali: PE, paraffine, fluorurati e via dicendo che hanno permesso di raggiungere le stesse caratteristiche finali con costi minori rispetto a quelli fin qui sostenuti.

Con questi presupposti e con l'aggiunta di nuove materie prime di utilizzo, si sono rese necessarie forme di controllo, delle quali hanno sentito l'esigenza in primo luogo i legislatori, per cui sono nati e si sono evoluti Decreti legge e tutta una normativa che ne regola tutti gli aspetti.

Ci accingeremo ora a trattare in modo non troppo particolareggiato quelli che sono gli aspetti che riguardano le carte per imballaggio flessibile a carattere alimentare a partire dai primi decreti regi fino ad arrivare ai giorni nostri con le emanazioni in materia della CEE.

Esiste tutta una normativa per quanto riguarda le carte che vanno a contatto con gli alimenti che, nel caso dell'Italia, risale agli inizi del novecento e per la precisione si tratta di un decreto Regio datato 1901. Tale Decreto faceva testualmente riferimento al "divieto nello spacio di sostanze alimentari, di avvolgere i generi in carta usata, stampata o preparata con gesso, allume, barite od altra materia, ovvero che cedessero facilmente colore". Abbiamo ricordato questa vecchia normativa per evidenziare come nel nostro paese la legislazione concernente le carte ed i cartoni a contatto con gli alimenti, è stata sempre improntata a criteri di severità e rigore per la tutela della salute pubblica.

Non ci stupisce dunque che l'Italia sia stato il primo paese in Europa a regolamentare il settore dell'imballaggio alimentare in modo organico e completo.

A questo decreto sono seguite altre leggi, quale la legge n. 283 dell'1962 concernente "la disciplina igienica della produzione e della vendita delle sostanze alimentari e delle bevande" che ha fissato alcuni principi intesi a non alterare ed a salvaguardare le proprietà organolettiche degli alimenti; in seguito vennero emanate norme relative agli imballaggi con materie plastiche e con carte prodotte con fibre rigenerate, ma rimanevano pur sempre indicazioni frammentarie e settoriali.

Solo dal 1973 con un decreto ministeriale e successive modifiche si è riusciti ad eliminare la settorialità dei precedenti decreti arrivando così a specificare le caratteristiche delle varie componenti che entrano a far parte della produzione della carta. Sono venute così alla luce le prime classificazioni dei requisiti di idoneità dei prodotti cartacei quali ad esempio dal succitato decreto, l'allegato n. 2 nel quale si specifica l'elenco delle sostanze autorizzate per la preparazione di oggetti destinati al contatto con gli alimenti : VEDI FOTOCOPIA DI PAG. 4 E 5

Passo successivo, sono state le disposizioni specifiche che mettono ordine nelle fasi successive alla produzione della carta.

Tali disposizioni indirizzano il cartaiolo per quanto riguarda la trasformazione del prodotto carta qualora debba subire ulteriori trattamenti quali, cito solo quelli che ci interessano più direttamente: trattamento superficiale ed in massa con imbiancante ottico e colori, accoppiamenti con probabilità di rilascio all'alimento di odori e sapori.

CARTE E CARTONI

A CONTATTO CON GLI ALIMENTI

Tabella N° 1 - Carte e cartoni a contatto con alimenti per i quali sono previste le prove di migrazione - requisiti di idoneità

1) Materie fibrose di primo impiego	≥ 75%
2) Materie fibrose sintetiche di primo impiego	≤ 20%
3) Materie fibrose di secondo impiego	assenti
4) Sostanze di carica	≤ 10%
5) Sostanze ausiliarie solubili in acqua ed etanolo/benzene	≤ 10%
6) Sostanze ausiliarie insolubili in acqua ed etanolo/benzene	≤ 5%
7) PCB	≤ 1 ppm
8) Piombo migrabile in acido acetico al 3%	≤ 3 μg/dmq
9) Migrazione imbiancanti ottici	negativa
10) Migrazione specifica	se necessaria
11) Migrazione di coadiuvanti tecnologici	se necessaria

Tabella N° 2 - Carte e cartoni a contatto con alimenti per i quali non sono previste le prove di migrazione - requisiti di idoneità

1) Materie fibrose di primo impiego	≥ 60%
2) Materie fibrose sintetiche di primo impiego	≤ 20%
3) Materie fibrose di secondo impiego	ammesse
4) Sostanze di carica	≤ 25%
5) Sostanze ausiliarie solubili in acqua ed etanolo/benzene	≤ 10%
6) Sostanze ausiliarie insolubili in acqua ed etanolo/benzene	≤ 5%
7) PCB	≤ 1 ppm
8) Piombo migrabile in acido acetico al 3%	≤ 3 μg/dmq
9) Migrazione imbiancanti ottici	negativa
10) Migrazione specifica	se necessaria
11) Migrazione di coadiuvanti tecnologici	se necessaria

elenco delle sostanze autorizzate per la preparazione di oggetti destinati al contatto con alimenti

ALLEGATO II

SEZIONE 4: CARTE E CARTONI

Condizioni, limitazioni e tolleranze d'impiego

parte A - Costituenti delle carte e dei cartoni

1) Materie fibrose:

materie fibrose cellulose di primo impiego, naturali (meccaniche, chimiche, semichimiche; gregge, bianchite, semibianchite) o artificiali

materie fibrose sintetiche di primo impiego

materie fibrose cellulose provenienti da carte, cartoni e altri manufatti cartari

Sostanze di carica:

carbonati di calcio e di magnesio

ossidoalluminati di calcio (bianco satin)

ossido di silicio, ossidi e silicati di alluminio, sodio, potassio, calcio e magnesio

ossato di calcio

ossato di bario

ossido di titanio

Sostanze ausiliarie

solubili e/o parzialmente solubili in acqua e solvente

salicilati di acidi grassi da C₁₂ a C₁₈ o loro sali di alluminio, magnesio, calcio, sodio e potassio

chloretene dimero con radicale alchilico da C₁₂ a C₁₈

resine microcristalline e paraffine

cloruri di calcio o di sodio

cerina

gliceroli e alcoli degli zuccheri

*) per « solvente » si intende la miscela etanolo: benzene 1:2

Per alimenti dei tipi I, II, III e IV: almeno 75 per cento; per alimenti del tipo V: almeno 60 per cento.

Non più del 20 per cento sulle materie fibrose e comunque rispondenti alle norme del presente decreto.

Soltanto per alimenti del tipo V e i cartoni con esse preparati corrispondano alle prescrizioni del presente decreto.

Per alimenti dei tipi I, II, III e IV: a massimo 10%; per alimenti del tipo V: in totale al massimo 25%.

Bario solubile in HCl 0,1N: al massimo 0,01 %

In totale al massimo 15% di cui 10% solubili o parzialmente solubili in acqua e/o solvente e 5% insolubili in acqua e/o solvente (*)

Al massimo 0,5%

Aventi i requisiti di purezza indicati nell'Allegato IV, Sezione 4, punto 1.

polietilenglicol

polipropilenglicol

eteri della cellulosa

alginati e mannogalattani

acido benzoico e suoi sali di sodio e potassio

acido sorbico e suoi sali di sodio, potassio e calcio

acido propionico e suoi sali di sodio, potassio e calcio

olio di vasellina

alcol polivinilico

organopolisolfonati con gruppi metilici e/o fenilici colofonia, tallolio raffinato o loro derivati con acido maleico e/o fumarico

amidi e fecole, nativi o modificati, loro eteri e loro esteri dell'acido fosforico, ad esclusione di quelli modificati con acido borico

b) Insolubili in acqua e solvente:

resine urea-formaldeide e melammina-formaldeide

polietileneimina

poliacetilenammine cationiche reticolata

caseina, proteine di soia o di mais, esenti da boro

complessi di cromo trivalente

Parte B: Coadiuvanti tecnologici di lavorazione

Acidi: solforico, cloridrico, acetico, lattico, tartarico e loro sali di sodio, potassio, alluminio e calcio

acido formico e suoi sali di sodio, potassio e alluminio

alluminati di sodio e di calcio

cloruri e solfati di ferro

tinino

esamptilentetrammina

prodotti di condensazione di acidi solfonici aromatici con formaldeide

prodotti di condensazione di urea, diclandiainnide, melammina con formaldeide

poliacrilammide

sali di metalli alcalini dell'acido etilendiamminotetracetico e suoi omologhi

sali di sodio, potassio, calcio e magnesio di acidi diglinsolfonici

polivinilpirrolidone

Condizioni, limitazioni e tolleranze d'impiego

Con peso molecolare superiore a 200 ed esente da mono e diidrossigenoli
Con peso molecolare superiore a 200

Non rivelabili al saggio limite indicato nell'Allegato IV, Sezione 3, punto 6.

Aventi i requisiti di purezza indicati nell'Allegato IV, Sezione 4, punto 2.

Non per alimenti dei tipi I, III e IV.

Viscosità minima a 200°C: 100 Cst.

Cessione massima totale di formaldeide: 1 mg/dm².

Al massimo 0,5% e purché il prodotto finito non ceda etileneimina.

Cessione massima di cromo trivalente: 0,1 ppm, o 0,02 mg/dm².

Non rivelabili al saggio limite indicato nell'Allegato IV, Sezione 3, punto 6.

Cessione massima di formaldeide: 1 mg/dm².

Cessione massima totale di formaldeide: 1,0 mg/dm².

Dose di impiego al massimo 1,0%; cessione massima totale di formaldeide: 1,0 mg/dm².

Contenente non più di 0,2% di acrilammide monomero; dose di impiego al massimo 0,3%.

Con peso molecolare minimo 11.000.

Carta ad alta raffinazione per imballaggio flessibile

A tale riguardo mostreremo i risultati ottenuti su un campione di carta che comunque non è dei tipi che andremo a descrivere ma che sono indicativi della severità delle prove e dei valori massimi molto bassi a cui occorre fare riferimento.



**STAZIONE SPERIMENTALE
PER LA CELLULOSA, CARTA E FIBRE TESSILI VEGETALI ED ARTIFICIALI**

Piazza Leonardo da Vinc. 15 - 20133 MILANO - Tel. 70600980 r.a.
Telex: SCCC* :53026 - Telefax: 2365039

RAPPORTO DI PROVA N. 960269

Pag. 2 di 2

RISULTATI

=====

Analisi	Descrizione	Metodo
---------	-------------	--------

=====

30.15	RIVELAZIONE DELLA MIGRAZIONE DEI COLORANTI	D.M. 21/3/1973
-------	--	----------------

Risultati Campione : 1

5

30.17	MIGRAZIONE GLOBALE ACQUA DISTILLATA	D.M. 21/3/73 D.M. 26/4/93 N° 220
-------	-------------------------------------	-------------------------------------

Risultati Campione : 1

4,2 mg/dm²
per un contatto di 10 giorni a 40°C.

30.18	MIGRAZIONE GLOBALE ACQUA ACIDULATA	D.M. 21/3/73 D.M. 26/4/93 N° 220
-------	------------------------------------	-------------------------------------

Risultati Campione : 1

6,6 mg/dm²
per un contatto di 10 giorni a 40°C.

30.19	MIGRAZIONE GLOBALE SOL. IROALCOLICA	D.M. 21/3/73 D.M. 26/4/93 N° 220
-------	-------------------------------------	-------------------------------------

Risultati Campione : 1

3,8 mg/dm²
per un contatto di 10 giorni a 40°C.

30.20	MIGRAZIONE GLOBALE IN OLIO	D.M. 21/3/73 D.M. 26/4/93 N° 220
-------	----------------------------	-------------------------------------

Risultati Campione : 1

0,5 mg/dm²
per un contatto di 10 giorni a 40°C.

N.B. - I risultati suesposti si riferiscono unicamente ai campioni presentati.
E' vietata la riproduzione delle singole parti del presente rapporto senza la nostra approvazione.

Il Caporeparto
(Dott. Ferrari Giovanna)

Giovanna Ferrari

Il Direttore
(Dott. Bonaventura Focher)

B. Focher

A riprova della succitata severità della regolamentazione in materia, si consideri il fatto che uno stato quale la Germania tollera l'utilizzo di tali sostanze nell'imballaggio di sostanze alimentari.

Discorso simile, per certi versi, si deve fare per le sostanze coloranti le quali devono essere incluse nelle famose liste di idoneità mentre in caso contrario devono essere assoggettate alle relative prove di migrazione come prescritto dal D.M del 1973.

Questo per quel che riguarda, la colorazione in massa, mentre capitolo a parte è la colorazione a mezzo stampa che deve essere realizzata sul lato della carta non a contatto con l'alimento ed il fenomeno della contro stampa non deve essere superiore al 5% della superficie stampata (Si ricorda che, per lato destinato a non venire a contatto con gli alimenti si intende quello che non permette una corretta lettura della stampa e deve essere chiaramente indicato.)

Per quanto riguarda la normativa chiuderemmo facendo una breve rassegna della normativa di base in cui gioca un ruolo importantissimo la legge 283 del 1962 che ha operato per la salvaguardia della salute nell'ambito nazionale per l'ultima volta.

Successivamente, per la precisione nel 1976, sarà la Comunità Europea ad emanare delle direttive, quali la 76/893 dell'agosto 1982, che verranno poi recepite dalla legislazione nazionale sotto forma di D.P.R o, ultima in ordine di tempo, la direttiva n° 89/109 in decreto legislativo risalente al gennaio del 1992.

Quest'ultimo decreto che può essere considerato la norma generale della legislazione vigente, applicabile a tutti gli imballaggi per alimenti, definisce in modo particolareggiato le responsabilità ed elenca le ammende a cui vanno incontro coloro che producono, trasformano e commercializzano nonché utilizzano i materiali a contatto con gli alimenti.

Da tutto ciò si deduce che, nel sistema dell'imballaggio flessibile le responsabilità sono a cascata dal produttore all'utilizzatore al punto che tale disposizione legislativa prevede che siano specificate le informazioni per il consumatore che devono accompagnare il prodotto all'atto della vendita e anche in questo caso, sono indicate le ammende relative alle varie infrazioni.

Ad esempio: deve essere apposta e ben leggibile la scritta "per alimenti"; laddove non fosse possibile è necessario poter dimostrare che il materiale utilizzato risponde alle norme di legge.

Inizieremo ora ad addentrarci più nei particolari cominciando con una breve descrizione dei prodotti di cui parleremo.

TIPI DI CARTE

Entrano a far parte di questa particolare categoria di carte i cosiddetti pergamini e le carte da forno che in particolare per quanto riguarda la gamma produttiva delle Cartiere Cima rispondono al nome di Italcima nelle due configurazioni Marrone e Greggia.

Esistono tuttavia altri tipi di carta che si presterebbero ad essere considerati idonei ad entrare a far parte delle carte grasse per imballaggio flessibile ma che per questioni di tempo preferiamo non trattare e che nel caso particolare rispondono al nome di "Greaseproof" avendo elevata resistenza ai grassi.

Ma tornando alle nostre carte direi che le differenze sostanziali tra i pergamini e l'Italcima stanno nei diversi usi che se ne fanno. I primi infatti trovano grandi utilizzi per quanto riguarda l'imballo di sostanze alimentari quali i prodotti di salumeria ed i prodotti da forneria come ad esempio: grissini, crackers, biscotti e così via, nonchè, ma questo pensiamo si possa considerare ormai un settore che ha perso gran parte del suo valore, per usi non alimentari quali quelli cosiddetti tecnici, vedi carta lucida da disegno.

L'esigenza di avere prodotti destinati ad usi differenti crea la necessità di ottenere caratteristiche del tutto diverse tali per cui se nel caso di pergamini sono richieste spiccate doti di trasparenza e resistenze meccaniche, ed in seguito tenteremo di spiegare come sia possibile ottenerle, per le carte definite Italcima, almeno per ciò che riguarda la trasparenza, non c'è questa esigenza mentre risultano comunque interessanti le lunghezze di rottura.

Così mentre per le carte da forno è ritenuta importantissima un'elevata resistenza alle alte temperature, si possono raggiungere all'interno dei forni 150-200°C, per i pergamini questi livelli non sono richiesti.

Abbiamo dunque tutta una serie di punti fissi dai quali occorre partire per le future scelte che andremo a fare sia in materia di materie prime che di metodi di processo differenti che ci permetteranno di raggiungere gli obiettivi che ci siamo prefissi.

Ciò ci porterà dunque a scegliere un tipo di fibra cellulosica piuttosto che un'altra oppure un tipo di raffinazione piuttosto che un'altra e così via; da non dimenticare in fine che la scelta di un particolare tipo di pasta porterà alla necessaria identificazione degli additivi più adatti a dare i risultati più soddisfacenti.

Ultimata la fase di lavorazione in macchina continua si passa alla fase di calandratura in quanto questi particolari tipi di carte necessitano di un elevato frizionamento superficiale al fine di esaltarne alcune caratteristiche, tra le quali liscio e lucido, e non ultima una discreta barriera all'aggressione di sostanze grasse.

Quest'ultima fase comporta però una serie di variabili che hanno un certo peso sul risultato ultimo e diverso da tipo a tipo di carta trattata, per cui se i pergamini vengono calandrati al fine di esaltarne le caratteristiche di trasparenza e lucido, l'Italcima ne ha bisogno per acquisire quel particolare effetto definito "pergamenezza" che consiste nel trattenere all'interno del feltro cartaceo una buona parte dell'umidità presente in modo tale che l'alta temperatura non bruci la carta stessa nel momento in cui si cuocerà il prodotto da forno.

E' tuttavia richiesto, anche alle carte da forno, la massima chiusura superficiale al fine di raggiungere gradi di resistenza ai grassi che permettano un buon distacco del supporto cartaceo dalla sostanza alimentare in esso contenuta.

Tutte queste considerazioni unite ad un processo di produzione curato in ogni sua parte fanno sì che il prodotto ottenuto sia conforme alle specifiche di vendita e di produzione seguente che anche la più piccola variazione di un parametro porta a risultati meno soddisfacenti.

Premesso questo inizieremo con il paragrafo successivo a trattare la prima fase del processo che consiste nella scelta delle materie prime più adatte al tipo di carte da produrre.

SCELTA DELLE MATERIE FIBROSE

La scelta delle materie fibrose nella realizzazione della carta, riveste un ruolo di fondamentale importanza perchè oltre ad essere dettata dalle caratteristiche finali del prodotto, è influenzata da tutta una serie di altri fattori che non si possono considerare secondari.

Tali aspetti sono :

- economicità più o meno palese
- reperibilità sul mercato
- tipi di lavorazione in fase di estrazione e di lavorazione
- effetti sulla carta

Inutile dire che quello che influenza maggiormente la scelta è quest'ultimo; in particolare per le carte che ci accingiamo a trattare, siamo costretti ad orientarci in modo specifico dal momento che le carte pergamini ed Italcima hanno caratteristiche finali che si impongono per importanza su tutte le altre.

Analizzando in modo separate le peculiarità dei due tipi di carte ci si accorge che essendo gli utilizzi finali diversi sono necessari requisiti ultimi differenti.

Per quanto riguarda le carte da forno le problematiche maggiori sono essenzialmente legate, nella scelta di materie prime, all'ottenimento di buone resistenze meccaniche nonchè un'elevata idratazione di fibra che permette di accentuare al massimo la resistenza alle alte temperature per permettere al prodotto involto di cuocere e alla carta di non bruciare.

La scelta appropriata delle materie prime, la fase di raffinazione, unitamente ad un corretto trattamento superficiale, rende possibile una discreta ritenzione d'acqua che, successivamente, con la fase di calandratura e relativa chiusura superficiale del foglio vengono ulteriormente accentuate.

I pergamini invece, che fanno della trasparenza il loro punto di forza, richiedono la scelta di fibre cellulosiche con un elevato grado di purezza tali da garantire con appropriata raffinazione un punto di opacità elevato.

Tutto ciò era possibile grazie all'utilizzo di cellulose di estrazione acida, che permetteva l'eliminazione delle sostanze non fibrose del legno con l'ausilio di massicce quantità di aggressivi chimici.

Tale processo sfruttava l'utilizzo di anidride solforosa in soluzione acquosa, che rendeva le sostanze inquinanti come la lignina, facilmente utilizzabili perchè disperse in acqua.

Per contro ci si trovava con grandi quantità di liscivi da avviare al recupero e con il problema di poter utilizzare solo taluni tipi di essenze legnose in quanto l'aggressività del processo riduceva pressochè prive di resistenze meccaniche le paste a fibra corta.

Riteniamo corretto pensare che le modifiche apportate ai processi di estrazione, in particolare nelle fasi di imbianchimento, abbiano in qualche modo ridotto l'entità di taluni parametri fisici in particolare quelli da noi richiesti, vedi trasparenza, anche se altre caratteristiche quali la resistenza meccanica e lo scoppio sono rimaste tali se non migliorate tanto che hanno permesso a questi tipi di carte lavorazioni successive quali accoppiamenti con film plastici o trattamenti con paraffine per non parlare poi della stampa.

Fù però scelta dei produttori di cellulose di abbandonare gradatamente l'estrazione di questi tipi di paste per la continua necessità di dover aggiungere nuovi additivi chimici non recuperabili e quindi inquinanti ed antieconomici, a favore delle paste al solfato che avevano eliminato le problematiche di recupero dei liscivi che rientravano in circolo tramite i forni di recupero e con l'avvento di nuovi tipi di imbianchimento si riuscì a ridurre le differenze di grado di bianco ancora esistenti tra i due tipi di cellulose.

Fecero così la loro comparsa le paste Kraft, che prendono il loro nome dal tedesco "Arte". Danno caratteristiche meccaniche molto apprezzabili e tollerano l'uso di qualsiasi tipo di essenza legnosa perciò hanno acquistato sempre maggiori quote di mercato tanto che i vecchi impianti di estrazione delle cellulose al solfito hanno avuto un drastico ridimensionamento fino ai giorni nostri dove nella maggior parte degli stabilimenti è presente il processo al solfato.

Ecco perchè le cellulose al solfito sono diventate, allo stato attuale delle cose, oltre che di difficile reperibilità anche molto costose ed in una realtà industriale quale é quella delle carte da forno e delle Cartiere Cima che occupano nicchie di mercato non trovano più una collocazione ideale per cui ci si è orientati sulle paste al solfato che hanno invece un costo minore, maggiore

disponibilità sul mercato e negli anni hanno raggiunto livelli qualitativi sempre più accettabili.

Occorre pure tener presente che per carte quali l'Italcima, dove non si rende necessario una bianchitura delle paste, le cellulose kraft greggie danno buone caratteristiche meccaniche-fisiche necessarie per le lavorazioni e trasformazioni che il foglio dovrà subire .

Per contro le cellulose al solfato creano dei problemi in fase di raffinazione sia per i tipi di fibre utilizzate che hanno forte presenza di incrostanti naturali che ostacolano l'apertura dei fasci fibrosi nonchè la formazione di fibrille molto importanti ai fini della succitata idratazione di fibra oltre che del fissaggio del colore, con conseguente dispendio energetico e rischio di eccessivo taglio dalle fibre stesse.

Nelle tabelle successive illustreremo un raffronto tra i due tipi di carte a confronto con le relative paste a confronto.

Pergamini

Trasparenza

Lucido

Porosità bassa

Resistenze meccaniche

Italcima

Forte idratazione

Ritenzione d'acqua

Porosità bassa

Resistenza ai grassi

Resistenze meccaniche

Solfato bianchite e gregge

+ Resistenze meccaniche

+ Reperibilità

+ Costo

- Raffinabilità

- Purezza

Solfito gregge e bianchite

+ Raffinabili

+ Idratazione

+ Trasparenza

+ Speratura

- Bianco

- Resistenze meccaniche

LAVORAZIONE DELLE MATERIE FIBROSE

RAFFINAZIONE

L'impasto prodotto senza un'appropriato trattamento meccanico è inutilizzabile per la produzione di carta di qualità, perchè le fibre non lavorate danno bassa resistenza meccanica, spessore irregolare e una superficie rugosa.

In una carta di buona qualità le fibre dovranno dare discreta opacità e speratura così come riuscire a sviluppare legami forti nei punti in cui vengono a contatto.

Il grado di raffinazione e di sfibrillatura sono le operazioni per cui si ottiene l'eliminazione di questi effetti indesiderabili attraverso l'azione meccanica di spappolatura e di apertura della fibra stessa vengono in larga misura trasformati.

Tali operazioni, in particolare la raffinazione, permettono di sviluppare diverse caratteristiche al fine di ottenere i più svariati tipi di carta con gradi di qualità estremamente differenti tra loro. In ogni caso essa aiuta a sviluppare le capacità di unione attraverso i legami interfibra e se ben guidata porta, ad esempio, a ridurre in modo insensibile la velocità di drenaggio.

Con ciò si vuol intendere che la raffinazione si basa su una combinazione di diversi fattori che debbono portare ad un prodotto con caratteristiche finali che risentono in modo significativo delle variazioni di questi parametri. Non è possibile tuttavia limitarci ad asserire ciò, inquanto non solo la carta risente delle variabili della raffinazione ma pure delle differenti caratteristiche delle cellulose utilizzate.

Occorre quindi tener presente all'atto della raffinazione della fibra che le variabili in gioco sono molteplici se si vuol arrivare all'obbiettivo prepostaci.

Tutto ciò va letto come uno dei passaggi su cui si fonda la realizzazione della carta ed uno delle fasi in cui si fa massiccio uso di energia la quale, da studi effettuati sull'argomento, influisce per circa il 18-20% sul costo del manufatto e di questa parte un 20% è speso in raffinazione e spappolatura delle cellulose.

Come tutti noi sappiamo, il poter utilizzare energia in modo comodo ha portato sì, notevoli vantaggi, ma ha di fatto incrementato i consumi della stessa in quantità tali da creare qualche scrupolo di natura economica alle cartiere che

hanno fatto del risparmio un parametro fondamentale per la buona conduzione del processo produttivo. Ma proseguiamo con ordine, ed andiamo ad analizzare quelli che sono gli effetti sulla fibra quando viene sottoposta a raffinazione.

RAFFINAZIONE E COLLASSAMENTO DELLA FIBRA

I trattamenti meccanici a cui si riferiscono il collassamento di fibra e la raffinazione provocano una serie di cambiamenti nella struttura della fibra i cui effetti sono riconducibili a: accorciamento della fibra stessa e fibrillazione esterna ed interna.

Questi effetti sono il risultato dello schiacciamento e collasso della parete della fibra che può in questo modo gonfiarsi assorbendo maggior quantità di acqua. Questo maggior rigonfiamento provoca a sua volta una maggior plasticità della singola fibrilla che non fa altro che incrementare la sua flessibilità molto utile nella fase umida della formazione del foglio.

Si creano in tal modo maggiori punti di contatto tra fibre collassate con possibilità di legame molto aumentate. Ecco perché le fibre che hanno subito raffinazioni con sfibrillatura e collassamento danno luogo a lunghezze di rottura elevate (interessanti per le carte da forno ed i pergamini) nonché una buona apertura e discrete caratteristiche opacizzanti.

Una buona sfibrillatura così come lo schiacciamento provoca inoltre un numero di fibrille libere dalla parete della fibra che sono le fautrici della migliore idratazione così importante nel caso delle carte che subiscono forti shock termici come l'Italcima.

Va inoltre ricordato come, da studi effettuati da più parti, risulti che una raffinazione più spinta riduce sensibilmente la porosità nonché influenzi il drenaggio sulla tavola piana.

Tutto ciò fa dunque pensare che una raffinazione ben guidata porti al miglioramento di ognuno di questi fattori, ma è necessario tener presente che troppi sono i parametri in gioco e si rischia spesso di oltrepassare il limite con danni che poi non sono recuperabili.

Oltre ad una buona conduzione dell'impianto è necessario avere un giusto dimensionamento dello stesso, per il quale hanno dato un grosso aiuto in

primo luogo l'esperienza e poi, con l'evoluzione delle tecnologie costruttive, anche le case costruttrici di raffinatori.

La scelta del impianto di raffinazione deve riferirsi ai tipi di materie prime utilizzati, alle portate in gioco, alle densità di lavoro, ai tempi a disposizione e così via che nel tempo sono andate modificandosi in modo sostanziale per cui si è passati dai raffinatori olandesi fino ai raffinatori conici passando dai raffinatori a disco semplice fino a quelli a dischi doppi; sono inoltre cambiate le disposizioni delle macchine stesse ossia da sistemi di raffinazione in serie fino ai raffinatori in parallelo ed ora alle combinazioni miste. Ecco allora che le possibilità sono andate aumentando ed andremo ora a spiegare cosa faccia preferire un sistema piuttosto che un'altro.

Fino a qualche anno fa si utilizzavano, e lo si fa tuttora, i raffinatori a dischi posti tra loro in serie che presupponevano il passaggio dell'impasto all'interno di questa serie di macchine con conseguente garanzia di uniformità di trattamento della fibra. Inoltre ciò faceva inoltre in modo che a parità di trattamento fossero necessarie un numero minore di macchine rispetto a quelle necessarie per un processo in parallelo.

Aveva però a suo sfavore la maggior complessità d'utilizzo nonché la difficoltà di controllo dell'impasto se si considera che tutti i tipi di materia prima da lavorare venivano trattate allo stesso modo e solo a fine processo si aveva un'idea, per di più nell'insieme, del risultato ottenuto.

Per contro il sistema di raffinazione separato era più dispendioso in quanto ad investimento iniziale, visto il numero di macchine necessarie, ma permetteva maggiore facilità di controllo e misurazione nel processo con maggiore flessibilità nella conduzione del impianto.

**Allora perché scegliere l'uno piuttosto che l'altro?
Quali sono i fattori che influenzano tale scelta ?**

Si può affermare che ciò che maggiormente influenza tale scelta sia la capacità dell'impianto di dare ai fiocchi la migliore apertura possibile al fine di permettere la fibrillazione delle pareti delle singole fibre. Ciò è di fondamentale importanza per il raggiungimento della miglior feltrabilità in fase di formazione così come lo è il fatto che le fibre lunghe mantengano la loro dimensione iniziale e quelle corte non si riducano in fini in quanto se le prime danno resistenza meccanica, le seconde diventano difficili da ritenere e vengono meno le caratteristiche di chiusura e spera che danno al foglio.

A questo punto parrebbe che una raffinazione separata dei singoli tipi di fibra porti al miglior controllo della raffinazione e che questo metodo porti dei vantaggi, ma se si può considerare vero per le fibre lunghe ciò non accade per le hardwood che se trattate in singolo raffinatore rischiano di ridursi in fini con conseguenze sulla ritenzione dopo la cassa d'afflusso e sulla spera del foglio così formato.

Questo aspetto si riesce a ridurre con il sistema di raffinazione in serie in quanto la presenza contemporanea di fibre lunghe e corte in impasto fa sì che le corte vengano in un certo qual modo preservate dalle lunghe ma che a loro volta rischiano di non subire adeguato trattamento e l'impasto nella sua complessità risultasse poco lavorato.

Detto a grandi linee quelli che sono gli aspetti più significativi delle due conformazioni di impianto, vanno comunque tenuta in buon conto quelle che sono le guarniture del raffinatore stesso che possono dare un aiuto alla fibrillazione ed al rispetto delle fibre corte.

Infatti esistono allo stato attuale delle cose diversi tipi di dischi con dimensioni di barre ed incisioni differenti che permettono risultati ottimi in entrambi i casi; a barre larghe tanto quanto gli spazi vuoti corrispondono effetti di idratazione rilevanti mentre se le lamature si stringono la fibra costretta a passarvi subisce una forte energia specifica che vista la superficie specifica più elevata provoca il taglio della fibra.

Ecco quindi che per le softwood è consigliabile utilizzare raffinatori conici con lamature molto dense, sfruttare la minor forza centrifuga che si

sviluppa in essi per fare in modo che il tempo di permanenza all'interno dello stesso sia il più lungo possibile al fine di sfruttare al massimo la grande forza impressa dal raffinatore; mentre per le hardwood è preferibile impiegare lamature più dure che permettono maggior idratazione, velocità di passaggio tra le barre elevate dovute alla maggiore velocità centrifuga che si sviluppa e che fa sì che non vi sia possibilità, o comunque sia ridotta, di tagliare all'eccesso la fibra.

Da quanto sopra descritto si può giungere alla conclusione che il sistema migliore per la raffinazione risulti quello misto in cui occorrerà distinguere una fase di preraffinazione nella quale è preferibile utilizzare il sistema con trattamenti separati al fine di ottimizzare lo sfruttamento delle macchine mentre, successivamente, si consiglia un trattamento in serie che rende il tutto uniforme.

Così si ricava inoltre che il numero di raffinatori necessari rispetto al parallelo puro si riduce mentre aumenta in modo sensibile la flessibilità dell'impianto a differenza di quanto avviene nel sistema in serie puro.

Da tutte queste considerazioni e dall'esperienza accumulata in quasi un secolo di presenza nel mondo della carta le Cartiere Cima hanno ricavato un sistema di raffinazione, per le carte da forno o comunque per i prodotti ad alta raffinazione, che è molto simile ad un sistema in serie puro ed ha giocato su differenti tipi di guarniture, fino ad arrivare ai giorni nostri in cui consapevoli del fatto che l'evoluzione delle macchine da raffinazione dopo l'avvento dei raffinatori conici a grande angolo si è assestata, ha provato, con discreto successo, ad utilizzare come coadiuvante di raffinazione un enzima.

Ciò ha permesso di dare un aiuto deciso a tutto il processo ed ha evidenziato che se appropriatamente utilizzati, gli enzimi permettono di dare tono a diverse caratteristiche in particolare se usati nella produzione delle carte cosiddette pergamin.

Tenteremo ora di spiegare quelli che sono gli effetti dei trattamenti enzimatici sulla struttura della fibra visto che il loro impiego non dovrebbe far altro che aumentare ciò che la raffinazione comporta sulla fibra stessa, perciò partiremo con la descrizione della struttura della fibra cellulosica per riuscire meglio a capire quale sia il campo d'azione degli enzimi.

STRUTTURA DELLA FIBRA ED EFFETTI DEGLI ENZIMI SULLE EMICELLULOSE

Per riuscire a capire l'importanza dell'azione enzimatica occorre conoscere come si presenta la struttura della fibra e quali effetti avra' l'applicazione dell'enzima sulla raffinazione.

STRUTTURA DELLA FIBRA

I modelli che per primi hanno messo in chiaro le funzioni delle emicellulose nella struttura legnosa sono stati proposti da Fengel e Goring. Essi, in particolare Fengel, sostennero che le fibre elementari erano sorrette da strati di emicellulose, che per altro si trovavano pure all'interno delle fibre stesse in concomitanza con la lignina. Il variare dello spessore di queste sostanze stratificate spiegano la differenza dello spessore stesso dei fasci di microfibrille definiti macrofibrille.

Furono proposti dunque degli studi intensivi sulla distribuzione delle barriere di lignina tramite l'osservazione della struttura della fibra con microscopi all'ultravioletto.

Tali studi misero in luce l'esistenza di fasci di più fibrille, costituite da 2 o 4 fibrille elementari disposti in modo radiale rispetto alla loro parete e in senso tangenziale nei confronti della lamella mediana.

La lignina era presente in modo piuttosto evidente in strati tra un fascio e l'altro di microfibrille e formava con esse un "muro" di celle che si notava con l'osservazione in senso trasversale della sezione di campione in esame vedi fig. x

La presenza di questi strati impedisce all'acqua oltre che di raggiungere la fibra anche di sgretolare le lignine ed emicellulose che sono costituite da una struttura cristallina molto compatta.

Molto più facile per l'acqua attraversare la parete cellulare vista la presenza su di essa di microporosità che influenzano l'imbibizione. Ecco che da questi studi e dai successivi è emerso che tanto più la presenza di queste microporosità è grande tanto maggiore sarà l'idratazione della fibra cellulosica

con conseguente maggiore possibilità di sfibrillazione e, di riflesso, una più alta percentuale di legami interfibra nella fase di formazione del foglio.

La microporosità costituisce uno dei parametri di maggior importanza per la facile penetrazione degli enzimi nel substrato fibroso che svolgendo il loro lavoro permettono l'estrazione degli incrostanti.

Essa è dovuta a delle imperfezioni nel pacchetto esterno della struttura della fibra e tanto più i volumi specifici di porosità aumentano tanto maggiori saranno le succitate azioni di pulizia, così come le dimensioni di questi micropori influenzano la scelta di un tipo di enzima rispetto ad un' altro.

Ci riferiamo con ciò al fatto che a differenti gradi di ramificazione delle strutture dell'enzima abbiamo diversi comportamenti dello stesso che si trova fisicamente a dover passare attraverso degli spazi più o meno larghi per cui si rischia di inficiarne l'azione. Di fatto le dimensioni di tali passaggi passano da 1,2 nm fino a 6 nm a seconda di dove siano posizionate all'interno della lamella in questione.

Va tuttavia considerato che la raffinazione comporta, così come l'utilizzo di sostanze chimiche quali l'idrossido di sodio, una deformazione delle microporosità e che comunque il mercato propone anche nel campo di questi trattamenti un numero sempre più crescente di tipi di enzimi ai fini di facilitarne la scelta e di adattarla poi al tipo di essenza legnosa da lavorare.

EFFETTI DEGLI ENZIMI EMICELLULOSICI SULLA FIBRA

Abbiamo descritto sopra quelli che sono i vari cambiamenti strutturali che otteniamo sulla fibra all'atto della raffinazione ed abbiamo accennato a come gli enzimi hanno aiutato questa fase.

Il ruolo del trattamento enzimatico sulle proprietà delle cellulose è improntato sul fatto che le emicellulose che occorre eliminare sono costituite da catene di zuccheri che l'effetto catalizzante dell'enzima devono demolire ai fini di poter in tal modo riuscire ad asportarli con acqua rendendo così la fibra libera da impurità.

Per riuscire a spiegare quali sono i fattori su cui agisce l'enzima abbiamo preso spunto da studi effettuati su cellulose solfito bianchite e solfato con riferimento nel secondo caso a fibre di latifoglie, utilizzando quale catalizzatore

l'enzima che attacca lo xilosio, presente in quantità cospicue nelle essenze di latifoglia.

L'utilizzo di enzimi nei trattamenti pre-raffinazione ha dato risultati tali per cui un'osservazione al microscopio ha evidenziato che le fibre subivano un'incremento delle capacità di ritenzione dell'acqua che poteva raggiungere livelli superiori del 20% rispetto ad un'essenza che veniva direttamente raffinata.

Ciò era dovuto al fatto che fibre più libere da incrostanti erano meglio disposte a subire l'aggressione meccanica dei raffinatori che potevano in tal modo non solo attaccare le pareti esterne della cellulosa ma riuscire a staccare le componenti dei fasci di microfibrille al punto di ridurli in singole fibrille.

Questo fatto era tanto più evidente quanto maggiori erano i tempi di lavoro e le concentrazioni dell'enzima presente in impasto perchè l'aggressione non si limitava agli strati più esterni ma si allargava anche alle emicellulose presenti nell'interno delle fibre. Ecco perchè un maggiore peso molecolare dell'enzima comporta un'effetto diverso sui differenti strati della fibra, inquanto ci si trova ad avere diversi ordini di grandezza delle microporosità che permettono la penetrazione dell'enzima.

Per contro maggiori erano le dimensioni della catena enzimatica maggiore si poteva considerare la sua viscosità e pur sembrando un fattore sfavorevole ne veniva danneggiata solo la "pulizia interna" mentre quella della superficie esterna non subiva modifiche.

Tutto ciò si ripercuoteva sulla facilità di spapolatura delle cellulose tanto che si potevano comparare impasti che avevano subito un lieve trattamento di spapolatura con una semplice azione enzimatica.

TABLE 2.1 Effects of Xylanase Treatments on Bleached Bisulfite Softwood Pulp

Enzyme Treatment	Pulp Property					
	SR [*]	WRV [†] (g/g)	DP [§]	LR [‡] (km)	LRo ^{††} (km)	MV ^{§§} (g/cm ³)
None (control)	13	1	1500	0.9	6.6	0.52
Same, refined 51 min	57	unchanged	unchanged	unchanged	unchanged	unchanged
0.02% Enzyme, 20 h, 40°C	10	1.36	1400	2.8	10.7	0.61
Same, refined 23 min	57	2.2	1400	6.8	11.7	0.93
0.1% Enzyme, 6 h, 40°C	21	1.40	1400	3.00	11.0	0.62
Same, refined 18 min	55	unchanged	unchanged	unchanged	unchanged	unchanged

Based on data from Ref. 8.

All reaction mixtures contained 1mM HgCl₂; activity of enzymes not given.

*SR = Schopper-Riegler degree †WRV = Water retention value

§DP = degree of polymerization ‡LR = length of rupture (tensile)

††LRo = Zero-span breaking §§MV = volumetric weight

TABLE 2.2 Effect of Various Commercial Xylanases on Pulp Beatability

Enzyme Treatment	Optimum pH	Optimum Temperature (°C)	Reduction in Beating Time (%)	Reducing Sugars* (kg t ⁻¹ Pulp)
Pulpzyme HC	7-8	60-70	22.7	0.53
Hemicellulase 'Amano' 90	4.5-5	45-50	25.0	4.59
Cartazyme HS 10	4.5-5	45-55	17.9	4.67
Irgazyme 40S	7-8	50-60	17.9	2.93
Bleachzyme F	6.5-7.0	40-50	20.4	3.61

Based on data from Ref. 3.

Enzyme treatment at optimum pH and temperature; enzyme dose 0.05% on o.d. pulp; residence time, 180 min.

* Without use of enzyme, no reducing sugars were generated.

TABLE 2.3 Effect of Xylanase Treatment* on Strength Properties of Unbleached Softwood Pulp

a

Parameter	Control	Pulpzyme HC	Hemicellulase 'Amano' 90	Bleachzyme F
Reducing Sugars, kg t ⁻¹ Pulp	-	0.53	4.59	3.88
Reduction in Beating Time, %	-	22.7	25	20.8
Freeness, °SR	25	25	25	25
Bulk, cm ³ g ⁻¹	1.42	1.42	1.43	1.42
Tensile Index, N m g ⁻¹	65.68	66.13	60.92	66.55
Breaking length, m	6699	6745	6214	6788
Tensile Energy Absorption, J m ⁻²	78.91	90.41	68.50	87.99
Burst Index, KN g ⁻¹	5.75	5.59	5.20	5.97

b

Parameter	Control	Bleachzyme F	Cartazyme HS 10	Irgazyme 40S
Reducing Sugars, kg t ⁻¹ Pulp	-	3.34	4.67	2.93
Reduction in Beating Time, %	-	19.9	17.9	17.9
Freeness, °SR	25	25	25	25
Bulk, cm ³ g ⁻¹	1.37	1.37	1.38	1.35
Tensile Index, N m g ⁻¹	63.79	63.70	60.46	63.91
Breaking Length, m	6507	6497	6167	6519
Tensile Energy Absorption, J m ⁻²	68.33	69.77	60.67	64.00
Burst Index, kN g ⁻¹	5.09	4.92	4.84	5.00

Based on data from Ref. 3.

All values are averages of duplicate analyses.

*Conditions: temperature, 50°C; pulp consistency, 4%; residence time, 3 h; enzyme dose, 0.05% on o.d. pulp; pH 7±0.2 with Pulpzyme HC, Bleachzyme F and Irgazyme 40S; pH5±0.2 with hemicellulase 'Amano' 90; pH4.5±0.2 with Cartazyme HS.

Vista la facilità d'azione di un trattamento simile e soprattutto gli effetti da esso ottenibili si è pensato di utilizzarne un tipo che permettesse di aumentare la raffinabilità di determinati tipi di fibra tra cui per l'appunto le solfito bianchite che giocano ruolo di basilare importanza nella realizzazione di carte pergamin. Gli effetti su questi tipi di fibra sono specificati nelle tabelle successive.

CARTIERE CIMA PROVA INDUSTRIALE

PROVA INDUSTRIALE N° 42

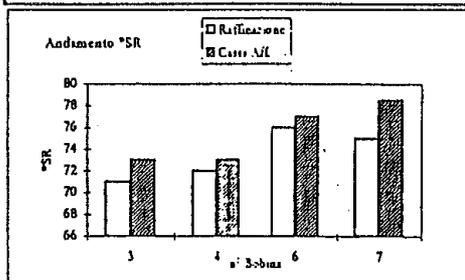
Pergamin Argento gr/mq 45 N.f 315117

IMPASTO:	Ato F.L.	Kg	Linea cellulosa 8,5%
	Ito F.L.	660	Linea fogliacci 1,5%
	Tamol NOP	5	
	Talco	7	

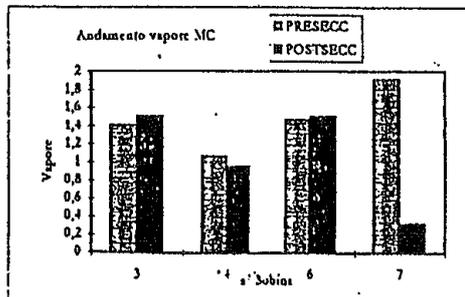
N.B. :Durante la prova le condizioni di raffinazione vengono mantenute costanti, al fine di valutare l'effetto del prodotto.

RAFFINATORE TIPO	Ampere
1 CONFLO	600
2 CONFLO	600
1 ACCLAI0	350
2 ACCLAI0	330
1 BASALTO	100
2 BASALTO	\
3 BASALTO	\

BOBINE TESTATE	N° di M.D3 Pergalase(%)	
3	0	Si verificano durante la prova pH(4,5 con lit. 3 di P.A.C.) e temperatura del pulper (43,5 °C)
4	0	
6	0,2	
7	0,2	



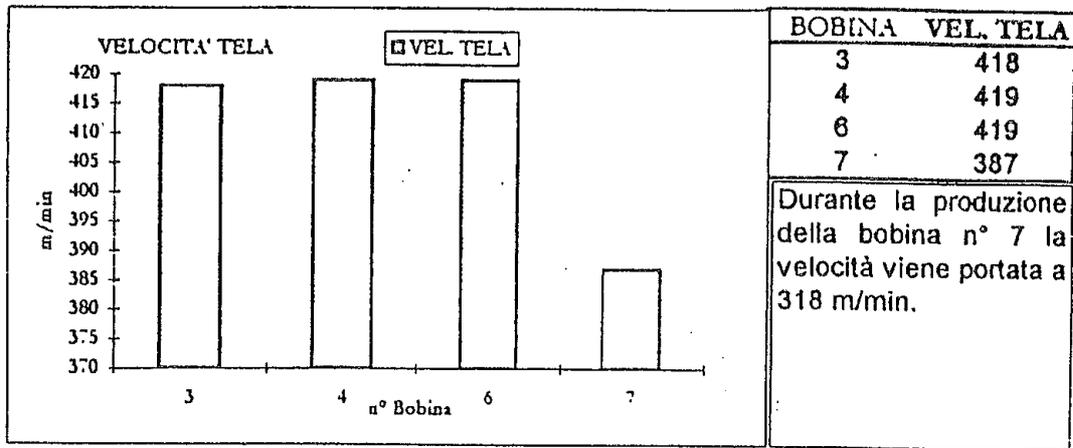
Bobina	* SR	
	Raffinazione	Cassa Aff.
3	71	73
4	72	73
6	76	77
7	75	78,5



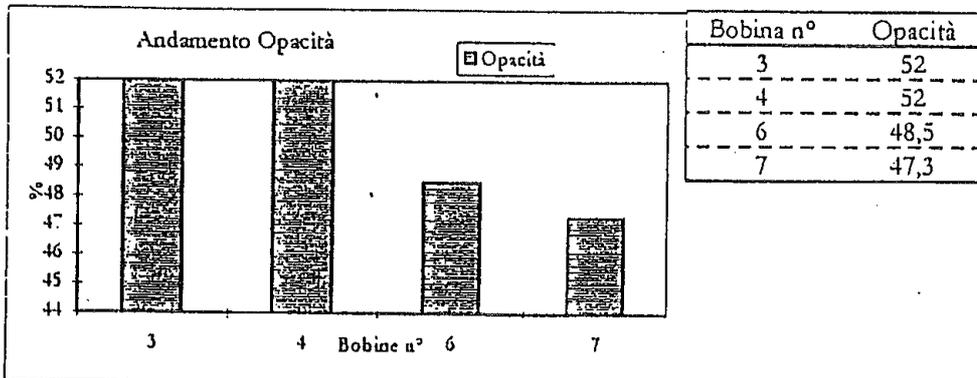
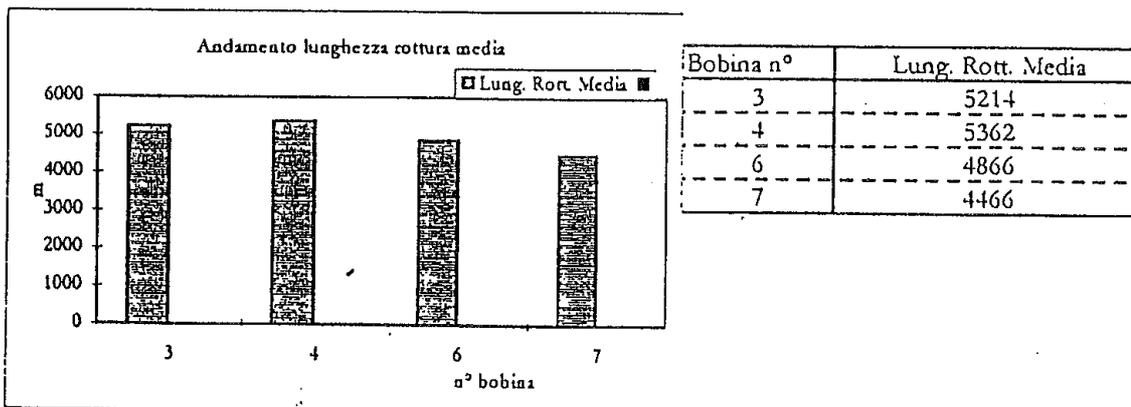
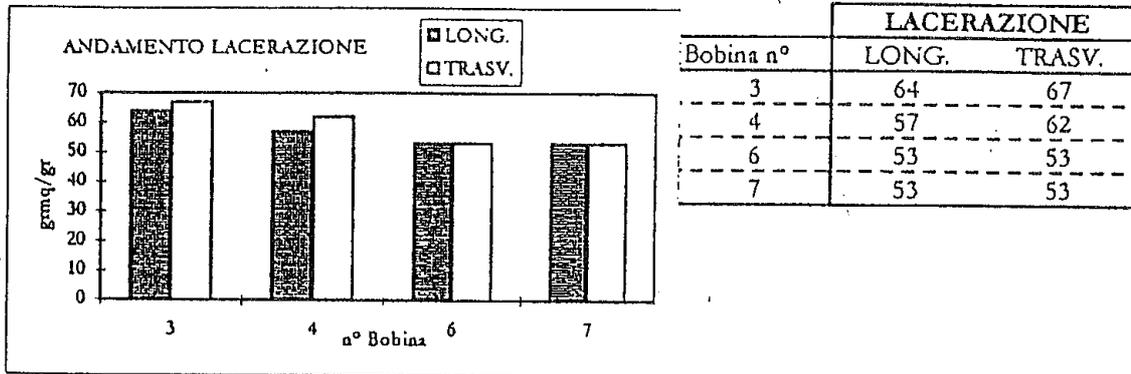
Bobina	VPORE	
	PRESECC	POSTSECC
3	1,4	1,5
4	1,06	0,95
6	1,17	1,5
7	1,91	0,32

*Con la bobina n° 6 si accendono i fomi solaronics (P=6 bar) per mantenere il valore di umidità impostato.

CARTIERE CIMA PROVA INDUSTRIALE



SUPPORTO



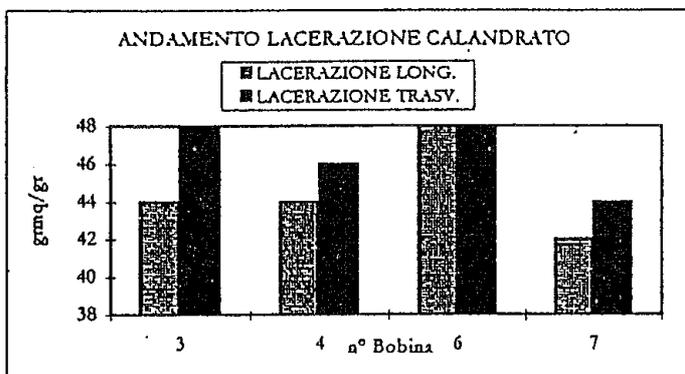
CARTIERE CIMA PROVA INDUSTRIALE

DATI CALANDRA

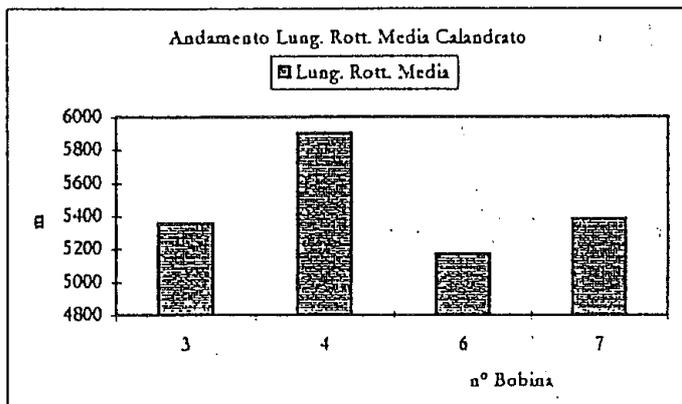
	BAGNATURA ROTOLI N°				CALANDRA		
	UMIDITA' (%)			Condiz. Cam. Umida	Passaggi	Press. (ate)	Vel. (m/')
	SX	C	DX				
3	30	32	33	10h	-1	21	240
4	31	30	31	6h	-1	21	230
6	28	32	32	10h	-2	23	200
7	32	31	32	10h	-2	23	200

GIRI RULLO= 170
VELOCITA' BAGNATRICE=500 m/'

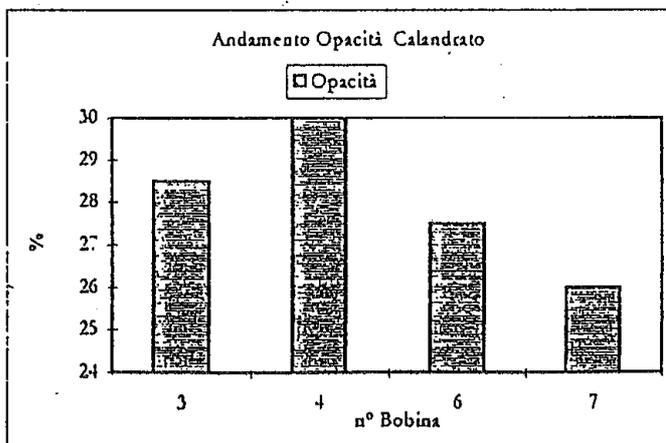
CALANDRATO



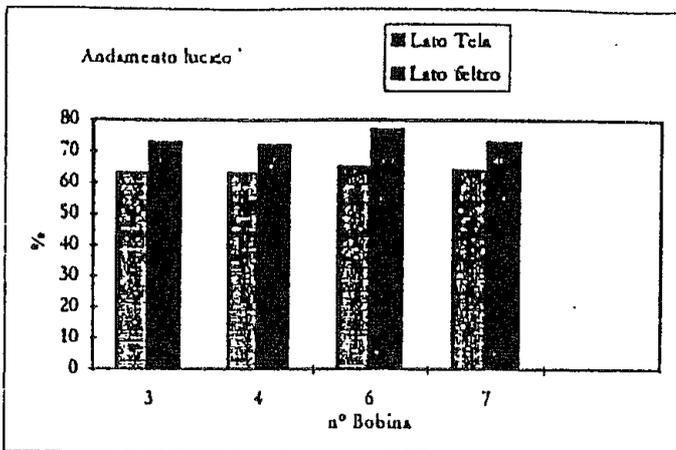
Bobina n°	LACERAZIONE	
	LONG.	TRASV.
3	44	48
4	44	46
6	48	48
7	42	44



Bobina n°	Lung. Rott. Media
3	5358
4	5903
6	5170
7	5384



Bobina n°	Opacità
3	28,5
4	30
6	27,5
7	26



n° Bobina	Lucido	
	Lato Tela	Lato feltro
3	63	73
4	63	72
6	65	77
7	64	73

CONSIDERAZIONI

MACCHINA CONTINUA

L'utilizzo dell'enzima PERGALASE A40 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 raffinazione 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. (Bobina n° 7) e ridurre la velocità del 7,6% per mantenere costante l'umidità finale impostata.

ANALISI CARTA

Supporto

Il supporto trattato con l'enzima ha evidenziato una riduzione della lacerazione del 16% e della Lunghezza di Rottura Media del 13%, con un incremento della trasparenza del 10%.

Calandrato

A seguito della riduzione delle caratteristiche meccaniche del supporto (vedere Bob. 6-7) non si sono potute mantenere costanti le condizioni operative di calandra riducendo il n° di passaggi di 1 unità ed aumentando di conseguenza la pressione d'esercizio di 2 bar. La velocità è inoltre stata ridotta del 15% per mantenere costante l'umidità finale 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.

CONCLUSIONI

E' opportuno verificare su una prossima produzione il trattamento con ENZIMA nelle seguenti condizioni:

1. 0,1-0,15% di Pergalase-A40 sul secco fibra
2. raffinazione costante a 72°SR

Al fine di valutare l'efficienza di macchina e le caratteristiche della carta prodotta.

Roberto GIATTI
Marco FOPPOLO.

ADDITIVI

COLORE

Il colorante ha rivestito sempre un ruolo importante nella produzione della carta tanto che fin da tempi remoti la colorazione ha caratterizzato certi tipi di carte.

Una carta bibbia si identifica oltre che per le sue caratteristiche fisiche anche per il colore giallo paglierino dato dagli ossidi di ferro. Nella carta per cavi elettrici, molto usata in passato, i toni rosso, blu, verde, servono per l'identificazione del cavo stesso. Una carta per imballaggio infine, test liner e kraft liner, si presenta nel tono giallo bruno. Inoltre la carta è spesso un'elemento decorativo e il colore ne è la componente essenziale.

Altro elemento nobilitante di una carta è il bianco in particolare per le carte da stampa, dal quale derivano buoni contrasti di stampa nonché la modifica più o meno parziale dell'aspetto all'occhio.

Nella trattazione seguente faremo un cenno alla natura chimica del colorante mentre ci soffermeremo soprattutto sulle esperienze pratiche di colorazione cercando di spiegare i risultati ottenuti e deducendone delle teorie che possono aiutare nella scelta del colorante e del metodo di tintura più adatto in funzione dell'impasto e delle caratteristiche che si vogliono ottenere.

Non esistono teorie vere e proprie di colorazione nel campo cartario; si è cercato di spiegare alcuni fenomeni sfruttando le conoscenze che si hanno di colorazione di altri settori. In ogni caso i materiali che si usano in cartiera sono molto eterogenei: diversità di cellulose, loro grado di lignificazione, ausiliari vari, e via scorrendo la trattazione seguente ha il valore di indirizzare il cartaiolo ad una prima selezione del prodotto più idoneo e non sostituisce le prove pratiche di laboratorio sempre consigliabili nella scelta definitiva di un colorante o candeggiante ottico.

Passeremo ora a dare una spiegazione della teoria della tintura in generale da cui risulteranno evidenti come tutte le componenti dell'impasto fibroso influenzino la scelta di diversi tipi di coloranti e come la colorazione sia

influenzata dall'utilizzo di sostanze ausiliarie che in apparenza non hanno nulla a che fare con il colore stesso.

LA CHIMICA NELLA COLORAZIONE DELLA FIBRA

Il colorante nel bagno di tintura può presentarsi come una soluzione vera, oppure come una soluzione di un'elettrolita colloidale, oppure come un sistema polidisperso, cioè costituito da aggregati di molecole aventi varia grandezza.

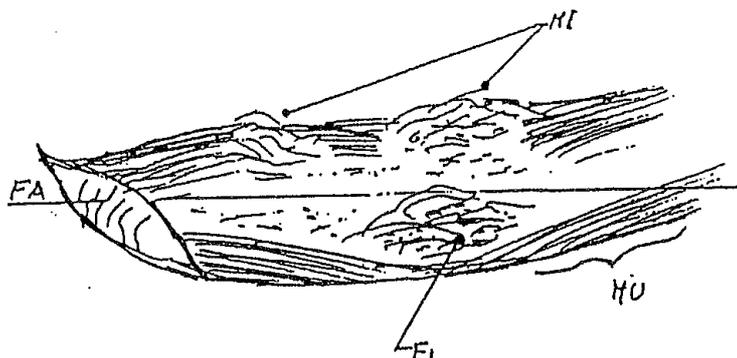
Tratteremo ora le soluzioni, ovvero le classi di coloranti basici acidi e diretti, e ci accorgiamo che, nel bagno di tintura si trovano sempre le molecole libere, cioè non aggregate e, nella maggior parte, aggregati di molecole che si sono mantenute tali durante la soluzione oppure che si sono formate successivamente.

Sono in prevalenza le molecole libere che riescono a penetrare nella fibra secondo un meccanismo che esporremo qui di seguito. La fibra cellulosica non ha struttura omogenea; essa è costituita da zone nelle quali le lunghe strutture, molecole filiformi, sono assestate regolarmente costituendo una struttura più ordinata simile a quella cristallina. In altre zone invece le molecole sono disordinate e vengono chiamate regioni amorse ed è proprio in questi punti in cui il colore si localizza. Sulla superficie della fibra di fatto prevale lo strato ad alta cristallinità che non assorbe colorante (vedi zone MU ed FA di figura).

In questo strato esistono numerose interruzioni che corrispondono all'affacciarsi delle zone amorse MI le quali prevalgono nella parte interna della fibra stessa.

FIBRA CELLULOSICA

- FA = asse della Fibra*
- FI = legami interfibrillari, (amorfi però poco accessibili perché la zona esterna è cristallina)*
- MU = unità fibrillari aventi grande ordine laterale struttura cristallina poco accessibile*
- MI = legami intermolecolari a basso ordine laterale (zone amorse) alta accessibilità*



E' da queste interruzioni fra le zone cristalline superficiali che il colorante può introdursi e diffondersi in esse con l'ausilio dell'agitazione.

Lo sfibrillamento e rigonfiamento della fibra nella fase di raffinazione aumenta il numero di interruzioni nelle zone cristalline, questo spiega un fenomeno che vedremo in seguito, ovvero, che una cellulosa raffinata è più ricettiva per il colore rispetto a quella non raffinata, come pure le fibrille formatisi nel corso della raffinazione sono più ricettive, perchè più accessibili, delle fibre lunghe che si sono conservate più integre.

Le molecole di colorante che si avvicinano a queste zone di interruzione della superficie cristallina della fibra non vengono attratte (a meno che non si tratti di coloranti cationici) ma la loro introduzione all'interno della fibra è solo casuale, il cartaiolo può al massimo facilitare il caso con l'agitazione della fibra e la sua raffinazione.

Naturalmente per potersi introdurre le molecole di colorante debbono avere dimensioni tali da poter superare queste porte poste sulla fibra, altrimenti si ottiene una tinta superficiale poco solida agli agenti fisici.

Una volta entrate nella fibra le molecole di colorante, se trovano condizioni adatte, vi si fissano; attraverso dei legami di diverso tipo: omopolari o covalenti, legami ionici, forze attrattive di Vander Waals o dei ponti ad idrogeno.

Il colorante che è entrato nella fibra si diffonde nei canali delle zone amorfe fino ad avvicinarsi ad una molecola della fibra al punto di essere captato da una di queste forme (ponte idrogeno tra OH della cellulosa ed il gruppo amminico NH_2 con una lunghezza del legame di circa 2\AA).

Questo fenomeno prende il nome per il cartaiolo di sostantività del colorante. La differente forma delle molecole del colorante, la maggiore o minore presenza di gruppi capaci di formare legami con la fibra caratterizzano i coloranti nel loro comportamento in fase di ritenzione e quindi di colorazione delle acque reflue nonchè, infine ma non meno importante soprattutto nel caso delle carte da forno, la solidità.

Da tutto ciò si può dedurre che la fase di colorazione è di una facilità estrema visto che intervengono a facilitarla molti fattori quali la presenza di zone amorfe, la sostantività del colore stesso, la creazione di legami chimici tra fibra e colore e così via, ma così non è questo è tanto più vero quando si utilizzano

paste con elevati valori di delignificazione oppure con paste che all'opposto hanno nella loro composizione una discreta quantità di lignina, vedi a tal proposito le paste gregge; occorre a tal fine distinguere i tipi di fibre cellulosiche da utilizzare al fine di scegliere il colorante che più ci soddisfa.

Da quanto visto nella teoria della tintura, e da quanto detto sopra, possiamo trarre le conclusioni che il montare del colore sulla fibra è influenzato da varie condizioni :

- Condizioni preesistenti sulla fibra cioè in particolare la proporzione tra la presenza di zone amorfe e di zone cristalline e soprattutto la loro vicinanza agli strati esterni della fibra (cellulosa più o meno raffinata).
- Qualità del colorante specie in merito alla sua capacità di andare in soluzione e di presentarsi in aggregati più o meno grandi.
- L'acqua impiegata con le sue caratteristiche di durezza e pH nonché la presenza nella dispersione di sali
- La temperatura
- La durata della fase di colorazione

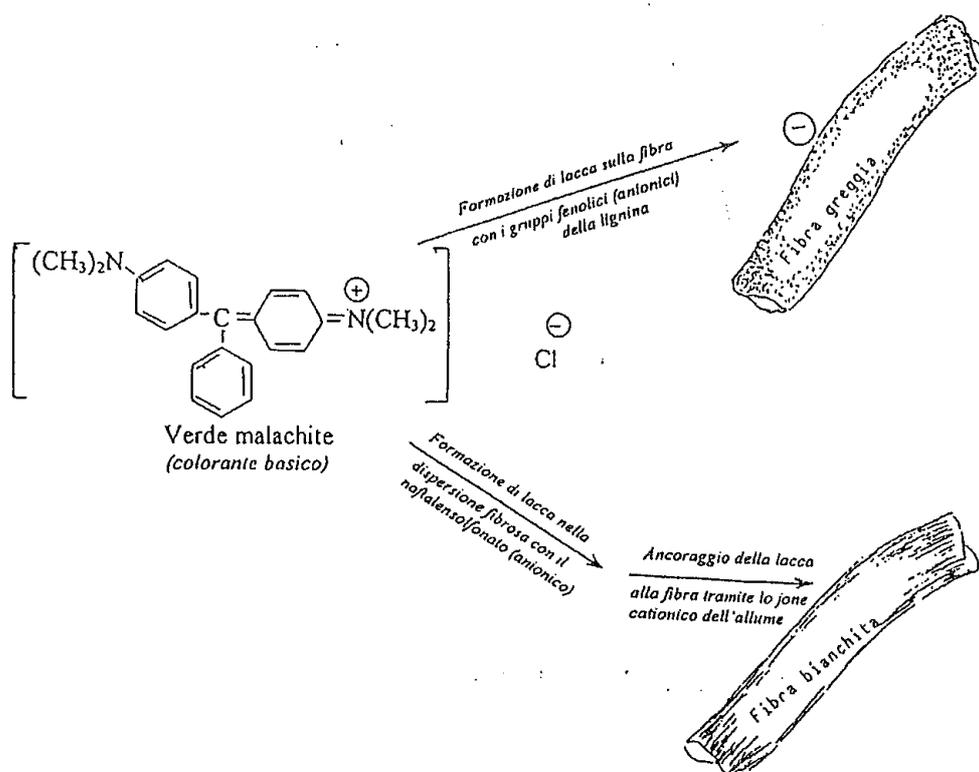
Le porte d'accesso più o meno libere sulla superficie della fibra costituite dalle zone amorfe spiegano perchè in genere i coloranti diretti ed i sostantivi cationici montano bene sulle cellulose bianchite, mentre soprattutto quelli di tipo diretto hanno difficoltà con le fibre poco delignificate. Le sostanze lignificanti rendono infatti le fibre meno idrofile (occludono le zone amorfe) e mentre ciò non impedisce il fissaggio dei coloranti di tipo basico, nel cui fissaggio per salificazione sono chiamate in causa le zone esterne, nel caso dei diretti si riducono le zone di passaggio che permettono l'accesso alle parti interne della fibra.

Da queste prime indicazioni si può già dedurre che la scelta del colorante sarà influenzata dalla presenza rilevante di sostanze incrostanti nella cellulosa che renderanno problematico il fissaggio di coloranti diretti così come per motivi di carica elettrica anche i coloranti di tipo anionico avranno dei problemi a fissarsi sulla superficie e nonostante la loro buona capacità a inserirsi per capillarità all'interno della fibra non potranno legarsi alla catena cellulosica se non con l'ausilio di forti cationizzanti.

Rimangono perciò quali possibili e più probabili colori da utilizzare quelli di tipo cationico o quelli sostantivi cationici.

Per il particolare tipo di fibra utilizzata nella realizzazione dei tipi di carta che trattiamo, riferendoci all'Italcima, che concerne l'uso di paste al solfito-ato greggie ci si è orientati su coloranti basici ad alta sostantività senza tuttavia considerarli veri e propri sostantivi cationici.

COLORAZIONE CON COLORANTE BASICO



Nota Nella colorazione con il colorante basico si ha un vero e proprio legame chimico (legame polare). Nel caso della cellulosa greggia il colorante entra in contatto con la fibra penetra nelle zone amorfe di questa e reagisce con i gruppi fenolici della lignina. Nel caso di cellulosa bianchita il naftaensolfonato reagisce con il colorante non legato alla fibra, si forma una lacca che viene ritenuta sulla fibra dallo jone alluminio. In questo secondo caso la colorazione interessa soprattutto le zone esterne della fibra ed è quindi poco solida agli agenti chimici.

Passeremo dunque ad elencare quelle che sono le migliori prerogative che offrono i coloranti basici:

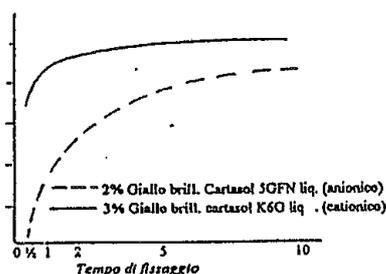
- forte cationicità
- temperatura e consistenze d'impasto che non influiscono sul fissaggio del colore
- non ingerenza della salinità sul processo
- Il prodotto non precipita sulla fibra

N.B questi ultimi due punti solo in caso in cui si usino paste gregge mentre vedremo che con paste nelle quali vi sia una discreta presenza di lignina il discorso è già differente.

Abbiamo detto della cationicità di tali coloranti che è molto elevata; ciò fa sì che la loro reazione con la fibra non sia influenzata dal potenziale Z negativo della cellulosa ovvero il loro impatto non è casuale, come lo sarebbe per i diretti cationici, ma esiste un'attrazione tra la carica ionica della fibra e il colorante stesso. Ciò comporta i seguenti vantaggi che consistono in un montaggio del colore sulla fibra che non viene in alcun modo interessato dalla temperatura dell'impasto in cui il colore si trova ad agire, nonché dalla concentrazione dell'impasto stesso, in questo modo è possibile ottenere acque del sottotela con un grado di colorazione accettabile per gli impianti di trattamento acque e per una buona ritenzione di colore.

Influenza del tempo di fissaggio sulla resa tintoriale (concentrazione della pasta 2,3%)

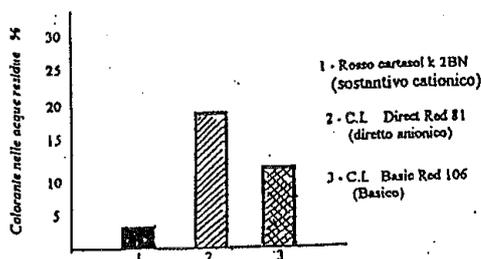
Rendimento 100% - tempo di fissaggio 20 min



Percentuale di colorante nelle acque residue nella colorazione di impasti con elevata concentrazione di fibre lignificate

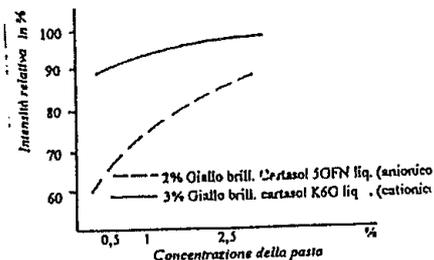
L'impasto: 60% pasta meccanica bianchita
40% cellulosa al bisolfito sembianchita

Intensità: uguale per tutti i coloranti (1/3 intensità standard).



Influenza della concentrazione della pasta durante la colorazione sulla resa tintoriale

Rendimento 100% ricavato dal grafico 1 tempo di fissaggio 2 minuti



Inoltre permettono di non avere problemi con i sali presenti nel ciclo sia dal punto di vista della durezza delle acque utilizzate che dal punto di vista delle acque fresche che possono essere immesse nel ciclo perchè i sali non hanno influenza sul potenziale Z.

La forte alcalinità non può creare problemi inquanto il colorante non si lega alla fibra per precipitazione ma per attrazione ionica tra la lignina che presenta nella sua struttura chimica dei gruppi fenolici che reagiranno con i gruppi alchilamminici presenti nel colorante basico.

Considerati questi aspetti positivi occorre comunque ricordare che negli impasti delle carte da forno sono presenti solo cellulose al solfato gregge che hanno comunque un contenuto di lignina inferiore certe volte del 50% delle essenze legnose di partenza quindi ci si ritrova con i coloranti basici che hanno qualche difficoltà nel fissarsi se non correttamente coadiuvati da sali che li precipitano sulla fibra facendo da ponte.

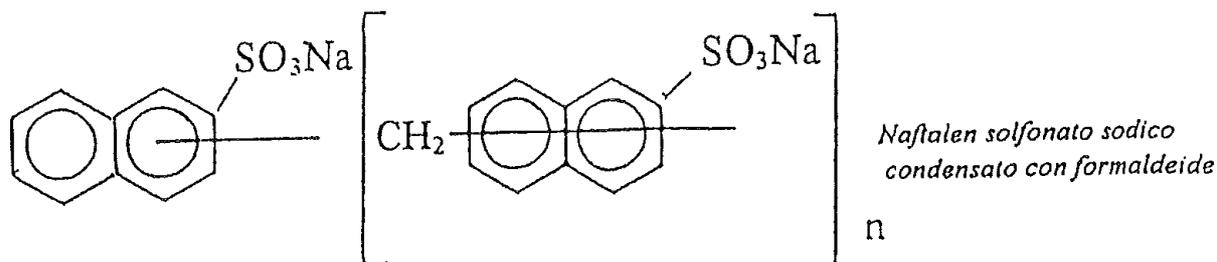
Nelle condizioni normali infatti i gruppi ossidrilici della cellulosa non sono in condizioni di combinarsi con il colorante mediante reazione chimica quale salificazione o esterificazione, come avviene con i gruppi fenolici della lignina; occorre quindi un'elevato numero di ponti ad idrogeno per ottenere un legame ben saldo.

Poichè il formarsi del legame ad idrogeno è condizionato dai gruppi presenti nella molecola del colorante e alla struttura più o meno planare della stessa, è da ritenere che, dal loro comportamento, i coloranti basici in genere possono formare pochi di questi legami; è necessario perciò utilizzare prodotti che si fissano sulla fibra e che contengono gruppi acidi i quali permettono una buona ritenzione del colore.

FISSATIVI

Queste sostanze appartengono alla classe dei tannini, ecco il motivo per cui in certi casi i coloranti basici sono detti coloranti al tannino, che si portano sulla fibra nel corso della tintura formando una lacca che di per sè non si fisserebbe in modo duraturo alla fibra se non tramite l'ausilio di sostanze saline le quali precipitano il tannino sotto forma di tannato insolubile.

Il tannino allo stato puro é un penta-m di galloglucosio usato soprattutto nell'industria tessile e si presenta in formula bruta in questo modo: $C_6H_7O_6$ ($C_6H_2(OH)_3CO.O.C_6H_2(OH)_2CO$)₅ mentre la configurazione strutturale è:



L'industria chimica fornisce dei prodotti di condensazione di idrocarburi aromatici solfonati con formaldeide i quali sono utilizzati dal cartaiolo con l'ausilio del PAC o del solfato di alluminio come sali metallici per il fissaggio del colore alla fibra. Infatti se non ci trovassimo ad avere, nel caso di carte da forno, la presenza di cellulose che hanno, contenute tra le fibre, quantità di lignine che possono arrivare fino al 50 %, ma avessimo solo cellulose gregge, il problema di utilizzare dei sali per il fissaggio del colore non si porrebbe.

Infatti come citato precedentemente i coloranti di tipo basico hanno grande facilità di fissaggio alle lignine mentre trovano grandi difficoltà nel reagire con cellulose bianchite, ecco perchè si usa utilizzare anche nel caso dell'Italcima un fissativo che raccoglie attorno a sé più molecole di colore, e poi successivamente si aggiunge il PAC al fine di unire la nuova macromolecola alla fibra stessa.

In questo modo si ottengono risultati molto positivi, sia dal punto del fissaggio del colore che della buona ritenzione del colore stesso, per quanto concerne la colorazione delle acque che vanno sia al recupero, che all'impianto di depurazione.

Risulta infatti da prove di laboratorio che né il sale né il tannino sono in grado da soli di riuscire a bloccare sulla fibra il colore basico sulla cellulosa bianchita.

Le quantità di tannino necessaria è proporzionale alla quantità di colorante che si vuol fissare, se è in difetto si hanno perdite di colore nelle acque del sottotela, se in eccesso la tinta diventa meno brillante così come se è in quantità superiori a quanto richiesto si fissa al colorante e lo scarica nell'acqua del sottotela o peggio ancora nelle acque reflue.

Facciamo notare come il colore precipitato abbia una minor resa tintoriale rispetto a quello che può legarsi in forma diffusa alla fibra, in misura tale anche i fenomeni di viraggio della tinta sono interessati dall'ingrossamento della molecola di colorante tanto più evidenti nei precipitati quali sono i cationici.

Per evitare ciò, ossia minor viraggio e maggior resa tintoriale, si preferisce aggiungere il fissativo precedentemente al colore e se ciò avviene senza sovradosaggio fa sì che il colore libero nell'impasto si fissi sulla fibra, occorre tener presente che nel nostro caso vista la massiccia quantità di incrostanti il supporto del fissativo è abbastanza irrilevante anzi la sua presenza più abbondante potrebbe creare l'effetto contrario.

Mostreremo nella pagina successiva quelli che sono gli ordini di introduzione delle varie componenti dell'impasto sia nel caso di carte di tipo collate che non, nonché i pregi ed i difetti più eclatanti dei colori basici.

Caso di carta non collata:

Cellulosa bianchita
colorante
fissativo
solfato d'alluminio

Cellulosa greggia
colorante

Caso di carta collata

Cellulosa bianchita
Colorante
Fissativo
Colla
Solfato di alluminio

Cellulosa greggia
Colorante
Colla
Solfato di alluminio

Pregi dei coloranti basici:

Colori molto brillanti

Alto potere di tintura

Alta sostantività con
fibre non delignificate

Resistenti all'acqua

Difetti dei coloranti basici:

Poco sostantivi con le
cellulose bianchite

Poca solidità alla luce

Possibilità di concettatura

Basso costo

CALANDRATURA ED UMETTAZIONE

Abbiamo detto di come la materia prima venga trattata in fase di raffinazione.

Vien da sè che successivamente vi sia una trasformazione dell'impasto in un feltro di carta con tutte le problematiche annesse e connesse, tenendo sempre presente che i tipi di carta in questione hanno caratteristiche di scolantezza tali per cui necessitano di forti drenaggi, con problematiche di asciugamento di tipo meccanico e termico che ne limitano la velocità di produzione, arriviamo al pope o arrotolatore con carta che ha assunto determinate caratteristiche e passiamo alla fase successive che sono la calandratura e successivo allestimento.

Restano da sviluppare alcune delle caratteristiche che sono richieste alle carte supercalandrate e che sono legate in modo particolare all'aspetto superficiale del foglio come lucido, liscio, trasparenza.

Ecco perchè l'operazione di calandratura richiede particolare attenzione in quanto i risultati si possono notare a vista d'occhio e può in certi casi essere costretta a celare piccole difettosità provenienti dalle lavorazioni precedenti come, per intenderci, il profilo di grammatura e spessore che, qualora fuori specifica possono essere attenuati nelle loro punte massime dalla compressione e frizione della calandra con tuttavia il rischio di accentuare i picchi più bassi o addirittura di creare fasce più o meno dure che portino a cordonature, bordi molli e via discorrendo.

Dunque abbiamo detto che la fase di calandratura comporta compressione e frizione della carta, ciò è ottenibile con l'applicazione, su di una serie di cilindri sovrapposti, di pressione meccanica nonchè della pressione originata dal peso proprio dell'intera struttura.

Va da sé che maggiori sono le pressioni applicate in gioco ed il numero di nip che nascono dal contatto di due cilindri e migliori saranno le caratteristiche ottenute sui supporti o meglio più spiccate.

Per fare in modo di accentuare alcune caratteristiche quali trasparenza per i pergamini o, chiusura della superficie per l'Italcima, la fase di calandratura è preceduta dall'umettatura che consiste nel bagnare la superficie del foglio di cui parleremo più avanti.

STRUTTURA DELLA CALANDRA E PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO

Abbiamo detto che la calandra consiste in una serie di cilindri posti uno sopra l'altro attraverso i quali viene fatta passare la carta. Ciò permette di schiacciare il supporto cartaceo ma supponendo che i cilindri fossero tra loro uguali per dimensioni e durezza non riusciremmo ad ottenere il secondo effetto meccanico sul foglio, la frizione.

Questo effetto si rende necessario per far raggiungere alla superficie del supporto una delle caratteristiche che giustificano questa lavorazione ossia il lucido ed è ottenibile con l'impiego di cilindri di differente struttura alternati tra loro in modo che sotto l'azione meccanica abbiano deformazione differente.

Tale deformazione differenziata avviene perchè i cilindri cosiddetti morbidi sono realizzati in materiale chiamato carta lana costituito da fibre di lana o cotone che pressata a valori elevatissimi si compatta fino ad arrivare a valori di durezza di 80-85 SHD mentre i cilindri duri sono costituiti da una fusione in ghisa e rifiniti con cromatura.

Tutto ciò fa sì che alla pressione di lavoro, in calandra, le velocità periferiche del cilindro più morbido siano, nel nip, inferiori rispetto a quelle che ha il cilindro duro per cui la carta viene trascinata dalla superficie del cilindro in carta lana e subisca così l'effetto lisciante della cromatura del cilindro duro acquistandone il liscio. Ad ulteriore aiuto della pressione e velocità interviene anche la temperatura ottenuta a mezzo dei passaggi che vengono ricavati all'interno della camicia del cilindro in ghisa e facilita la lisciatura della superficie oltre che eliminare la quantità d'acqua aggiunta con la bagnatura.

Intercalare quindi cilindri duri con presse più deformabili permette di lisciare-lucidare una delle due superficie del foglio ma grazie al posizionamento ad un certo punto di due cilindri morbidi in sequenza rende possibile l'inversione del lato a contatto del cilindro, cromato in modo che entrambe le facce della carta si rendono lucide conformemente con i gradi di lucido che si vogliono ottenere. Risulta perciò evidente che più il numero dei passaggi dello stesso lato è elevato maggiori saranno i valori ottenibili.

Ultimo punto di interesse particolare nella struttura costruttiva della calandra sono il primo e l'ultimo cilindro che hanno la peculiarità di essere del tipo kusters o nipco e permettono di regolare in parte il profilo di ingresso e di uscita della calandra.

UMETTATRICE

Particolarità dei tipi di carta in questione è quella di subire un trattamento precedente la calandratura ossia la fase di umidificazione del foglio durante la quale si porta l'umidità da circa 6% fino a valori di 15-20%.

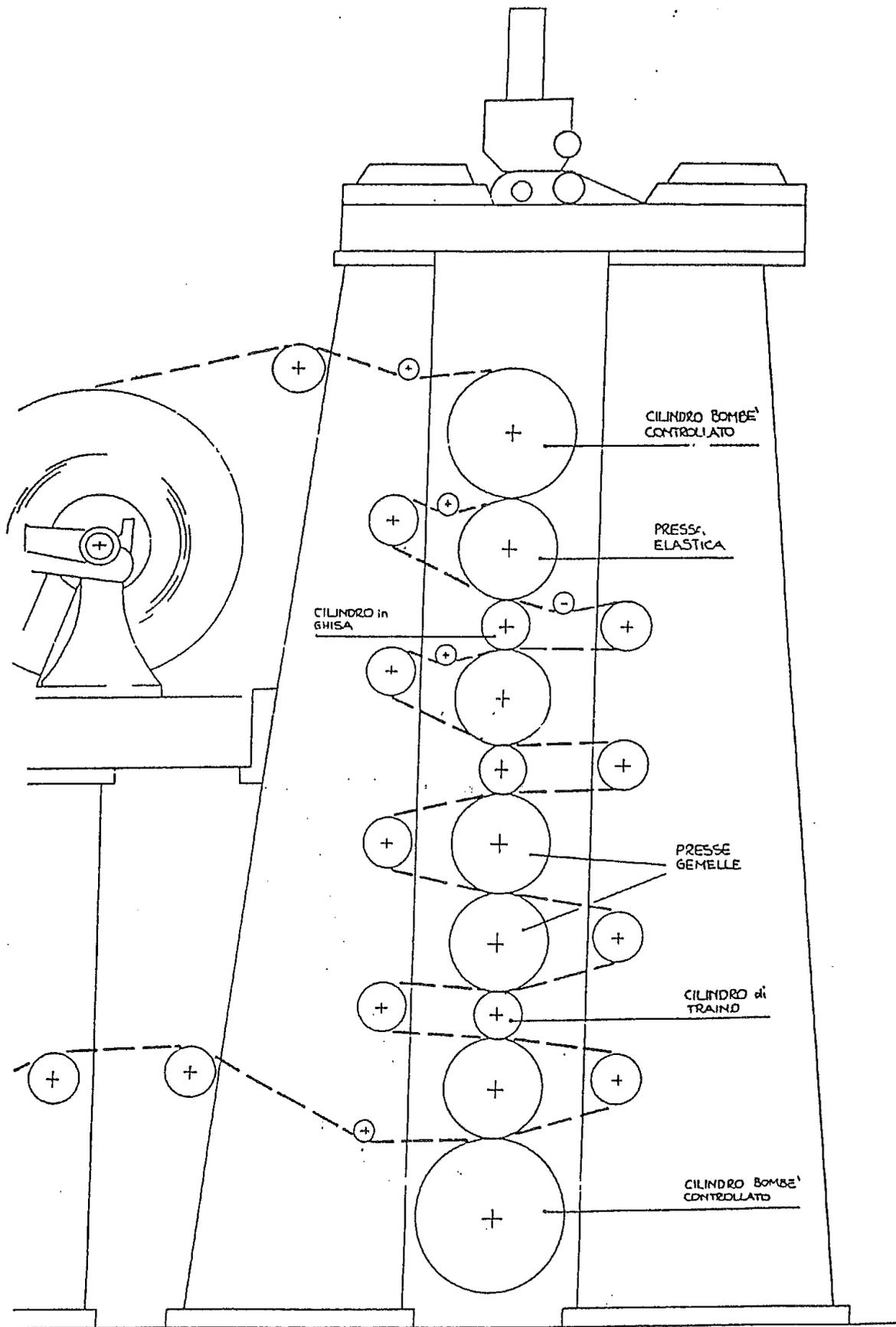
L'umettazione si effettua con l'ausilio di una spazzola che preleva una quantità d'acqua da un cilindro che ruota semiimmerso in vasca con contenuto d'acqua costante, e la spruzza sulla superficie del foglio in modo regolare.

Il grado di umidità conferito al foglio è influenzato dal numero di giri impostati alla spazzola, dalla distanza tra essa ed il pelo d'acqua del rullo tuffante e dalla velocità della macchina.

Per ottenere maggiore uniformità di bagnatura e per consentire l'imbibizione di tutto il feltro fibroso si lascia per un tempo variabile da un minimo di 3 fino ad un massimo di 8-10 ore la bobina trattata in camere mantenute umidità costante.

Pensiamo che tutto quanto sopra elencato sia da considerare facile da realizzare a patto che si presti molta cura a tutti i particolari al fine di ottenere le caratteristiche finali richieste.

Di seguito mostreremo un semplice schema di calandra.



PROVE DI QUALITA'

Le prove di qualità dei prodotti finiti non sono altro che un'ampliamento di alcune prove che già sono state effettuate in macchina continua, dove si tengono sotto osservazione i classici parametri che normalmente rientrano nelle procedure di tutti gli apparati produttivi quali: resistenze di rottura, umidità, grammatura, allungamenti, con l'aggiunta nel caso specifico di resistenza ai grassi con trementina e rosso sudan (solo per l'Italcima).

In laboratorio analisi si ampliano le prove con l'aggiunta di liscio Bekk, spessore, lucido e si fa secondo quanto prescritto dal manuale della qualità una selezione numerica che tiene conto della quantità in gioco e si redigono bollettini di collaudo con relative non conformità che poi sono vagliate dal RAQ che mette in atto i provvedimenti del caso. Solo poche prove vengono comunque fatte in fase di calandratura se si fa esclusione delle prove d'umidità in bagnatrice e delle prove di lucido ad ogni rotolo. Nelle pagine successive mostreremo i controlli effettuati in fase di produzione e quelli di laboratorio con un classico bollettino analisi.

CONCLUSIONI

A conclusione di quanto sopra detto nella speranza di essere stati quantomeno chiari, diremo che la produzione di questi due tipi di carta che è andata negli ultimi anni riducendosi di volume al punto che, ad esclusione della carta da forno, che ha pur sempre un consumo stagionale inquanto legata all'imballaggio di prodotti dolciari natalizzi e pasquali, per i pergamini è diventata remunerativa solo su grosse commesse e in realtà quali la nostra in cui si producono anche lotti piccoli si cerca di mantenere il mercato acquisito ma sempre meno giungono richieste di fabbricazioni, considerando anche il fatto che negli usi ad esse attribuiti c'è stata una invasione di campo da parte dei film plastici che ne hanno soppiantato la collocazione.

Si considerano tuttavia ancora parte delle carte di produzione delle Cartiere Cima percui se prodotte hanno un buon livello qualitativo e per quanto possibile si cerca di apportare modifiche o nuove soluzioni tecnologiche al fine di migliorarne ultriormente le proprietà per la miglior soddisfazione nostra e di chi le acquista.